

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

ТРУДЫ

конгресса с международным участием и конференции молодых ученых

«ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРИКЛАДНЫЕ РАЗРАБОТКИ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ»



«ТЕХНОГЕН-2019»

Екатеринбург

2019

УДК 669.04: 669.15: 669.054.8

ББК 34.69

Т78

Т78 **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. – 656 с.

ISBN 978-5-907080-61-4

Труды конгресса дают оценку направлений фундаментальных и прикладных научных исследований институтов РАН, вузов и промышленных предприятий по переработке и утилизации техногенных образований, создают базу данных по новым перспективным технологиям.

Результаты исследований будут полезны научным работникам и персоналу предприятий, занимающихся экологическими проблемами и переработкой техногенных отходов и вторичного сырья, для создания перспективных инновационных образцов технологий.

УДК 669.04: 669.15: 669.054.8

ББК 34.69

Доклады сборника печатаются в соответствии с авторскими оригиналами.

Редакционная коллегия:

академик, д. т. н. Леонтьев Л. И., академик, д. т. н. Смирнов Л. А.,
д. т. н. Селиванов Е. Н., к. т. н. Чесноков Ю. А.

Рецензент: академик, д. ф.-м. н. Мушников Н. В.

ISBN 978-5-907080-61-4

© ИМЕТ УрОРАН, 2019

© Авторы, 2019

Организаторы конференции «ТЕХНОГЕН-2019»



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



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации



Уральское отделение РАН



Правительство Свердловской области



Институт металлургии УрО РАН



Уральская горно-металлургическая компания



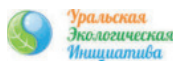
Уралмеханобр



Технический университет УГМК



Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН



РОО «Уральская экологическая инициатива»



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

При поддержке



Неправительственный экологический фонд имени В. И. Вернадского

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Журнал «Известия высших учебных заведений. Черная металлургия»



Центральный научно-исследовательский институт информации и технико-экономических исследований черной металлургии –
ОАО «Черметинформация»

Локация

Институт металлургии УрО РАН
ОАО «Уралмеханобр»
Технический университет УГМК

г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101
г. Екатеринбург, ул. Хохрякова, 87
г. Верхняя Пышма, Свердловская обл., пр. Успенский, 3



ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ КОНГРЕССА

Сопредседатели:



Леонтьев Л. И.
Председатель Научного
совета по металлургии
и металловедению
ОХМН РАН, академик



Кузнецов А. В.
Министр природных
ресурсов и экологии
Свердловской области



Паньшин А. М.
Технический директор
ООО «УГМК-Холдинг»

Члены оргкомитета:

- Бамбуров В. Г.** — главный научный сотрудник ИХТТ УрО РАН, чл.- корр. РАН
Булатов К. В. — генеральный директор ОАО «Уралмеханобр»
Газалеева Г. И. — заведующий отделом рудоподготовки и специальных методов исследований ОАО «Уралмеханобр»
Дёмин Б. Л. — исполнительный директор НИЦ ОАО «УИМ»
Дмитриев А. Н. — главный научный сотрудник ИМЕТ УрО РАН
Корнилков С. В. — директор ИГД УрО РАН
Костина М. В. — ученый секретарь Научного совета по металлургии и металловедению ОХМН РАН
Лапин В. А. — директор НЧОУ ВО «Технический университет УГМК»
Михайлов Г. Г. — заведующий кафедрой ЮУрГУ (НИУ)
Ремпель А. А. — директор ИМЕТ УрО РАН, чл.- корр. РАН
Салоутин В. И. — заместитель директора по научной работе ИОС УрО РАН, чл.- корр. РАН
Селиванов Е. Н. — заведующий лабораторией ИМЕТ УрО РАН
Старцева О. П. — председатель РОО «Уральская экологическая инициатива»
Чесноков Ю. А. — заведующий лабораторией ИМЕТ УрО РАН
Шешуков О. Ю. — директор Института новых материалов и технологий УрФУ
Якорнов С. А. — заместитель технического директора по металлургии ООО «УГМК-Холдинг»

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ:

- Смирнов Л. А.** — председатель программного комитета, научный руководитель ОАО «УИМ», академик
Алексеев С. М. — председатель комитета по природопользованию и экологии ТПП РФ
Вайсберг Л. А. — председатель Совета директоров НПК «Механобр-техника», академик
Грачев В. А. — председатель Научного совета РАН по глобальным экологическим проблемам, чл.- корр. РАН
Григорович К. В. — зам. председателя Научного совета по металлургии и металловедению ОХМН РАН, чл.- корр. РАН
Жуковский М. В. — директор ИПЭ УрО РАН
Зайков Ю. П. — научный руководитель ИВТЭ УрО РАН

- Захаров В. Н.** — директор ИПКОН РАН
Кальнер В. Д. — главный редактор журнала «Экология и промышленность России»
Кокшаров В. А. — ректор Уральского федерального университета им. Первого Президента России Б. Н. Ельцина
Кушнарев А. В. — управляющий директор «ЕВРАЗ НТМК»
Мальшев Ю. Н. — президент ГГМ, академик
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
Пересторонин С. В. — министр промышленности и науки Свердловской области
Чантурия В. А. — научный руководитель ИПКОН РАН, академик
Чарушин В. Н. — председатель Уральского отделения РАН, директор ИОС УрО РАН, академик
Шестаков А. Л. — ректор Южно-Уральского государственного университета

Иностранные члены программного комитета

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

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

1. *Леонтьев Л. И.^{1,2} Перспективы утилизации твердых коммунальных отходов РФ (1 — Президиум РАН, г. Москва, Россия, leo@presidium.ras.ru; 2 — Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия) 18*
2. *Исмаилов Р. А.¹, Старцева О. П.² Нацпроект «Экология» как ключевая модель реализации государственной природоохранной политики (1 — Российское экологическое общество, Общественно-деловой совет нацпроекта «Экология», г. Москва, info@ecosociety.ru; 2 — Свердловское региональное отделение Российского экологического общества, г. Екатеринбург, info@ecourals.ru) 25*
3. *Паньшин А. М., Якорнов С. А., Скопов Г. В. Переработка техногенных отходов металлургических предприятий Уральской горно-металлургической компании (ООО «УГМК-Холдинг», г. Верхняя Пышма, Россия, skorov@ugmk.com) 29*
4. *Мелентьев Г. Б. Ресурсно-техногенный потенциал горнопромышленных производств редких металлов в России: проблемы и приоритеты реализации (Объединенный институт высоких температур (ОИВТ РАН), Москва, melent_gb@mail.ru) 34*
5. *Сорокин Ю. В.¹, Демин Б. Л.,¹ Смирнов Л. А.^{1,2}, Щербаков Е. Н.¹ Возможность утилизации физического тепла шлака на установках барабанного типа (1 — ОАО «Уральский институт металлов», г. Екатеринбург, Россия, y.sorokin@uim.ural.ru; 2 — Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия) 41*
6. *Булатов К. В., Газалеева Г. И. Технологические схемы подготовки и глубокого обогащения техногенных отходов, содержащих тонкие шламы. Экологическая составляющая (ОАО «Уралмеханобр», г. Екатеринбург, Россия, gazaleeva_gi@umbr.ru) 45*
7. *Капустин Ф. Л., Уфимцев В. М., Вишневский А. А., Фомина И. В., Капустин А. Ф., Земляной К. Г. Использование золы уноса Рефтинской ГРЭС в производстве строительных материалов и изделий (ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Ельцина Б. Н.», г. Екатеринбург, Россия, f.l.kapustin@urfu.ru) 50*
8. *Горбунова Т. И., Салютин В. И., Чупахин О. Н., Чарушин В. Н. Методы уничтожения стойких органических загрязнителей — полихлорированных бифенилов (Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, Россия, gorbunova@ios.uran.ru) 55*
9. *Корнилко С. В.¹, Дмитриев А. Н.², Пелевин А. Е.³ Комплексное решение вопросов глубокой переработки текущих отходов титаномагнетитовых руд (1 — Институт горного дела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, kornilkov@igduran.ru; 2 — Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, andrey.dmitriev@mail.ru; 3 — Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург, Россия, a-pelevin@yandex.ru) 50*
10. *Ремпель А. А.^{1,2,3} Разработка солнечных фотокатализаторов для очистки сточных вод и воздуха (1 — Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, rempel.imet@mail.ru; 2 — Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; 3 — НОЦ НАНОТЕХ УрФУ, г. Екатеринбург, Россия) 61*
11. *Романова О. А. Экологический императив переработки техногенных отходов в условиях формирования экономики замкнутого цикла (Институт экономики УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, econ@uran.ru) 62*
12. *Газалеева Г. И. Развитие технологии обогащения титаномагнетитов, перспективы ее широкого использования в России и СНГ. Комплексное использование сырья (ОАО «Уралмеханобр», г. Екатеринбург, Россия, gazaleeva_gi@umbr.ru) 66*
13. *Козлов П. А.¹, Паньшин А. М.², Леонтьев Л. И.^{3,4} Физико-химические основы и технические решения извлечения гаммы цветных и редких металлов из отходов промышленного производства (1 — НЧОУ ВО «Технический университет УГМК», г. Верхняя Пышма, Свердловская обл., Россия, p.kozlov@tu-ugmk.com; 2 — ООО «УГМК-Холдинг», г. Верхняя Пышма, Свердловская обл., Россия; 3 — Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; 4 — Президиум РАН, г. Москва, Россия, leo@presidium.ras.ru) 72*
14. *Onuralp Yücel¹, Osman Halil Celik¹, Hakan Morcali² Recovery Of Aluminium-Based Compounds From Salt Cake Of Aluminium Dross Processing (1 — Metallurgical and Materials Engineering Department, Istanbul Technical University, 34469, Maslak, Istanbul, Turkey; 2 — Environmental Engineering Department, Kahramanmaraş Sütçü İmam University, Kahramanmaraş, Turkey) 78*

Секция 1

ВИДЫ, ОБЪЕМЫ, СОСТАВЫ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ (ВСКРЫШНЫХ ПОРОД, ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ, ШЛАКОВ, ПЫЛЕЙ И ШЛАМОВ ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ) ПРЕДПРИЯТИЙ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

1. *Чумарев В. М., Удоева Л. Ю. Технологические возможности пирометаллургической переработки (обогащения) рудного танталсодержащего сырья (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, pctrlab@mail.ru) 86*
2. *Пасечник Л. А.¹, Яценко С. П.¹, Скачков В. М.¹, Михеенков М. А.², Шешуков О. Ю.^{2,3}, Некрасов И. В.^{2,3}, Егизарьян Д. К.^{2,3} Комплексная переработка красного шлама после гидрохимического выщелачивания (1 — Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, pasechnik@ihim.uran.ru; 2 — Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, silast@mail.ru; 3 — Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, o.j.sheshukov@urfu.ru) 90*

3. Дашевский В. Я.¹, Александров А. А.¹, Жучков В. И.², Леонтьев Л. И.^{2,3} Рециклинг отвального шлака процессов выплавки рафинированных марганцевых ферросплавов (1 — *Институт металлургии и материаловедения им. Байкова А. А. РАН, г. Москва, Россия, vdashew@imet.ac.ru*; 2 — *Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, ntm2000@mail.ru*; 3 — *Президиум РАН, г. Москва, Россия, leo@presidium.ras.ru*) 94
4. Жучков В. И.¹, Сычев А. В.¹, Заякин О. В.¹, Леонтьев Л. И.^{1,2} Использование техногенных отходов ферросплавного производства (1 — *Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, zferro@mail.ru*; 2 — *Президиум РАН, г. Москва, Россия, leo@presidium.ras.ru*) 96
5. Жучков В. И.¹, Леонтьев Л. И.^{1,2}, Сычев А. В.¹, Дашевский В. Я.³, Заякин О. В.¹ Отходы ферросплавной промышленности России (1 — *Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, ntm2000@mail.ru*; 2 — *Президиум РАН, г. Москва, Россия, leo@presidium.ras.ru*; 3 — *Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, vdashew@imet.ac.ru*) 99
6. Ибрагимов А. Ф.¹, Исахов И. И.¹, Скопов Г. В.^{2,3,4}, Кириченко А. Н.¹ Применение дутья, обогащенного кислородом, при эксплуатации шахтных печей ООО «Медногорский медно-серный комбинат» (1 — «*Уральская горно-металлургическая компания*» (УГМК), ООО «*Медногорский медно-серный комбинат*», г. Медногорск, Россия, *mtsk@ugmk.com*; 2 — ООО «*УГМК-Холдинг*», г. Верхняя Пышма, Россия; 3 — *Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия*; 4 — *НЧОУ ВО «Технический университет УГМК», г. Верхняя Пышма, Россия*) 103
7. Сапьянов С. А., Кушнир К. А., Шапкина А. Х., Усольцев Е. А., Фурман Е. Л. Переработка Li-ION аккумуляторных батарей с целью получения металлического кобальта (ФГАОУ ВО «*УрФУ им. первого Президента России Б. Н. Ельцина*», г. Екатеринбург, Россия, *saryanov.s@bk.ru*) 109
8. Спиридонов И. Г., Левченко Е. Н., Ключарев Д. С. Методические подходы по определению первоочередных площадей на территории Российской Федерации для оценки их экологической опасности (ФГБУ «*Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов*», г. Москва, Россия, *lev_imgre@rambler.ru*) 112
9. Демин Б. Л.¹, Сорокин Ю. В.¹, Смирнов Л. А.^{1,2}, Щербаков Е. Н.¹ Вторичная переработка металлургических шлаков (1 — *ОАО «Уральский институт металлов», г. Екатеринбург, Россия, b.demin@uim-stavan.ru*; 2 — *Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия*) 117
10. Капустин Ф. Л.¹, Перепелицын В. А.¹, Пономаренко А. А.¹, Гороховский А. М.², Пономаренко З. Г.² Состав и свойства хвостов обогащения кварцитов месторождения «Гора Караульная» (1 — *ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург*, 2 — *ОАО «ДИНУР», г. Первоуральск, Россия, f.l.kapustin@urfu.ru*) 123
11. Власов А. С.¹, Пугин К. Г.^{1,2} Использование бурового шлама для дорожного строительства (1 — *ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь, Россия, anton-vlasov@inbox.ru*; 2 — *ФГБОУ ВО «Пермский государственный аграрно-технологический университет им. Д. Н. Прянишникова», г. Пермь, Россия, 123zzz@rambler.ru*) 128
12. Селиванов Е. Н.¹, Новиков Д. О.¹, Беляев В. В.^{2,3}, Скопов Г. В.^{2,3} Мышьяк в продуктах химико-металлургической переработки медно-цинковых концентратов (1 — *ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, rstlab@mail.ru*; 2 — ООО «*УГМК-Холдинг*»; 3 — *НЧОУ ВО «Технический университет УГМК»*) 132
13. Харисова Ю. Т., Саитов Р. И., Абдеев Р. Г. Разработка технологии переработки нефтяных шламов с применением сверхвысокочастотных электромагнитных полей (*Башкирский государственный университет, г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, juliya1902@rambler.ru*) 134
14. Павлова И. А., Фарафонтובה Е. П., Куташева С. С., Михайлова Е. С., Гетман А. А., Камалова И. Ш. Пути утилизации кварцевого песка в производстве силикатных материалов (*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, i.a.pavlova@urfu.ru*) 137
15. Жакина А. Х., Арнт О. В., Василец Е. П., Рапиков А. Р., Акжолтай А. Н. Получение и исследование композиционного материала на основе отходов угледобычи с тиомочевинформальдегидной смолой в условиях волнового воздействия (ТОО «*ИОСУ РК*», г. Караганда, Карагандинская область, Казахстан, *oxana230590@mail.ru*) 140
16. Оюун Бямба Возможность использования хвостов обогащения медных руд в строительной индустрии (*Технологический институт им Ш.Отгонбилэга, г. Эрдэнэт, Монголия, b.oюн16@gmail.com*) 143
17. Амдур А. М.¹, Федоров С. А.², Матушкина А. Н.¹ Формы выделения золота в сульфидных рудах и продуктах их обогащения (1 — *Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург, Россия, engineer-ektb@rambler.ru*; 2 — *Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, saf13d@mail.ru*) 147
18. Метелев А. А., Морозов М. Н., Русских Д. В., Прокудина Е. В. Изготовление гипсовых вяжущих путем нейтрализации производной серной кислоты (ОАО «*Святогор*», г. Красноуральск, Россия, *glhit@svg.ru*) 150
19. Орлов А. С.¹, Исагулов А. З.¹, Ким С. В.², Мишо Ж.³, Толымбеков М. Ж.², Орлова В. В.² Анализ современного состояния уровня производства феррохрома (1 — *Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда, Казахстан, wolftailer@mail.ru*; 2 — *Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, г. Караганда, Казахстан, sergey_kim@inbox.ru*; 3 — *Университет Лотарингии, г. Нанси, Франция*) 153
20. Доманская И. К., Ласкина Т. С. Перспективы замены природных песков отсевами дробления горных пород в составе мелкозернистых бетонов (*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, i.k.domanskaya@urfu.ru, laskinatanya@mail.ru*) 157

21. Ёлкин К. С.¹, Сивцов А. В.², Ёлкин Д. К.¹, Карлина А. И.³ Металлургия кремния и проблемы экологии (1 — ООО ОК «РУСАЛ Инженерно-технологический центр», г. Красноярск, Россия, k.yolkin@mail.ru; 2 — Институт металлургии Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия, aws2004@mail.ru; 3 — ФГБОУ ВПО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», г. Иркутск, Россия, karlinat@mail.ru) 160
22. Лукин А. С.^{1,2}, Комолова О. А.^{1,2}, Григорович К. В.^{1,2} Анализ технологии производства коррозионностойкой стали марки 08X18H10T (1 — ИМЕТ РАН им. А. А. Байкова, г. Москва, Россия, grigorov@imet.ac.ru; 2 — НИТУ «МИСиС», г. Москва, Россия, o.a.komolova@gmail.com) 163
23. Григорович К. В.^{1,2}, Комолова О. А.^{1,2}, Румянцев Б. А.¹ Влияние серы на процесс обезуглероживания коррозионностойких сталей окислительной и нейтральной плазмой (1 — ИМЕТ РАН им. А. А. Байкова, г. Москва, Россия, grigorov@imet.ac.ru; 2 — НИТУ «МИСиС», г. Москва, Россия, o.a.komolova@gmail.com) 166
24. Комолова О. А.^{1,2}, Григорович К. В.^{1,2} Влияние техногенных отходов производства стратегически важных коррозионностойких хромистых сталей на окружающую среду (1 — ИМЕТ РАН им. А. А. Байкова, г. Москва, Россия, grigorov@imet.ac.ru; 2 — НИТУ «МИСиС», г. Москва, Россия, o.a.komolova@gmail.com) 170
25. Антонинова Н. Ю., Шубина Л. А. К вопросу сохранения техногенных образований ГМК путем экологически безопасной консервации и восстановления ландшафтов (ИГД УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, geoeso@igduran.ru) 173
26. Бывальцев А. В.¹, Хмельницкая О. Д.¹, Дементьев В. Е.¹, Шарипов Р. Х.², Гибадуллин З. Р.², Васильев Е. А.³, Савин А. Г.³, Рудой Г. Н.³, Набойченко С. С.⁴ Разработка рациональной технологии извлечения золота из хвостов Учалинской обогатительной фабрики (1 — АО «Иркутский научно-исследовательский институт благородных и редких металлов и алмазов», г. Иркутск, Россия, lab15@irgiredmet.ru; 2 — АО «Учалинский горно-обогатительный комбинат», г. Учалы, Республика Башкортостан, Россия, sharipov_r@ugok.ru; 3 — ООО «УГМК-Холдинг», г. Верхняя Пышма, Россия, e.vasilyev@ugmk.com; 4 — УрФУ им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, elg-mtf@yandex.ru) 178
27. Ярусова С. Б.^{1,2}, Гордиенко П. С.¹, Жевтун И. Г.¹, Буравлев И. Ю.^{1,3} Получение синтетического волластонита с использованием гипсового техногенного сырья (1 — ФГБУН «Институт химии ДВО РАН» (ИХ ДВО РАН), г. Владивосток, Россия, yarusova_10@mail.ru; 2 — ФГБОУ ВО «Владивостокский государственный университет экономики и сервиса» (ВГУЭС), г. Владивосток, Россия; 3 — ФГАУ ВО «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ), г. Владивосток, Россия) 182
28. Перепелицын В. А.¹, Яговцев А. В.¹, Мерзляков В. Н.², Кочетков В. В.², Пономаренко А. А.³, Пономаренко З. Г.¹, Колобов А. Ю.¹ Техногенное минеральное сырье для производства огнеупоров и керамики (1 — ОАО «ДИНУР», г. Первоуральск, Россия; 2 — ООО «Циркон», г. Магнитогорск, Россия; 3 — ФГАУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия, rva-vostio@bk.ru) 184
29. Худояров С. Р., Холикулов У. М. Возможность переработки цинксодержащих сталеплавильных пылей (Алмалыкский филиал НИТУ «МИСиС», г. Алмалык, Узбекистан, suleyman0677@yandex.ru) 191
30. Досекинов М. С., Алмагамбетов М. С., Нурғали Н. З. Утилизация углекислого газа и отвального шлама ветви спекания Павлодарского алюминиевого завода АО «Алюминий Казахстана» (ТОО «Научно-исследовательско-инжиниринговый центр ERG», г. Актобе, Республика Казахстан, murat.dossekenov@erg.kz) 192

Секция 2

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

1. Валеева А. А.^{1,2}, Козлова Е. А.³, Дорошева И. Б.^{1,2,4}, Вайнштейн И. А.², Ремпель А. А.^{1,2,4} Синтез и аттестация фотокатализаторов на основе нанотрубок диоксида титана для очистки воды и воздуха от вредных органических примесей (1 — Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, anibla_v@mail.ru; 2 — НОЦ НАНОТЕХ, Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург; 3 — Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия; 4 — Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия) 196
2. Мешалкин В. П.^{1,2}, Шулаев Н. С.², Пряничникова В. В.², Быковский Н. А.², Кадыров Р. Р.² Теоретические основы электрохимической очистки нефтезагрязненных почв (1 — НОЦ «МИ-ЛРТИ» РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия; 2 — ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Стерлитамак, Россия, nshulayev@rambler.ru) 199
3. Полянский Л. И.¹, Бабайлов Н. А.², Логинов Ю. Н.³, Полянский И. Л.¹ Использование поверхностно-активных веществ для уменьшения количества связующего при брикетировании (1 — ООО «Спайдермаш», г. Екатеринбург, Россия, info@spidermash.ru; 2 — ФГБУН Институт машиноведения УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, n.a.babailov@urfu.ru; 3 — ФГАУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия, j.n.loginov@urfu.ru) 203
4. Грехов С. К., Логинов Ю. Н. Снижение отходов металлических порошков в аддитивной технологии 3d-печати за счет повышения цикличности процесса (Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, g.svyat@yandex.ru) 207

5. Смоленский В. В.^{1,2}, Новоселова А. В.^{1,2}, Мушников П. Н.^{1,2}, Бове А. Л.^{1,2}, Докутович В. Н.¹ Термодинамика и коэффициенты разделения лантаноидов и актиноидов в системе «жидкий металл — расплавленная соль» (1 — Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, smolenski.valeri@mail.ru; 2 — Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия) . . . 208
6. Кузнецов Г. В., Янковский С. А. Подавление оксидов серы и азота в продуктах сгорания смесевых топлив на основе бурых углей и древесины (Томский политехнический университет, г. Томск, Россия, marisha@tpu.ru, jankovsky@tpu.ru) . . . 211
7. Мустяца О. Н. О возможности электрохимической переработки отвалных промышленных железо-сурьмяных штейнов (Национальный транспортный университет, г. Киев, Украина, oleg.mustyatsa@gmail.com) . . . 215
8. Муханова А. А., Тусунбаев Н. К., Семушкина Л. В. Новые подходы в формировании модифицированного собирателя (Satabayev University, АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, Казахстан, ainura-muhanova@mail.ru) . . . 219
9. Удоева Л. Ю., Чумарев В. М., Галкова Л. И., Тюшняков С. Н. Технологическая оценка оксидно-металлических отходов, содержащих тантал (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, lyuid@yandex.ru) . . . 222
10. Свечникова Н. Ю., Петухов В. Н., Куклина О. В., Юдина С. В., Пузина А. С., Ахметзянов Т. Н., Гаврюшина Я. В. Изучение физико-химических свойств отходов углеобогащения с целью возможности использования их в качестве вторичного сырья (ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова», г. Магнитогорск, Россия, patasha-svechnikova@yandex.ru) . . . 226
11. Лебедь А. Б.¹, Верховданов Р. И.¹, Лебедь З. А.¹, Метелев А. А.², Морозов М. Н.², Кузнецов В. А.² Извлечение меди из воды Сорьинского хвостохранилища (1 — НЧОУ ВО «ТУ УГМК», г. Верхняя Пышма, Россия, a.lebed@tu-ugmk.com; 2 — ОАО «Святогор», г. Красноуральск, Россия, mtm@svg.ru) . . . 229
12. Тюрюханов К. Ю.¹, Пугин К. Г.^{1,2} Использование отработанной формовочной смеси в составе горячего песчаного плотного асфальтобетона (1 — ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь, Россия, Turichanov.k.u@list.ru; 2 — ФГБОУ ВО «Пермский государственный аграрно-технологический университет им. акад. Д. Н. Прянишникова», г. Пермь, Россия, 123zzz@rambler.ru) . . . 232
13. Радушев А. В., Никитина В. А., Харитонова А. В. Влияние серной и фосфорной кислот на экстракцию РЗМ гидроксидами α-разветвленных карбоновых кислот (Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь, Россия, avradu@mail.ru) . . . 235
14. Капустин Ф. Л., Митюшов Н. А., Беднягин С. В. Состав, свойства и направления использования продукта переработки фосфогипса (ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия, f.l.karustin@urfu.ru) . . . 237
15. Берберова Н. Т., Пивоварова Н. А., Стороженко В. Н., Шинкарь Е. В., Смолянинов И. В. Разработка новых способов утилизации сернистых отходов из углеводородного сырья в различные производные серы (ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», г. Астрахань, Астраханская область, Россия, berberova@astu.org) . . . 240
16. Курбатова Л. Д.¹, Корякова О. В.², Валова М. С.² Экстракционное извлечение ванадия (V) аминами (1 — Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, Россия, kurbatova@ihim.uran.ru; 2 — Институт органического синтеза Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, Россия, ir@ios.uran.ru) . . . 244
17. Саитов Р. И.¹, Абдеев Р. Г.¹, Фатыхов М. А.², Абдеев Э. Р.¹, Хасанова А. Ф.² Разработка энергоресурсоэффективной техники и технологии экологически безопасной СВЧ-переработки нефтешламов (1 — Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия, air@bgutmo.ru; 2 — Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, г. Уфа, Россия, khasanova.ai@yandex.ru) . . . 247
18. Кийко А. А., Колмачихина О. Б., Топоркова Ю. И. Исследования электроэкстракции цинка из растворов выщелачивания вторичного цинксоодержащего сырья (Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия, o.b.kolmachikhina@urfu.ru) . . . 249
19. Красиков С. А., Жилина Е. М., Русских А. С., Осинкина Т. В. Селекция элементов при растворении отходов жаропрочных никелевых сплавов в растворах минеральных кислот (ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия, sankr@mail.ru) . . . 253
20. Ордабаева А. Т., Мейрамов М. Г., Хрупов В. А. Извлечение фенолов из сланцевой смолы Шубаркольского разреза (ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», г. Караганда, Казахстан, aigul_serik_kz@mail.ru) . . . 256
21. Волков А. И.¹, Кологриева У. А.¹, Ковалев А. И.¹, Вайнштейн Д. Л.¹, Чижов П. С.², Серегина И. Ф.² Физико-химические основы переработки шламов гидрометаллургического производства пентаоксида ванадия. Исследование форм соединений ванадия (1 — ГНЦ ФГУП «ЦНИИЧермет им. И. П. Бардина», г. Москва, Россия, rhenium@list.ru; 2 — Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия) . . . 259
22. Киселев М. Ю.¹, Морозов Ю. П.², Шевченко А. С.² Контактная и бесконтактная поляризация частиц сульфидных минералов при электрохимической хлоринации (1 — АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Свердловская область, Россия, mihkis@rambler.ru; 2 — ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет», г. Екатеринбург, Россия) . . . 261
23. Взородов С. А., Ключников А. М. Извлечение цветных металлов из подотвалных вод (ОАО «Уралмеханобр», г. Екатеринбург, Россия, klyushnikov_am@umbr.ru) . . . 264

24. *Зиновеев Д. В.¹, Грудинский П. И.¹, Семенов А. Ф.¹, Дюбанов В. Г.¹, Петелин А. Л.² Исследование процесса карботермического твердофазного восстановления красного шлама в присутствии сульфата натрия (1 — Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, ZinoveevIMET@yandex.ru; 2 — НИТУ МИСиС, г. Москва, Россия, alexander-petelin@yandex.ru)* 268
25. *Селиванов Е. Н., Гуляева Р. И., Пикалов С. М., Ключников А. М. Окисление как метод изменения форм нахождения металлов в пирротиновом концентрате (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, rcmlab@mail.ru)* 271
26. *Хабибулина Р. Э., Наумов К. Д., Лобанов В. Г., Вальнев В. А. К проблеме определения золота в отходах бариевого производства (ФГАОУ ВО «УрФУ им. первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия, naumov.konstantin@urfu.ru)* 276
27. *Гребнева А. А., Субботина И. Л., Тимофеев К. Л., Мальцев Г. И. Разработка технологии вывода мышьяка из кислых отработанных растворов в форме трисульфида мышьяка (АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Свердловская область, Россия, A.Grebneva@elem.ru)* 279
28. *Шопперт А. А., Логинова И. В., Рогожников Д. А. Получение высокоэффективного сорбента мышьяка из красного шлама глиноземного производства (УрФУ, г. Екатеринбург, Россия, a.a.shoppert@urfu.ru)* 282
29. *Пономаренко А. А. Получение гранулированного гипсоангидрита на основе техногенных отходов химико-металлургического комплекса для применения в производстве портландцемента (ФГАОУ ВО «УрФУ им. первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия, a.a.ponomarenko@urfu.ru)* 284
30. *Махамбетов Е. Н., Тимирбаева Н. Р., Байсанов А. С., Шабанов Е. Ж., Байсанов С. О. Термодинамический анализ восстановительных процессов выплавки ферросплавов из техногенных отходов угольной и металлургической промышленности (Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ХМИ им. Ж. Абишева», г. Караганда, Казахстан, nina_timir@mail.ru)* 288
31. *Поляков П. В., Ясинский А. С., Поляков А. А., Падамата С. К., Варюхин Д. Ю., Моисеенко И. М., Гильманишина Т. Р., Нагибин Г. Е., Суходоева Н. В., Шахрай С. Г. Извлечение металлов платиновой группы, рения, алюминия и кислорода из отработанных катализаторов (Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия, ayasinskiykrsk@gmail.com)* 291
32. *Польгалов С. Э., Шадрин Е. А., Лобанов В. Г., Колмачихина О. Б. Оценка поведения платиновых металлов при растворении серебро-золотого сплава в присутствии пероксида водорода (Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия, sergey.polygalov@urfu.ru)* 295
33. *Костикова Г. В., Мальцева И. Е., Жиров В. И. Экстракционное извлечение скандия тетраактилдигликоль-амидом (ТОДГА) (Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия, galyna_k@mail.ru)* 297
34. *Гырдасова О. И., Красильников В. Н., Сычева Н. С. Легированный медью квазиодномерный ZnO для эффективного фотоокисления As (III) до As (V) в видимом свете (Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, yrdasova@ihim.uran.ru)* 298
35. *Вальнев В. А., Лобанов В. Г., Лубнин Л. А. Особенности анодной поляризации цветных металлов в глицератно-щелочном электролите (ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия, va.valnev@urfu.ru)* 302
36. *Захаров М. Н., Ильиных Н. И., Романова О. В., Рыбалко О. Ф., Паньков В. А., Кузьмин Б. П. Использование техногенного сырья на основе титаносодержащего шлама и алюминиевой бронзы для разработки композитного материала (ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия, mr.mizani@mail.ru)* 305
37. *Архипов П. А.¹, Зайков Ю. П.^{1,2}, Халимуллина Ю. Р.¹, Холкина А. С.^{1,2} Анодное разделение сплавов Bi-Sb-Pb в расплаве KCl-PbCl₂ (1 — Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, arh@ihite.uran.ru; 2 — УрФУ им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, i.p.zaikov@urfu.ru)* 308
38. *Вусихис А. С., Леонтьев Л. И., Селиванов Е. Н. Термодинамическое моделирование восстановления железа и никеля из расплавов системы V₂O₅-CaO-FeO-NiO (Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, vas58@mail.ru)* 312
39. *Максимов А. Л.^{1,2,3}, Цивадзе А. Ю.¹, Фридман А. Я.¹, Новиков А. К.¹, Петрухина Н. Н.², Шабанов М. П.¹, Полякова И. Я.¹, Горбунов А. М.¹, Наранов Е. Р.² Диспергирование резервуарных нефтешламов в водных растворах поликомплексонов и извлечение из них нефти (1 — ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН», г. Москва, Россия, sha444@yandex.ru; 2 — ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН», г. Москва, Россия, n.petrukhina@ips.ac.ru; 3 — МГУ им. М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия, n.petrukhina@ips.ac.ru)* 317
40. *Дорошева И. Б.^{1,2,3}, Валеева А. А.^{2,3}, Вайнштейн И. А.³, Ремпель А. А.^{1,2,3} Золь-гель синтез нестехиометрического диоксида титана, используемого для фотоокисления токсичных органических веществ (1 — Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; 2 — Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, i.b.dorosheva@urfu.ru; 3 — НОЦ НАНОТЕХ УрФУ, г. Екатеринбург, Россия)* 320
41. *Эрназаров М., Рашидов Х. К., Нуралиев У. М., Тулаганов С. А. Сорбции благородных и цветных металлов из сбросных растворов гидromеталлургических заводов (Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У. А. Арифова АН РУз, г. Ташкент, Республика Узбекистан, n.uraliyev@mail.ru)* 324

42. Вошкин А. А.^{1,2,3}, Заходяева Ю. А.¹, Зиновьева И. В.¹ «Зеленые» экстрагенты в процессах выделения ионов цветных металлов из технологических растворов (1 — Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия, uz@igic.ras.ru; 2 — МИРЭА — Российский технологический университет, г. Москва, Россия; 3 — Московский политехнический университет, г. Москва, Россия, voshkin@igic.ras.ru) 326
43. Дмитриева Е. Г., Газалеева Г. И. Исследование процесса твердофазного восстановления титаномагнетитовых концентратов с различным содержанием TiO₂ (ОАО «Уралмеханобр», г. Екатеринбург, Россия, gazaleeva_gi@umbr.ru) 329

Секция 3

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

1. Берсенева И. С.¹, Солодухин А. А.¹, Фукс А. Ю.² Возможности утилизации железосодержащих отходов АО «Уральская сталь» в условиях повышения доли окатышей в шихте доменных печей (1 — ООО «НПВП ТОРЭКС», г. Екатеринбург, Россия, i.bersenev@torex-nprv.ru; 2 — АО «Уральская Сталь», г. Новотроицк, Оренбургская область, Россия) 334
2. Тимофеев К. Л., Королев А. А., Мальцев Г. И. Переработка Sb-Pb-Sn-содержащих материалов (АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Свердловская область, Россия, K.Timofeev@elem.ru) 336
3. Мешалкин В. П.^{1,2}, Бобков В. И.^{2,3} Энергоресурсоэффективная экологически безопасная технология переработки отвалов техногенных отходов горно-обогатительных предприятий (1 — Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, 2 — Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия, urmeshalkin@gmail.com; 3 — филиал Национального исследовательского университета «МЭИ» в Смоленске, Россия, vovabobkoff@mail.ru) 340
4. Скачков В. М., Пасечник Л. А., Яценко С. П., Пягай И. Н., Суриков В. Т., Сабирзянов Н. А. Перспективы производства циркониевых лигатур из красных шламов (ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, skachkov@ihim.uran.ru) 343
5. Кащеев И. Д.¹, Земляной К. Г.¹, Доронин А. В.², Степанова К. О.¹ Разработка технологии получения высокочистых порошков Al₂O₃ на основе сырья Уральского региона (1 — УрФУ, г. Екатеринбург, Россия, kir77766617@yandex.ru; 2 — ООО «ГИДРОХРОМ», г. Екатеринбург, Россия, aa-dd@yandex.ru) 347
6. Кащеев И. Д.¹, Земляной К. Г.¹, Доронин А. В.², Валиева Л. Б.¹ Разработка технологии получения магнезиального цемента на основе сырья Уральского региона (1 — УрФУ, г. Екатеринбург, Россия, kir77766617@yandex.ru; 2 — ООО «ГИДРОХРОМ», г. Екатеринбург, Россия, aa-dd@yandex.ru) 350
7. Скачкова О. В.^{1,2}, Пасечник Л. А.¹, Скачков В. М.¹, Яценко С. П.¹, Медянкина И. С.¹, Суриков В. Т.¹, Скрабнева Л. М.¹, Сабирзянов Н. А.¹ Перспективы производства и потребления иттрия из красных шламов глиноземного производства (1 — ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, skachkov@ihim.uran.ru; 2 — УрФУ им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, Chem.Springer@yandex.ru) 353
8. Морозова Е. А.¹, Матюхин В. И.¹, Брагин В. В.² Возможности использования меловой вскрыши в металлургических технологиях (1 — Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, torosova@mail.ru; 2 — НПВП «ТОРЭКС», г. Екатеринбург, Россия, v.bragin@torex-nprv.ru) 355
9. Журавлев С. Я., Матюхин В. И., Матюхина А. В., Хандошка А. В., Журавлева А. Я. Подготовка и утилизация твердых отходов минераловатного производства (Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, stepan.zhuravlyov@gmail.com) 358
10. Шемякин В. С., Скопов С. В., Мамонов Р. С., Маньковский Р. В. Обогащение медных и медно-цинковых руд Южного Урала методом рентгенорадиометрической сепарации (ООО «Научно-производственная компания «Техноген», г. Екатеринбург, Россия, shetiayakin@mail.ru) 362
11. Загиров Н. Н.¹, Логинов Ю. Н.², Иванов Е. В.¹, Ризаханов Р. Р.¹ Применение методов обработки давлением для твердотельной переработки стружковых отходов силумина (1 — ФГАУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия, kafomd_1@mail.ru; 2 — ФГАУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия, j.n.loginov@urfu.ru) 365
12. Михеенков М. А.¹, Шешуков О. Ю.^{1,2}, Некрасов И. В.^{1,2}, Егизарьян Д. К.^{1,2} Оценка возможности комплексной переработки техногенных образований, содержащих сульфид цинка (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) 368
13. Полянский Л. И.¹, Зеленковский К. Н.², Логинов Ю. Н.³, Бабайлов Н. А.⁴ Окускование карбида кремния способом валкового брикетирования (1 — ООО «Спайдермаш», г. Екатеринбург, Россия, info@spaidermash.ru; 2 — ООО «ВазМетАбразивбрикет», г. Волжский, Россия; 3 — ФГАУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия, j.n.loginov@urfu.ru; 4 — ФГБУН «Институт машиноведения УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия, n.a.babaylov@urfu.ru) 373
14. Пасечник Л. А., Яценко С. П., Скачков В. М., Бибаева С. А., Бамбуров В. Г. Ресурсосберегающие гидротермальные процессы в комплексной переработке бокситов и красных шламов (Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, pasechnik@ihim.uran.ru) 376

15. <i>Маковская О. Ю., Костромин К. С.</i> Гидрометаллургическая технология переработки гальваношламов (Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия, o.i.makovskaia@urfu.ru)	380
16. <i>Бошняк М. В., Колмачихина О. Б.</i> Изучение процессов совместной переработки окисленных никелевых руд и гальваношламов (УрФУ, г. Екатеринбург, Россия, o.b.kolmachikhina@urfu.ru)	383
17. <i>Орлов А. Г., Логинов Ю. Н.</i> Уменьшение отходов при прокатке трубных заготовок в редуционном стане (УрФУ, г. Екатеринбург, Россия, alor110@mail.ru)	387
18. <i>Цикарев В. Г.¹, Бряков А. В.², Климов А. В.³, Филиппенков А. А.¹</i> Варианты переработки титансодержащих отходов ВСМПО (1 — ООО «Научно-производственное предприятие ФАН», г. Екатеринбург, Россия; 2 — Каменск-Уральский экспериментальный металлургический завод, Россия; 3 — УрФУ, г. Екатеринбург, Россия, avb.gk-kemz@mail.ru)	389
19. <i>Герасимова Е. С., Гумирова Е. С.</i> Изучение возможности использования красного шлама для получения композиций на основе портландцемента (ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия, e.s.gerasimova@urfu.ru)	392
20. <i>Дмитриева Е. Г., Газалева Г. И.</i> Совершенствование технологии термической переработки техногенных отходов Учалинского ГОКа (ОАО «Уралмеханобр», г. Екатеринбург, Россия)	396
21. <i>Танутров И. Н., Свиридова М. Н., Лямкин С. А., Чесноков Ю. А., Овчинникова Л. А., Маршук Л. А.</i> Исследования для разработки перспективной технологии совместной утилизации техногенных отходов (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, intan38@live.ru)	401
22. <i>Булатов К. В., Харитиди Г. П., Жуков В. П.</i> Технологические возможности металлургической переработки промпродуктов обогащения полиметаллических руд в процессах обеднения шлаков медеплавильного производства (ОАО «Уралмеханобр», г. Екатеринбург, Россия, umbr@umbr.ru)	407
23. <i>Лебедев А. Б., Утков В. А., Бажин В. Ю.</i> Использование отвальных красных шламов глиноземного производства при грануляции расплавленных серосодержащих промышленных шлаков (Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Россия, 2799957@mail.ru)	409
24. <i>Дмитриев А. Н., Леонтьев Л. И.</i> Пирометаллургическая утилизация красных шламов (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, andrey.dmitriev@mail.ru)	412
25. <i>Пономарев В. Б.¹, Катаев А. В.¹, Постовой И. В.²</i> Техническое решение по утилизации твердых шлаков металлургических производств с получением абразивных порошков (1 — Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, v.b.ponomarev@urfu.ru; 2 — ООО «Химинжиниринг», г. Екатеринбург, Россия, chems-ing@mail.ru)	416
26. <i>Рябов Ю. В., Делицын Л. М., Кулумбегов Р. В.</i> Комплексное использование золошлаковых отходов угольных ТЭС (Объединенный институт высоких температур РАН, г. Москва, Россия, delitzjn@ihed.ras.ru)	419
27. <i>Гуляков В. С., Вусихис А. С.</i> Оценка эффективности использования бакальских сидеритов для повышения стойкости футеровки сталеплавильных агрегатов (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, gvs49@mail.ru)	423
28. <i>Озеров С. С.¹, Ерошевич С. Ю.², Грицких В. Б.², Пахомов Р. А.¹, Цымбулов Л. Б.¹</i> Улучшение экологической обстановки Норильского промышленного района при реализации технологии непрерывного конвертирования медных штейнов (1 — ООО «Институт Гипроникель», г. Санкт-Петербург, Россия, OzerovSS@nornik.ru; 2 — ПАО «ГМК «Норильский Никель», г. Санкт-Петербург, Россия)	425
29. <i>Мухаммадеев Ф. Ф., Королев А. А., Тимофеев К. Л., Шунин В. А., Кокшин А. А., Корякин М. Н.</i> Извлечение сурьмы из промпродуктов свинцового производства (АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия, tff@elem.ru)	428
30. <i>Агапова Л. Я.¹, Килибаева С. К.¹, Рузахунова Г. С.¹, Шегебаев Н. К.², Жумабеков Ж. Ж.²</i> Комплексная переработка техногенных отходов ренийсодержащих жаропрочных никелевых сплавов (1 — Satbayev University, АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, Казахстан, rt.303.imo@mail.ru; 2 — РГП «Жезказган-редмет», г. Жезказган, Казахстан, zhatabekov_1973@mail.ru)	429
31. <i>Булаев А. Г.</i> Гидрометаллургическая переработка отходов обогащения полиметаллических руд (ФГУ «ФИЦ «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН», г. Москва, Россия, bulaev.inmi@yandex.ru)	433
32. <i>Дизер О. А., Рогожников Д. А., Шопперт А. А., Каримов К. А., Потапов П. С.</i> Исследование азотнокислотного выщелачивания низкосортного сульфидного промпродукта (УрФУ, г. Екатеринбург, Россия, Oleg.dizer@yandex.ru)	437
33. <i>Тюшняков С. Н., Селиванов Е. Н.</i> Извлечение цинка и утилизация шлаков и пылей металлургических производств (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, pcm1ab@mail.ru)	440
34. <i>Деткова Т. В., Калько А. А., Елисеев А. А.</i> Исследования традиционных и новых технологий подготовки железорудного сырья в КАДП ПАО «Северсталь» с целью оценки перспектив снижения экологической нагрузки на окружающую среду (ПАО «Северсталь», г. Череповец, Вологодская область, Россия, tvdetkova@severstal.com)	446
35. <i>Сивцов А. В.¹, Шешуков О. Ю.^{1,2}, Цымбалист М. М.¹, Некрасов И. В.¹, Егизарьян Д. К.¹</i> Контроль окисленности металла на стадии рафинирования выплавки стали в электродуговых печах (1 — ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, aws2004@mail.ru; 2 — ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия)	450

36. Романова О. В., Рыбалко О. Ф., Захаров М. Н., Паньков В. А., Кузьмин Б. П. Получение композитных материалов методом порошковой металлургии из отходов механической обработки слитков титанового сплава (ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия, pridlize@mail.ru) 454
37. Готенко С. Н.¹, Сергеев В. А.¹, Меньщиков В. А.² Термодинамическое моделирование процесса обесцинкования шлакового расплава (1 — ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод», г. Ревда, Свердловская область, Россия, sumz@sumz.umn.ru; 2 — ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Свердловская область, Россия, va.menshchikov@urfu.ru) 457
38. Ковязин А. А.¹, Кочин В. А.¹, Тимофеев К. Л.¹, Краюхин С. А.² Комплексная переработка тонкой металлургической пыли (1 — АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия, a.kovuzin@elem.ru; 2 — ТУ УГМК, г. Верхняя Пышма, Россия) 459
39. Нечкин Г. А., Кобелев В. А. Оценки возможностей промышленного применения карбонатных бокситов в агломерационном процессе (ООО «Проминтех НКА», г. Екатеринбург, Россия, ggg3686@gmail.com) 461
40. Чесноков Ю. А., Маршук Л. А., Танутров И. Н., Свиридова М. Н. Оценка вариантов пирометаллургической схемы совместной переработки красных шламов и окалина (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, garlics@list.ru) 463
41. Сладков М. М., Кутенов А. В. Организация медленного охлаждения шлаков медеплавильного производства на шлаковом отвале (ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод», г. Ревда, Россия, sumz@sumz.umn.ru) 468
42. Бибанаева С. А., Сабирзянов Н. А. Перспективные методы переработки красных шламов (ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия, bibanaeva@mail.ru) 469
43. Танутров И. Н., Свиридова М. Н. Особенности отходов химической переработки германиевых концентратов (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, intan38@love.ru) 470
44. Головкин Ф. П., Беяков О. В., Несмелов В. Ю., Ивакин Д. А., Вяткин В. Н. Освоение в ПАО «ЧЦЗ» переработки пылей газоочистки медного производства вельцеванием (ПАО «Челябинский цинковый завод», г. Челябинск, Россия, vsv@zinc.ru) 472
45. Якимов Ф. А.¹, Краюхин С. А.² Совершенствование технологии извлечения железа из шлаков металлургического производства (1 — ПАО «Надеждинский металлургический завод», г. Серов, Свердловская область, Россия, tech@serovmet.ru; 2 — Негосударственное частное образовательное учреждение высшего образования «Технический университет УГМК», г. Верхняя Пышма, Свердловская область, Россия, s.krauhin@tu-ugmk.com) 477
46. Улмаганбетов Н. А.¹, Алмагамбетов М. С.¹, Нурғали Н. З.¹, Альмухамедова А. К.² Окускование хромсодержащих пылевидных материалов Актюбинского завода ферросплавов методом жесткой экструзии (1 — ТОО «Научно-исследовательско-инжиниринговый центр ERG», г. Актобе, Республика Казахстан, Nursultan.Ultaganbetov@erg.kz; 2 — Актюбинский завод ферросплавов, г. Актобе, Республика Казахстан) 481

Секция 4

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ХРАНЕНИЯ, ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

1. Крохина Е. А., Ченчевич С. Г. Проблемы эффективной переработки техногенных месторождений (Институт экономики УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, 516s@mail.ru) 486
2. Ключников А. М., Селиванов Е. Н. Техничко-экономическое обоснование технологии совместной пирометаллургической переработки окисленных никелевых и сульфидных медных руд (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, atk8@mail.ru) 489
3. Зобнин Б. Б., Сурин А. А. Информационная поддержка выбора технологии переработки шахтных вод (Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург, Россия, zobninbb@mail.ru) 493
4. Романова О. А., Сиротин Д. В. Техничко-экономические предпосылки вовлечения в хозяйственный оборот техногенных отходов ферросплавного производства (Институт экономики УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, eson@uran.ru, sirotind.utm@mail.ru) 496
5. Курдюмов В. Р., Тимофеев К. Л., Мальцев Г. И. Сорбционная и мембранная технологии очистки шахтной воды (АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия, kvr@elem.ru) 500
6. Ленченкова Л. Е., Якубов Р. Н., Акчуринов Х. И. Анализ эффективности применения нефелинового концентрата в технологиях нефтедобычи с ограничением водопритоков (ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, lenchenkoval@mail.ru) 505
7. Позднякова Е. А. Особенности экономической оценки разработки месторождений титаномагнетитовых руд (ОАО «Уралмеханобр», ТУ УГМК, pozdnyakova_ea@umbr.ru) 512
8. Ветчинкина Т. Н., Балмаев Б. Г., Тужилин А. С. О перспективах хлорного способа получения алюминия в современных условиях (ИМЕТ РАН, г. Москва, Россия, tvetchinkina@yandex.ru) 515
9. Тужилин А. С., Балмаев Б. Г., Ветчинкина Т. Н. Сравнительная технико-экономическая оценка затрат на производство коагулянта из технического гидроксида алюминия и гидроксидного осадка (ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова» РАН, г. Москва, Россия, dkdmt@mail.ru) 518

Секция 5

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

1. Миндубаев А. З.¹, Волошина А. Д.¹, Бабынин Э. В.², Минзанова С. Т.¹, Миронова Л. Г.¹, Сапармырадов К. А.², Бадеева Е. К.¹ Устойчивые к белому фосфору микроорганизмы (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) 524
2. Горбунова Т. И.¹, Первова М. Г.¹, Егорова Д. О.² Развитие междисциплинарного подхода для уничтожения полихлорбифенилов – стойких органических загрязнителей (1 – Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, gorbinova@ios.uran.ru; 2 – Институт экологии и генетики микроорганизмов ПФИЦ УрО РАН, г. Пермь, Россия, daryao@rambler.ru) 527
3. Толстова Ю. И., Акулич Е. В. Экологическая оценка современных технологий обработки металлических изделий (Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия, ytolstova@mail.ru) 531
4. Матюхин В. И.¹, Матюхин О. В.¹, Путилов М. А.¹, Ермакова А. Т.² Использование энергии акустического поля для снижения пылевых выносов в металлургических агрегатах (1 – Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, matyhin53@mail.ru; 2 – Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева, Восточно-Казахстанская область, г. Усть-Каменогорск, Казахстан, 8776477726@mail.ru) 534
5. Анахов С. В.¹, Пыкин Ю. А.², Матушкин А. В.³, Харина Г. В.¹, Гузанов Б. Н.¹ Разработка технологии плазменной инсинерации для утилизации и обезвреживания отходов повышенного класса опасности (1 – ФГАОУ ВО РГППУ, г. Екатеринбург, Россия, sergej.anahov@rsyuri.ru; 2 – ООО НПО «Полигон», г. Екатеринбург, Россия, yarpolygon@mail.ru; 3 – ФГАОУ ВО «УрФУ имени Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия, 227433@rambler.ru) 538
6. Баулин В. Е.^{1,2}, Коваленко О. В.¹, Цивадзе А. Ю.¹, Усолкин А. Н.³ Фосфорилподанды – перспективные компоненты импрегнированных сорбентов для селективного выделения Мо-99 и РЗЭ из техногенных растворов (1 – ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН», г. Москва, Россия, Olga_smit@mail.ru; 2 – ФГБУН «Институт физиологически активных веществ РАН», г. Черноголовка, Россия, tager1988@gmail.com; 3 – ФГУП ПО «Маяк», г. Озерск, Россия, zdu_zdu@mail.ru) 543
7. Линников О. Д., Родина И. В. Очистка загрязненных растворов от ионов меди с помощью сорбента МС (ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия, linnikov@mail.ru) 546
8. Колесников А. В., Давыдова Т. В., Колесников В. А. Разработка высокоэффективных ресурсосберегающих технических решений очистки промышленных сточных вод предприятий гальванохимического профиля (Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия, tdavydova@mcstr.ru) 550
9. Барбин Н. М.^{1,2}, Кобелев А. М.², Терентьев Д. И.², Алексеев С. Г. Термодинамический анализ окисления радиоактивного графита в расплаве NiO-NaCl-KCl-Na₂CO₃-K₂CO₃ в атмосфере аргона (1 – Уральский государственный аграрный университет, г. Екатеринбург, Россия, NMBarbin@mail.ru; 2 – Уральский институт ГПС МЧС России, г. Екатеринбург, Россия, antonkobelev85@mail.ru) 554
10. Корнейков Р. И., Иваненко В. И. Сорбционное извлечение катионов металлов из растворов горно-металлургических производств (Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Мурманская область, Россия, korneikov@chemy.kolasc.net.ru) 558
11. Колесников В. А., Перфильева А. В., Касьянов В. С., Кабанова С. А., Колесников А. В. Электрофлотационное извлечение труднорастворимых соединений титана (TiO₂) из жидких техногенных отходов (Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия, artkoles@list.ru) 561
12. Кологрива У. А., Волков А. И. Исследование способов переработки осадка известкования сливных вод гидрометаллургического производства пентаоксида ванадия (ФГУП ЦНИИчермет им. И. П. Бардина, г. Москва, Россия, ferrosplav@chermet.net) 564
13. Абдеев Э. Р.¹, Фатыхов М. А.², Саитов Р. И.¹, Абдеев Р. Г.¹, Фатыхов Л. М.¹ Диэлектрические свойства и обоснование электромагнитных технологий переработки нефтешламов (1 – Башкирский государственный университет, Уфа, Республика Башкортостан, Россия, air@bgutmo.ru; 2 – Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, fatykhovmai@mail.ru) 566
14. Михайлов Ю. В., Рукомойников А. А., Абдеев Р. Г., Абдеев Э. Р. Повышение надежности барабанов вращающихся печей стабилизацией температурного режима воздействием электромагнитных полей (Башкирский государственный университет, г. Уфа, республика Башкортостан, Россия, gagarin14.05@gmail.com) 569
15. Шавалеев Э. И., Абдеев Э. Р., Лобанов М. А., Рукомойников А. А. Исследования по обработке образца очищаемой сточной воды системы очистки оребренных труб (Башкирский государственный университет, Уфа, Республика Башкирия, Россия, d@bgutmo.ru) 572
16. Берг Н. В.^{1,2}, Фазлутдинов К. К.^{1,2}, Марков В. Ф.¹, Маскаева Л. Н.¹ Способ утилизации хромсодержащих сточных вод гальванических производств с использованием стальной стружки (1 – Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия; 2 – ООО «НПП Электрохимия», г. Екатеринбург, Россия, Nik9508@bk.ru) 575

17. *Беликов М.Л., Локишин Э.П.* Эффективные технологии очистки воды от фторсодержащих неорганических примесей (Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева — обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», Мурманская область, г. Апатиты, Россия, belikov@chemy.kolasc.net.ru) 578
18. *Майорова А. В.¹, Куликова Т. В.¹, Сафронов А. П.², Горбунова Т. И.³, Первова М. Г.³, Шуняев К. Ю.¹* Термодеструкция производных технической смеси полихлорбифенилов «Совол» (1 — ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия, imeturoan@mail.ru; 2 — УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, alexsaf60@icloud.com; 3 — ИОС им. И. Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, gorbunova@ios.uran.ru) 582
19. *Бодриков И. В.¹, Гринвальд И. И.¹, Титов Е. Ю.¹, Титов Д. Ю.¹, Разов Е. Н.²* Индуцированная низковольтными разрядами трансформация ди- и трихлорметана (1 — Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева, г. Нижний Новгород, Россия, e.titov@nntu.ru; 2 — Институт проблем машиностроения РАН, г. Нижний Новгород, Россия, razov_e@mail.ru) 585
20. *Чеканова Л. Г., Ваулина В. Н., Харитонова А. В.* Гидразиды в процессах экстракции цветных металлов из аммиачных сред (Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь, Россия, larchek.07@mail.ru) 590
21. *Потапов А. М.^{1,2}, Каримов К. Р.¹, Мазанников М. В.¹, Шишкин В. Ю.¹, Зайков Ю. П.¹* Вскрытие нитридного отработавшего ядерного топлива (1 — Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, A.Potapov_50@mail.ru; 2 — Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург, Россия) 593
22. *Волков Д. С.^{1,2}, Рогова О. Б.², Левин И. С.³, Проскурнин М. А.¹* Оценка пригодности золошлаковых отходов ТЭЦ для использования в качестве компонента грунтов (1 — Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия, dmsvolkov@gmail.com; 2 — Отдел химии и физико-химии почв, Почвенный институт им. В. В. Докучаева, г. Москва, Россия, olga_rogova@inbox.ru; 3 — Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, г. Москва, Россия) 598
23. *Макарова А. С., Федосеев А. Н., Кушу А. Ю., Винокуров Е. Г.* Разработка способа иммобилизации ртути в отходах и методики анализа остаточных концентраций ее мобильных форм (ФГБУВО РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия, annmakarova@mail.ru) 602
24. *Нуралиев У. М., Джалилов А. Т.* Влияние различных добавок на фотоустойчивость пленки из полиэтилена (Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент, Республика Узбекистан, u.nuraliyev@mail.ru) 606
25. *Самченко С. В.¹, Мешалкин В. П.², Кривобородов Ю. Р.²* Повышение эффективности использования золошлаковых отходов при производстве цементов и бетонов (1 — Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, г. Москва, Россия, samchenko@list.ru; 2 — Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия) 607
26. *Ёлкин К. С.¹, Сивцов А. В.², Ёлкин Д. К.¹, Карлина А. И.³* Производство карбида кремния и достижения в области сбора и очистки печных газов (1 — ООО ОК «РУСАЛ Инженерно-технологический центр», г. Красноярск, Россия, k.yolkin@mail.ru; d.yolkin@mail.ru; 2 — Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, aws2004@mail.ru; 3 — ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», г. Иркутск, Россия, karlinat@mail.ru) 611
27. *Царев Н. С., Татьянаникова Е. М.* Выбор реагентов для флокуляционной обработки осадков, образующихся при нейтрализации отработанных травильных растворов и промывных вод трубопрокатного завода (Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, nstzar@mail.ru) 615
28. *Пензик М. В., Козлов А. Н.* Термоаналитическое исследование горения смесевых топлив на основе шлам-лигнина БЦБК и древесных отходов (ФГБУН «Институт систем энергетики им. Л. А. Мелентьева СО РАН», г. Иркутск, Россия) 618

Секция 6

РАЗРАБОТАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПО УТИЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ И КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ

1. *Николаев А. И.¹, Герасимова Л. Г.², Калугин А. И.³, Левин Б. В.⁴* Минеральные концентраты как фактор повышения эффективности использования апатит-нефелиновых руд хибинских месторождений (1 — ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, nikol_ai@chemy.kolasc.net.ru; 2 — ИХТРЭМС КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, gerasimova@chemy.kolasc.net.ru; 3 — АО «Апатит», г. Кировск, Россия, AKalugin@phosagro.ru; 4 — АО «НИУИФ», г. Москва, Россия, blevin@phosagro.ru) 624
2. *Шапошник А. В., Москалев П. В., Чегерева К. Л., Сизаск Е. А., Звягин А. А.* Определение токсичных газов, выделяющихся при хранении и переработке техногенных отходов, полупроводниковым сенсором (ФГБОУ ВО «Воронежский ГАУ», г. Воронеж, Россия, a.v.shaposhnik@gmail.com) 627
3. *Абдеев Э. Р., Саитов Р. И., Абдеев Р. Г., Шавалеев Э. И.* Повышение эффективности аппаратов воздушного охлаждения созданием независимых модулей с эвольвентно-профильной компоновкой оребренных труб (Башкирский государственный университет, Уфа, Республика Башкортостан, Россия, air@bgutmo.ru) 629

4. Лобанов М. А. ¹ , Абдеев Э. Р. ¹ , Челноков В. В. ² , Абдеев Р. Г. ¹ Разработка ремонтпригодного теплообменного аппарата установок утилизации бытовых и коммунальных отходов (1 — ФГБОУ ВО «БашГУ», г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, lobanov@bguito.ru; 2 — РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия, alex@bguito.ru)	633
5. Пестряков А. Н., Колобова Е. Н., Пакриева Е. Г., Герман Д. Ю., Буачидзе А. Р. Каталитическая конверсия жидких спиртов — отходов процессов переработки биомассы (Томский политехнический университет, г. Томск, Россия, pestryakov2005@yandex.ru)	636
6. Окулов Р. А. ^{1,2} , Сарсадских К. И. ¹ , Ильиных С. А. ¹ , Захаров М. Н. ¹ Влияние направления каналов завихрителей на свойства плазменной струи при реализации теоретических основ и технических решений по утилизации техногенных отходов (1 — ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия; 2 — ФГАОУ ВО «УрФУ им. первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия, okulov.roman@gmail.com)	640
7. Кузнецов Г. В., Няшина Г. С., Вершинина К. Ю., Стрижак П. А. Газовые антропогенные выбросы при сжигании перспективных суспензионных топлив с добавками растительного происхождения (Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия, gsn1@tpu.ru)	643
8. Савин А. В. ¹ , Моисеев А. А. ² , Смирнов П. Г. ² , Спиринов В. А. ^{3,4} Термическая утилизация твёрдых коммунальных отходов (ТКО) (1 — Балтийский государственный технический университет «Военмех» им. Д. Ф. Устинова, г. Санкт-Петербург, Россия, izooandrey@inbox.ru; 2 — Концерн «Струйные Технологии», г. Санкт-Петербург, Россия, petr.s.8314@mail.ru; 3 — ООО «НТФ «Институт прикладной металлургии», г. Екатеринбург, Россия, sva1965@list.ru; 4 — ОАО «Уральский институт металлов», г. Екатеринбург, Россия)	647
9. Алексеенко В. М. ¹ , Ананьева Л. Г. ² , Жерлицын А. А. ¹ , Кондратьев С. С. ¹ , Коровкин М. В. ² , Савинова О. В. ² Электроразрядное дробление отработанных электронных печатных плат с целью извлечения металлов (1 — ИСЭ СО РАН, г. Томск, Россия, andzh@oit.hcei.tsc.ru; 2 — ФГАОУ ВО НИ ТПУ, г. Томск, Россия)	649
Авторский указатель	654

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ПЕРСПЕКТИВЫ УТИЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ РФ

Л. И. Леонтьев^{1,2}

(1 — Президиум РАН, г. Москва, Россия, leo@presidium.ras.ru; 2 — Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия)

Несмотря на то что конгресс называется «Техноген», нам приходится, в соответствии с особой актуальностью и остротой, заниматься и проблемой коммунальных отходов. В настоящее время в РФ только начинается раздельный сбор отходов, создаются технологии по утилизации пластиковой тары, бутылок и других подобных материалов. Несколько лучше обстоят дела с металлоотходами (банки, бытовая техника, аккумуляторы, электронный лом), сбор и приемка которых налажена во многих крупных городах. В какой-то мере ведется сбор и утилизация изделий (лампы, батарейки и др.), содержащих вредные токсичные элементы (ртуть, литий).

Однако основную массу ТКО до сих пор складывают на свалках и полигонах с минимальной рекультивацией и ландшафтным дизайном заполненных хранилищ. Следует иметь в виду, что захороненный пластик полностью разлагается в течение 100 лет, в зависимости от его свойств и структуры.

Утилизацию бытовых отходов ведут в основном по следующим направлениям: складирование, захоронение (свалки); термическая обработка, ориентированная на использование отходов в качестве источников тепла, пара или электроэнергии; биологическое разложение органической части с выделением неразлагаемой массы; переработка во вторичное сырье, компостирование. Ведущие позиции в организации сбора и переработки ТКО занимают [1, 2] такие страны, как Швейцария, Германия, Япония и др. В ряде крупных городов захоронение ТКО практически не производится (рис. 1).



Рис. 1. Нулевое захоронение — реальный опыт крупных городов

Наибольшее распространение получили термические технологии. Мировым лидером в этом направлении является японско-швейцарская фирма Hitachi Zosen Inova, завершившая более 500 проектов по всему миру [3]. Характерной особенностью этой технологии, как и большинства подобных, является термическая обработка мусора на колосниковых решетках при температуре не выше 1100 °С, когда возможно образование диоксинов, фуранов и подобных ядовитых веществ. Перед выпуском дымовых газов в окружающую среду их очищают от диоксинов и фуранов. В технологической схеме для этого используют активированный уголь, но не обсуждается вопрос о его утилизации.

Мусоросжигательные заводы (МСЗ) фирмы HZI сегодня рассматриваются как стратегия «спасения» городов РФ, в частности Москвы, от мусорных отходов. Технология сжигания на подвижных

колосниковых решетках мусоросжигательных заводов является преобладающей и практически единственной из серийно выпускаемых. По данным на 2006 г., в Европейском союзе работало более 350 таких предприятий. Только в Германии за последние 10 лет построены заводы на 5 млн т/год, а суммарная производительность немецких МСЗ на сегодня составляет более 20 млн т/год. Оборудование для мусоросжигания таких мировых производителей, как Martin, Babcock & Wilcox, Von Roll, прекрасно подходит для твердых бытовых отходов российских крупных городов. Целесообразность данных предприятий оправдывает себя не только традиционным для нас методом «борьбы с мусором», но и ограниченными условиями для реализации раздельного сбора отходов в стране.

Технологию термической (рис. 2) переработки позиционируют как процесс для производства энергии из отходов. Такой подход не только предотвращает скапливание в среде опасных фракций мусора, но и позволяет уменьшить масштаб потребляемых природных ресурсов. Технология термической очистки построена на принципе сбора отходов в загрузочный бункер, из которого подающим устройством выталкивают их на решетку. Интегрированная система управления поддерживает стабильную подачу и оптимизирует необходимое положение сжигаемого материала на решетке. По завершении процесса горения из образовавшейся золы извлекают металлы для дальнейшего использования. В ряде вариантов золу направляют строго на утилизацию (захоронение на полигоне), не используя ее в качестве вторичного сырья. Помимо золы, при горении отходов выделяются газы, которые смешивают с вторичным воздухом и рециркулируют. Таким образом достигают 100 %-е сгорание ТБО при низких выбросах монооксида углерода, оксида азота и летучих органических соединений. Выделяемую энергию путем рециркуляции дымовых газов используют для выработки пара, который направляют на выработку электроэнергии. Перед выпуском дымовых газов в окружающую среду их очищают от диоксинов и фуранов при строгом соблюдении технологии. Рассматриваемые как нечто опасное и несущее угрозу всему населению, МСЗ подверглись тотальной критике общественности и СМИ. При строгом соблюдении технологии сжигания мусора заводы термической очистки являются целесообразным решением для утилизации твердых бытовых отходов, которые не подлежат переработке на мусороперерабатывающих заводах.

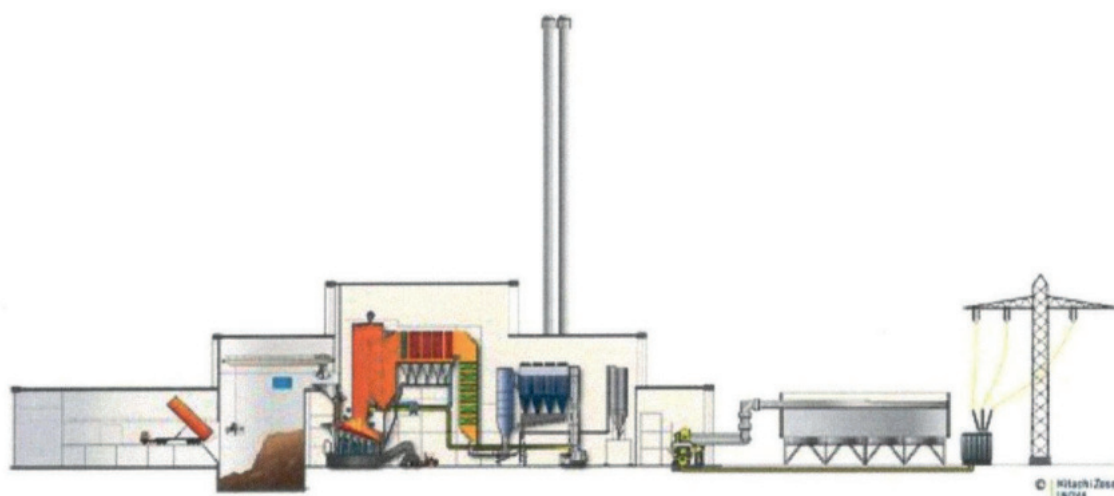


Рис. 2. Схема мусоросжигательного завода Hitachi Zosen Inova

Компанией Hitachi Zosen Inova разработана биологическая очистка (рис. 3) и запатентована как процесс Kompogas, который основан на сухой ферментации органических отходов. Измельченные отходы помещают в специальный горизонтальный варочный котел, где поддерживают постоянную температуру 55 °С. Период удерживания отходов составляет около двух недель. В ходе процесса отходы полностью преобразуют в биогаз. Биологический мусор в процессе ферментации подвержен постоянному перемешиванию низкоскоростной мешалкой, что предотвращает осадок тяжелых веществ в субстрате. Дигестат (сброженный органический остаток) выводится разгрузочными насосами, обезвоживается и применяется для производства жидких удобрений и компоста. Данный метод очистки применим исключительно для отсортированных отходов, которые исключают наличие ТКО.

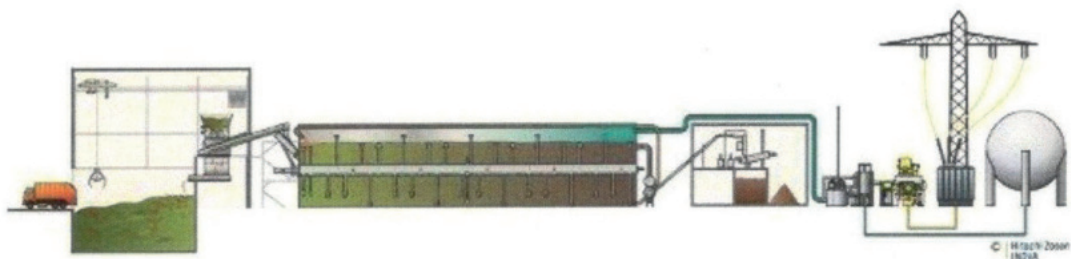


Рис. 3. Схема процесса Kompogas Technology

Для переработки шлаков мусоросжигательных заводов используют [4] процесс supersort® — это сухая механическая переработка (рис. 4). Металлы и органические вещества, содержащиеся в нем, сортируют и возвращают в цикл рециркуляции. Технологическая линия supersort® работает в Швейцарии с июля 2013 г. и ежегодно обрабатывает (сепарирует) около 120 тыс. т шлака. Подаваемый материал измельчают на современном оборудовании, металлы сортируются по различным физическим свойствам. Железо (магнитная фракция) передают непосредственно на металлургические заводы. Мелкую фракцию <3 мм обрабатывают во 2-й секции установки суперсайт®fein, а концентраты цветных металлов (> 3 мм) — в 3-й секции supersort®metall. Таким образом получают железный продукт, концентраты легких и тяжелых металлов, а также органическую составляющую, направляемую на сжигание с выработкой энергии.

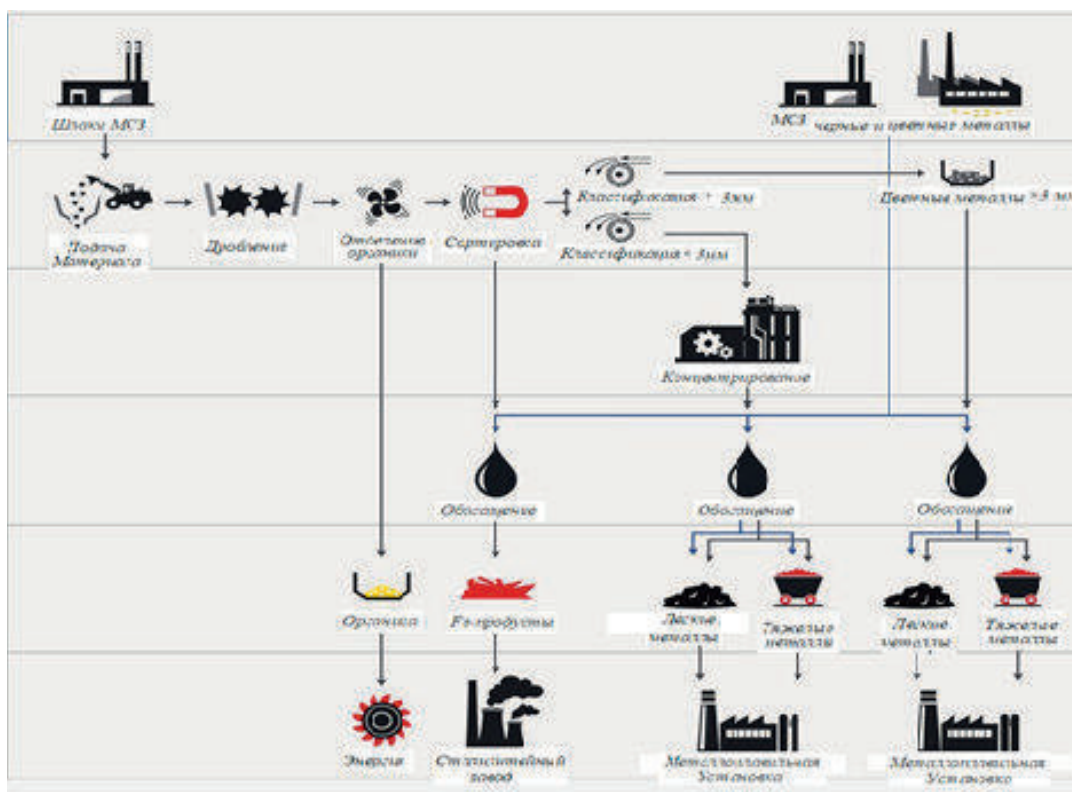


Рис. 4. Схема переработки шлаков мусоросжигательных заводов

Сопоставительный анализ технологий утилизации ТКО (табл. 1) проведен фирмой TETRA TESH. Фирмой сделано экологическое сравнение различных технологий с предлагаемой (конечно, в свою пользу) и экономическая оценка завода мощностью 150 000 т/год. Образование диоксинов и фуранов предотвращается использованием плазмы на второй стадии газификации. При горизонте расчета проекта в 7 лет и сроке ввода проекта в эксплуатацию от начала финансирования 1 год потребуются объем вложенного в проект капитала 4004,00 млн руб. При ставке дисконтирования 4 % чистый приведенный доход составит 5833,60 млн руб., средняя норма рентабельности инвестиций — 41,346 %, индекс прибыльности (Pt) — 1,456, внутренняя норма рентабельности (IRR) — 32 %, срок окупаемости (PB) — 44 месяца или 3,7 года.

Сравнение технологий утилизации ТКО-ТБО

Показатели	Полигон по СНиП	Компостирование, сортирование, биологическая газификация	Сжигание (Мицубиси, Бурятия)	Сжигание (Баку)	Пиролиз термоллиз (Польша)	Плазма	Газификация по проекту Tetra Tech
Мощность, тыс. т/год	500	500	240	500	240	300	300
Занимаемая площадь, га	от 20	от 20	7,0	20	4,5	5–6	3–5
Выбросы в атмосферу	в радиусе 5 км	в радиусе 5 км	в радиусе 5–20 км	в радиусе 5–20 км	нет	нет	нет
Остатки на захоронение	100 %	20–25 %	23–28 %	23–28 %	5 %	5 % и строительные материалы	5 % и строительные материалы
Загрязнение почвы и подземных вод	почвы и воды в радиусе 3–8 км	компост навсегда загрязняет почву	остатки на полигоне загрязняют почву и воду	остатки на полигоне загрязняют почву и воду	нет	нет	нет
Дополнительный источник энергии: газ, электроэнергия	электроэнергия	газ, электроэнергия	газ, электроэнергия	газ, электроэнергия	нет	нет	нет
Количество рабочих	от 30	от 50	100	100	100	120	70
Выпускаемая продукция	до 15 % вторичное сырье, бумага, металл, пластик	компост до 50 % от массы отходов, бумага, пластик, металл	электроэнергия 10,2 МВт/час	электроэнергия 28 МВт/час	электроэнергия 25 МВт/час	электроэнергия 15 МВт/час	электроэнергия, синтез газ, метанол
Стоимость переработки, руб./т	1500–2000	2500–4020	7000–10000	7000–10000	2000–3000	3000–5000	700
Размер инвестиций, тыс. евро	1500–2000	2500–4000	7000–10000	7000–10000	2000–3000	3000–5000	700
Окупаемость	нет	нет	от 15 лет или нет	от 15 лет	6,4	от 12 лет	3–7 года

Ряд интересных способов термической утилизации отходов предложен российскими учеными. Универсальная технология переработки техногенных, бытовых, медицинских, химически опасных отходов с использованием пирометаллургических процессов разработана в МИСиС и ИМЕТ УрО РАН (рис. 5). Сущность технологии состоит в переработке отходов совместно с рудным сырьем в доменных, шахтных печах или вагранках. Подача отходов в печь через колошник или фурмы (вдувание). Обеспечивает извлечение железа и цветных металлов в востребованные продукты, исключает образование экотоксикантов при переработке органических материалов [5]. Состояние работ: разработана принципиальная схема, требуется подготовка и проведение опытно-промышленных испытаний для конкретных видов сырья. В 90-х годах разработчики выполняли работу по уничтожению химического оружия по программе «МНТЦ». Лабораторная часть была высоко оценена приемной комиссией программы. Для промышленных испытаний предполагалось использовать доменную печь Синячихинского металлургического завода (Алапаевский район Свердловской обл.). Но по ряду причин испытания не состоялись.

На основе этой разработки предложена универсальная технология переработки техногенных, бытовых, медицинских, химически опасных отходов. Представляется, что для широкого класса отходов, в том числе и химически опасных, нагрев до температур, обеспечивающих разложение сложных соединений, образование металлической и шлаковой фаз, обеспечение необходимого потенциала газовой фазы, возможен за счет сжигания твердого топлива недефицитных сортов. При этом в результате завершеного теплообмена, как показывает многолетний опыт работы шахтных печей в металлургии, достигается минимальный удельный расход топлива.

Специальными расчетами и модельными экспериментами установлено, что в условиях температур выше 1600 °С при восстановительном потенциале, соответствующем формированию науглероженного железа (чугуна), экологически опасные газообразные соединения типа фуранов, диоксинов, оксидов азота и т.п. не образуются. Вследствие высоких скоростей газового потока в шахте печи (8–10 м/с) их образование кинетически маловероятно даже при температурах ниже 1000 °С. В случае наличия в перерабатываемых отходах больших количеств хлора, фтора и других галогенов технология предусматривает вывод их в виде шлаковых соединений.

В зависимости от вида перерабатываемых отходов загрузка возможна сверху через колошник или (и) через фурменные устройства непосредственно в зону высоких температур. В первом случае необходимо компактирование или разделка отходов до крупности 10–100 мм (соответствующее оборудование предусматривается). Во втором случае возможна подача жидкостей, эмульсий или необходимо измельчение до фракции менее 3 мм в типовом оборудовании. При подаче в фурменную золу горючих отходов (пластических масс, промасленной окалины и т.п.) снижается необходимое количество угольного топлива.

Высокорентабельная, экологически чистая, безотходная технология переработки твердых бытовых и промышленных отходов (ТБПО) предложена в объединенном институте высоких температур РАН и Башкирском государственном университете. Переработку ТКО предполагается вести в специальной высокотемпературной шахтной печи. Загрузку печи ведут от приемной бункерной эстакады, здесь же дополнительно подают небольшое количество низкосортного угля и известняка. В нижнюю часть печи вдувают воздух, подогретый в специальных воздухонагревателях до 1200–1500 °С. По заключению экологической экспертизы Министерства природных ресурсов Республики Беларусь предлагаемая технология признана уникальной и рекомендована к внедрению на территории Беларуси. Принято решение о проведении подготовительной работы по строительству заводов в Минске, Витебске, Полоцке и Новополоцке. Правительством Московской области проект был включен в программу «Утилизация и переработка бытовых отходов на территории Московской области на период 2004–2010 гг.» для первоочередной реализации в Коломенском, Сергиево-Посадском и Одинцовском районах.

Энергетически эффективная технология переработки твердых бытовых отходов в шахтном агрегате ваграночного типа разработана в Уральском федеральном университете им. первого Президента России Б. Н. Ельцина. Технология способна обеспечить как полное уничтожение текущих сборов бытовых отходов, так и переработку существующих свалок с получением горючего пиролизного газа в количестве до 1200 м³/т ТКО и безопасных минеральных отходов. Состояние работ: разработана схема переработки твердых бытовых отходов в шахтном плавильном агрегате. Все предложенные технологии ориентированы на агрегаты шахтного типа с температурой в зоне горения более 1500 °С, что предотвращает образование диоксинов и фуранов.

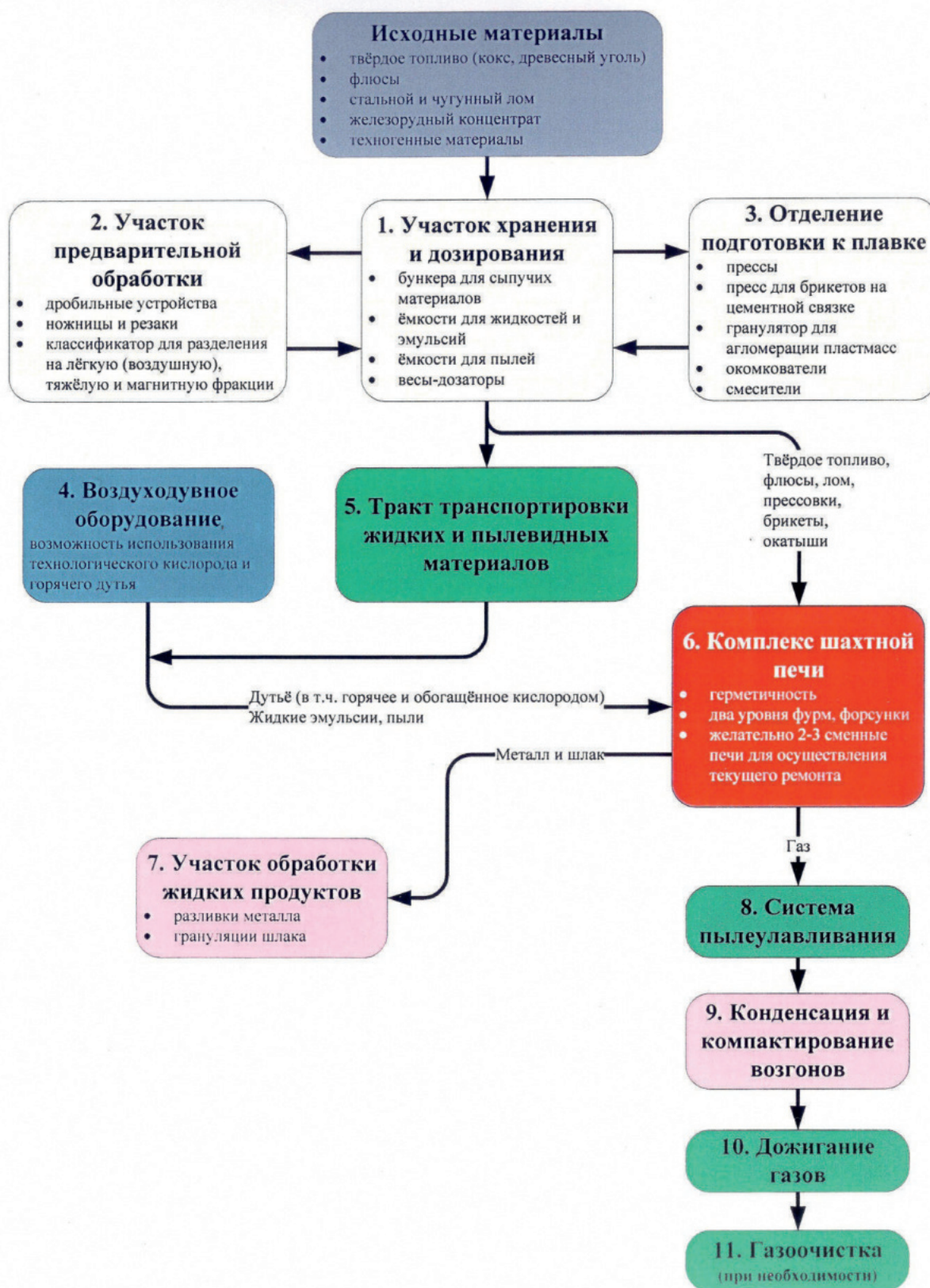


Рис. 5. Схема универсальной технологии комплексной переработки отходов

В 2019 г. НИТУ «МИСиС» создал (г. Мценск) установку, которая способна эффективно перерабатывать различные отходы (рис. 6). Установка находится в стадии наладки и, скорее всего, начнет эксплуатироваться на техногенных отходах, но в принципе способна перерабатывать любые коммунальные отходы без вредных выбросов. В основу технологии положен новый вид реактора, позволяющий использовать различные виды энергоносителей — уголь, торф, природный газ,

техногенные отходы, ТКО. Окупаемость затрат при работе такого реактора-газогенератора определяют состав и количество получаемой товарной продукции (табл. 2 и 3).

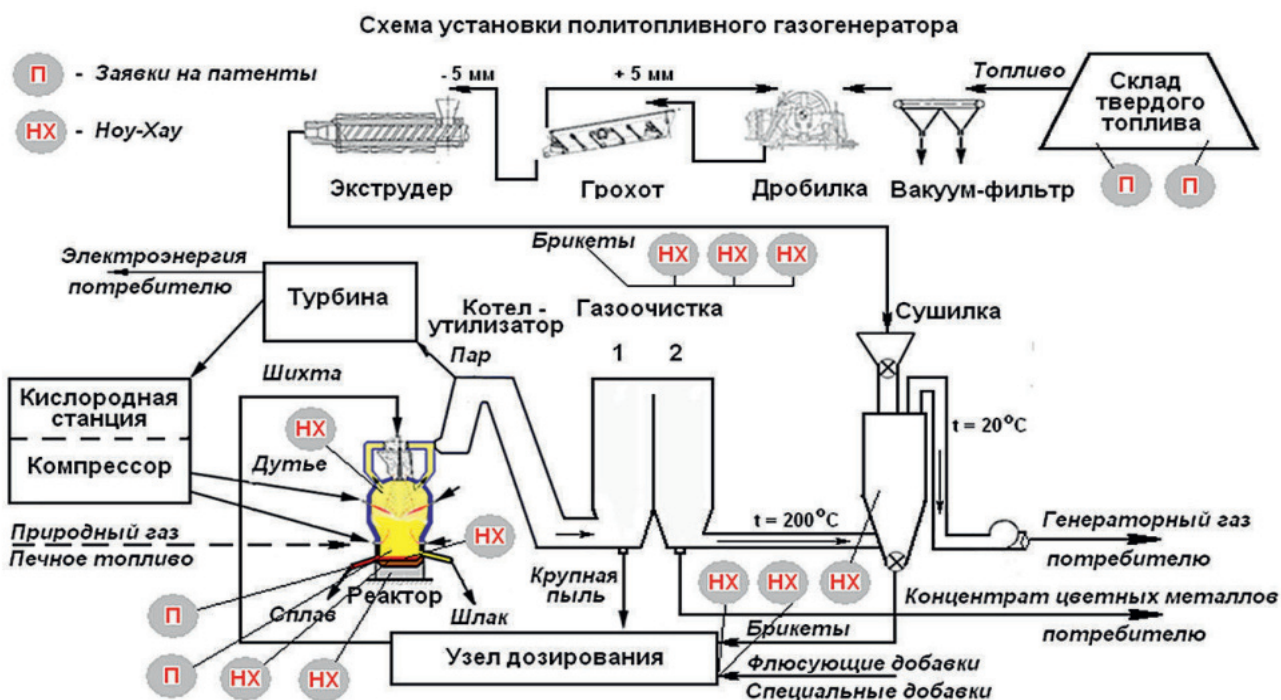


Рис. 6. Технологическая схема переработки техногенных отходов

Таблица 2

Сравнение основных методов газификации на 1 т ТКО

Показатель	Технологии переработки ТКО		
	Сжигание	Плазма	Газогенератор
Температура, °С	1200	1500	1500
Энтальпия системы, МДж	13600	5410	7100
Объем отходящих газов, м ³	3833	1421	1375
Суммарное тепло газов, МДж	7590	16104	14043
в т. ч. физическое	7590	3295	3662
химическое	0	1209	10381
Выработка электроэнергии при к. п. д. паровой турбины = 21 %, МДж	1579	3382	2949
Затраты электроэнергии на собственные нужды, МДж	н. д.	2340	900–1080
Отпуск электроэнергии на сторону, МДж	1300–1440	815–1042	1869–2046

Таблица 3

Предварительный анализ окупаемости газогенератора при выпуске различных видов продукции

Продукты переработки	Шлаковый щебень, электроэнергия	Шлаковый утеплитель, электроэнергия	Шлаковый щебень, электроэнергия, метанол
Капиталовложения, млн руб.	2068,0	2068,0	3029,3
Персонал, чел.	109	109	133
Срок ввода в эксплуатацию, мес.	24	24	24
Оплата за утилизацию ТКО, руб./т	0	0	0
Реализация электроэнергии, руб./кВт	3,0	3,0	3,0
Операционные затраты, млн руб./год	400,1	400,1	413,8

Окончание табл. 3

Продукты переработки	Шлаковый щебень, электроэнергия	Шлаковый утеплитель, электроэнергия	Шлаковый щебень, электроэнергия, метанол
Валовая выручка, млн руб./год	322,7	1092,5	2902,5
Чистая прибыль после налогообложения, млн руб.	-77,4	405,7	1541,0
Окупаемость после ввода в эксплуатацию, лет	Не окупается	6	2

Таким образом, на сегодняшний день создание мусоросортировочных, мусоросжигательных и шлакоперерабатывающих заводов является единственным решением переработки ТКО. Имея в виду богатый опыт РФ по пирометаллургической переработке рудного, вторичного и техногенного сырья, возможно совершенствование существующих и создание оригинальных технологий. Освоение технологий будет связано с адаптацией работы оборудования под состав сырья, стойкость материалов в агрессивных средах, использование низкопотенциальных энергоносителей и т.д.

Список литературы

1. Colin A., Haley C. Energy recovery from burning municipal solid wastes: a review // Resources, Conservation and Recycling. 1990. V. 4, Iss. 1–2. P. 77–103.
2. Costi P., Minciardi R., Robba M., Rovatti M., Sacile R. An environmentally sustainable decision model for urban solid waste management // Waste Management. 2004. V. 24, Iss. 3. P. 277–295.
3. URL: <http://avrial.ru/blog-kompanii/hitachi-zosen-inova-innovatsionnyetekhnologii-dlya-musoroszhigatelnykh-i-pererabatyvayushchikh-zavodov>
4. Supersort® und supersort®fein sind trocken-mechanische Verfahren zur Aufbereitung von Schlacken aus Kehrichtverbrennungsanlagen. Die darin enthaltenen Metalle und organischen Fremdstoffe werden aussortiert und in den Wertstoffkreislauf zurückgeführt. URL: <https://www.supersort.ch/de/1019/supersort%C2%AElabor.htm>
5. Зайцев А. К., Леонтьев Л. И., Юсфин Ю. С. Анализ формирования экотоксикантов в термических процессах // Научные доклады УрО РАН. Екатеринбург, 1997. 83 с.

УДК 504.75

НАЦПРОЕКТ «ЭКОЛОГИЯ» КАК КЛЮЧЕВАЯ МОДЕЛЬ РЕАЛИЗАЦИИ ГОСУДАРСТВЕННОЙ ПРИРОДООХРАННОЙ ПОЛИТИКИ

Р. А. Исмаилов¹, О. П. Старцева²

(1 — Российское экологическое общество, Общественно-деловой совет нацпроекта «Экология», г. Москва, info@ecosociety.ru; 2 — Свердловское региональное отделение Российского экологического общества, г. Екатеринбург, info@ecourals.ru)

15 января 2019 г. на официальном сайте Минприроды России опубликован паспорт национального проекта «Экология» [1]. Документ был утвержден на заседании [2] президиума Совета при Президенте России по стратегическому развитию и национальным проектам 24 декабря 2018 г. Стратегический документ разработан для исполнения задач «майского» Указа Президента России о формировании комфортной среды проживания и повышения качества и продолжительности жизни россиян. В послании к Федеральному Собранию Российской Федерации на 2018 г. глава государства определил важнейший базовый показатель благополучия граждан страны — продолжительность жизни. Перед органами государственной власти поставлена стратегическая задача сохранения здоровья, снижения уровня смертности, увеличения продолжительности жизни. По информации Роспотребнадзора, экологические риски, связанные с загрязнением окружающей среды, обуславливают почти 40 % заболеваемости населения, проживающего на неблагоприятных территориях промышленно развитых регионов. Между тем на сегодняшний день уже имеются механизмы управления экологически обусловленными рисками, влияющими на здоровье человека.

Цель национального проекта «Экология», объединяющего 11 федеральных проектов со сроком реализации до 2024 г., — улучшение экологической обстановки в России. Все мероприятия национального проекта будут носить системный и комплексный характер. В частности, по итогам реализации нацпроекта должно быть обеспечено эффективное обращение с отходами производства и потребления, включая ликвидацию всех выявленных на 01.01.2018 г. несанкционированных свалок в границах городов, кардинальное снижение уровня загрязнения атмосферного воздуха в крупных промышленных центрах, в том числе уменьшение не менее чем на 20 % совокупного объема выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух в наиболее загрязненных городах.

Предшественником нацпроекта «Экология» был Год экологии, в течение которого обращалось внимание общества на то, что в России необходимо развитие новых направлений, обеспечивающих охрану окружающей среды и предотвращение ущерба, наносимого как промышленными предприятиями, так и жизнедеятельностью населения.

Реализация проекта «Экология» будет осуществляться в рамках проектного офиса, уже создано 11 федеральных проектов, которые можно разделить на 11 направлений: вода, воздух, отходы, биоразнообразие и технологии (рис. 1). Определены все целевые показатели, по которым предполагается двигаться в соответствии с дорожной картой на эти годы. Основной результат: создать новую отрасль переработки отходов, сортировки, переработки и сжигания части мусора.



Рис. 1. Состав нацпроекта «Экология»

В рамках нацпроекта предусмотрено выполнение федеральных проектов, касающихся решения отдельных, наиболее значимых экологических проблем РФ (рис. 2).

Нацпроект «Экология» является базовым для реализации всех других федеральных проектов. Выход на реальный результат потребует концентрации усилий не только Правительства РФ, но всех заинтересованных в реализации поставленных задач. Здесь важно участие депутатского корпуса всех уровней — федерального, регионального и муниципального. Весьма значима роль общественности и науки, потому что вопросы экологии и природопользования невозможно решать без соответствующего научного обоснования.

В рамках реализации национального проекта «Экология» создано Российское экологическое общество, которое осуществляет научно-экспертное сопровождение ключевых федеральных проектов: «Формирование комплексной системы обращения с твердыми коммунальными отходами», «Чистая страна» и «Чистый воздух» (рис. 3–5), а также общественный контроль их выполнения и социологическую оценку удовлетворенности граждан.

Для организации выполнения вышеуказанных задач Российское экологическое общество в настоящее время формирует во всех федеральных округах базовые экспертные площадки с участием органов исполнительной и законодательной власти субъектов, федеральных университетов, институтов гражданского общества, других научных и экспертных организаций.



Рис. 2. Федеральные проекты нацпроекта «Экология»

75,687 - ФЕДЕРАЛЬНЫЙ БЮДЖЕТ
 8,778 - КОНСОЛИДИРОВАННЫЕ БЮДЖЕТЫ СУБЪЕКТОВ РФ
 0 - ВНЕБЮДЖЕТНЫЕ ИСТОЧНИКИ
 ФИНАНСОВОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ **84,465** (МЛРД РУБ.)

исполнитель
МИНПРИРОДЫ РОССИИ

Ключевые задачи:

- ✓ Ликвидация свалок и рекультивация территорий, на которых они размещены;
- ✓ Ликвидация наиболее опасных объектов накопленного экологического вреда;
- ✓ Создание и эффективное функционирование системы общественного контроля, направленной на выявление и ликвидацию несанкционированных свалок.

Рис. 3. Ключевые задачи проекта «Чистая страна»

РЭО реализует интерактивный портал «Карта социально-экологических конфликтов», который является эффективным механизмом общественного контроля.



Рис. 4. Ключевые задачи проекта «Инфраструктура для обращения с отходами I и II классов опасности»

Российское экологическое общество создает Центр компетенций нацпроекта «Экология», который будет осуществлять научно-экспертное сопровождение проекта и объединять усилия властей всех уровней и бизнеса для его успешной реализации. В задачи центра входит проведение природоохранных реформ, а также донастройка рыночных механизмов в сфере охраны окружающей среды.



Рис. 5. Ключевые задачи проекта «Комплексная система обращения с твердыми коммунальными отходами»

На базе Центра компетенций будет разработана и внедрена модель взаимодействия между всеми участниками рынка, включая органы федеральной и региональной власти, бизнес, общественные организации и научное сообщество. Центр должен стать площадкой, на которой будет идти основная работа по синхронизации составных элементов природоохранных реформ, консолидации запросов и предложений регионов и участников рынка, анализ возникающих проблем и выработка решений.

В Уральском федеральном округе Российское экологическое общество представлено в Свердловской, Челябинской, Курганской, Тюменской областях и ХМАО. В ближайшее время откроется отделение в ЯНАО. Координацию их работы осуществляет Свердловское региональное отделение.

Министерство природных ресурсов и экологии Свердловской области и региональное отделение общественной организации по охране и защите природных ресурсов «Российское экологическое общество» подписали соглашение о сотрудничестве. Стороны договорились о всестороннем взаимодействии в реализации национального проекта «Экология» на территории области, в том числе по обмену предложениями по совершенствованию реализации всех направлений национального проекта «Экология», которые поступают как от государственных и бизнес-структур, так и от общественных и научных объединений.

Список литературы

1. Паспорт национального проекта «Экология». URL: http://www.mnr.gov.ru/activity/directions/natsionalnyy_proekt_ekologiya/
2. Заседание президиума Совета при Президенте Российской Федерации по стратегическому развитию и национальным проектам от 24 декабря 2018 г. URL: <http://government.ru/news/35168/>

УДК 666.9.046

ПЕРЕРАБОТКА ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ УРАЛЬСКОЙ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ КОМПАНИИ

*А. М. Паньшин, С. А. Якорнов, Г. В. Скопов
(ООО «УГМК-Холдинг», г. Верхняя Пышма, Россия, skopov@ugmk.com)*

На промышленных площадках металлургических предприятий Уральской горно-металлургической компании накоплены большие объемы техногенных отходов, переработка которых в настоящее время экономически нецелесообразна. К ним прежде всего относятся хвосты и пески обогатительных фабрик, а также отвальные гранулированные и литые медеплавильные шлаки.

До недавнего времени в отвалах скапливались и трудно перерабатываемые полупродукты металлургических производств — шламы очистных сооружений и тонкие пыли рукавных и электрофильтров, содержащие такие ценные компоненты, как цинк, свинец и олово. Накопление таких полупродуктов происходило по причине технологической необходимости вывода их из цикла металлургического производства из-за высокого содержания вредных примесей (мышьяк, сурьма), отрицательно влияющих на качество черновой и рафинированной меди.

Количество накопленных отходов и металлов в них на предприятиях УГМК на момент начала реализации «Программы мероприятий по вовлечению промышленных отходов предприятий УГМК в переработку на металлургических предприятиях ООО «УГМК-Холдинг» характеризуется приведенными в таблице данными. В соответствии с программой продолжалась переработка лежалых шлаков СУМЗа на обогатительной фабрике совместно с текущими шлаками ПВ и конвертеров с общим объемом около 1 млн т в год. Для повышения извлечения меди из горячих шлаков существенно увеличены мощности участка по их медленному охлаждению.

Ведутся поисковые работы по обогащению отвальных шлаков ММСК методами рентгенометрической и магнитной сепарации, а также с использованием отсадочных машин. Часть шлаков и песков от их обогащения используют для производства цемента и в дорожном строительстве.

Совместно с компанией ООО «Золотодобывающая корпорация» осуществляются укрупненно-лабораторные исследования технологии комплексной переработки отвальных хвостов с извлечением меди, драгоценных металлов и железа в товарные продукты. Существенных результатов специалисты УГМК добились в области комплексной переработки металлургических пылей медеплавильных предприятий.

Переработка медеплавильных пылей. Для комплексной переработки тонких пылей медеплавильных производств на ОАО «ЧЦЗ» была разработана, испытана и внедрена специальная технология, аппаратурно-технологическая схема которой представлена на рисунке 1.

Поступающие на ОАО «ЧЦЗ» упакованные в «биг-беги» пыли растаривали и окатывали с последующим вельцеванием совместно с другими цинксодержащими материалами и коксовой мелочью в вельц-печах ($L = 60$ м и $D = 4,0$ м), где цинк, свинец и кадмий восстанавливаются и возгоняются в газовую фазу. Продуктами вельцевания являются вельц-окись (Zn 55–60 %, Pb 11–14 %), улавливаемая в рукавных фильтрах, и клинкер, содержащий до 3 % меди и драгоценные металлы. Выход вельц-окиси от загружаемой шихты — до 40 %, клинкера — до 75 %. Производительность печей составляет от 230 до 296 т/сутки.

Вельц-окись загрязнена различными примесями, в том числе хлором и фтором, создающими осложнения при электролизе цинка и вызывающими коррозию технологического оборудования. Содержание хлора в окиси достигает 1,5 %, фтора — 0,5 %, их удаляют в виде хлоридов, фторидов цинка и свинца перед дальнейшей гидрометаллургической переработкой прокаливанием вельц-окиси при 600–1100°C в трубчатых вращающихся печах ($L = 40$ м и $D = 2,5$ м).

Полученные вторичные возгоны подвергают водно-содовой отмывке, после чего совместно с прокаленной окисью направляют на дальнейшую переработку в гидрометаллургический цех, где подвергают выщелачиванию оборотными растворами серной кислоты, и полученный нейтральный раствор направляют на производство цинка в основной цикл.

Сульфатный свинцовый кек подвергают карбонизации для удаления серы. Выход карбонизированного кека с содержанием $Pb > 45$ %, $Zn < 5,0$ % составляет 18–20 % от вельц-окиси, и его направляют в филиал ПСЦМ ОАО «Уралэлектромедь» для получения черного свинца последовательной обработкой в короткобарабанных печах и рафинировочных котлах.

В 2018 г. на ЧЦЗ было переработано 18 271 т пылей, имеющих в своем составе: Zn 18–44 % (среднее 24), Pb — 13–19 % (среднее 16).

Переработка пылей ЭДП. Пыли электродуговых печей (ЭДП) являются одним из основных источников вторичного цинкового сырья, которое пока в недостаточных объемах вовлекается в переработку с целью извлечения цинка. В июле 2017 г. на ПАО «ЧЦЗ» были проведены промышленные испытания по переработке 567 т пылей ЭДП, содержащих, % масс.: Zn — 26,2, Pb — 1,73, Fe — 23,09, Cl — 2,73, F — 0,14. Характерная особенность переработанных пылей — содержание галогенов в 3 раза выше обычного уровня.

Вельцевание осуществляли на отдельной печи с последующей прокалкой полученной окиси для удаления галогенов. Полученные результаты показали принципиальную возможность такой переработки пылей ЭДП, при этом извлечение Zn , Pb в вельц-окись оказалось на уровне обычных показателей вельцевания; выход клинкера и вельц-окиси от переработанных пылей составил 57,5 % и 41 % соответственно; содержание галогенов в вельц-окиси оказалось закономерно высоким до прокалики, что вызвало осложнения в газоходной системе в результате осаждения хлоридов и фторидов; химический состав клинкера вельцевания пылей ЭДП показал возможность использования его в качестве сырья для цементной промышленности; вельцевание пылей ЭДП необходимо проводить в отдельно выделенных для этого печах, поскольку получаемый клинкер не содержит медь и драгметаллы.

Переработка шлаков доменного и сталеплавильного производств. При производстве стали неизбежно в большом количестве образуются технологические отходы, среди которых основными можно считать огнеупорный лом, шлаки, окалину, шламы и пыли. Большая часть этих металлургических отходов поддается переработке с извлечением железа, которое возвращают в производство, а немагнитные массы применяют в строительной отрасли.

Однако переработка таких отходов не предусматривалась на предприятиях черной металлургии, построенных в XIX–XX вв., их вывозили и накапливали в отвалах. Учитывая среднегодовой объем образования железосодержащих отходов по ПАО «НМЗ» 297,307 тыс. т, общая площадь отвалов за многолетнюю деятельность достигла 47,3 га, а плата за использование составляет несколько десятков миллионов рублей в год.

В 2001 г. по инициативе УГМК в целях снижения негативного воздействия на окружающую среду была разработана комплексная программа по вовлечению в производство технологических отходов и организована промышленная подработка отвальных металлосодержащих отходов и шлаков черной металлургии текущего производства.

Промышленные отходы, продукты и оборотные материалы предприятий, входящих в сферу влияния ООО «УГМК-холдинг»

Разделы	Кол-во, млн т	Cu		Zn		Pb		Sn		Sb		Au		Ag	
		Валовое кол-во, т	Воз- можное извле- ваемое кол-во, т	Валовое кол-во, т	Воз- можное извле- ваемое кол-во, т	Валовое кол-во, т	Воз- можное извле- ваемое кол-во, т	Валовое кол-во, т	Воз- можное извле- ваемое кол-во, т	Валовое кол-во, т	Воз- можное извле- ваемое кол-во, т	Валовое кол-во, т	Воз- можное извле- ваемое кол-во, т	Валовое кол-во, т	Воз- можное извле- ваемое кол-во, т
1. Хвосты обогащения руд цветных металлов	187,9	470 883	68 793	590 982	47 765	7 913	-	-	-	-	-	89,6	4,4	1 168,9	32,5
2. Шлаки ме- таллургических производств	89,4	388 753	91 600	1 896 190	112 000	129 611	-	-	-	-	-	19,6	1,8	890,1	55,3
3. «Лежалые» пыли металлур- гических произ- водств	0,061	1 075	422	20 544	16 961	8 185	5 886	2 598	1 596	-	-	29,8 кг	25,3 кг	5,1	4,1
4. Оборотные материалы и продук- ты металлур- гических произ- водств	0,034	1 338	916,3	7 926	6 744	5 413	4 262	323,4	194	644	237	99,87 кг	90 кг	12,3	10,4
Всего по УГМК	277,3	862 049	161 731	2 515 642	183 470	151 122	10 148	2 921,4	1 790	644	237	109,3	6,3	2 076,5	102,4

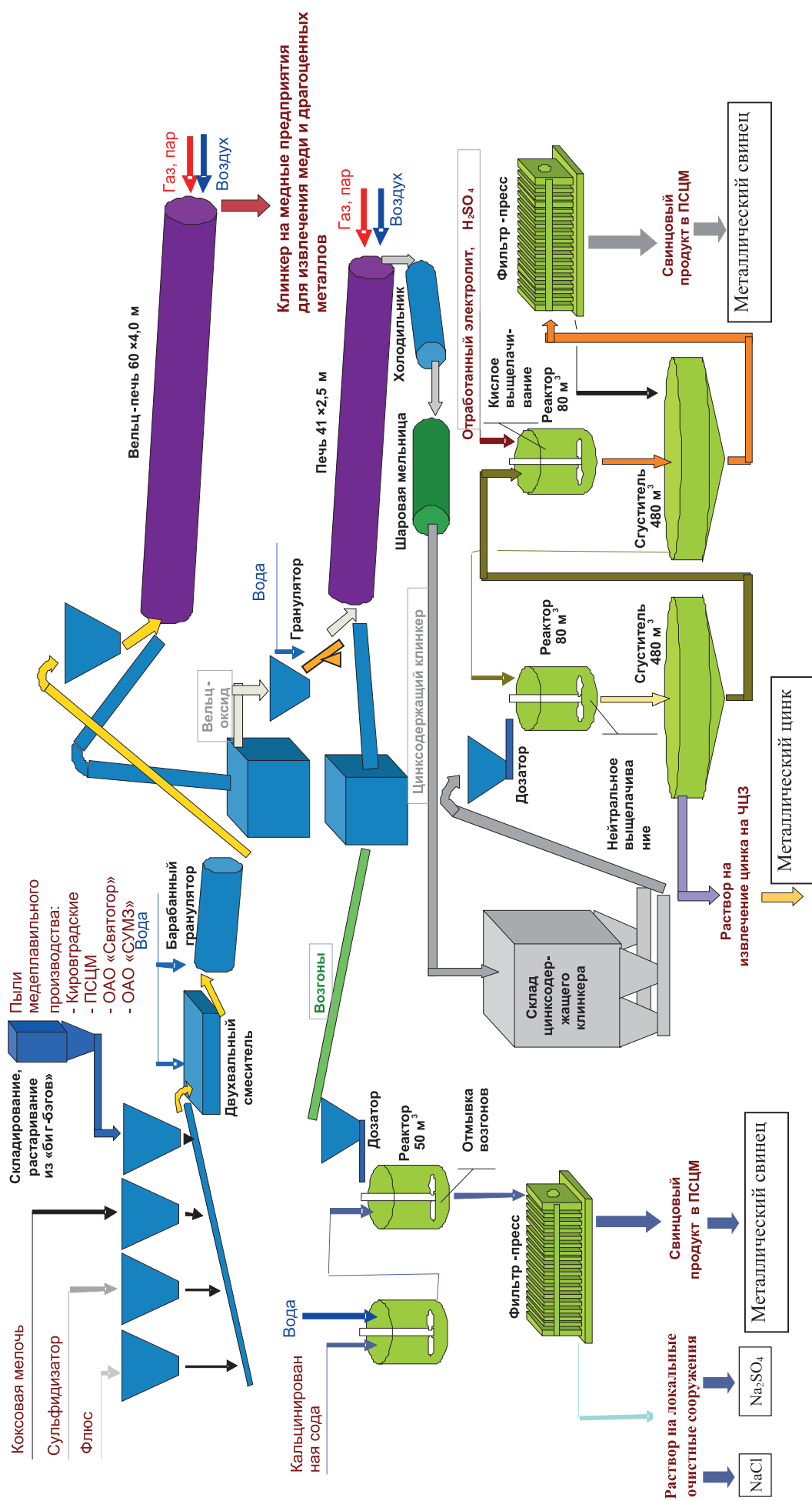


Рис. 1. Аппаратурно-технологическая схема переработки тонких пылей на ОАО «ЧЦЗ»

Технологическая схема процесса, представленная на рисунке 2, включает три стадии. На первой извлекается часть металла непосредственно на отвале при экскаваторной разработке массива и погрузке шлака в самосвалы, доставляющие его на дробильно-сортировочный комплекс. Вторая стадия — извлекаются крупные куски металла размером более 350 мм на крановой эстакаде с помощью магнито-грейферных кранов на решетке приемных бункеров, куда ссыпают привезенный из отвала шлак. В составе крановой эстакады предусмотрены бойная яма для очистки металла от шлака и участок огневой резки металла до габаритных размеров. Третья стадия — удаление примесей (дерева, резины, кирпичей и пр.) и извлечение металла из каждой фракции готового строительного щебня перед его складированием. Для извлечения металла использованы высокоэффективные электромагнитные барабаны и навесные электромагнитные системы с вращающимися лопастными транспортерами.

Разработанная технологическая схема переработки шлаков позволяет при среднегодовом объеме их переработки до 606,21 тыс. т довести степень извлечения металла из шлаков до 95 %.

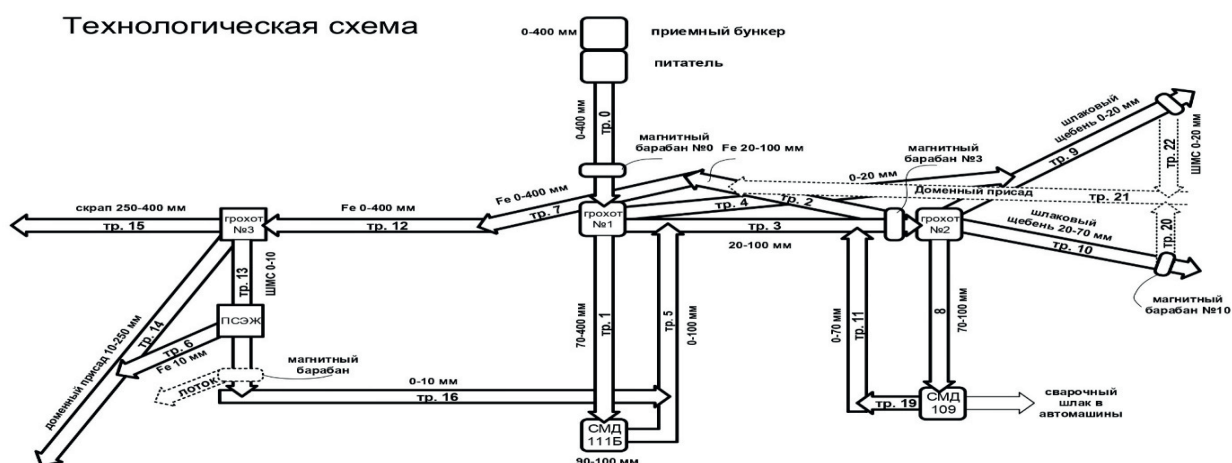


Рис. 2. Аппаратурно-технологическая схема переработки доменного и сталеплавильного шлаков:
 1 — приемный бункер; 2 — питатель; 3 — магнитный барабан № 0; 4 — магнитный барабан № 3; 5 — магнитный барабан № 10; 6 — грохот № 1; 7 — грохот № 2; 8 — грохот № 3; 9 — дробилка СМД-111Б; 10 — дробилка СМД-109; 11 — подвесной железотделитель ПСЭЖ; 12 — ленточные транспортеры (17 шт.)

Переработка пиритных огарков. Балансовые запасы техногенного месторождения «Кировградские пиритные огарки» филиала ППМ ОАО «Уралэлектромедь» составляют 6,7 млн т, в том числе меди — 20,8 тыс. т, золота — 7,2 т. Участок выщелачивания пиритных огарков (ПО) в соответствии с технологической схемой (рис. 3) был запущен в эксплуатацию в декабре 2015 г. и включал в себя устройство канав на поверхности массива пиритных огарков для закачки в них растворов выщелачивания.

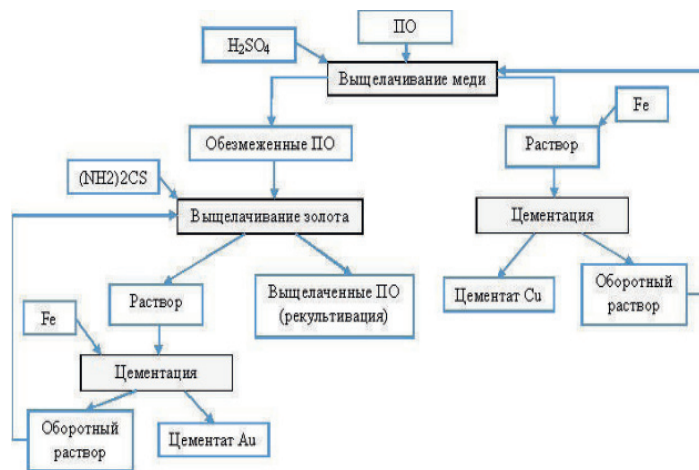


Рис. 3. Технологическая схема переработки пиритных огарков

Окисленную и сульфатную медь выщелачивали серной кислотой, сульфидную медь — за счет окисления ионами трехвалентного железа и кислородом воздуха. После достижения в продуктивных растворах остаточной концентрации меди $0,3 \text{ г/дм}^3$ в них вводили тиомочевину для выщелачивания золота. В качестве окислителя также использовались ионы железа (III). Цементацию меди и золота из продуктивных растворов проводили на железной стружке. Растворы после цементации являлись оборотными. Отработанные растворы выщелачивания нейтрализовали известью.

За время работы были достигнуты следующие показатели: объем вовлеченных в переработку пиритных огарков составил 95,5 тыс. т; содержание меди (проект/данные разведки), % — 0,28/0,41; содержание золота (проект/данные разведки), г/т — 1,3/0,90; объем выщелачивающих растворов (лето/зима), $\text{м}^3/\text{ч}$ — 25,0/12,0; извлечение меди (проект/факт*), % — 45,0/21,4; извлечение золота (проект/факт*), % — 65,0/7,4.

В конце 2017 г. было принято решение о консервации участка в связи с его убыточностью. Причиной явилось низкое извлечение меди и золота, а также относительно малый объем циркуляции выщелачивающих растворов из-за неудовлетворительной проницаемости массива ПО.

Таким образом, в результате выполнения «Программы мероприятий по вовлечению промышленных отходов предприятий УГМК в переработку на металлургических предприятиях ООО «УГМК-Холдинг»:

- перерабатываются шлаки на обогатительных фабриках и специальных обогатительных комплексах;
- ведутся НИР по комплексной переработке хвостов ОФ;
- прекращено складирование пылей металлургических заводов, налажена их комплексная переработка в полном объеме;
- разработана и испытана в промышленных условиях технология вельцевания сталеплавильных пылей;
- будут продолжены работы по отработке технологии извлечения меди и драгметаллов из пиритных огарков.

УДК 552.42.14: 553.041

РЕСУРСНО-ТЕХНОГЕННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ГОРНОПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОИЗВОДСТВ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ В РОССИИ: ПРОБЛЕМЫ И ПРИОРИТЕТЫ РЕАЛИЗАЦИИ

Г. Б. Мелентьев

(Объединенный институт высоких температур (ОИВТ РАН), Москва, melent_gb@mail.ru)

В условиях почти 30-летнего «переходного периода» стала очевидной необходимость ускоренного возрождения и развития в России редкометалльной промышленности. В настоящее время единственное собственно редкометалльное производство в стране представлено пространственно разобщенным «танемом» ОАО «Ловозерский ГОК» (Кольский регион) — «Соликамский МЗ» (Урал), специализированным на производство из лопаритовых концентратов танталовой, ниобиевой, редкоземельной (легкой лантан-цериевой группы) и титановой продукции. Эти производства сократились по сравнению с бывшими в советское время более чем в два раза и нуждаются в технической модернизации [1].

В сравнении с ведущими промышленно развитыми странами мира, и прежде всего США и Японией, не обеспеченными многими видами собственного редкометалльного сырья, наша страна также превратилась в их импортера, несмотря на наличие необходимых запасов и ресурсов. В начале XXI века и IV мировой промышленной революции Россия потребляет в 5–10 раз меньше, чем эти страны, Li, TR, Zr, в 10–15 раз меньше Ta и Sr, в сотни раз — Re, In, Hf, Sc и т.д. При мировом лидерстве в протяженности нефтегазопроводов потребление нашей страной феррониобия — главного легирующего компонента ТБД и других стальных конструкций — в десятки раз уступает в объемах его производства Бразилией, которая в течение двух десятилетий монополизировала его производство и экспорт.

В дальнем и ближнем зарубежье созданы и развиваются крупнотоннажные производства редкометалльной продукции полного технологического цикла (добыча, обогащение, переделы) непосредственно в районах добычи исходного сырья: литиевой — из сподуменовых пегматитов в Канаде, США, Зимбабве, Австралии, Китае и из рапы — в Чили, Боливии, Аргентине; редкоземельной — в Китае; феррониобиевой — в Бразилии, Китае, Канаде и т.д. Широко практикуется получение сопутствующей особо ценной редкометалльной продукции: цезия и рубидия из литиевого сырья (минеральные и химические концентраты), тантала из шлаков оловоплавильных заводов, рения — из меднорудного сырья, индия — из цинкового сырья и т.д.

Применительно к переработке минерального сырья промышленно развитые зарубежные страны с начала 80-х годов прошлого столетия ориентируются на прямые физико-химические способы: пиро- и электрометаллургические, различные гидро- и электрохимические, биохимические. При этом практикуется их оптимальное комбинирование друг с другом и с предварительным обогащением природного сырья традиционными физико-механическими способами, которые достигли предела своих возможностей или оказались непригодными для труднообогатимых и бедных видов сырья. За рубежом налажено серийное производство необходимого обогатительно-передельного оборудования, как правило, в модульном и, в случае необходимости, мобильном исполнении, что позволило создать сеть мини-заводов, преобладающих не только в цветной, но и в черной металлургии.

Китай, в соответствии с приоритетным принципом, провозглашенным бывшим лидером и реформатором страны Дэн Сяопином: «редкие металлы для Китая то же, что нефть для арабских стран», не только монополизировал производство редких земель, но и занял передовые позиции в производствах нержавеющей стали, тантала, индия и форсирует производство литиевой продукции из собственного сырья — сподуменовых концентратов из пегматитов Синцзянь-Уйгурской провинции и Цзянси, а также из рапы Тибета. Кроме того, появилась информация о китайских инициативах в разработке месторождений литиевой рапы в Боливии и импорте соответствующей продукции.

Как известно, СССР входил в группу мировых лидеров по производству и потреблению редких металлов, как рудообразующих (Li, Ta, Nb, V и др.), так и рассеянных (Re, In, Ge, Ga и др.). Соблюдалось соответствие непрерывному росту их производства и потребления зарубежным миром — на 4–5 % ежегодно, а в Японии периодами до 10–12 %. Однако в новой России по совокупности причин производство редких металлов в 90-х годах сократилось в 2–7 раз, а потребление, в основном из-за сокращения госзаказов от ОПК, уменьшилось в 5–10 раз [1]. С распадом СССР за рубежом оказались как добывающие, так и перерабатывающие предприятия: на Украине — сырьевые источники циркона и ильменита, в Туркмении — стронция, в Казахстане — производства полного цикла тантала (с ниобием) и редких земель, в Киргизии — иттриевоземельной продукции и т.д. В России в новых экономических условиях «переходного периода» в 1997 г. было прекращено производство сподуменовых концентратов на единственном в стране литиевом руднике Забайкальского ГОКа, затем — различных бериллиевых концентратов, и значительно сокращен выпуск танталовой, ниобиевой и редкоземельной продукции.

В конце 90-х — начале 2000-х годов была сделана попытка частичного восстановления в России производства ведущих редких металлов в рамках Федеральной целевой программы «ЛИБТОН» (Li, V, Ta, Sn, Nb) «Добыча, производство и потребление лития и бериллия. Развитие производства тантала, ниобия и олова на предприятиях Министерства РФ по атомной энергии», утвержденной постановлением Правительства РФ от 10.11.1996 г. № 1345. Представляется, что эта попытка была обречена на неудачу по следующим причинам:

1) в качестве базового объекта был выбран планомерно-убыточный Забайкальский ГОК, который эксплуатировал Завитинское месторождение редкометалльных гранитных пегматитов с наиболее низкими содержаниями лития (0,5–0,6 % Li_2O) сравнительно с другими разведанными и более крупными месторождениями этого типа; соответственно, накопленные отходы обогащения представляют собой наиболее бедное литием сырье (0,2–0,3 % Li_2O) с низкокачественным сподуменом;

2) тантал (с ниобием) и олово предполагалось извлекать как попутные компоненты завитинских пегматитов и месторождений редкометалльных гранитов, расположенных за пределами деятельности ЗабГОКа и характеризующихся трудной обогатимостью мелкокристаллических руд, сформировавшихся, в отличие от крупнокристаллических пегматитов, не в глубинных, а в приповерхностных условиях; не были учтены опыт обогащения таких руд на соседнем Орловском ГОКе

Минцветмет СССР и трудная обогатимость руд планируемого к освоению удаленного Этыкинского месторождения;

3) планы получения бериллиевых концентратов также предполагали их производство из не связанных друг с другом источников.

Таким образом, проект ФЦП «ЛИБТОН» базировался на убогом литиевом (с попутным Та, Ве, Sn) сырье, на труднообогатимом и удаленном от центральной площадки ЗаБГОКа оловорудно-танталовом и т.д. Остались за рамками необходимых технико-экономических обоснований планировавшиеся химико-металлургические переделы различных по составу и свойствам минеральных концентратов, логистики производств и товарной продукции и, главное, потребительского спроса на нее в условиях «лихих» 90-х и начала «переходного периода».

В 2013 г. в рамках Госпрограммы «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности», утвержденной Постановлением Правительства РФ № 328 от 15.04.2014 г., была выделена подпрограмма № 15 «Развитие промышленности редких и редкоземельных металлов» с финансированием на 1-м этапе 29 НИР и НИОКР (из 55 конкурсных заявок): бюджетным 3,57 млрд руб. и внебюджетным — 3,89 млрд руб. Для компенсации процентных ставок по инвестиционным кредитам, согласно правилам Минпромторга РФ, участникам программы из федерального бюджета были выделены субсидии в сумме 735,2 млн руб. со следующим распределением в 2014–2016 гг.: 11,16 млн руб.— 2014 г., 133,27 млн руб.— 2015 г., 590,78 млн руб.— 2016 г. В 2017–2020 гг. (2-й этап) предусматривалось создание промышленных производств. Однако 21 апреля 2016 г. на семинаре-совещании Комитета Совета Федерации по аграрно-продовольственной политике и природопользованию были обнародованы результаты проверки Счетной палатой РФ эффективности расходования средств и управления госфондом редких и редкоземельных металлов в 2011–2015 гг. в рамках подпрограммы № 15. Установлено, что такие важные редкие металлы, как литий — элемент новой энергетики и бериллий — космический металл, «...по непонятным причинам выпали из программы...», а утверждение о достижении поставленных целей по РЗМ является преждевременным (Бюллетень Счетной палаты РФ № 3 (219), 2016). Действительно, к 2017 г. в рамках задач подпрограммы по редким землям были проведены работы по извлечению редких земель из продуктов и отходов кислотной переработки хибинского апатита на фосфатные удобрения:

1) из нитратно-фосфатных растворов при вскрытии апатита азотно-кислотным методом со 100 %-м извлечением (ОАО «Акрон», завод в Великом Новгороде);

2) из фосфогипса — отхода переработки апатита по сернокислотной схеме (группа строительных компаний «Скайград» — ООО «ЛИТ», г. Королев);

3) из экстракционной фосфорной кислоты — ЭФК с извлечением 20 % РЗМ от исходного содержания в апатите («ФосАгро — Череповец», ИХТЦ «Русредмет» — С.-Петербург).

При этом следует иметь в виду ограниченные возможности производства РЗМ из фосфатного сырья ОАО «Акрон» (15 % добычи апатита) сравнительно с предприятиями «ФосАгро» (85 %).

Радикальное изменение ситуации с увеличением объема выпускаемой редкоземельной продукции свыше 8,5 тыс. т, производившихся в СССР, возможно за счет ввода в эксплуатацию новых мощностей на предприятиях Ловозера и Соликамска и освоения крупного месторождения Томтор с ведущей редкометалльно-редкоземельной специализацией (ниобий и редкие земли средне-тяжелой группы, включая иттрий и скандий). Однако пока не организована даже его опытно-промышленная эксплуатация из-за отсутствия необходимой технологии переработки томторского сырья, которое не обогащается традиционными физико-механическими методами. За базовую технологию после многолетних изысканий принята гидromеталлургическая схема ИХХТ СО РАН в г. Красноярске, но и она несвободна от ряда недостатков. Кроме того, пока отсутствует производственная база для ее апробации и признания в качестве промышленной технологии.

В связи с этим заслуживает внимания использование специалистами ОИВТ РАН принципиально нового пирохимического способа вскрытия томторской руды и разделения за одну операцию ее ведущих полезных компонентов, ниобия и редких земель, ликвационной плавкой, т.е. расслоением расплава флюсованной рудной шихты на несмешивающиеся жидкие фазы (слои) [2]. К настоящему времени из нижнего (по высоте тигля) фторидно-солевого слоя в лабораторных условиях извлечены РЗМ в химический концентрат, а из верхнего силикатного слоя — железисто-ниобиевый продукт, с которым продолжают исследования в восстановительных условиях с целью получения феррониобия.

Авторы считают необходимым обратить внимание на выполнение нижних горизонтов (мощностью до 300 м) центрального на Томторе уч. Буранный под плащеобразной редкометалльно-редкоземельной залежью (средней мощностью 10 м) железистыми рудами (гетит, лимонит, сидерит) с устойчивыми содержаниями пентоксида ниобия $\geq 1\%$. Подобными же рудами, обедненными редкими металлами, представлено сырье фланговых — Северного и Южного участков Томторского массива. Это позволяет рассматривать их в качестве природнолегированного сырья, переработка которого на феррониобий, по-видимому, возможна на месте в соответствии с разрабатываемой нами инновационно-технологической схемой [3].

В 2017–2018 гг. в Минпромторге РФ и Президиуме РАН прошли совещания по проблеме российского лития, где обсуждали его отечественные и зарубежные сырьевые источники без какой-либо геолого-экономической оценки и сравнительного анализа потребностей в литии, состояния технологий, сроков освоения разведанных в 50–70 гг. месторождений и масштабов необходимых инвестиций (журнал «Эксперт», № 40 (1091) от 1.10.2018 г., газета «Поиск», № 1550 от 22.02.2019 г.).

Частные инициативы по реанимированию производства Забайкальского ГОКа за счет переработки накопленных горно-обогажительных отходов, поддерживаемые некоторыми специалистами подразделений «Росатома», представляются недостаточно обоснованными с технологическо-экономических позиций из-за крайне низких содержаний лития в техногенных образованиях (0,2–0,3 Li₂O), отсутствия сподумена необходимого качества и пространственной разобщенности предприятий по обогащению руды и переделам литиевых минеральных концентратов.

В России разведаны (50–70-е годы) и ждут промышленного освоения три месторождения-гиганта в Кольском регионе, Республике Тыва и В. Саяне (Иркутская обл.). Эти отечественные месторождения лития по запасам и качеству сподуменовых руд в целом соответствуют мировым стандартам, но отличаются труднодоступностью и отсутствием готовой инфраструктуры. Значительные отличия этих месторождений друг от друга требуют проведения специального анализа в целях выбора первоочередного для ускоренного освоения, включая оценку перспектив инфраструктурного обеспечения и создания технологических схем, соответствующих принципам новейших доступных технологий (НДТ). Очевидно, что прежние технологии обогащения и переделов литиевого сырья 25–50-летней давности нуждаются в обновлении и качественном совершенствовании в направлениях повышения эффективности и экологизации производств, с созданием горно-химико-металлургических предприятий полного технологического цикла на первоочередном объекте промышленного освоения.

Принятое за рубежом и рекомендуемое нами для технической модернизации и инновационного развития редкометалльных промышленных производств в России интегрирование процессов добычи, обогащения и переделов сырья соответствует концепции кластерной организации производств на базе местных ресурсов, включая вовлечение в промышленное использование накапливаемого и неиспользуемого техногенного сырья. За рубежом использование последнего в качестве возобновляемого ресурса достигает 70–90 %, в то время как в нашей стране эта проблема, за исключением единичных примеров, не решается десятилетиями.

Примерами получения из отходов обогащения товарных минеральных концентратов бадделеита и апатита является организация их сопутствующего производства ОАО «Ковдорский ГОК» «ЕвроХима», специализированного на выпуск магнетитового продукта, а на АО «Уралэлектромедь» УГМК — эффективного извлечения из шламовых отходов переделного электролизного производства Cu, Au, Ag, In, Cd, содержащихся в исходных медных и цинковых концентратах. Необходимо заметить, что бадделеитовые концентраты обогащены Hf, Ta, Sc и другими ценными микрокомпонентами, которые, в свою очередь, ждут промышленного извлечения, подобно TR, Sr, V и другим из хибинских минеральных концентратов, выпускаемых ОАО «Апатит» «ФосАгро» и СЗФК «Акрон». Такая ситуация для этих предприятий и их владельцев представляется упущенной выгодой, а для государства — невозполнимыми потерями с экспортом и в отходах обогащения и переделов.

Детальные минералого-геохимические исследования, выполненные на ведущих предприятиях Кольского и Уральского ГПК применительно к повышению эффективности основных производств или организации сопутствующих, свидетельствуют о значительном, но пока не востребованном редкометалльном потенциале накопленных техногенных ресурсов и текущих отходов производства, превосходящем учтенные запасы. Крупными, пока недооцененными источниками критически важных рассеянных редких металлов (Re, Os, In, Ge, Bi, Se, Te и др.), используемых ОПК и другими

высокотехнологичными отраслями промышленных производств, являются медно-никелевое сырье, эксплуатируемое предприятиями ГМК «Норникель» в Кольском и Норильском регионах, и медно-цинковое сырье Уральского региона, где высококомплексным отходом переработки является складываемый пирит (50 млн т), а также накопленные ранее пиритные огарки.

Согласно нашим исследованиям твердых и жидких промпродуктов ОАО «ГМК «Североникель» на пробах ОТК предприятия (г. Мончегорск), выполненным в середине 90-х годов совместно с Л. М. Делицыным, были обнаружены повышенные концентрации в некоторых из них недоизвлеченных Cu, Ni, Co (в шлаках электропечей, конвертерных пылях, промстоках и шламах) и особо ценных и токсичных «спутников» — Cd (420–500 г/т), Bi (300–400 г/т), Sb (280–300 г/т), Ge (50–100 г/т), Tl (50–100 г/т), In (10–100 г/т), а также As (8–11 г/т), Pb (1–10 г/т), Sn (180–1000 г/т), Mo (>300 г/т), W (>1 кг/т) — в конвертерных пылях и шламах сернокислотной промывки; кроме того, оказались характерными высокие содержания Se, Te, Au, Ag (10–100 г/т) и платины (10 г/т). Специалистами ИХТРЭМС КНЦ РАН (г. Апатиты) на том же предприятии разработана инновационная технология совместного извлечения рения, осмия и селена из промывной серной кислоты, содержащей 2–15 мг/дм³ Re и 3–10 мг/дм³ Os, и из сливов газоотходов (1–10 мг/дм³ Re и 15–20 мг/дм³ Os и 0,5–1,0 г/дм³ Se). Однако до сих пор этот заводской «Клондайк» рассеянных редких и благородных металлов не освоен предприятиями Кольской ГМК, входящей в корпорацию «Интеррос» — «Норникель».

При производстве 1 т меди из уральского сырья образуется от 30 до 100 т отходов обогащения (хвостов) и 1–8 т металлургических шлаков. Поликомпонентные анализы хвостов флотационного обогащения медно-цинковых руд, отобранных с нескольких уральских месторождений, свидетельствуют о существенно различных содержаниях в них как главных полезных компонентов — меди и цинка, так и сопутствующих микрокомпонентов [4]. Обращают на себя внимание максимальные содержания меди и цинка в отобранных пробах хвостов обогащения руд с Сибайского и Юбилейного месторождений и более низкие — с Александринского и Майского месторождений. В то же время первые из них заметно обогащены Co, Mn, Ti, P, Zn, Y, а вторые — Pb, As, Ag, Bi, Sb, Tl. Содержания In, Ga, Ge, т.е. наиболее ценных рассеянных редких металлов среди выявленных 30 элементов в хвостах обеих групп месторождений, сопоставимы друг с другом и невелики, так как в основном извлекаются из руд в составе сфалерита (Cd, In, Ga), халькопирита и минералов блеклых руд (Cd, Ge), а также пирита (Cd, Te). Приведенные данные заставляют обратить особое внимание на соответствие экологическим требованиям высоких содержаний мышьяка в товарной продукции во избежание рекламаций со стороны металлургов в случаях аномальных концентраций. Для этого элемента-суперэкоотоксиканта необходимо оперативное составление поминерального баланса распределения, что наиболее актуально для сырья новых месторождений и их горизонтов. Очевидно, что организация опережающего минералого-геохимического картирования рудных горизонтов на все особо ценные и токсичные микрокомпоненты до их отработки позволит осуществлять многоцелевое прогнозирование специфики поликомпонентного состава руд геологам, обогатителям и экономистам. Тем самым появится возможность предупреждения потерь потенциально ценных «попутчиков» (Re, In, Bi и др.) и одновременно — негативных экологических «сюрпризов», обусловленных, например, недопустимо высокими содержаниями элементов-суперэкоотоксикантов (As, Cd, Hg, Pb, Tl и др.) в сырье, поступающем на обогащение и переделы, и, соответственно, в выпускаемых товарных концентратах.

Системное возрождение и развитие в России редкометалльных производств должно быть ориентировано в соответствии с современными тенденциями и концепцией IV промышленной революции на создание в горнопромышленных регионах кластерных горно-химико-металлургических производств полного технологического цикла (добыча — обогащение — переделы), включающих автономные малые или средние горно-технологические предприятия (МГТП) как наиболее эффективные научно-производственные центры внедрения результатов завершенных поисково-технологических исследований. Особое значение в комплексной оценке на редкие металлы разведанных и разведываемых минеральных ресурсов и накопленных техногенных образований должно принадлежать прикладной науке — в первую очередь технологической геохимии, минералогии и химической технологии. В современной России в условиях сложившегося сокращения государственного финансирования ГРП и научных организаций решение проблемы обеспечения высокотехнологичных отраслей промышленного производства редкими металлами в основном осуществляется инициативными группами научных специалистов. При этом целевые иннова-

ционно-техноэкологические разработки сотрудников РАН, сделанные на лабораторном уровне, не находят внедренческого продолжения созданием пилотных и тем более опытно-промышленных установок из-за отсутствия востребованности и необходимых средств. Более того, в условиях «переходного периода» во многих академических институтах были закрыты лаборатории экспериментальной минералогии и петрографии, которые питали новыми идеями химиков-технологов, а отраслевая наука, ответственная за внедрение технологических ноу-хау, практически перестала этим заниматься или была ликвидирована.

Как известно, для пирометаллургических производств характерно селективное накопление и распределение рассеянных редких металлов (Re, In, Ge, V и др.) и экологически лимитируемых компонентов (As, Cd, Hg, Pb, Tl и др.) в различных промпродуктах и отходах передельных производств в количествах, достаточных для их извлечения на предприятиях цветной металлургии: рения — до 15–300 мг/м³ в растворах газоочистки при обжиге медных концентратов и 500 г/т — в пылях свинцового производства, германия — до 1–5 кг/т в пылях медеплавильных и кеках цинковых производств, индия — до 90–500 г/м³ в растворах и 1–2 кг/т в осадках при гидрOMETаллургической переработке пылей и возгонов цинка и свинца; кадмия — до 20–50 кг/т в пылях свинцового и медного производств; таллия — до 100–600 г/м³ в растворах выщелачивания пылей агломерации, плавки и фьюмингования свинцового производства и до 50–70 кг/т в дроссах рафинирования черного кадмия и т.д.

С 80-х годов прошлого столетия в ИМГРЭ, ГИГХСе и ОИВТ РАН экспериментально доказана эффективность применения ликвационной плавки в решении следующих технологических задач:

1) разделения на фосфатные и силикатные несмешивающиеся фазы (слои) плава апатито-нефелиновых руд с соответствующим избирательным распределением и концентрированием в них редких земель, стронция и естественных радионуклидов;

2) извлечения титана и ванадия из коллективных эгириново-сфено-титаномагнетитовых концентратов тех же руд;

3) доизвлечения вольфрама из отходов обогащения вольфрамитовых руд с попутным извлечением в сосуществующие жидкие фазы (слои) Ta и Nb, V и Ag;

4) избирательного извлечения в несмешивающиеся жидкие фазы (слои) ниобия и фосфора из коры выветривания карбонатитов;

5) то же — ниобия и редких земель с фосфором и радионуклидами из кор выветривания карбонатитов [5].

В последнем случае полученные результаты рекомендуется использовать в процессе создания промышленной технологии глубокой переработки разведанных на СЗ Республики Саха — Якутии высококомплексных и богатых коровых карбонатитовых руд Томтора [6].

С использованием технологической схемы, включающей ликвационную плавку и разрабатываемой в ОИВТ РАН, на этом разведанном, но технологически недоизученном месторождении могут быть решены следующие актуальные задачи:

1) переработка добываемого сырья на месте с получением плавящихся концентратов;

2) исключение необходимости обращения с промстоками, неизбежными при гидрOMETаллургической переработке руды;

3) использование воздушного транспорта для доставки компактных редкометалльных промпродуктов на предприятие-производитель конечной химико-металлургической продукции.

Приведенные выше единичные примеры решения крупным частным горнопромышленным бизнесом задач извлечения особо ценных редкометалльных концентратов или рассеянных и экологически лимитируемых микрокомпонентов свидетельствуют о наличии пока неиспользуемого потенциала повышения как экономической эффективности, так и экологизации обогатительных и передельных производств ГПК.

Техногенные образования и особенно их тонкие фракции после извлечения из первичного сырья профилирующих полезных компонентов, как правило, обогащаются сопутствующими особо ценными микрокомпонентами и представляют собой возобновляемые сырьевые ресурсы, требующие оперативной и комплексной минералого-геохимической и техноэкологической разведки с использованием инновационных технологий [7]. Необходимая ресурсно-технологическая информация собрана и проанализирована автором в презентационной части доклада применительно к выявленным, но пока не используемым в промышленных целях источникам наиболее востребованных рассеянных редких металлов — Re, Sc, Hf, Ge и др. [8].

Однако пока со стороны крупного бизнеса трудно ожидать развития инициатив и реализации креативных технических решений, рекомендуемых наукой, и тем более создания им внедренческих МГТП: предпочтение отдается крупнотоннажному товарному профилю, простым решениям и «коротким» деньгам с ориентацией на экспорт производимой продукции.

Проблема возрождения и развития производств таких ведущих редких металлов, как Li, Be, Ta, Nb, TR, Zr, Hf и другие, в целях обеспечения экономической и национальной безопасности нашей страны представляется бесхозной, неуправляемой и поэтому чреватой распылением финансовых средств и недопустимыми потерями времени. В решении обеспечения ОПК и ведущих высокотехнологических отраслей российской промышленности важнейшими видами стратегического сырья все инициативы, планы действий и распределение средств, включая контроль за ними, должны быть сосредоточены в руках специализированных научных организаций и государства [1].

В сложившейся ситуации представляется необходимым проявление государственной политической воли и поддержки корпоративного взаимодействия науки и бизнеса прежде всего в составлении и выполнении соответствующей многоцелевой программы, включая выделение необходимых финансовых средств и контроль за их реализацией в установленные сроки. Стартовое госбюджетное финансирование НИР и НИОКР, предусмотренных программой, должно быть расширено за счет создания специального «Фонда развития» привлекаемыми действующими и новыми частными предприятиями с организацией частно-государственного партнерства. В этих целях представляется целесообразным и необходимым воссоздание Госкомитета по науке и технике (ГКНТ) при Президенте РФ и соподчиненного ему Координационного совета (КС) по редким металлам из научных специалистов РАН, министерств науки и высшего образования, природных ресурсов и госкорпорации «Ростех». Системная организация программно-целевых НИР и НИОКР, ориентированных на возрождение и развитие редкометалльных промышленных производств в нашей стране, требует создания межведомственных и даже межрегиональных проблемных лабораторий, деятельность которых должна быть скоординирована на государственном уровне и с ведущими предприятиями крупного бизнеса, в соответствии со специализацией природного сырья и техногенных образований, ожидающих необходимой ресурсно-технологической оценки и ускоренного вовлечения в промышленное использование.

Список литературы

1. Мелентьев Г. Б. Редкометалльное импортозамещение — стратегическая задача России // Актуальные вопросы получения и применения РЗМ и РМ: сб. матер. конф. М.: Институт Гинцветмет, 2017. С. 19–35.
2. Мелентьев Г. Б., Делицын Л. М. Проблемы и приоритетные направления переработки труднообогатимого природного минерального сырья и техногенных образований с получением конечных редкометалльных продуктов // Сб. матер. XII Конгресса обогатителей стран СНГ. М.: ИТЕП, 2019. С. 224–231.
3. Мелентьев Г. Б. Перспективы обеспечения собственным редкометалльным сырьем и развития производств феррониобия в России // Труды конф. «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: Ферросплавы». Екатеринбург: ИМЕТ УрО РАН, 2018. С. 104–110.
4. Горбатова Е. А., Мелентьев Г. Б., Овчарова Е. С. и др. Особо ценные и экологически лимитируемые компоненты в хвостах обогащения уральского меднорудного сырья // Комплексное освоение и переработка техногенных образований с использованием инновационных технологий: сб. матер. конф. Челябинск, 2013. С. 44–56.
5. Мелентьев Г. Б., Делицын Л. М. Расслоение (ликвация) редкометалльно специализированных расплавов природного сырья, продуктов и отходов его обогащения как инновационный способ избирательного концентрирования особо ценных и лимитируемых компонентов // Актуальные вопросы получения и применения РЗМ-2015. М.: Институт Гинцветмет, 2015. С. 60–67.
6. Делицын Л. М., Мелентьев Г. Б., Толстов А. В. и др. Технологические проблемы Томтора и их решение // Редкие Земли. 2016. № 2 (5). С. 164–179.
7. Техногенные ресурсы и инновации в техноэкологии // Сб. статей по материалам межрегиональных и межотраслевых симпозиумов 2005–2006 гг. / под ред. Е. М. Шелкова, Г. Б. Мелентьева. М.: ОИВТ РАН, 2008. С. 352.
8. Инновационный потенциал техногенных ресурсов России и роль технологической геохимии в их изучении и оценке перспектив комплексного промышленного использования // Технологическая минералогия природных и техногенных месторождений: сб. статей IX Российского семинара по технологической минералогии. Магнитогорск — Петрозаводск: Институт геологии Кар НЦ, 2015. С. 8–30.

ВОЗМОЖНОСТЬ УТИЛИЗАЦИИ ФИЗИЧЕСКОГО ТЕПЛА ШЛАКА НА УСТАНОВКАХ БАРАБАННОГО ТИПА

Ю. В. Сорокин¹, Б. Л. Демин,¹ Л. А. Смирнов^{1,2}, Е. Н. Щербаков¹

(1 — ОАО «Уральский институт металлов», г. Екатеринбург, Россия, y.sorokin@uim.ural.ru;

2 — Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия)

Металлургия является одной из основных энергопотребляющих отраслей. В частности, для выплавки 1 тонны чугуна требуется ~450 кг кокса [1]. При этом около 14 % энергии формируется в виде физического тепла чугуна и шлака [2]. Принимая во внимание энтальпии чугуна и шлака [3], можно рассчитать, что теплосодержание шлака для разных предприятий колеблется в пределах 4,5–9 %. Если химическое и физическое тепло чугуна частично используется в процессе производства стали [2], то тепло шлака в настоящее время не используется. Помимо того, при последующей переработке шлака затрачиваются значительные энергетические и капитальные ресурсы на его охлаждение. Например, для охлаждения жидкого доменного шлака на Новолипецком металлургическом комбинате имеется 6 траншей общей площадью 18900 м².

Теплосодержание (Q) одной т шлака можно оценить исходя из уравнения теплового баланса:

$$Q = C_{p\text{шж}} \cdot (T_{\text{ж}} - T_{\text{пл}}) + \lambda_{\text{ш}} + C_{p\text{шт}} \cdot (T_{\text{пл}} - T_{\text{т}}), \quad (1)$$

где $C_{p\text{шж}}$ — удельная теплоемкость жидкого шлака, кДж/кг·град; $C_{p\text{шж}} = 1,28$ кДж/кг·град для доменного шлака в интервале температур 1500–1050 °С [3]; $C_{p\text{шт}}$ — удельная теплоемкость твердого шлака, кДж/кг·град; $C_{p\text{шт}} = 1,09$ кДж/кг·град [3] в интервале температур 1050–20 °С; $\lambda_{\text{ш}}$ — удельная теплота кристаллизации шлака; $\lambda_{\text{ш}} = 240$ кДж/кг [3, 4]; $T_{\text{ж}}$ — температура шлака, на выходе из печи, °С; $T_{\text{ж}} = 1500$ °С; $T_{\text{т}}$ — конечная температура шлака, °С, $T_{\text{т}} = 20$ °С; $T_{\text{пл}}$ — температура кристаллизации, °С, $T_{\text{пл}} = 1050$ °С.

Как известно, удельные теплоемкости являются функцией от температуры. Однако для технических расчетов обычно принимают усредненные значения для определенного интервала температур.

Подставляя известные значения в уравнение (1), получим:

$$Q = 1,28 \cdot (1500 - 1050) + 240 + 1,09 \cdot (1050 - 20) = 1939 \text{ кДж/кг} = 1,939 \text{ ГДж/т.}$$

Эти оценочные показатели согласуются с данными [5–7].

По графику количества выхода шлака, выпускаемого из доменной печи объемом 3,2 тыс. м³ (рис. 1), следует, что его масса с каждой плавки составляет ~192 т и с ним теряется $Q_{\text{в}} = 192 \cdot 1,9 = 364,8$ ГДж, или 12,4 т условного топлива (1 т условного топлива равна $29,3 \cdot 10^9$ Дж). За год со шлаком от одной доменной печи объемом 3,2 тыс. м³ теряется 21304322 ГДж, или 72416 т условного топлива.

В качестве примера возможности утилизации тепла рассмотрено использование установки с шаровой теплоаккумулирующей насадкой [8], которая была разработана Уральским институтом металлов и реализована на комбинате «Баосталь» (КНР) для переработки сталеплавильных шлаков, но без отбора тепла (рис. 2). Охлаждение шлакового расплава осуществлено за счет подачи воды в барабан и в элеваторное колесо. Для максимального охлаждения шаров и элементов конструкции установки, неподвижной и вращающейся стенки и шаров предусмотрена подача воды. Шары дополнительно охлаждаются водой в двух камерах до температуры 20 °С, в барабане — до 50 °С. Температура ротора и неподвижной стенки барабана не превышает 200 °С. Температура охлажденного шлака составляет ~50 °С.

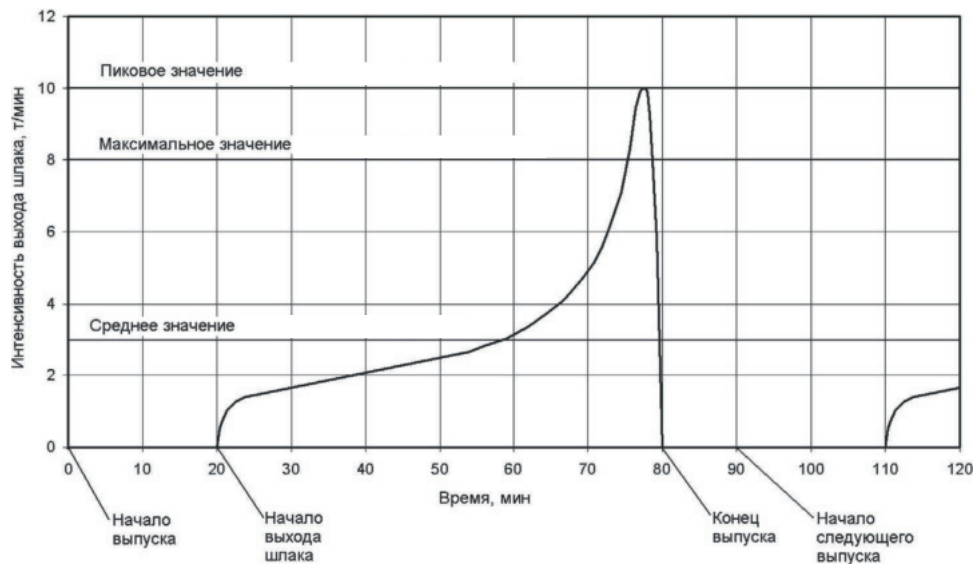


Рис. 1. График количества выхода шлака из доменной печи объемом 3,2 тыс. м³

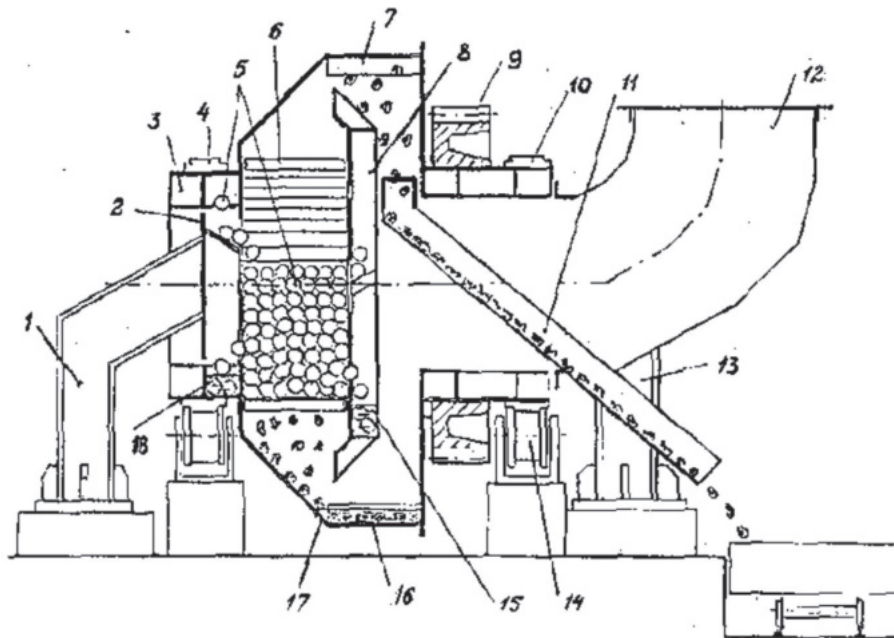


Рис. 2. Конструктивная схема установки барабанного типа для переработки металлургических шлаков в расплавленном состоянии:

- 1 — опора неподвижной стенки; 2 — неподвижная стенка; 3 — кольцевая камера; 4, 10 — бандаж; 5 — рабочие тела теплоаккумулирующей насадки; 6 — колосники; 7 — полка разгрузочного барабана; 8 — подвижная камера для охлаждения рабочих тел; 9 — колесо зубчатое; 11 — лоток выпускной; 12 — коллектор для отвода пара; 13 — опора коллектора; 14 — роликоопора; 15 — уровень воды в подвижной камере; 16 — цилиндрическая обечайка разгрузочного барабана; 17 — коническая обечайка разгрузочного барабана; 18 — ячейки кольцевой камеры

В общем виде тепловой баланс установки можно записать:

$$Q = Q_{\text{изл}} + Q_6 + Q_{\text{вд}} + Q_{\text{ш}} + Q_{\text{пвз}} + Q_{\text{пр}}, \quad (2)$$

где $Q_{\text{изл}}$ — потери тепла шлака излучением, составляет около 10 % от теплосодержания шлака; Q_6 — количество тепла, потраченное на нагрев барабана и неподвижной щеки; $Q_{\text{вд}}$ — количество тепла, потраченное на нагрев ($Q_{\text{н}}$) и испарение ($Q_{\text{исп}}$) воды; $Q_{\text{ш}}$ — количество тепла, потраченное на нагрев шаров барабана; $Q_{\text{пвз}}$ — количество тепла, уносимое из установки паровоздушной смесью; $Q_{\text{пр}}$ — количество тепла, уносимое из барабана со шлаковой продукцией.

Анализ показывает, что в общем виде для утилизации можно использовать тепло, потраченное на нагрев (Q_n) и испарение ($Q_{исп}$) воды, тепло, уносимое из установки паровоздушной смесью, а также тепло, уносимое из барабана со шлаковой продукцией. Конструкция установки предполагает получение «холодной» шлаковой продукции после охлаждения ее в барабанном элеваторе, поэтому для утилизации представляет интерес тепло нагретой воды и паровоздушной смеси. Такое тепло может быть использовано для бытовых и хозяйственных нужд.

Расчет отдельных составляющих уравнения (2) производился по общепринятым формулам теплового баланса и в данном сообщении не приводится. Для оценки количества тепла, отбираемого шарами, необходимо было определить средние температуры, до которых нагреются шары в контакте со шлаком, находящиеся в барабане и поступающие после доохлаждения в камерах дополнительного охлаждения.

Температуры в центре и на поверхности шара, помещенного в среду с изменяющейся температурой, через промежуток времени τ определяли с учетом графических показателей для определения безразмерной температуры [9, 10]. С достаточной степенью точности оценку этих параметров выполнили, приняв схему охлаждения цилиндра при нестационарном режиме [10] радиусом $r = 0,0625$ м. Для расчетов принято: $\lambda = 37,2$ Вт/м·град — коэффициент теплопроводности стали, $a = 6,94 \cdot 10^{-6}$ м²/с [11] — коэффициент температуропроводности, $a' = 580$ Вт/м²·град [12] — коэффициент теплоотдачи от шлака к стали.

В момент соприкосновения шлака с холодными шарами последние покрываются корочкой кристаллизованных оксидов. В связи с тем, что теплопередача от расплава к шару идет через затвердевший на поверхности шара слой шлака и зависит только от свойств материалов и продолжительности их контакта, количество расплава (интенсивность подачи расплава в установку) не влияет на температуру нагрева шаров.

В этом случае задача сводится к нахождению температуры в центре и на поверхности шара через $\tau = 8$ с (время нахождения шлака внутри барабана), из которых 4,3 с шары движутся по поверхности (образующей) шаровой насадки в контакте со шлаком, а 3,7 с — по образующей барабана в контакте с колосниками барабана до момента очистки шаров от шлаковой корочки. Температуры в центре ($t_{r=0}$) и на поверхности ($t_{r=r_0}$) определили с помощью графиков $\theta_{r=0} = F_1(B_i, F_0)$ и $\theta_{r=r_0} = F_2(B_i, F_0)$ [8]. Для шаров, поступающих из зон доохлаждения, температура в центре шара будет равна: $t_{r=0} = 123$ °С; на поверхности шара $t_{r=r_0} = 411$ °С. Соответственно, для шаров, охлаждающихся только в барабане: $t_{r=0} = 150$ °С, а $t_{r=r_0} = 430$ °С. Учитывая линейное изменение температуры в шаре, можно считать, что шары, охлажденные до 20 °С, будут иметь среднюю температуру $t_{20} = 267$ °С, а охлаждающиеся только в барабане — $t_{50} = 290$ °С.

Из уравнения теплового баланса установки следует, что такие составляющие, как $Q_{изл}$, Q_6 и $Q_{ш}$, являются характеристиками установки. Представляется возможным утилизировать тепло паровоздушной смеси, воды и шлаковой продукции. Наиболее существенным элементом, с помощью которого можно влиять на количество тепла, пригодного для утилизации, является температура шлаковой продукции, которая зависит от расхода воды и интенсивности подачи расплава в установку. Установка барабанного типа с элеваторным колесом предусматривает охлаждение в нем шлаковой продукции до низких температур (50 градусов) и может быть применена для получения низкотемпературного тепла для хозяйственных нужд.

В связи с этим была разработана и опробована в промышленных условиях новая конструкция установки [13], исключая барабанный элеватор. Новая опытно-промышленная установка испытана в промышленных условиях при переработке сталеплавильных шлаков от агрегатов внепечной обработки стали, ферросплавных и медеплавильных шлаков.

Шлак после охлаждения и дробления в барабане (роторе) поступает на транспортер. Температура шлака после барабана может достигать практически температуры кристаллизации расплава. Дальнейшее охлаждение до необходимых параметров осуществляется на конвейере. Таким образом, на установке кроме низкотемпературных теплоносителей (вода, паровоздушная смесь), пригодных для бытовых нужд, можно получать высокоэнергетические теплоносители для производства электроэнергии и технологического нагрева сырьевых материалов.

Наибольший энергетический потенциал можно получить на этапе кристаллизации расплава, а также от шлака, выходящего из барабана. Существует несколько вариантов конструкций теплообменников с противоточным и прямоточным движением газа и шлака, а также просасыванием газа через слой горячего шлака [14]. Отбор тепла осуществляется по принципу кипящего слоя или

пересыпных агрегатов. Горячий газ после этого поступает в энергетические установки для выработки электроэнергии.

Затем происходит отбор так называемого технологического тепла в температурном интервале 250–450 °С. Это тепло можно использовать для подогрева дутья к плавильным агрегатам, подогрева шихты и т.д. На последнем этапе отбирается коммунальное тепло с температурой до 100 °С и выше, которое можно использовать для обогрева помещений и других целей.

Оценка теплового баланса свидетельствует, что на подобных установках можно утилизировать около 63 % тепла шлакового расплава, в том числе по 22,5 % энергетического и теплотехнического и 18 % коммунального. Таким образом, дополнение установки барабанного типа узлами для отбора тепла шлака позволит организовать процесс рациональной утилизации теплового потенциала [15]. Однако необходимо отметить, что разработка каждого узла, связанного с утилизацией тепла, должна решаться в соответствии с конструктивными особенностями барабанной установки и учитывать тепловые параметры шлакового расплава, шлаковой продукции, шаров, условий отгрузки и т.д. Один из вариантов компоновки установки с теплообменными аппаратами приведен на рисунке 3.

Новая технология переработки шлаковых расплавов в установках барабанного типа с теплоаккумулирующей насадкой дает возможность не только получать товарную шлаковую продукцию непосредственно из расплавов, но и создает условия для отбора и утилизации энергетического, технологического и коммунального тепла от перерабатываемых шлаковых расплавов.

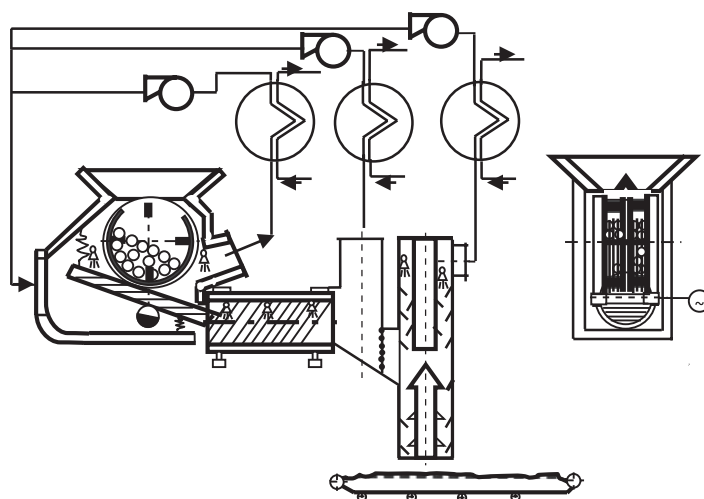


Рис. 3. Установка для переработки шлака с утилизацией тепла

Список литературы

1. Волков Ю. П., Шпарбер Л. Я., Гусаров А. К. Технолог-доменщик. Справочник. М.: Металлургия, 1986. 263 с.
2. Хилле Х., Ланцер В., Люнгер Х. Б. и др. Современные аспекты развития доменных печей в мире // Черные металлы. 1997. № 8. С. 10–18.
3. Филатов А. Д., Довгопол В. И., Галатонов А. Л. и др. Определение ковшевых остатков и пути их снижения // Шлаки черной металлургии, их переработка и применение: сб. трудов. Свердловск: УралНИИЧМ, 1972. Т. 14. С. 85–92.
4. Цымбал Г. Л., Мирко В. А., Емушинцев В. В. и др. Пути интенсификации хода доменных печей КарМК большого объема // Сталь. 1980. № 6. С. 459–464.
5. Вегман Е. Ф. Краткий справочник доменщика. М.: Металлургия, 1981. 240 с.
6. Урбанович Г. И., Урбанович Е. Г., Панов В. А. и др. Потери тепла с жидкими доменными шлаками и технические решения по их сокращению // Черная металлургия. 2008. № 7. С. 51–55.
7. Dongsheng Xie, Sharif Jahanshahi. Waste Heat Recovery from Molten Slags // Conference: ICS2008, 4th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking, At Gifu, Japan. October 2008. P. 674–677.
8. Патент RU № 2018494. Способ переработки шлака и установка для его осуществления / Я. Ш. Школьник, Б. Л. Демин, Ю. В. Сорокин и др. Заявл. 5045809/33, 20.04.1992; опубл. 30.08.1994, Бюл. № 16.
9. Кутателадзе С. С. Основы теории теплообмена. М.: Машгиз. 1962. 456 с.

10. Лыков А. В. Теория теплопроводности. М.: ГИТТЛ, 1952. 600 с.
11. Краснощеков Е. А., Сукомол А. С. Задачник по теплопередаче. М.: Энергия, 1969. 264 с.
12. Коломиец В. А., Толстов Ю. М. Исследование процесса затвердевания доменного шлака в контакте с металлическими пластинами // Шлаки черной металлургии, их переработка и использование: сб. трудов. Свердловск: УралНИИЧМ, 1990.
13. Демин Б. Л., Сорокин Ю. В., Щербаков Е. Н. и др. Перспективы применения установок барабанного типа для переработки металлургических шлаков // Металлург. 2015. № 11. С. 31–33.
14. URL: <http://firing-hydra.ru/index.php?request=full&id=623>
15. Патент RU № 2513384. Установка для переработки шлака с утилизацией тепла / Б. Л. Демин, Ю. В. Сорокин, Л. А. Смирнов, Е. Н. Щербаков. Заявл. 2012144468/03 от 18.10.2012; опубл. 20.04.2014, Бюл. № 11.

УДК 622.07

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПОДГОТОВКИ И ГЛУБОКОГО ОБОГАЩЕНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТОНКИЕ ШЛАМЫ. ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ

К. В. Булатов, Г. И. Газалеева

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

В последнее время вопросам экологической безопасности переработки минерального сырья и эффективной переработки техногенных месторождений в России уделяется огромное внимание. Техногенное сырье — это минеральные образования (месторождения), накопление которых произошло в результате производственной деятельности промышленных предприятий в последнее столетие. 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, производственниками и инвесторами, когда встает вопрос об освоении техногенного месторождения. Экологическая составляющая при выборе технологии переработки техногенного сырья в настоящее время приобретает приоритетный характер. По данным академика Чантурия В. А. и Шадруновой И. В. [1], на промышленных предприятиях РФ в настоящее время ежегодно образуется 7 млрд т техногенных отходов (рис. 1).

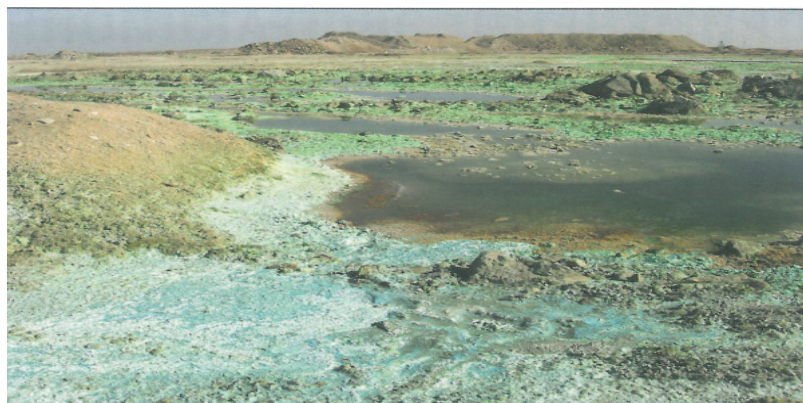


Рис. 1. Общий вид хвостохранилища Балхашской обогатительной фабрики

Важным моментом в выборе технологии обогащения отходов в целом и шламовых хвостов обогатительных фабрик в частности являются критерии экологической безопасности технологий. Можно выделить следующие критерии экологической безопасности технологий переработки шламовых хвостов обогатительных фабрик: максимальная переработка хвостов с получением готовой товарной продукции и минимизацией отходов; сохранение или снижение класса опасности получаемых отходов при переработке; комплексность использования хвостов; вариантность разрабатываемых технологий с выбором оптимальной не только по экономическим преимуществам, но и с точки зрения экологической безопасности; использование полного оборота воды в технологии. Немаловажным моментом в разработке технологий глубокого обогащения техногенного сырья является оценка его состава и свойств современными аналитическими методами [2]. В первую очередь это изучение гранулометрического, химического и фазового состава техногенного сырья. В ОАО «Уралмеханобр» для исследований используется дифракционный лазерный анализатор размера частиц Helos-KR (Sympatec, Германия), который имеет диапазон измерения крупности от 0,5 до 2000 мкм. По данным гранулометрического анализа образцов определяется количество фракций менее 50 мкм и 5 мкм, которые в настоящее время принято считать характеристикой степени ошламования техногенных отходов, в том числе хвостов обогатительных фабрик.

Гранулометрические характеристики шламовых хвостов обогатительных фабрик зависят как от технологии рудоподготовки, используемой в схемах фабрик, так и от природных свойств и склонности к ошламованию полезных минералов. Собственно гранулометрический состав шламовых хвостов не дает достаточной информации о распределении элементов, поэтому в каждом классе крупности определяют содержание целевого элемента и наличие свободных зерен полезных минералов и их сростков с другими минералами. В таблице 1 представлен результат такой оценки для хромитовых хвостов ДОФ-1 Донского ГОКа (компания «Казхром», Республика Казахстан) [3].

Таблица 1

Гранулометрический состав шламовых хвостов ДОФ-1

Класс крупности, мм	Доля, %	Содержание Cr_2O_3 , %
+5,0	1,0	4,67
-5,0+3,0	0,6	2,79
-3,0+2,0	1,3	3,61
-2,0+1,0	3,9	6,32
-1,0+0,5	6,6	5,98
-0,50+0,20	15,6	9,45
-0,200+0,071	15,0	25,47
-0,071+0,040	17,8	40,40
-0,040+0,026	8,8	37,90
-0,026	29,4	29,61
Итого	100,0	25,28

Анализ приведенных данных показывает, что существуют классы крупности с повышенным содержанием Cr_2O_3 , которые целесообразно выделить для последующего обогащения. Так, в классе крупности менее 0,20 мкм содержание Cr_2O_3 колеблется от 9,59 до 30,02 %, при среднем его содержании в исходных хвостах 25 %. Часть хвостов крупностью более 0,20 мкм не представляют значимости для выделения Cr_2O_3 .

На основе аналогичных исследований ОАО «Уралмеханобр» разработал и внедрил технологии глубокого обогащения шламовых хвостов обогатительных фабрик. Представленные варианты соответствуют экологически безопасным технологиям по одному или более критериям.

Хвосты обогащения руд Донского ГОКа. В лабораторных и полупромышленных условиях разработаны 5 вариантов схем переработки хромсодержащих шламовых хвостов дробильно-обогатительной фабрики 1 (ДОФ-1) Донского ГОКа (Республика Казахстан). В результате исследований для технико-экономического сравнения были выбраны две технологические схемы: гравитационно-флотационная и гравитационная [4].

Начальные операции обеих сравниваемых схем одинаковы: отмывка класса +2,0 мм в бутаре; грохочение по классу –0,2 мм; выделение класса +0,2 мм в хвосты; двойная классификация класса менее 0,2 мм в гидроциклонах с выделением слива второй классификации в хвосты; винтовая сепарация песков гидроциклонов с выделением высококачественного хромового концентрата (содержание Cr_2O_3 более 50 %) и легкой фракции, направляемой на тонкое грохочение по классу 0,16 мм. Далее операции сравниваемых схем отличаются. Гравитационно-флотационная схема включает основную, контрольную и две перерывные флотации, после которых флотационный концентрат перерывают на концентрационном столе с выделением конечного концентрата и хвостов. По флотационной схеме получены следующие технологические показатели: выход концентрата 38,95 %, содержание Cr_2O_3 – 49,20 %, извлечение – 75,80 %; выход хвостов – 61,05 %, содержание Cr_2O_3 – 10,0 %. По гравитационной схеме получены следующие технологические показатели: выход концентрата – 37,50 %, содержание Cr_2O_3 – 49,08 %, извлечение – 72,80 %; выход общих хвостов – 62,50 %, содержание Cr_2O_3 – 10,00 %.

Далее был проведен сравнительный укрупненный технико-экономический расчет рассматриваемых вариантов технологии. ТЭП сравниваемых вариантов имеет высокие значения, но для гравитационно-флотационной схемы характерно преимущество в размере прибыли и сроке окупаемости. С точки зрения массового снижения объемов шламовых хвостов с получением готовой продукции оба варианта позволяют на 37–39 % сократить количество хвостов. С позиции сохранения или снижения класса опасности получаемых отходов гравитационно-флотационная схема значительно проигрывает гравитационной. Последняя не меняет класс опасности отходов, в то время как первая, из-за использования в процессе флотации кислот и других опасных веществ, повышает класс опасности вторичных отходов. В рассматриваемых вариантах предполагается полный оборот воды. Однако вода с примесью вредных реагентов требует значительных затрат на очистку и осветление. На основании этого при выборе окончательного варианта технологии переработки шламовых хвостов предприятием (АО «Донской ГОК») принят более экологически безопасный вариант гравитационного обогащения. В настоящее время ведется строительство фабрики по предложенной технологии.

Гематитовые хвосты обогащения Магнитогорского МК. По химическому составу исходные шламы содержат 29,5 % железа общего, 1,31 % серы, 0,068 % фосфора. Результаты фазового анализа исходных шламов ММК представлены в таблице 2.

Таблица 2

Фазовый состав исходных шламов ММК

Формы проявления железа	Содержание, %	
	абсолютное	относительное
Железо общее	29,5	100,0
Железо, связанное:		
с магнетитом	5,51	18,68
с мартитом	5,72	19,39
с гематитом	4,97	16,85
металлическое	0,38	1,29
с карбонатами	0,38	1,29
с пирротином	<0,01	–
с силикатами	6,74	22,84
с гидроксидами-гетитом	5,80	19,66

Потенциально возможное извлечение железа составляет 54,92 %, в том числе из связанного с магнетитом – 18,68 %, с мартитом – 19,39 %, с гематитом – 16,85 %.

Особенностями хвостохранилища ММК является длительность хранения исходных шламовых хвостов [5]. В связи с этим в них присутствуют смерзшиеся частицы для зимнего времени, глина и различные органические остатки. Дезинтеграция исходных шламов требуется для разрушения смерзшихся и спрессованных агрегатов железорудного сырья до получения

естественной крупности менее 2,0 мм. Процесс дезинтеграции проводят в шнекозубчатой дробилке с мокрым скруббером. Промывку песков и удаление шламов осуществляют в спиральном классификаторе. Мокрая магнитная сепарация выполняется на исходных хвостах естественной крупности (–2,0+0,0 мм) при напряженности магнитного поля сепаратора 1500 Э. Этот режим обеспечивает перевод в магнитный продукт минералов: магнетита, агрегатов магнетит — гематит и магнетит — гетит. В ходе исследования содержание железа в магнетитовом концентрате изменялось от 61,5 до 62,6 %. Результаты мокрого магнитного обогащения представлены в таблице 3. Среднее содержание железа в магнетитовом концентрате составляет 61,8 %, выход концентрата 20,0 %, извлечение железа в концентрат 42,92 %.

Таблица 3

Результаты магнитного (1500 Э) обогащения шламов ММК

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

Последующие эксперименты выполнены с целью получения кондиционного железного концентрата из гематита. Рассмотрены варианты высокоградиентной мокрой магнитной сепарации (ВГММС) и комбинирования ВГММС с операциями гравитации на винтах. По первому варианту результаты неудовлетворительные. Однако был подобран режим ВГМС для последующего обогащения на винтах. В конечном итоге из железосодержащих шламовых хвостов ММК получен железный концентрат с выходом 25,5 %, содержанием железа общего 59 %, извлечением — 52,24 %. По проекту ОАО «Уралэлектромедь» построен участок обогащения шламов (УОШ), который находится в состоянии запуска. С точки зрения экологической безопасности технология соответствует основным критериям: позволяет снизить на 25 % объемы шламовых хвостов с получением готовой продукции; не повышает класс опасности хвостов; предполагает полный замкнутый цикл использования оборотной воды; рассматривает вариантность подхода при разработке технологической схемы. Из недостатков следует указать на отсутствие комплексного использования сырья и неполное использование всего объема отходов.

Хвосты обогащения Солнечного ГОКа представляют собой типичный сложный объект с высоким содержанием шламов, в том числе полезных минералов. Разработка этой технологии является примером глубокого обогащения тонких шламов. Схемы обогащения коренных оловянных руд сами по себе представляют сложные технологические объекты. Извлечение олова из них редко превышает 55 %. В случае поликомпонентных руд с наличием минералов вольфрама, мышьяка и сульфидов схемы обогащения имеют еще более сложную конфигурацию. Общее содержание олова в исходных хвостах составляет 0,33–0,47 %, меди — 0,37–0,46 %. На рисунках 2 и 3 представлены технологические схемы [6, 7] обогащения оловосодержащих шламовых хвостов Солнечного ГОКа: коллективная схема получения черновых концентратов (рис. 2) и схема перечистки зернового коллективного концентрата (рис. 3).

Результаты экспериментальной проверки разработанной схемы показали следующее: медный концентрат (выход 1,29 %) содержит 18,28 % меди, ее извлечение 60,48 %. Содержание мышьяка в концентрате составляет 1,98–2,04 %. Оловянный концентрат (выход 1,3 %) содержит 11,35 % олова при его извлечении 50,88 %. Из укрупненного технико-экономического расчета предлагаемой технологии переработки оловосодержащих шламовых хвостов Солнечного ГОКа следует, что она является рентабельной, а простой срок окупаемости составляет 7 лет. Заказчик приступил к реализации проекта. Из сравнения экологических критериев обогащения шламовых хвостов следует, что схема обладает меньшей эффективностью в сравнении с другими. В готовую продукцию переходит всего 2,6 % от массы лежалых хвостов, остальное — возвращается в хвостохранилище. Класс опасности хвостов повышается из-за использования в технологии китайских флотореагентов.

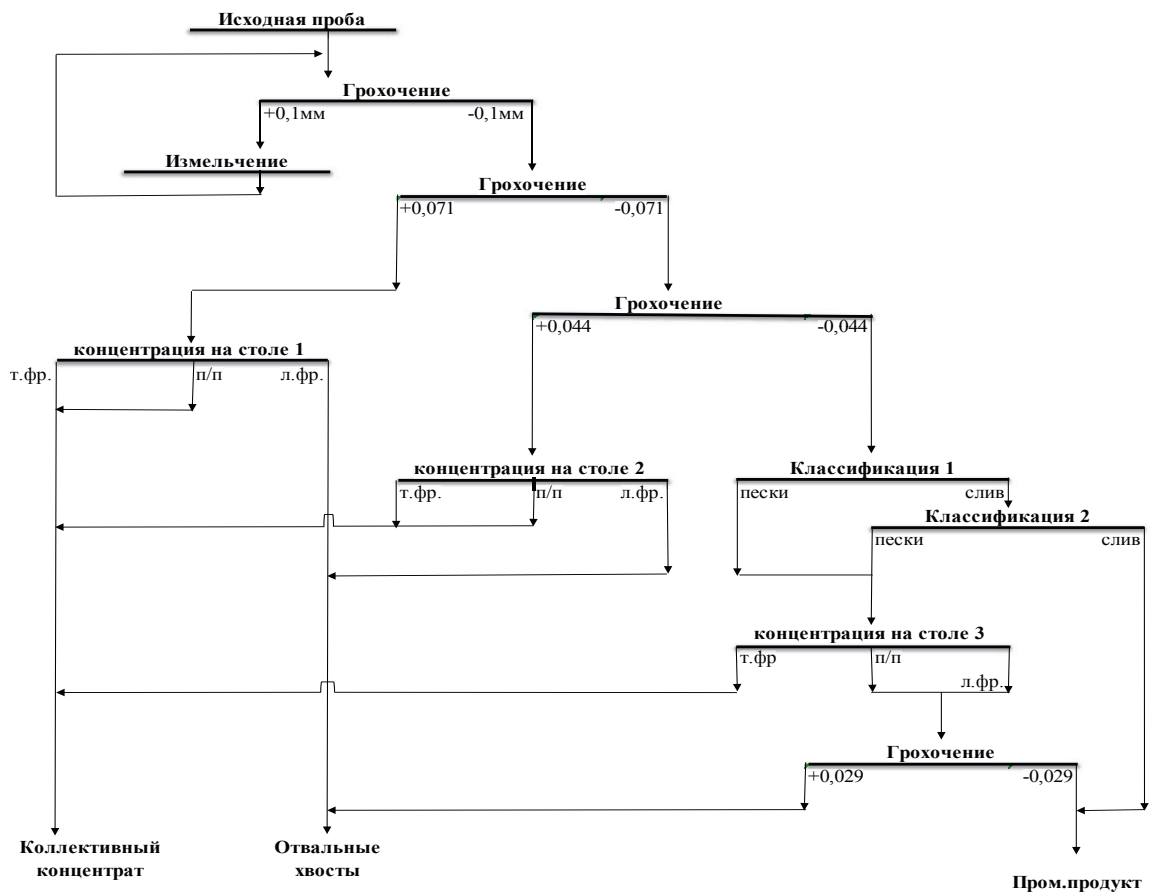


Рис. 2. Схема получения коллективных концентратов из оловосодержащих шламовых хвостов Солнечного ГОКа: т.ф. — тяжелая фракция; л.ф. — легкая фракция; п/п — промпродукт

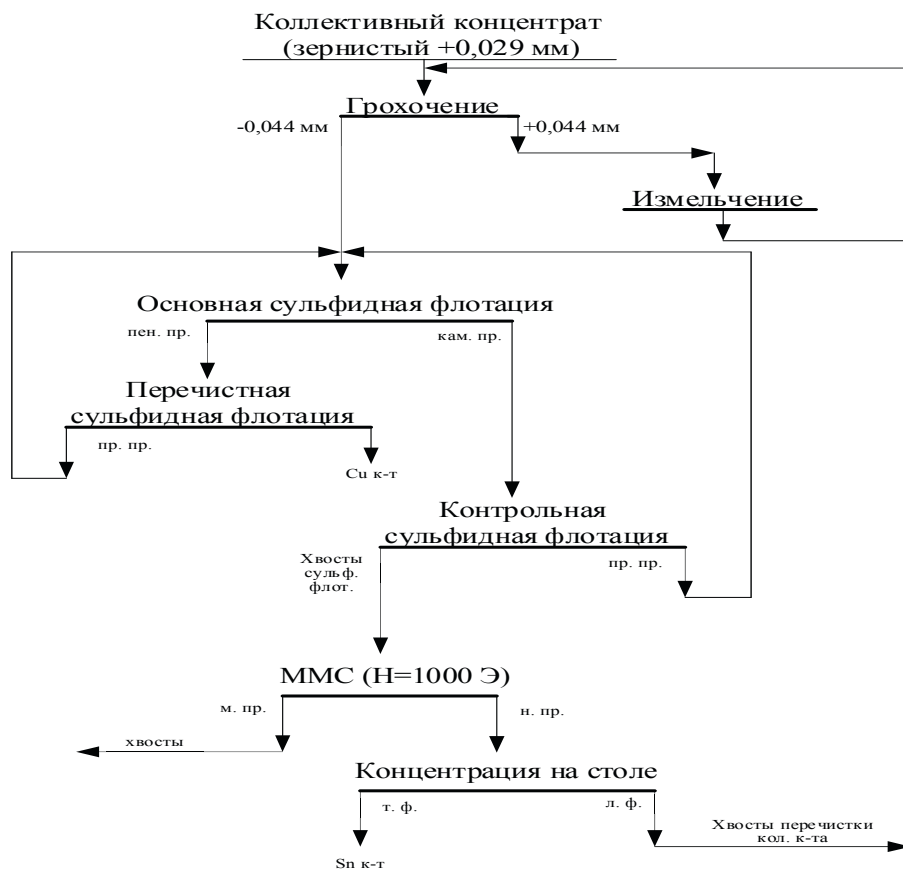


Рис. 3. Схема получения медного и оловянного концентратов из зерновых коллективных концентратов: т.ф. — тяжелая фракция; л.ф. — легкая фракция; пр. пр. — промпродукт

К экологическим преимуществам схемы относится комплексность использования сырья и использование полного водооборота. Дополнительные исследования по изучению возможности использования хвостов коллективного цикла в качестве строительных материалов показали возможность значительного повышения экологической эффективности технологии с утилизацией до 47 % массы лежалых хвостов.

Список литературы

1. Экологически ориентированная переработка горнопромышленных отходов / под ред. В. А. Чантурия, 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. Газалеева Г. И., Шихов Н. В., Власов И. А., Шигаева В. Н. Разработка технологии обогащения хромитовых хвостов Донского ГОКа // Обогащение руд. 2017. № 2. С. 11–21.
5. 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, 2017. С. 2–8.
6. Газалеева Г. И., Назаренко Л. Н., Власов И. А., Шигаева В. Н. Технологические особенности переработки оловосодержащих хвостов Солнечного ГОКа // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2018. № 3. С. 150–156.
7. Газалеева Г. И., Назаренко Л. Н., Шигаева В. Н. Разработка технологической схемы обогащения черного концентрата, содержащего тонкие шламы минералов олова и меди // Обогащение руд. 2018. № 6. С. 38–43.

УДК 666.952.2

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗОЛЫ УНОСА РЕФТИНСКОЙ ГРЭС В ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

Ф. Л. Капустин, В. М. Уфимцев, А. А. Вишневецкий, И. В. Фомина, А. Ф. Капустин, К. Г. Земляной (ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия, f.l.kapustin@urfu.ru)

На Рефтинской ГРЭС (филиал ПАО «Энел Россия»), входящей в группу Enel и расположенной в Свердловской области, в конце 2015 г. запущена в промышленную эксплуатацию новая система сухого золошлакоудаления. Объем инвестиций в реализацию проекта составил около 12,5 млрд руб. Согласно действующей системе зола уноса (ЗУ) из бункеров газоочистных установок пневмокамерными насосами по золопроводам транспортируется на склад, состоящий из двух силосов объемом по 20 000 м³ каждый, в которых размещается до 14 000 т золы. Отгрузка ЗУ потребителям может осуществляться одновременно в четыре автоцистерны и шесть железнодорожных вагонов. Невостребованный объем ЗУ из силосов подается на увлажнение и далее труболенточным конвейером протяженностью 4,5 км транспортируется на складирование на отвал, где укладывается слоями и уплотняется. Для предотвращения пыления отсыпанный зольный штабель покрывается суглинистой почвой, на которую высевается трава. Подобная технология золошлакоудаления применяется за рубежом, но в России это первый опыт.

В 2010 г. Министерством энергетики Свердловской области была разработана инвестиционная программа «Комплексная переработка золошлаковых отходов ТЭС на период до 2015 года», а также сформирована рабочая группа по содействию комплексной переработки ЗУ Рефтинской ГРЭС. В состав данной группы вошли представители министерств энергетики и строительства Свердловской области, Рефтинской ГРЭС, «НИИпроектасбеста», Уральского федерального университета, природоохранных и других организаций. Инвестиционная программа была направлена в первую очередь на формирование рынка потребления и увеличение объемов отгрузки ЗУ потребителям, сокращение площадей, отводимых под складирование золошлаков, и водопотребления на их уда-

ление, а также на разработку новых и совершенствование существующих технологий переработки и использования золы, их внедрение в экономику региона.

На Рефтинской ГРЭС при сжигании многозольного каменного угля Экибастузского бассейна ежегодно образуется до 4,5 млн т ЗУ и около 0,5 млн т топливного шлака. Однако объем отгружаемой потребителям золы не превышает 350 тыс. т. Пригодность золошлаков в качестве сырья для производства строительных материалов определяется отсутствием или ограниченным содержанием в них вредных компонентов, ухудшающих физико-механические и эксплуатационно-технические свойства изделий или затрудняющих технологические процессы их производства и ограничивающих область применения. Для оценки возможности использования ЗУ в производстве строительных изделий основными характеристиками являются экологическая безопасность, химический состав, содержание горючих и свободного оксида кальция, дисперсность, температура плавления.

Зола Рефтинской ГРЭС имеет следующий химический состав, масс. %: 60–65 SiO₂, 23–30 Al₂O₃, 4–6 Fe₂O₃, 0,5–3 CaO, 0,5–1,5 MgO, 0,2–1 SO₃, 0,5–1 R₂O, 0,5–1 TiO₂, 1–4 потери при прокаливании. Фазовый состав ЗУ представлен до 60 % стеклом, а также кварцем, муллитом, оксидами железа и коксовыми остатками, гранулометрический — колеблется в пределах, масс. %: менее 0,01 мм — 7–20; 0,01–0,04 мкм — 40–50; 0,04–0,10 мкм — 20–30; 0,10–0,25 мм — 10–25; более 0,25 мм — 25. Зола характеризуется следующими физическими свойствами: влажность — не более 0,5 %, насыпная плотность — 900–950 кг/м³, истинная плотность — 2,1–2,2 г/см³, удельная поверхность — 300–400 м²/кг, температура плавления — свыше 1550 °С. В соответствии с руководящим документом РД 34.09.603–88 [1] по химическому составу зола является кислой (модуль основности менее 1,0), с низким содержанием горючих (потери массы при прокаливании менее 5,0 %), высокодисперсной (удельная поверхность более 300 м²/кг) и тугоплавкой (температура плавления выше 1400 °С), имеет суммарную удельную эффективную активность естественных радионуклидов 105±28 Бк/кг, что в несколько раз ниже нормативного значения (не более 370 Бк/кг) для использования в строительстве.

По основным свойствам ЗУ Рефтинской ГРЭС удовлетворяет требованиям ГОСТ 25818–2017 [2] и может использоваться в составе строительных бетонов и растворов. Из силосного склада зола отгружается потребителям согласно техническим условиям ТУ 5717–004–79935691–2009 [3]. В настоящее время ЗУ используется в качестве кремнеземистого компонента в производстве автоклавного газозолобетона, минеральной добавки в составе товарного бетона и железобетонных конструкций, наполнителя в составе сухих строительных смесей. В дополнение к этому разработаны технические предложения по ее использованию в качестве минеральной добавки при помоле портландцемента, в составе сырьевых смесей цементного клинкера, аглопоритового и безобжигового зольного гравия — легких заполнителей строительных бетонов.

Зола уноса — минеральная добавка в цемент. В соответствии с ГОСТ 31108–2016 [4] цементные заводы могут производить следующие типы цементов с добавкой ЗУ: портландцемент (до 5 %), портландцемент с минеральной добавкой (6–20 %), пуццолановый (21–35 %) и композиционный (11–30 %) цементы. При этом кислая зола должна содержать не менее 25 % реакционноспособного SiO₂, щелочных оксидов — до 2 %, MgO — до 5 %, свободного CaO — до 1 %, потери массы при прокаливании — не более 5 %, а значение t-критерия, характеризующего активность минеральной добавки, должно быть более 15.

Установлено, что при смешивании с цементом, по сравнению с доменным гранулированным шлаком, широко используемым цементными заводами в качестве минеральной добавки, ЗУ Рефтинской ГРЭС повышает водопотребность цемента и обеспечивает наибольшее значение t-критерия (табл. 1). Состав и физико-механические свойства портландцементов с добавкой ЗУ и доменного шлака представлены в таблице 2.

Таблица 1

Результаты сравнительных испытаний минеральных добавок в составе цемента

Добавка	Водоцементное отношение	t-критерий	Предел прочности, МПа	
			изгиб	сжатие
Зола уноса	0,48	46,74	3,7	17,9
Шлак доменный гранулированный	0,41	15,67	2,2	10,4

Физико-механические свойства портландцемента с добавкой ЗУ и доменного шлака

Номер пробы	Тип и класс цемента	Количество минеральной добавки в цементе, %	Нормальная плотность, %	Начало схватывания, мин	Предел прочности, МПа			
					изгиб		сжатие	
					2	28	2	28
1	ЦЕМ II/A-3 32,5Н	10	26,4	195	2,83	7,90	13,1	42,7
2		15	27,0	200	2,79	7,20	12,4	39,5
3		20	27,8	225	2,54	7,13	12,0	35,4
4		25	28,4	220	1,99	6,52	10,5	32,3
5	ЦЕМ II/A-III 32,5Н	17	25,2	170	2,47	7,58	12,7	42,5
6		24	25,2	190	2,67	7,06	12,9	39,1

Установлено, что увеличение количества ЗУ повышает дисперсность и водопотребность цемента, удлиняет начало схватывания цементного теста. В сравнении с добавкой шлака ЗУ (при одинаковом количестве) незначительно замедляет твердение портландцемента как в ранние, так и в поздние сроки хранения. Цементы с золой в количестве 10 и 15 % к 28 суткам твердения имеют одинаковую прочность на изгиб и сжатие с портландцементными, содержащими соответственно 17 и 24 % доменного гранулированного шлака, но несколько большую прочность после пропаривания.

Производство портландцементного клинкера. Другим направлением, но менее перспективным, может быть использование ЗУ Рефтинской ГРЭС вместо глинистого компонента в сырьевой смеси портландцементного клинкера. Химический состав зол экибастузских углей по сравнению с природными глинами характеризуется высоким содержанием оксида алюминия и низким силикатным модулем ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$). Поэтому для получения клинкера нормального минерального состава в сырьевую смесь необходимо вводить две корректирующие добавки — кремнеземистую и железосодержащую или использовать золу, из которой предварительно извлечена большая часть глинозема [5].

Наиболее близко к Рефтинской ГРЭС расположены цементные заводы ОАО «Сухоложскцемент» и ООО «Староцементный завод». Расчет состава сырьевой смеси на основе известняка, аргиллита, медеплавильного шлака и ЗУ показал, что зола в качестве алюмосиликатного компонента может только частично заменить аргиллит. Расход золы составляет 22–32 % от массы аргиллита или 4,5–6,5 % от массы сырьевой смеси, т.е. от 70 до 100 кг на 1 тонну клинкера. При полной замене аргиллита расход экибастузской золы в сырьевой смеси клинкера вследствие неблагоприятного соотношения кислотных оксидов также будет незначительным и составит 12–14 %. Кроме железосодержащего компонента в такую сырьевую смесь потребуется дополнительно ввести высококремнеземистую добавку, например, трепел, т.е. вместо традиционной трехкомпонентной сырьевой смеси цементного клинкера мы получим четырехкомпонентную, внедрение которой на цементном заводе потребует значительных инвестиций в строительство силосного склада золы и реконструкцию сырьевого цеха.

Зола в составе тяжелого бетона. Требования к ЗУ ТЭС для использования в составе бетонов регламентируются ГОСТ 25818–2017 [2]. Золы в зависимости от качественных показателей подразделяют на четыре вида:

- 1) первый — для железобетонных конструкций и изделий из тяжелого или мелкозернистого и легкого бетонов;
- 2) второй — для бетонных конструкций и изделий из тяжелого или мелкозернистого и легкого бетонов, строительных растворов;
- 3) третий — для изделий и конструкций из ячеистого бетона;
- 4) четвертый — для бетонных и железобетонных изделий и конструкций, работающих в особо тяжелых условиях (гидротехнические сооружения, дороги, аэродромы и др.).

Введение ЗУ оказывает положительное влияние на многие характеристики бетона: повышаются водонепроницаемость, коррозионная стойкость, прочность после пропаривания. Однако добавка каменноугольной золы в количестве более 15–20 % от массы цемента снижает морозостойкость

бетона. Соблюдение оптимальных рецептурно-технологических параметров производства бетонных конструкций с использованием ЗУ обеспечивает бетону требуемую морозостойкость (до F200–F300).

Исследования по использованию ЗУ Рефтинской ГРЭС в составе тяжелого бетона показали, что увеличение ее количества от 5 до 25 % от массы цемента (19–92 кг/м³) даже при использовании суперпластификатора не только повышает водопотребность и улучшает удобоукладываемость, но и снижает расслаиваемость бетонной смеси [6]. Установлено, что добавка 5–10 % золы повышает прочность на сжатие бетона в ранние сроки, а увеличение до 25 % — снижает ее на 15 %, а также уменьшает теплопроводность, но повышает усадку бетона.

Подбор составов тяжелого бетона с частичной заменой портландцемента и кварцевого песка на ЗУ показал, что оптимальное ее содержание составляет 150 кг/м³ для пропариваемого бетона и 100 кг/м³ для бетона нормального твердения. При этом экономия цемента составляет 50–70 и 30–40 кг/м³ бетона соответственно. Установлено, что прочность на сжатие золосодержащих бетонов возрастает с повышением дисперсности золы, температуры твердения и введения добавок — ускорителей твердения. Дополнительный помол золы с увеличением удельной поверхности до 500 м²/кг позволяет снизить расход цемента на 20–30 % без снижения класса прочности бетона.

Ячеистый газозолобетон. Одним из эффективных направлений применения ЗУ является производство автоклавного ячеистого бетона [7]. В Свердловской области строительство зданий и сооружений с применением газозолобетона активно проводится в течение последних 50 лет. Так с 60-х годов прошлого века заводом железобетонных изделий имени Ленинского комсомола выпускались дома 141 серии, предусматривающие наружные стены в виде панелей из газозолобетона. В результате этого половина жилищного фонда г. Екатеринбурга в тот период была построена с использованием автоклавного газозолобетона на основе золы Рефтинской ГРЭС.

В настоящее время в России работают шесть заводов по выпуску автоклавного газозолобетона общей производственной мощностью более 1 млн м³/год [8]. В производстве ячеистого бетона предприятия применяют кислую золу, заменяя в технологии кварцевый песок. Использование в качестве кремнеземистого компонента ЗУ дает некоторые технологические преимущества. По сравнению с кварцевым песком зола более мелкодисперсная и сухая, что исключает необходимость ее помола и упрощает хранение в силосах. Кроме того, зола в отличие от кварцевого песка в основном представлена аморфной фазой, что обуславливает ее повышенную активность и позволяет снизить расход цемента и извести. При равных условиях ячеистый бетон на золе имеет более высокую прочность и морозостойкость, но большую усадку при высыхании (в 1,5–2 раза) и водоудерживающую способность, в сравнении с аналогичным продуктом на песке.

С использованием ЗУ Рефтинской ГРЭС ООО «ПСО Теплит» из автоклавного ячеистого бетона производит мелкие стеновые блоки плотностью 300–600 кг/м³, классом по прочности В2–В5 и теплопроводностью 0,07–0,14 Вт/(м·°С). Газозолобетонные блоки используются строительными организациями в качестве конструкционно-теплоизоляционного материала при возведении домов малой и высокой этажности.

Сухие строительные смеси. Перспективным направлением использования ЗУ является производство сухих строительных смесей. В 2012 г. на производственной площадке ООО «ПСО Теплит», расположенной в поселке Рефтинский, была запущена технологическая линия по выпуску сухих смесей на основе золы Рефтинской ГРЭС производительностью 55 тыс. т. Основной продукцией завода стал клей для ячеистых блоков, состоящий на 70 % из золы. В сравнении со смесями на кварцевом песке, традиционно применяемыми для кладки блоков, золосодержащий клей имеет повышенную пластичность и меньший, в 1,5–2 раза, расход на кладку блоков. Также освоен выпуск шпаклевочных смесей для наружных работ на портландцементе и для внутренних работ — гипсовом вяжущем, в которых в качестве наполнителя также используется зола.

Безобжиговый зольный гравий. Безобжиговый зольный гравий (БЗГ) — эффективный заполнитель для легких и тяжелых строительных бетонов как альтернатива керамзитовому заполнителю был предложен в 50-е годы прошлого столетия Уральским научно-исследовательским институтом архитектуры и строительства. Позднее при Рефтинской ГРЭС было организовано его производство как «товара народного потребления», на основе которого изготавливали сборные железобетонные

элементы для коллективных и индивидуальных гаражей. Важным преимуществом полученного искусственного заполнителя, несмотря на низкую прочность, являлось отсутствие в его составе цемента, а также относительно низкие инвестиционные затраты на организацию производства и выпуск продукции.

На кафедре материаловедения в строительстве УрФУ разработана технология производства БЗГ повышенной прочности из ЗУ Рефтинской ГРЭС, обеспечивающая его применение в конструктивных бетонах. Свойства БЗГ фракции 5–20 мм соответствуют требованиям ГОСТ 32496–2013 [9]:

- марка по насыпной плотности — М1000;
- прочность на сжатие в цилиндре — 4,5–10,0 МПа;
- марка по прочности — П200–П350;
- водопоглощение — 12–15 %;
- морозостойкость — F15–F35.

БЗГ указанных марок по прочности рекомендуется применять для изготовления бетонов с классом прочности от В15 до В30, преобладающих в современном отечественном строительстве. При расходе цемента 300 кг/м³ прочность на сжатие бетона соответствовала классу В22,5 (марка 300), а увеличение расхода цемента до 500 кг/м³ обеспечило повышение прочности до класса В30 (марка 500) [10].

Аглопоритовый зольный гравий. Для производства аглопоритового гравия могут быть использованы золы сухого и мокрого улавливания, а также отвальные золошлаковые смеси с содержанием до 15 % частиц несгоревшего угля, химический состав которых нормируется в достаточно широких пределах, %: 55±10 SiO₂; 25±10 Al₂O₃; 10±3 Fe₂O₃; до 12 CaO+MgO. Технология получения аглопоритового гравия включает следующие основные операции: подготовку компонентов смеси, приготовление гранулированной шихты, термическую ее обработку на агломерационной решетке, рассев продукта на фракции [11]. Аглопоритовый гравий выпускают четырех марок по насыпной плотности 500, 600, 700 и 800 и семи марок по прочности — от П50 (предел прочности при сдавливании в цилиндре 1–1,3 МПа) до П250 (3 МПа и более). На его основе можно получать легкие бетоны с классом прочности от В3,5 до В30 и средней плотностью 900–1800 кг/м³ при расходе цемента 200–400 кг/м³.

Из ЗУ Рефтинской ГРЭС получен аглопоритовый гравий фракции 10–20 мм с физико-механическими свойствами, удовлетворяющими требованиям ГОСТ 32496–2013 к искусственным пористым заполнителям для легких бетонов: марка по плотности D700, марка по прочности П150, водопоглощение 23 %.

Керамический кирпич. Одним из самых золотоемких направлений в производстве строительных материалов является изготовление керамических кирпича, камней и блоков. Зола ТЭС можно использовать в качестве отошающей и выгорающей добавки в производстве керамических изделий на основе глинистых пород, а также основного сырья для изготовления зольной керамики. Оптимальное содержание золы в шихте зависит от ее теплотворной способности и пластичности применяемого глинистого сырья. В среднепластичные глины вводят золу по объему 30–40, умеренно пластичные — 20–30, малопластичные — 10–20 %. Использование золы ускоряет процесс сушки, снижает расход топлива до 40 % и повышает прочность кирпича и камня. В Свердловской области кирпичные заводы имеют опыт использования золошлаковых смесей с отвалов Рефтинской и Верхнетагильской ГРЭС в качестве отошающей и выгорающей добавки в количестве до 20 %.

На кафедре химической технологии керамики и огнеупоров УрФУ разработана технология получения зольного керамического кирпича, в которой ЗУ Рефтинской ГРЭС является основным сырьевым компонентом. Строительный кирпич получают полусухим прессованием и обжигом шихты, состоящей на 80–90 % из золы и 10–20 % специальных минеральных добавок. Зольная керамика имеет среднюю плотность 1100–1600 кг/м³, прочность на сжатие — 10–60 МПа, изгиб — 2,5–10 МПа, теплопроводность — до 0,45 Вт/(м·°С), морозостойкость — F25–F100, что соответствует требованиям ГОСТ 530–2012 на строительный керамический кирпич [12].

Таким образом, промышленный опыт и результаты лабораторных исследований показали целесообразность, перспективность и экономическую эффективность производства и применения строительной продукции с использованием ЗУ Рефтинской ГРЭС. Внедрение на электростанции новой системы сухого золошлакоудаления способствует расширению направлений и увеличению

объемов переработки золошлаков. Применение ЗУ в производстве строительных материалов и изделий является одним из эффективных способов защиты окружающей природной среды, способствует сокращению объемов ее складирования на отвале и снижению добычи природного сырья для их изготовления.

Список литературы

1. РД 34.09.603–88. Методические указания по организации контроля состава и свойств золы и шлаков, отпускаемых потребителям тепловыми электростанциями. М.: ВТИ, 1988. 19 с.
2. ГОСТ 25818–2017. Зола-уноса тепловых электростанций для бетонов. Технические условия. Введ. 01.03.2018. М.: Стандартинформ, 2017. 19 с.
3. ТУ 5717–004–79935691–2009. Зола-уноса Рефтинской ГРЭС. Технические условия. Введ. 01.01.2010. Екатеринбург: Филиал «Рефтинская ГРЭС» ОАО «Энел ОГК-5», 2009. 7 с.
4. ГОСТ 31108–2016. Цементы общестроительные. Технические условия. Введ. 01.03.2017. М.: Стандартинформ, 2016. 15 с.
5. Делицын Л. М., Власов А. С., Бородина Т. И. и др. Инновационные направления полного использования золы ТЭС, работающих на угле, для производства глинозема и строительных материалов // Теплоэнергетика. 2013. № 4. С. 3–10.
6. Ананьев В. М., Левченко В. Н., Вишневецкий А. А. Использование золы уноса в качестве добавки при производстве тяжелого бетона // Строительные материалы. 2006. № 11. С. 32–33.
7. Волженский А. В., Иванов И. А., Виноградов Б. Н. Применение зол и топливных шлаков в производстве строительных материалов. М.: Стройиздат, 1984. 256 с.
8. Вишневецкий А. А., Гринфельд Г. И., Смирнова А. С. Российский рынок автоклавного газобетона. Итоги 2016 года // Строительные материалы. 2017. № 3. С. 49–51.
9. ГОСТ 32496–2013. Заполнители пористые для легких бетонов. Технические условия. Введ. 01.07.2014. М.: Стандартинформ, 2014. 17 с.
10. Капустин Ф. Л., Фомина И. В. Получение и применение безобжигового зольного гравия в конструктивных бетонах // Перспективные материалы. 2013. № 10. С. 76–78.
11. Васильков С. Г., Онацкий С. П., Элинзон М. П. и др. Искусственные пористые заполнители и легкие бетоны на их основе. М.: Стройиздат, 1987. 304 с.
12. ГОСТ 530–2012. Кирпич и камни керамические. Технические условия. Введ. 01.07.2013. М.: Стандартинформ, 2013. 31 с.

УДК 547.621

МЕТОДЫ УНИЧТОЖЕНИЯ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ — ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ

Т. И. Горбунова, В. И. Салютин, О. Н. Чупахин, В. Н. Чарушин
(Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского Уральского отделения
Российской академии наук, г. Екатеринбург, Россия, gorbunova@ios.uran.ru)

Одним из ключевых решений Стокгольмской конвенции (2001 г.), призванной обезопасить окружающую среду и человека от влияния высокотоксичных химических веществ, является требование уничтожения стойких органических загрязнителей (СОЗ) хлорароматической природы, составляющих список «грязной дюжины» [1]. Для полихлорбифенилов (ПХБ), входящих в этот перечень и являющихся одними из самых распространенных антропогенных загрязнителей, срок уничтожения ограничен до 2028 г. Российская Федерация ратифицировала решения Стокгольмской конвенции в 2011 г.

За период производства ПХБ, начиная с 1929 г. и до прекращения промышленного выпуска, в мире было произведено более 1 млн т этих хлораренов. В 70-х гг. XX века установлено, что ПХБ являются токсичными соединениями, обладают длительными периодами полураспада в условиях окружающей среды, а при хранении и/или эксплуатации являются источниками еще более токсичных соединений — полихлордибензофуранов (ПХДФ) и полихлордибензодиоксинов (ПХДД). По данным официальных источников [2], сегодня на территории России находится 35 тыс. т этих

техногенных отходов, которые представляют собой смеси произведенных в России марок «Совол», «Совтол-10» (суммарно 21 тыс. т) и «Трихлорбифенил» (14 тыс. т). Эти коммерческие продукты представляют собой многокомпонентные смеси, в их состав входят несколько десятков индивидуальных хлораренов, которые характеризуются различной степенью хлорирования и называются конгенерами (рис.). Семейство возможных конгенов ПХБ насчитывает 209 хлорароматических соединений.

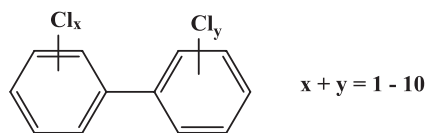


Рис. Общая структура конгенов полихлорбифенилов

Согласно отечественной нормативной документации, сегодня под термином «ПХБ-содержащие отходы» понимаются все материалы, в состав которых входят ПХБ, независимо от их количественного вклада в данный материал: минеральные масла с добавками ПХБ или загрязненные ими; части электротехнического оборудования, выполненные из картона или пластика и пропитанные ПХБ; обтирочный материал со следами ПХБ; сами ПХБ, которые ранее использовали в качестве заливочных жидкостей (концентрация ПХБ близка к 100 %) и др. Любой из видов ПХБ-содержащих отходов требует индивидуальных подходов для уничтожения. Проблема выбора методов обезвреживания техногенных ПХБ для многих государств до сих пор остается актуальной задачей.

В докладе рассмотрены известные методы уничтожения ПХБ (термические, пиротехнические, плазменные, электрохимические, биологические и химические) и представлена характеристика междисциплинарных подходов [3].

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки в рамках выполнения государственного задания (№ 075–00578–19–00) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений».

Список литературы

1. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs) // Secretariat of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants United Nations Environment Programme (UNEP). URL: <http://www.mfe.govt.nz/more/international-environmental-agreements/multilateral-environmental-agreements/stockholm> (дата обращения: 08.04.2019).
2. Тререр Ю. СОЗ — стойкие и очень опасные // The Chemical Journal. 2013. С. 30–34.
3. Горбунова Т. И., Первова М. Г., Салютин В. И., Чупахин О. Н. Химическая функционализация полихлорированных бифенилов: новые достижения. Екатеринбург: Урал. ун-т, 2018. 728 с.

УДК 622.7:622.341

КОМПЛЕКСНОЕ РЕШЕНИЕ ВОПРОСОВ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕКУЩИХ ОТХОДОВ ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫХ РУД

С. В. Корнилков¹, А. Н. Дмитриев², А. Е. Пелевин³

(1 — Институт горного дела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, kornilkov@igduran.ru;

2 — Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, andrey.dmitriev@mail.ru;

3 — Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург, Россия, a-pelevin@yandex.ru)

Уральский регион, имея значительные перерабатывающие и добывающие мощности, тем не менее завозит сырье, поэтому переработка отходов — перспектива поддержания сырьевой базы региона.

Как показали предыдущие исследования [1], помимо экономической эффективности проекта, в качестве критериев для оценки конечного результата переработки техногенно-минеральных образований следует считать: существенное сокращение (ликвидацию) отходов, образовавшихся

в процессе вторичной переработки техногенного сырья, с одновременным сохранением или снижением класса их опасности; наличие устойчивых потребителей и долгосрочной потребности в комплексных поставках продукции; возможность налаживания параллельно-последовательной рекультивации нарушенных земель; наличие инженерных мероприятий, предотвращающих распространение не только текущих, но и прогнозируемых загрязнений, возникающих при отработке техногенного объекта. При отборе инвестиционных предложений указанные признаки следует полагать ведущими при выборе первоочередных объектов отработки.

С позиций обеспечения экологической безопасности горного производства следует стремиться к минимизации всех видов текущих отходов, предусматривая комплексное использование эксплуатируемых ресурсов. Однако даже наилучшие доступные технологии, используемые при добыче и переработке минерального сырья, тем не менее предусматривают образование значительного количества отходов, поэтому требуется предотвращение их негативного воздействия. Комплексными исследованиями технологий добычи и обогащения с выделением природных типов руд, а также глубокой металлургической переработки минерального и техногенного сырья установлено, что при организации переработки титаномагнетитового концентрата по схеме «металлизация — электроплавка» с последующей утилизацией высокотитанистых шлаков создается, в том числе и на Урале, новая сырьевая база горно-металлургического комплекса для комплексного извлечения железа, титана и ванадия пирометаллургическими методами.

Результаты обогащения проб минеральных разновидностей руды Гусевогорского месторождения показали отличия в обогатимости и измельчаемости малотитанистой по сравнению с нормально-титанистой разновидностью руды, поэтому целесообразно выделить их в разные технологические типы и добывать и перерабатывать отдельно. При этом суммарные технологические и экономические показатели раздельного обогащения природных типов руд будут выше показателей обогащения руды валовой добычи [2, 3]. Методика районирования технологических типов руд, основанная на геоинформационном моделировании, апробирована для условий Гусевогорского и Собственно-Качканарского месторождений титаномагнетитов. На рисунке 1 представлены блок-схемы последовательности технологических операций и систематизированные методы исследования минерального сырья для оценки технической и технологической возможности его добычи и обогащения.

Изучение горно-геологических условий формирования титаномагнетитовых руд и оценка их качественных характеристик с использованием методов геостатистики и блочного моделирования позволила создать информационную основу для обоснования способов рудоподготовки при комплексной переработке минерального сырья.

При оценке допустимости внедрения технологий металлизации железорудного сырья из руд Гусевогорского и Собственно-Качканарского месторождений сформулированы основные требования к производимому концентрату: общее содержание железа — не ниже 67 %; содержание кислотных оксидов ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) предпочтительно < 2 %, допускается < 3 %; содержание основных оксидов — допускается < 3 % (поскольку они заменяют флюс в сталеплавильном производстве); содержание фосфора < 0,030 %; содержание серы < 0,008 %; содержание марганца — минимально возможное для уменьшения шлакообразования в электропечи; содержание щелочей (Na и K) — минимально возможное, так как они способствуют разрушению шихтовых материалов во время восстановления; цинк может присутствовать при переработке рециркулируемых материалов и является нежелательным для шахтных агрегатов элементом. Поэтому были выполнены технологические испытания руд Гусевогорского месторождения и районирование запасов, обеспечивающих при их переработке получение высокотитанистых и высокованадистых концентратов.

Традиционные технологии повышения качества концентратов в России и за рубежом предполагают получение рядового концентрата и его доводку по отдельной технологии. Недостатками этих технологий являются: повышение энергоемкости процесса (дополнительное измельчение, Лебединский ГОК); применение флотационных (неэкологических, Михайловский ГОК) технологий. Для титаномагнетитовой руды Качканарского ГОКа такие технологии неприменимы, так как доводка рядового концентрата любыми методами увеличивает содержание железа в хвостах и общие потери железа при обогащении.

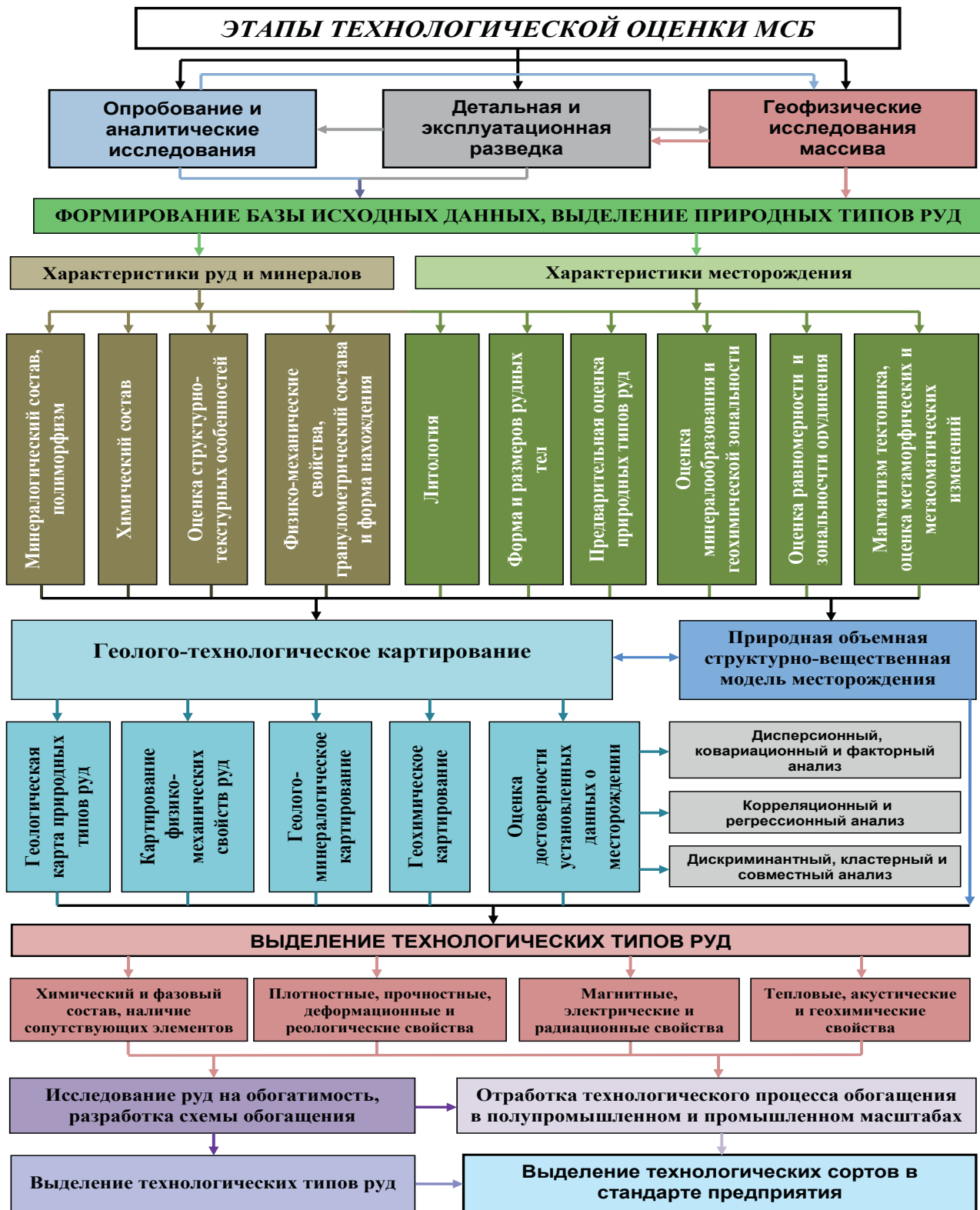


Рис. 1. Схема технологической оценки минерального сырья

Новые схемы повышения качества производимых концентратов характеризуются прежде всего раздельной добычей в карьерах и раздельной переработкой на обогатительной фабрике природных типов руд. Такая технология возможна для условий Качканарского ГОКа, когда при добыче руды выделяют в отдельные потоки преимущественно «высокованадистые и низкотитанистые руды» и преимущественно «низкованадистые и высокотитанистые руды», которые отдельно транспортируют на обогатительную фабрику. На обогатительной фабрике эти потоки перерабатывают на отдельных секциях. Технология переработки руд апробирована в лабораторных условиях на кафедре

обогащения полезных ископаемых Уральского государственного горного университета. По этой технологии выделен рядовой концентрат (62 % Fe) и высококачественный концентрат для металлизации с содержанием железа 65 %.

К недостаткам технологии следует отнести: необходимость изменения логистики доставки двух различных природных типов руды на обогатительную фабрику; сложность поддержания соотношений «высокованадистой и низкотитанистой руды» и «низкованадистой и высокотитанистой руды» на стадии планирования добычи руды, без чего обогатительная фабрика не сможет работать устойчиво; низкая доля высококачественного концентрата для металлизации в общем количестве концентрата, что приведет к сложности управления потоками концентратов на обогатительной фабрике; необходимость значительной модернизации цехов дробления и обогащения.

Основной принцип усовершенствованной технологии повышения качества концентрата заключается в разделении руды или промпродукта схемы обогащения на два технологических сорта — «богатый» и «бедный», и последующее раздельное измельчение и обогащение этих сортов на отдельных секциях. По такой технологической схеме руда делится на легкообогатимый и труднообогатимый сорта не на стадиях технологической подготовки к отработке, добычи, транспортирования и дробления, а на стадии обогащения.

Лабораторные исследования проб руды Гусевогорского месторождения показали стабильность получения концентрата по новой технологии с содержанием железа 65 % и более (65–66 %). В таблице 1 приведены содержания Fe, TiO₂, V₂O₅ в концентратах, полученных в лабораторных условиях, данные которой свидетельствуют о том, что имеется тенденция снижения содержания в них TiO₂ и увеличения содержания V₂O₅ в концентратах при увеличении содержания железа.

Достоинствами модернизированной технологии являются: относительная простота модернизации производства, так как изменяется технологическая схема переработки руды только в цехе обогащения; концентрат для металлизации с содержанием железа 65 % получается на двух (четырёх, шести) секциях в зависимости от требуемого его количества при неизменной системе подачи руды на все технологические секции цеха обогащения. Недостатками схемы переработки являются: необходимость стабилизации характеристик рудной шихты, поступающей на обогатительную фабрику (по соотношению долей отдельных карьеров и по содержанию Fe); модернизации нескольких секций второй половины обогатительной фабрики, на которых планируется производить концентрат для металлизации.

Предложенная схема является новой для железных руд, на нее получены патенты РФ на изобретения. Необходимо проведение опытно-промышленных испытаний технологий.

Таблица 1

Содержание целевых металлов в титаномагнетитовых концентратах по данным лабораторных испытаний

Содержание, %		
Fe _{общ}	TiO ₂	V ₂ O ₅
62,5	2,77	0,57
62,8	2,67	0,54
61,7	2,67	0,51
65,5	2,74	0,60
65,7	2,73	0,56
66,2	2,49	0,55
67,1	2,54	0,60

По предварительной оценке, при металлизации качканарских окатышей с содержанием железа 63 % может быть получен продукт, содержащий, %: Fe_{общ} — 82,6, Fe_{мет} — 74,5, TiO₂ — 3,05, V₂O₅ — 0,68, имеющий степень металлизации 90,2. При дообогащении концентрата до 65 % Fe степень восстановления окатышей может составить 95 %. Более предпочтительным представляется процесс ХУЛ III. Средняя степень металлизации опытных окатышей в шахтной печи Мидрекс составила 92,8 % при содержании Fe_{общ} — 78,8 %, Fe_{мет} — 73,1 %, С — 1,95 %, V₂O₅ — 0,78 %. Прочность

на сжатие — 40–45 кг/окатыш, прочность в барабане составила в среднем на удар (+5мм) — 88,6 %, на истирание (–0,5 мм) — 1,3 %. Оптимальный интервал температур металлизации — 935–970 °С.

Содержание TiO_2 в шлаках после плавки титаномагнетитового сырья не превысит 30–40 %, поэтому его извлечение в товарный продукт (пигментный диоксид титана или титановая губка) экономически нецелесообразно. Имеет смысл только извлечение V_2O_5 , а повышение его содержания в сталеплавильных шлаках возможно за счет использования более богатых по ванадию титаномагнетитовых концентратов.

Таким образом, получение ванадия из текущих шлаков при производстве железа может быть осуществлено по коксодоменной и бескоксовой схемам (рис. 2).

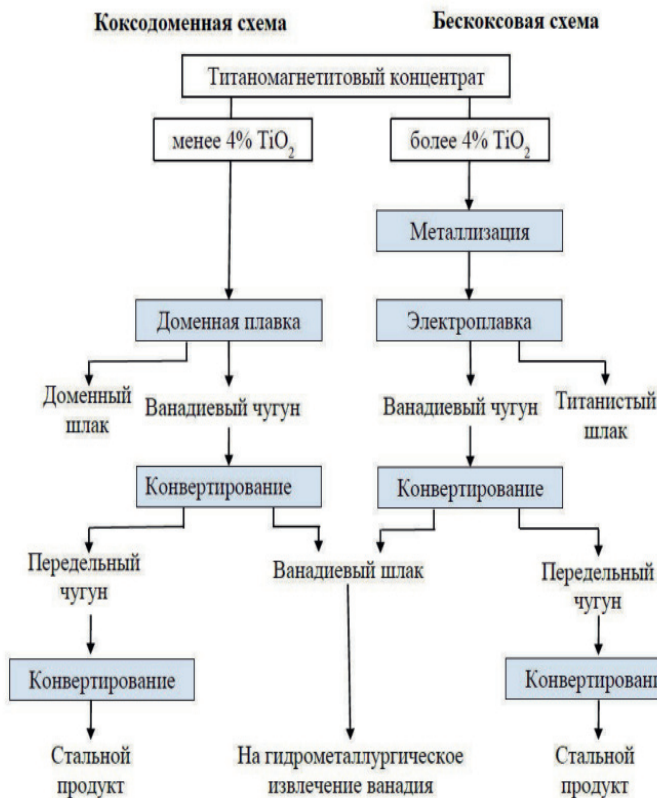


Рис. 2. Схемы переработки титаномагнетитовых концентратов

Работа выполнена в рамках междисциплинарного проекта УрО РАН 18–5–2345–56 «Освоение недр Земли: обоснование методов рудоподготовки для глубокой комплексной переработки минерального сырья и повышения эффективности производства металлопродукции».

Список литературы

1. Корнилков С. В., Антонинова Н. Ю., Рыбников П. А., Дмитриев А. Н. Технологические аспекты переработки техногенно-минеральных образований горнорудных предприятий // Тр. конгресса «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». Екатеринбург: Уральский рабочий, 2017. С. 34–38.
2. Яковлев В. Л., Корнилков С. В., Соколов И. В. Инновационный базис стратегии комплексного освоения ресурсов минерального сырья. Екатеринбург: УрО РАН, 2018. 360 с.
3. Корнилков С. В., Глебов А. В., Пелевин А. Е., Дмитриев А. Н. Раздельная добыча титановых руд с выделением их технологических типов // Титан. 2017. № 4. С. 8–11.

РАЗРАБОТКА СОЛНЕЧНЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД И ВОЗДУХА

А. А. Ремпель^{1,2,3}

(1 — Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, rempel.imet@mail.ru;

2 — Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия;

3 — НОЦ НАНОТЕХ УрФУ, г. Екатеринбург, Россия)

В последние два десятилетия стал возрастать интерес фундаментальной науки к разработке солнечных фотокатализаторов для очистки сточных вод и воздуха. Солнечные фотокатализаторы работают под воздействием естественного и искусственного видимого света [1], не требуют ультрафиолетового излучения и электрической энергии, экономят природное сырье, исключают выброс вредных веществ в атмосферу, поэтому их использование согласуется с концепцией «зеленой» химии [2, 3]. Действительно, при фотокатализе на неорганических полупроводниках окисление органических загрязнителей воды и воздуха происходит с использованием солнечного света и кислорода воздуха, т.е. нет необходимости добавлять окислители либо изменять температуру. А конечными продуктами окисления являются безвредные вода и углекислый газ.

Селективность работы фотокатализаторов задается шириной запрещенной зоны и функциональной дефектностью их кристаллической структуры. От величины запрещенной зоны зависит диапазон длин волн электромагнитного излучения, в пределах которого происходит поглощение фотонов и активация фотокатализатора. Так, для работы под видимым светом фотокатализатор должен иметь ширину запрещенной зоны не более 2,5 эВ. Интенсивность работы, т.е. каталитическая активность, задается увеличенной площадью свободной поверхности фотокатализатора, которая особенно эффективно достигается с помощью наноструктурирования. Как правило, чем меньше размеры частиц, тем больше площадь поверхности, тем выше каталитическая активность на единицу массы и объема катализатора. Интенсивность работы фотокатализатора также существенно зависит от концентрации активных центров и от времени жизни возбужденного состояния электронов. Необходимо отметить, что для увеличения активности и повышения квантового выхода фотокаталитической реакции следует предпринять меры для подавления излучательных переходов в электронной подсистеме фотокатализатора. Таким образом, проблема синтеза полупроводниковых фотокатализаторов с заданной шириной запрещенной зоны, малым размером наночастиц и/или нанопор, высокой концентрации активных центров, большого времени жизни возбужденного состояния электронов, а также минимальной вероятности излучательных переходов является актуальной задачей фундаментальной науки [4].

В качестве материалов для солнечных фотокатализаторов наиболее часто рассматриваются модифицированные формы высокодисперсного диоксида титана (нано- TiO_2). Для синтеза нано- TiO_2 применяется большое количество разных методов, таких как золь-гель метод, сольвотермический, гидротермальный, анодное окисление, химическое осаждение из паровой фазы, электроосаждение, сонохимический и микроволновой [5–8]. Данные методы требуют наличия сложных прекурсоров, специального оборудования и особых условий для синтеза, что затрудняет процесс получения диоксида титана и делает его дорогостоящим. Кроме того, несмотря на активную разработку технологии нано- TiO_2 , в настоящее время отсутствует ясное понимание влияния параметров синтеза на формирование наночастиц TiO_2 в разных модификациях (аморфной, анатаз, рутил и брукит).

В связи с необходимостью решения перечисленных проблем в предлагаемом обзоре дана критическая оценка различных методов получения нано- TiO_2 с точки зрения их возможности достижения конечной цели — получения наиболее эффективных фотокатализаторов для очистки сточных вод и воздуха. Кроме того, представлены результаты анализа кристаллической структуры, размеров областей когерентного рассеяния, морфологии, ширины запрещенной зоны, механизмов каталитических реакций фотокатализаторов, полученных разными методами, установленными рентгенофазовым анализом, малоугловым нейтронным и рентгеновским рассеянием, атомно-силовой микроскопией, просвечивающей электронной микроскопией, динамическим рассеянием света, оптической спектроскопией диффузного отражения и квантово-химическими расчетами.

Список литературы

1. Zamaraev K. I., Parmon V. N. Potential methods and perspectives of solar energy conversion via photocatalytic processes // *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. 1980. V. 22, № 2. P. 261–324.
2. Rempel A. A., Kozlova E. A., Gorbunova T. I. et al. Synthesis and solar light catalytic properties of titania-cadmium sulfide hybrid nanostructures // *Catalysis Communications*. 2015. V. 68. P. 61–66.
3. Ananikov V. P., Khemchyan L. L., Ivanova Y. V. et al. Development of new methods in modern selective organic synthesis: preparation of functionalized molecules with atomic precision // *Russian Chemical Reviews*. 2014. V. 83. Issue 10. P. 885–985.
4. Ремпель А. А. Гибридные наночастицы на основе сульфидов, карбидов, оксидов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2013. № 4. С. 857–869.
5. Vajedi F. S., Dehghani H. Synthesis of titanium dioxide nanostructures by solvothermal method and their application in preparation of nanocomposite based on grapheme // *Journal of Materials Science*. 2016. V. 51. Issue 4. P. 1845–1854.
6. Kamalov R., Vokhmintsev A., Dorosheva I. et al. Synthesis of composite based on carbon nanotubes and anodic titania // *Advanced Science Letters*. 2016. V. 22. Issue 3. P. 688–690.
7. Sasikala R., Sudarsan V., Sudakar C. et al. Modification of the photocatalytic properties of selfdoped TiO₂ nanoparticles for hydrogen generation using sunlight type radiation // *International journal of hydrogen energy*. 2009. V. 34. Issue 15. P. 6105–6113.
8. Valeeva A. A., Kozlova E. A., Vokhmintsev A. S. et al. Nonstoichiometric titanium dioxide nanotubes with enhanced catalytic activity under visible light // *Scientific Reports — Nature*. 2018. V. 8. P. 9607–9617.

УДК 338.2

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ ИМПЕРАТИВ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ В УСЛОВИЯХ ФОРМИРОВАНИЯ ЭКОНОМИКИ ЗАМКНУТОГО ЦИКЛА

О. А. Романова

(Институт экономики УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, econ@uran.ru)

Возрастающие масштабы хозяйственной деятельности при отсутствии жестких экологических ограничений приводят к появлению многотоннажных отходов производства, загрязняющих не только воздух, воду, но и изымающих из эффективного использования значительные площади. Современная модель экономического развития получила название «коричневой» экономики. В последние два десятилетия экономический рост достигался главным образом за счет расходования природных ресурсов без необходимого восстановления их запасов и существенной деградации экосистем. Сохранение действующей модели экономического развития может привести к тому, что, согласно прогнозам ОЭСР, к 2050 году в сравнении с началом XXI века мир лишится двух третей (от 61 до 72 %) флоры и фауны, а сохранность природных территорий будет необратимо нарушена на площадях, сопоставимых с территорией Австралии [1].

В России экологическая составляющая в современной модели экономической политики государства находится в подчиненном состоянии. Сформированная экспортно-сырьевая модель экономического развития, все возрастающая роль природоэксплуатирующих отраслей, прежде всего энергетики и металлургии, функционирование высокоуглеродной экономики не позволяют России обеспечивать экологически устойчивое развитие. На сегодняшний день в России 7 % земель подвергаются опустыниванию, 10 % почвы населенных пунктов загрязнено тяжелыми металлами, 7 % жителей не обеспечены питьевой водой надлежащего качества. Прирост объема отходов составляет 5 млрд т в год, 47700 га занято свалками, 769000 га лесов гибнет ежегодно [2]. Анализ динамики изменения выбросов загрязняющих веществ по России за период с 2011 по 2017 г. позволил выявить некоторое снижение выбросов загрязняющих атмосферу веществ стационарными и передвижными источниками. Так, выбросы в расчете на душу населения (кг/чел) сократились за этот период на 4,6 %, в расчете на ед. площади страны (кг/км²) — на 2 %, в расчете на единицу

ВВП в ценах 2011 года (кг/1 млн руб.) на 6,3 %. Несколько сократились выбросы тяжелых металлов от стационарных источников. Если выбросы оксида меди составляли в 2011 г. 1534,8 т, то в 2017 г. они снизились на 20 %, составив 1231,5 т. Аналогичная ситуация по хрому, выбросы которого снизились со 103,6 тонн до 95,1 т, т.е. на 8,2 %. Однако выбросы марганца и его соединений возросли за этот период на 12 % [3]. Но в целом экономика России продолжает оставаться ресурсорасточительной и экологически обременительной для окружающей среды. Для изменения такой ситуации необходим не просто переход к достижению определенного паритета экономических и экологических ценностей, а достижение принципиально нового стратегического качества во взаимоотношениях Общества и Природы.

Достижение такого паритета возможно только при условии формирования нового механизма, функционирующего в иной институциональной среде, стимулирующей снижение антропогенной нагрузки на природу, создающей условия для экономически приемлемой природоохранной деятельности, предусматривающей ее государственную поддержку. Особая значимость поддержки экологической устойчивости важна для индустриальных регионов страны, экологическая перегруженность которых не снижается в течение длительного периода. Одним из таких регионов является Урал. Высокий уровень развития горно-металлургического комплекса при явном отставании реализации природоохранных технологий привели к формированию здесь в больших масштабах техногенных отходов. На сегодняшний день они являются не только новым ресурсным источником обеспечения развития металлургии Урала, но и фактором, способствующим существенному ухудшению качества окружающей среды как на территории базирования данных предприятий, так и далеко за ее пределами.

В частности, в Свердловской области постоянно возрастают объемы накопленных отходов, которые возросли с 8,9 млрд т в 2014 г. до 9,1 млрд т в 2017 г. При этом отходы добычи полезных ископаемых возросли с 8,3 до 8,5 млрд т. В металлургическом производстве наблюдается несколько иная тенденция, здесь объемы накопленных отходов снизились с 264,7 до 256,8 млн т. В то же время проблема утилизации вновь образованных отходов остается важной для уральской металлургии, ибо здесь в 2014 г. утилизировалось 98 % вновь образованных отходов, то в 2017 г. эта цифра снизилась до 70 % [4]. Удельный вес отвалов, а также шламо- и хвостохранилищ в структуре промышленных отходов области составляет более 77 и 22 % соответственно. Площадь, занимаемая промышленными отходами в Свердловской области, составляет более 15 тыс. га. Высокий уровень загрязнения атмосферного воздуха и водных объектов предопределили статус Екатеринбурга как одного из наиболее загрязненных городов России.

Ситуация в области экологически ориентированного развития промышленного производства может быть значительно улучшена при достижении уровня качественных показателей промышленных технологий Урала, соответствующего требованиям наилучших доступных технологий (НДТ). Федеральный закон от 21 июля 2014 года № 219-ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон «Об охране окружающей среды» и отдельные законодательные акты РФ» направлен на гармонизацию процесса внедрения НДТ в нашей стране с нормами международного права. Здесь был введен норматив временно разрешенных выбросов, устанавливаемый в целях достижения нормативов допустимых выбросов на базе использования НДТ. Внедрение НДТ является необходимой мерой для экологизации промышленного производства. Известно, что во всем мире все большее значение приобретает экологический протекционизм. В частности, в США был введен так называемый закон Лейси (Lacey Act), в соответствии с которым в страну может быть запрещен импорт товаров, не имеющих достаточного обоснования «экологического происхождения». Это может существенно осложнить экспортную деятельность России, особенно с учетом структуры экспортируемых продуктов.

Переход промышленности России в целом и горно-металлургического производства Урала в частности на принципы НДТ является достаточно длительным процессом. Можно выделить 4 основных этапа его развития. На первом этапе (2015–2018 гг.) были предусмотрены разработка, утверждение и публикация справочников НДТ, а также постановка предприятий на государственный учет. В течение второго этапа (2019–2022 гг.) должны быть выданы в пилотном режиме комплексные экологические разрешения для трехсот действующих крупнейших предприятий-загрязнителей. Для новых предприятий выдача таких разрешений предусматривается с 01.01.2020 г. В период с 2023 по 2024 г. требования по получению комплексных экологических разрешений должны быть распространены на все крупные предприятия первой категории, т.е. на объекты со значительным

воздействием на окружающую среду. В эти периоды могут быть реализованы программы повышения экологической эффективности на срок не более 7 лет, но для градообразующих предприятий, а также предприятий с госучастием и предприятий ОПК этот срок продлевается до 14 лет. Предусматривается рост коэффициентов платы за временно разрешенное воздействие в 25 раз, а за воздействие, превышающее разрешение, в размере 100 раз. На четвертом этапе, после 2025 г., продолжается применение мер экономического стимулирования природоохранной деятельности, реализация программ повышения экологической эффективности и т.д.

По оценке Минпромторга России, внедрение НДТ требует 8,2 трлн руб. инвестиций, а с учетом затрат на переоснащение наиболее изношенных фондов до уровня современных технологий — 13,6 трлн руб. Для уже утвержденных справочников НДТ оценка необходимых инвестиций составляет порядка 4,8 трлн руб. По утвержденным справочникам оценка инвестиций, необходимых для перехода на НДТ горнодобывающей промышленности (кроме добычи нефти и газа), составляет 717 млрд руб., а цветной металлургии — 645 млрд руб. Справочники для черной металлургии находятся в состоянии утверждения, предполагаемый объем потребных инвестиций составит 680 млрд руб. [5]. Как видно из приведенных данных, внедрение НДТ — достаточно капиталоемкий процесс, требующий, по предварительным оценкам, объем инвестиций, составляющий примерно 1,5 % ВВП.

Основным инструментом, предназначенным для содействия переходу промышленных предприятий на НДТ, является Фонд развития промышленности (ФРП), создаваемый за счет средств как федерального, так и региональных бюджетов. Фонд развития промышленности, а также специальные инвестиционные контракты (СПИК), закрепленные Федеральным законом «О промышленной политике в РФ», являются эффективными инструментами, позволяющими в определенной мере решать задачи перехода на НДТ. По состоянию на март 2019 г. три субъекта УрФО — Свердловская, Челябинская области и Ханты-Мансийский АО — Югра — вошли в ТОП-20 регионов России по количеству проектов, получивших заем ФРП. При этом Свердловская область находится на втором месте, реализуя 24 проекта, поддержанных ФРП. С точки зрения отраслевого распределения проектов, получивших заем ФРП, отечественная металлургия находится на четвертом месте, реализуя 44 проекта, т.е. 11,5 % из общего количества проектов (383 проекта), поддержанных ФРП. Но по подписанным СПИК металлургия, являясь экологически опасной отраслью, занимает, к сожалению, значительно более скромное место. Здесь из 26 подписанных инвестконтрактов лишь один реализуется в металлургии [6].

ФРП и СПИК являются достаточно успешными, но далеко не достаточными инструментами в области экологизации индустриального производства. Все более важное значение приобретает совершенствование механизма экологической ответственности как промышленных компаний, государства, так и общества в целом. Особую роль в формировании такого механизма может сыграть учет экологического фактора в важнейших макроэкономических показателях, характеризующих экономическое развитие государства. Речь идет прежде всего о ВВП. Наиболее адекватно динамику социально-экономического развития страны может отражать традиционный показатель ВВП, при условии вычета из него экономического ущерба от загрязнения окружающей среды и природной ренты [7]. В таком случае появляется возможность достижения паритета между экономическими и экологическими приоритетами принятия решений, ибо ориентация при принятии хозяйственных решений на чисто экономические критерии станет неактуальной.

Функционирование экономического механизма, поддерживающего экологизацию индустриального развития страны, может способствовать постепенной трансформации линейной экономики в экономику замкнутого цикла (ЭЗЦ), называемую также циркулярной, циклической экономикой. В любом случае эти понятия подчеркивают необходимость перехода от линейной схемы потребления ресурсов, связанной с их извлечением, производством продуктов, их передачи потребителям и последующей утилизации, к экономике замкнутого цикла. Ее основополагающими принципами являются: сохранение и приумножение природного капитала путем контроля за конечными запасами и возобновляемыми потоками ресурсов; оптимизация доходности ресурсов путем обеспечения высокой полезности продукции, ее компонентов в технических и биологических циклах; повышение системной эффективности на базе выявления и изъятия из конструкций продукции негативных экстерналий [8].

Политика социально-экономического развития, основанная на принципах экономики замкнутого цикла, является стратегическим направлением развития всех стран ОЭСР на период до 2030 г. и на более отдаленную перспективу до 2050 г. Первой страной, объявившей реализацию такой

концепции национальной стратегией, была Южная Корея. Целью стратегии являлось сохранение достигнутых масштабов производства при минимальном использовании ресурсов, минимальной нагрузке на окружающую среду и превращение инвестиций в природоохранную деятельность в движущую силу экономического роста. Можно отметить, что в период, последовавший за мировым кризисом 2008 г., многие страны приняли пакет антикризисных мер. Экологическая составляющая в таком пакете, по данным HSBC, составила в Южной Корее 81 %, при аналогичном показателе в США и Германии от 8 до 13 %. В российском пакете антикризисных мер мероприятий экологического характера практически не было. Формирование Фонда развития промышленности, первоначальное назначение которого было связано с поддержкой внедрения НДТ, т.е. носило экологический характер, состоялось лишь в 2015 году.

Важное значение в формировании экономики замкнутого цикла, фактически исключающей образование отходов, может сыграть поддержка концепции экопромышленных систем. Такие системы трактуются как объекты экопромышленного развития, поскольку экологические нагрузки в них сконцентрированы и встречаются в разнообразных формах. В таких системах становится целесообразным развитие региональных сетей, проблемно-ориентированных на переход к промышленной экологии. Формирование экопромышленных систем представляет собой многоуровневый процесс, где возможна различная теснота связей потенциальных участников, а процесс регулирования способствует воспроизводству общественной системы в целом. При этом регулирование рассматривается не как стратегические действия, направленные на определенный результат, а как совокупный результат открытого процесса социальных дискуссий в области экологизации индустриального развития, сознательно проводимых участниками экопромышленной системы [9].

Становлению такой системы в России может способствовать реализация «Стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года» [10]. В ее рамках правомерно ожидать создания нового направления в бизнесе, связанного с созданием специальной отрасли промышленности, специализирующейся на такой экологической деятельности, как переработка отходов. Представляется, что создание такой отрасли может явиться существенной предпосылкой формирования нового экономического и общественного мышления в сфере развития безотходных технологий и экологизации индустриального развития.

Статья подготовлена в соответствии с проектом УрО РАН № 18–6–7–42 «Научно-технологическое развитие регионов на принципах зеленой экономики».

Список литературы

1. Гусев А. А. Пути становления «зеленого» развития // Экономика природопользования. 2018. № 6. С. 4–14
2. Доклад «Об экологическом развитии Российской Федерации в интересах будущих поколений». М.: Государственный Совет Российской Федерации, 2016.
3. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2017 году».
4. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Свердловской области в 2017 году».
5. О финансовых механизмах внедрения наилучших доступных технологий в России. Май, 2017 [Электронный ресурс]. URL: <http://www.mnr.gov.ru/docs/latonova.pdf> (дата обращения: 02.04.2019).
6. Фонд развития промышленности. Возможности финансирования проектов [Электронный ресурс]. URL: <http://frprf.ru/download/prezentatsiya-fonda-na-russkom-yazyke.pdf> (дата обращения: 23.03.2019).
7. Рюмина Е. В. Экономический анализ ущерба от экологических нарушений. М.: Наука, 2009.
8. Growth Within. A Circular Economy Vision For A Competitive Europe. Ellen Macarthur Foundation. MacKinsey Center for Business and Environment. Cowes, UK, 2015. URL: https://www.ellenmacarthurfoundation.org/assets/downloads/publications/EllenMacArthurFoundation_Growth-Within_July15.pdf (дата обращения: 04.04.2019).
9. Дорохина Е. Ю. Экопромышленные системы как путь к устойчивому промышленному производству // Экономика природопользования. 2018. № 4. С. 42–55.
10. Стратегия развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года: утв. Распоряжением Правительства РФ № 84-р от 25.01.2018 [Электронный ресурс]. URL: <https://sudact.ru/law/rasporiazhenie-pravitelstva-rf-ot-25012018-n-84-r/strategiia-razvitiia-promyshlennosti-po-obrabotke/> (дата обращения: 03.04.2019).

РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИИ ОБОГАЩЕНИЯ ТИТАНОМАГНЕТИТОВ, ПЕРСПЕКТИВЫ ЕЕ ШИРОКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В РОССИИ И СНГ. КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЫРЬЯ

Г. И. Газалеева

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

Главным и судьбоносным проектом института Уралмеханобр был, есть и будет Качканарский ГОК [1]. Ученые и проектировщики института начали заниматься Качканаром с 1951 г. В 1979 г. за достигнутые успехи в разработке технологии обогащения титаномагнетитов, проектирование обогатительной и агломерационной фабрик институт Указом Президиума Верховного Совета СССР был награжден орденом Трудового Красного Знамени (рис. 1).



Рис. 1. Вручение институту ордена Трудового Красного Знамени

Трудно было доказывать, что горно-обогатительный комбинат на руде с содержанием железа 16 % будет экономически целесообразным. В то время в мире и СССР такая практика отсутствовала. Окончательные промышленные испытания технологии проводили на Красноярской фабрике с переработкой 200 т руды. Возглавлял испытания доктор технических наук Николай Георгиевич Тюренков. Испытания показали эффективность схемы, был получен концентрат с содержанием железа 54 %. Окончательный проект по переработке 33 миллионов тонн руды был утвержден только в 1961 г., хотя строительство к этому времени шло полным ходом. В 1963 г. на ГОКе был получен первый концентрат с содержанием железа 60 %. Результат оказался выше научного прогноза. Это была настоящая победа уральцев, победа Уралмеханобра. Самым главным доказательством правоты решений Уралмеханобра является работа сегодня Качканарского ГОКа с производительностью 59 млн т в год по руде.

Вовлечение в переработку ванадийсодержащих титаномагнетитов, подобных качканарским, позволит разрешить проблему обеспечения железорудным сырьем целого ряда металлургических предприятий в России, ЮАР, Китае и других странах. На Урале и Сибири железорудная сырьевая база связана в основном с титаномагнетитовыми месторождениями, около 80 % прогнозных ресурсов всего Урала составляют титаномагнетиты. Характерными особенностями титаномагнетитов являются:

- сосредоточенность большинства запасов в крупных залежах;
- благоприятные горно-технические условия, позволяющие организовать добычу открытым способом в значительных масштабах;
- минимальное содержание вредных примесей;
- наличие ценных компонентов.

Титаномагнетитовые руды являются комплексными. Наиболее характерными элементами-примесями титаномагнетитовых руд являются ванадий и платина, а в титаномагнетит-ильменитовых

рудах — кобальт. Ванадий связан с титаномагнетитом, кобальт — с сульфидными минералами. Обогащение титаномагнетитовых и ильменит-титаномагнетитовых руд проводится с целью получения из них титаномагнетитовых и ильменитовых концентратов, пригодных для дальнейшей металлургической переработки.

Степень комплексного использования высокотитанистых титаномагнетитов существенно выше низкотитанистых за счет производства железного, титанового и ванадиевого продуктов (возможно, ферротитан и феррованадий), не касаясь прочих редких металлов. На все перечисленные продукты существует высокий спрос, особенно в пигментной и титановой отраслях промышленности. Поэтому вероятность более рентабельной переработки высокотитанистых титаномагнетитов по сравнению с малотитанистыми выше. По данным мировой экономической статистики, в среднем потребление титана (как в виде металлического, так и в виде TiO_2) на душу населения составляет 4–4,5 кг/год, в развитых странах этот показатель выше, и с расчетом производства на экспорт можно принять его для России в 6 кг/год. Ориентировочная внутренняя потребность России при этом достигает почти 900 тыс. т/год. Комплексный характер руд требует комбинированных схем обогащения.

Запасы титаномагнетитовых руд России и СНГ практически неисчерпаемы. В таблице 1 приведены результаты исследований титаномагнетитовых руд различных месторождений России и стран СНГ, проведенных в институте Уралмеханобр. По соотношению содержания железа и диоксида титана руды подразделяются на:

- низкотитанистые руды (Fe/TiO_2 больше 8);
- среднетитанистые руды (Fe/TiO_2 от 5 до 8);
- высокотитанистые руды (Fe/TiO_2 от 2,3 до 5);
- весьма высокотитанистые руды (Fe/TiO_2 меньше 2,3).

Массовая доля железа в титаномагнетитовых рудах находится в пределах от 14–15 до 40 %.

Таблица 1

Химический состав исходных руд и концентратов, полученных из титаномагнетитовых руд различных месторождений

Месторождения	Массовая доля, %								
	Fe	TiO_2	V_2O_5	S	P	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO
Качканарское									
Исходная руда	16,0	1,3	0,15	0,03	0,02	39,0	10,1	14,1	8,9
Концентрат I	60,8	2,64	0,55	0,03	0,009	5,0	2,62	1,9	2,8
Концентрат II	62,1	2,4	0,58	0,03	0,007	3,6	2,44	1,06	2,06
Суоямское									
Исходная руда	16,3	1,65	0,15	0,045	1,0	35,7	4,37	20,1	11,0
Концентрат	60,6	2,82	0,51	0,03	0,122	4,35	1,69	2,41	1,75
Копанское									
Исходная руда	22,4	6,5	0,27	0,36	0,048	33,3	11,0	8,3	5,5
Концентрат	58,7	12,3	0,95	0,23	0,005	2,2	1,7	0,82	0,74
Медведевское									
Исходная руда	21,0	8,18	0,23	0,49	0,027	34,6	11,7	8,23	4,73
Концентрат	60,8	10,0	0,79	0,13	0,005	2,25	1,15	0,41	0,62
Велиховское-Южное									
Исходная руда	18,5	1,75	0,28	0,13	0,06	37,4	4,41	16,0	12,3
Концентрат	61,3	4,41	0,79	0,072	0,01	3,34	2,13	1,35	2,39
Тебинбулакское									
Исходная руда	16,1	1,9	0,18	0,044	0,074	38,6	7,05	15,4	10,6
Концентрат	66,6	2,96	0,66	0,033	0,018	1,43	1,26	0,73	0,53
Куранахское									
Исходная руда	34,4	10,0	0,47	0,11	0,042	23,5	11,2	2,39	1,71
Концентрат	62,0	6,68	1,0	0,019	0,019	1,58	3,54	0,45	0,75

Из данных таблицы 1 следует, что практически все руды имеют повышенное содержание титана. По сравнению с качканарской рудой, в которой содержание титана составляет 1,3 %, приемлемыми по данному показателю являются титаномагнетитовые руды Суоямского, Велиховского-Южного и Тебинбулакского месторождений, где содержание титана не превышает 2 %. Остальные месторождения титаномагнетитовых руд имеют данный показатель на уровне 4,5–10 %. В этих рудах титан представлен ильменитом, который возможно извлекать. Большой интерес с точки зрения извлечения титансодержащего концентрата представляет группа месторождений Южного Урала, состоящая из Кусинского, Медведевского и Копанского месторождений. Наиболее привлекательным из них является Медведевское месторождение.

Медведевское месторождение включает 3 промышленных типа руд: ильменитовые, ильменит-титаномагнетитовые и титаномагнетитовые. Ильменитовые руды подразделяются на магнетоильменит-ильменитовые и ильменит-магнетоильменитовые. Руды также включают сульфидные минералы, в частности пирит. Всего в институте Уралмеханобр было изучено 11 лабораторных проб различных типов руд данного месторождения. Кроме того, институт участвовал в промышленных испытаниях 4 партий руды Медведевского месторождения в условиях Кусинской обогатительной фабрики и ОФ Заводоуковского рудоуправления. Содержание в пробах $Fe_{общ}$ составляло 12,4–51,9 %, титана — 5,3–9,1 %. Необходимо отметить, что на Медведевском месторождении представлен весь спектр сочетаний ильменитовых и титаномагнетитовых руд. Технологические схемы обогащения данных руд разнообразны, начиная с магнитно-гравитационных, с доводкой концентратов на электростатическом сепараторе и кончая наиболее распространенной многостадийной магнитно-флотационной схемой, которая, как правило, включает дешламацию продуктов перед сульфидной и ильменитовой флотацией и низко- и высокоградиентную мокрую магнитную сепарацию. Также возможны варианты раздельной переработки песков и шламов классификации как по флотационной схеме, так и по схемам с применением гравитации и электросепарации. Возможно также использовать обжиг-магнитные схемы для руд с высокой мартизацией. В результате обогащения этих руд получают 3 концентрата: титаномагнетитовый с содержанием Fe 57–63 % и его извлечением 20–59 %, ильменитовый с содержанием TiO_2 28–48 % и его извлечением 8–75 %, а также пиритный концентрат.

Волковское месторождение титаномагнетитов является примером комплексного использования руд. Из данной руды на Красноуральской обогатительной фабрике получают медный и железный концентраты. Возможно также получение апатитового концентрата. На рисунке 2 представлена схема переработки руды Волковского месторождения, а в таблице 2 даны технологические показатели обогащения.

Таблица 2

Показатели обогащения руды Волковского месторождения

Продукт	Выход, %	Массовая доля, %					Извлечение, %			
		Cu	Fe	V_2O_5	P_2O_5	TiO_2	Cu	Fe	V_2O_5	P_2O_5
Медный концентрат	2,84	23,1	12,5	0,190	0,20	н. д.	85,85	3,56	4,61	0,32
Медный п/п	4,81	0,1	6,85	0,043	3,27	н. д.	0,63	3,30	1,77	8,83
Апатитовый концентрат	6,52	0,13	3,77	0,026	23,36	н. д.	1,11	2,46	1,45	85,52
Железный концентрат	10,06	0,19	59,09	0,870	0,04	3,95	2,50	59,60	74,72	0,23
Хвосты	75,77	0,1	4,09	0,027	0,12	н. д.	9,91	31,08	17,45	5,10
Исходный	100,00	0,76	9,97	0,117	1,78	н. д.	100,00	100,00	100,00	100,00

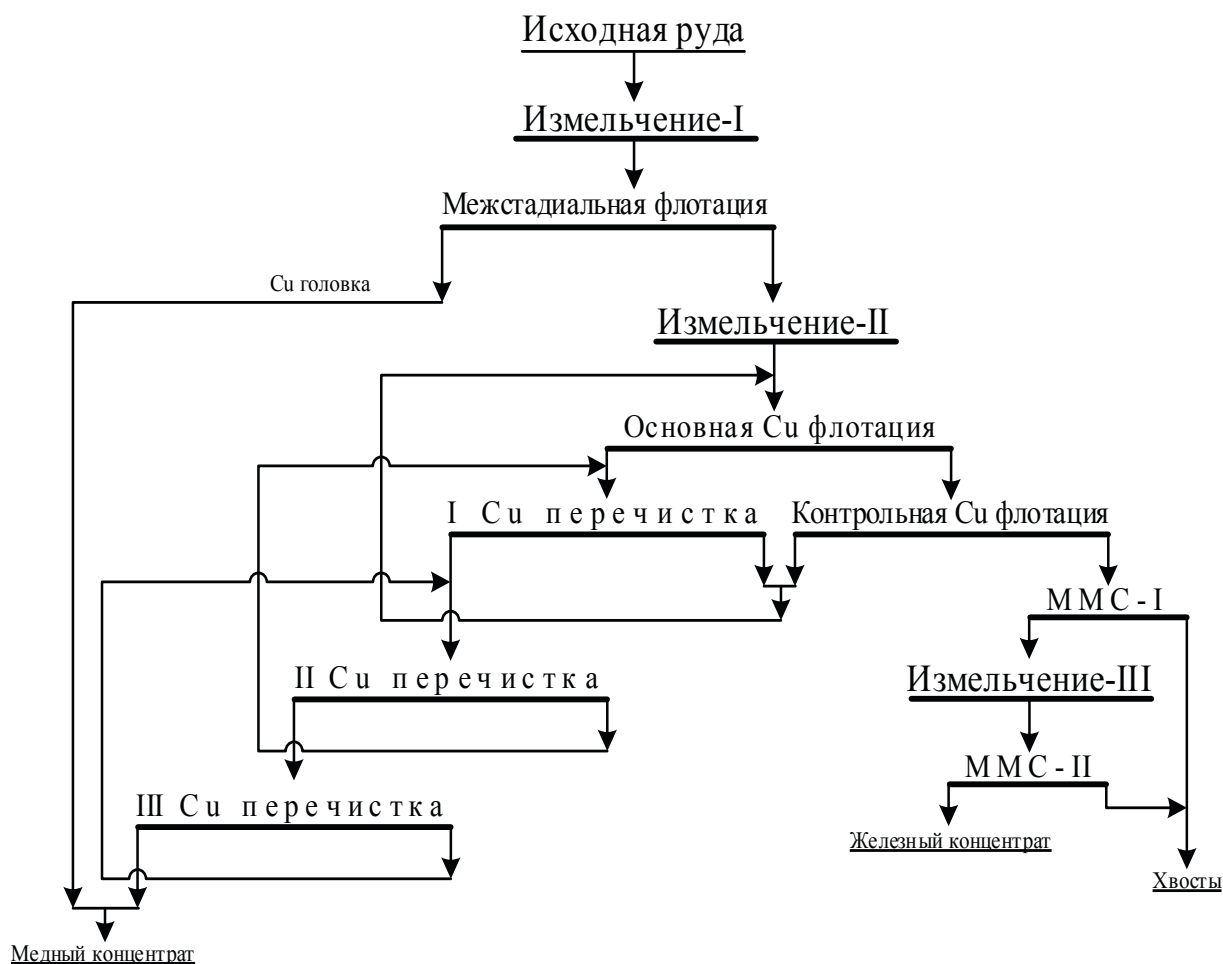


Рис. 2. Технологическая схема обогащения руды Волковского месторождения на ОАО «Святогор»

Обогащение проб руды Волковского месторождения позволило получить из различных типов руд примерно одинаковые показатели для железных концентратов. Выходы железных концентратов составили от 10,55 до 12,31 %, массовые доли железа, диоксида титана и пентаоксида фосфора составили от 59,43 до 62,95 %, от 2,47 до 2,75 % и от 0,023 до 0,160 % соответственно. В настоящее время в связи с подачей на фабрику руд с глубоких горизонтов с повышенным содержанием (до 5–7 %) диоксида титана, не позволяет самостоятельно использовать концентраты в доменной плавке, но предполагает их подшихтовку к кондиционным железным концентратам, например на Надеждинском металлургическом комбинате. Апатитовый концентрат в настоящее время не производят.

Месторождение Тебинбулак, Республика Узбекистан. Месторождение титаномагнетитовых руд Тебинбулак практически идентично Качканарскому месторождению. Запасы руды данных месторождений составляют 3,5 млрд т на каждом. В таблице 3 даны технологические показатели ДОФ для двух месторождений, а на рисунке 3 приведена полная качественно-количественная схема мокрого обогащения промпродукта ДОФ.

Таблица 3

Сравнение технологических показателей по ДОФ при переработке руд Тебинбулакского и Гусевогорского месторождений

Показатель	Тебинбулакское месторождение	Гусевогорское месторождение
Содержание железа общего в исходной руде, %	16,1	16,0
Крупность дробления, мм	12–0	25–0
Крупность после СМС, мм	16–0	25–0
Выход хвостов СМС, %	33,3	9,1
Содержание железа общего в хвостах СМС, %	9,2	8,0

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГАММЫ ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

П. А. Козлов¹, А. М. Паньшин², Л. И. Леонтьев^{3,4}

(1 — НЧОУ ВО «Технический университет УГМК», г. Верхняя Пышма, Свердловская обл., Россия, p.kozlov@tu-ugmk.com; 2 — ООО «УГМК-Холдинг», г. Верхняя Пышма, Свердловская обл., Россия; 3 — Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; 4 — Президиум РАН, г. Москва, Россия, leo@presidium.ras.ru)

В последние годы переработка промышленных отходов приобретает особую актуальность. Не случайно 2017 г. был объявлен Годом экологии. Такая постановка вопроса в первую очередь связана с тем, что Россия по количеству образующихся не утилизируемых отходов на душу населения опережает все экономически развитые страны мира. При этом наибольшее количество производит металлургическая промышленность. В отвалах накоплено более 1 млрд т отходов, в том числе по цветной металлургии — 800 млн т, по черной — 500 млн т.

Основным источником образования отходов являются переделы: электроплавки стали и автогенной плавки сульфидного медно-цинкового сырья и конвертирования штейнов.

УГМК является единственным в России производителем четвертого по объемам производства и потребления металла — цинка. Растущие потребности РФ в цинке и целой гамме сопутствующих цинку металлов (например, свинец, индий, олово, кадмий, медь) не обеспечены их производством на действующих предприятиях в связи с недостатком сырья. В то же время на предприятиях черной и цветной металлургии, химической промышленности накоплены сотни миллионов тонн цинк-содержащих отходов 2–4 классов опасности, переработка которых позволит не только восполнить сырьевую базу заводов, но и улучшить экологическую ситуацию.

Экономическая оценка извлечения цинка, свинца, олова и индия показывает целесообразность их производства (рис. 1).

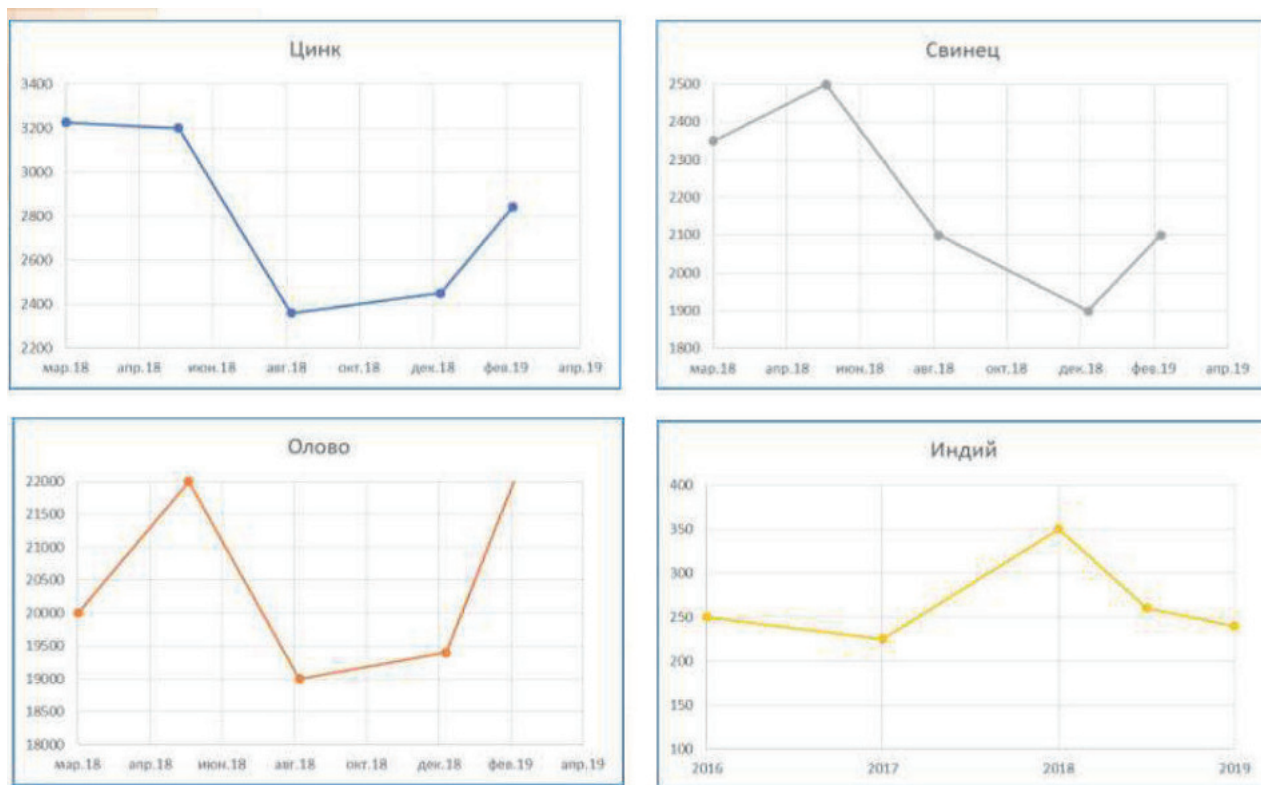


Рис. 1. Изменение цен на некоторые металлы

Стоимость цинка в сульфидном концентрате составляет 60 % от цены цинка на ЛБМ (содержание цинка 50 %).

Стоимость цинка в отходах — до 10 % (содержание цинка не менее 15 %).

Суммарная стоимость извлекаемых металлов:

— в пылях медеплавильного производства (ПМП) — 280 \$/т;

— в пылях сталеплавильного производства (СПП) — 110 \$/т.

Ежегодный объем образования:

— ПМП и изгари — до 50 тыс. т.;

— СПП — до 200 тыс. т.

Образующиеся токсичные пыли складировать в отвалы и шламонакопители. До настоящего времени в РФ эти пыли и шламы не перерабатывали в связи со сложным химическим и минералогическим составами, существенно отличающимися от рудного сырья, а также ввиду отсутствия технологии, позволяющей извлечь все металлы из такого вида отходов. Указанные, а также ранее не перерабатываемые и находящиеся на спецхранении отходы черной и цветной металлургии, химической промышленности представляют интерес для извлечения цинка, свинца, олова, индия, кадмия, кобальта, меди, золота, серебра.

Присутствие в отходах «первого» металла — железа и «четвертого» — цинка создают типичную проблему по их разделению. Было разработано множество как гидрометаллургических, так и пирометаллургических процессов, но успешным оказался только вельц-процесс, которым в настоящее время перерабатывается более 85 % пылей, образующихся при переработке железозинкосодержащих ломов.

Базовая научно-техническая идея, заложенная в основу технологии вельцевания, состоит в дистилляционном разделении элементов поликомпонентных оксидных систем в восстановительных условиях. Вельц-процесс предназначен для переработки окисленного сырья и в силу своей универсальности позволяет перерабатывать кроме отходов черной и цветной металлургии отходы химической промышленности. Он может быть применен для извлечения цинка, свинца, олова, индия, кадмия, ртути, мышьяка, сурьмы (рис. 2).

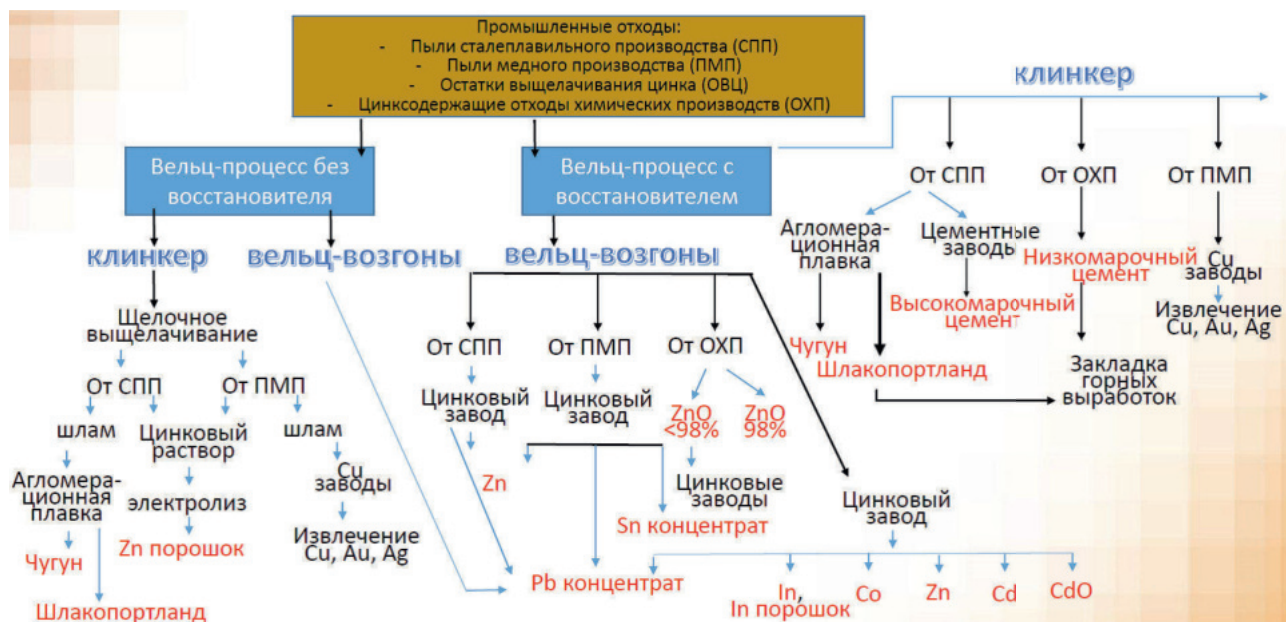


Рис. 2. Блок-схема переработки промышленных отходов

Часть этих металлов возгоняется в виде паров металлов (цинк, кадмий), некоторые в виде сульфидов (свинец, олово, мышьяк), хлоридов (индий), оксидов (свинец, мышьяк, сурьма). Сплав меди и драгметаллов остается в клинкере, поступающем на переработку на медные заводы. Индий и кобальт извлекают с использованием экстракционной технологии из растворов от выщелачивания вельц-возгонов. Олово и свинец в виде свинцовых и оловянных концентратов поступают на переработку на свинцовые и оловянные заводы.

Электролиз используют для получения металлического цинка, кадмия, индия, цинкового порошка.

Из таблицы видно, что рассматриваемые типы отходов содержат весьма значительные количества цинка и сопутствующих свинца, олова, меди (ПМП), железа (СПП), а также индия (ОВЦ). Однако повышенное содержание галогенидов в отходах, которые препятствуют выделению цинка на стадии электролиза цинка из раствора после выщелачивания, требует технических решений по их удалению.

Таблица

Химический состав цинксодержащих промышленных отходов, %

Наименование	Zn	Pb	Sn	Fe	Cl	F	As	CaO	SiO ₂	Cu	In
Пыли сталеплавильного производства (СПП)	15–20	0,2–5,0	–	11–36	0,4–6,0	0,2–0,4	–	–	–	–	–
Пыли медеплавильного производства (ПМП)	17–25	10–30	2–4	5–10	1,5–2,6	0,1–0,3	0,1–2,5	0,2–4,0	2–8	3,5	–
Остатки выщелачивания цинка (ОВЦ) цинковые кеки	18–21	1,5–5	–	13–30	0,005	–	–	0,5–0,8	4–6	–	0,02–0,1
Цинксодержащие отходы химических производств – (ОХП)	15–18	0,03–0,4	–	1,5–1,8	0,12	–	–	18–20	8,0	–	–

Фазовый анализ такого сложного продукта, как пыль электрометаллургического производства, был проведен с комплексным использованием методов рентгеновской и мессбауэровской спектроскопии, дополняющих друг друга, а также с использованием электронной микроскопии. Цинк в пыли ЭДП содержится как в ферритной, так и в оксидной формах. Кроме того, присутствуют хлориды натрия и калия, графит, магнезит и кальцит.

Для уточнения формы нахождения железа в пыли был выполнен мессбауэровский анализ. На мессбауэровском спектре образца пыли ЭДП были обнаружены две системы линий сверхтонкой структуры (СТС) с эффективными магнитными полями $H_{эф}$, равными 489 и 459 кЭ, и дублет феррита цинка с изомерным сдвигом $\delta E_1=0,34$ мм/с и квадрупольным расщеплением $\Delta E_Q=0,51$ мм/с. При этом 66,2 % атомов железа входят в состав $ZnFe_2O_4$, а 33,8 % атомов железа в состав Fe_3O_4 , что коррелирует с количественной оценкой рентгенофазового анализа.

Результаты проведенных физико-химических исследований позволили охарактеризовать электропечные шламы как техногенные многокомпонентные оксидные микроразмерные порошкообразные материалы на основе оксидов железа, содержащие цинк. Концентрация цинка в шламе зависит главным образом от общего количества цинка в металлоломе, использованном в завалке электропечей.

Фазовый анализ пыли, получаемый при плавке меди, был выполнен рентгенофазовым методом. Расчет интенсивностей основных рефлексов позволил выделить преобладающие фазы пыли медистой плавки (ПМП). Пыли имеют, в отличие от пылей черной металлургии, большое количество свинца, и в них находится олово.

Рентгенофазовый анализ указывает на наличие свинца в форме сульфата и сульфида, цинка — в виде ортостаната, феррита и сульфида, меди — в виде халькопирита. Свинец представлен в формах сульфата и сульфида на 85–90 %. Остальное количество свинца (около 10 %) находится в силикатной или оксидной форме.

Цинковые концентраты для извлечения из них цинка проходят две стадии переработки: пирометаллургическую — обжиг в печах кипящего слоя и гидрOMETаллургическую. Продукты обжига печей КС обрабатывают растворами, содержащими серную кислоту, с целью перевода цинка в раствор. После завершения выщелачивания рН раствора составляет 4,7–5,2. В результате выщелачивания образуются остатки выщелачивания цинка — цинковые кеки и цинксодержащие растворы. Цинковые кеки состоят из остаточного сульфида цинка (сфалерита), ферритов цинка, новообразованного сульфида меди, соединений железа, цементированных тонкодисперсным

хлопьевидным веществом сульфатно-гидроксидного состава с включением оксида цинка и гетита. Содержание индия в цинковом кеке составляет 0,02–0,1 %.

Кроме отходов черной и цветной металлургии на полигонах скопилось более миллиона тонн цинксодержащих отходов химической промышленности. Установлено присутствие в шламе: цинка в форме карбоната — 23,7 %; гидроксида — 1,5 %; кальция в форме двухводного сульфата — 26,5 %; карбоната — 8,7 %; свободного кремнезема — 14 %; углерода в форме органики — 8,2 %. Разнообразие фазового и химического состава каждого из отходов показывает, что для превращения научно-технической идеи в конкретную технологию необходимо знать поведение компонентов в условиях вельцевания, на основании полученных данных разрабатывать способы по извлечению металлов.

Из приведенных данных по фазовому и химическому составу отходов видно существенное их различие как по количественному, так и по качественному наличию компонентов. Поэтому необходим поиск решений для каждого вида отходов.

Последней разработкой в области вельцевания явилось создание технологии, проектирование и строительство в ПАО «Челябинский цинковый завод» вельц-комплекса № 6 с вельц-печью длиной 60 м, диаметром 4 м. За базу был принят вельц-комплекс № 5, пущенный в работу в 2007–2008 гг. Аппаратурная схема вельц-комплекса приведена на рисунке 3.

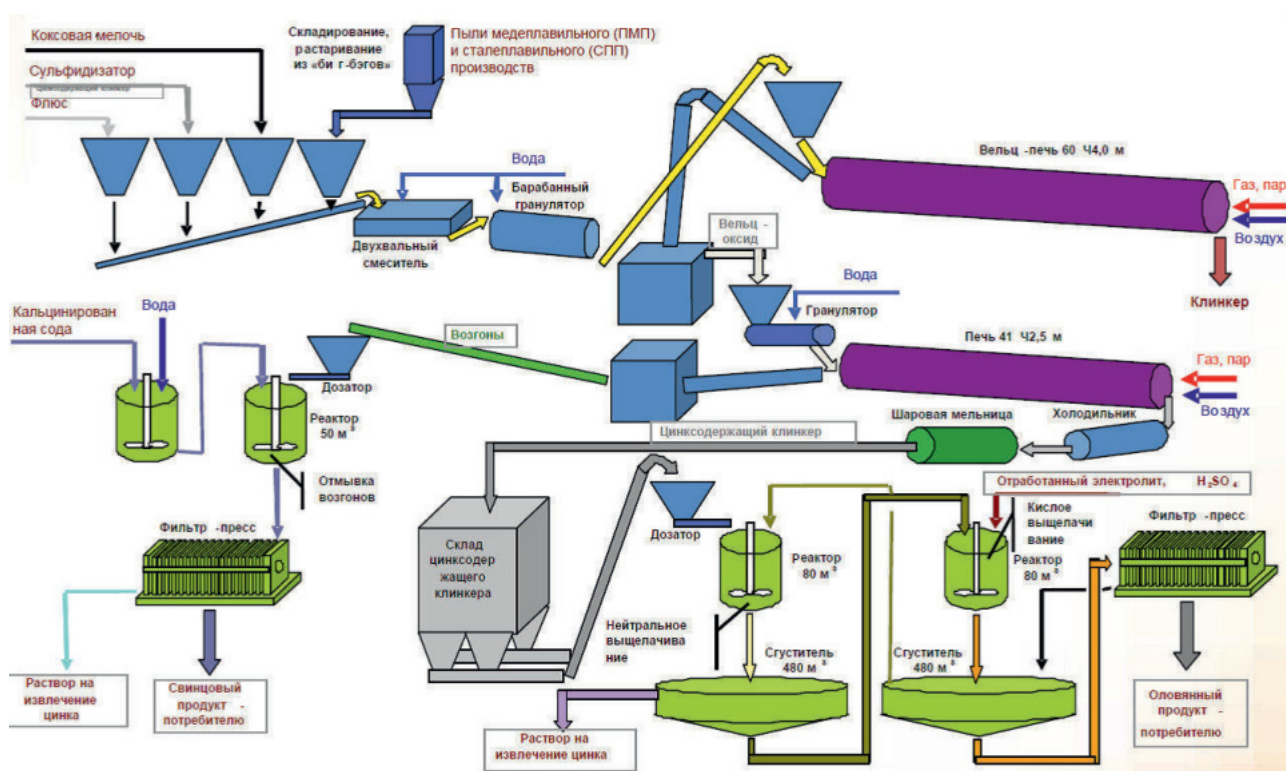


Рис. 3. Блок-схема переработки пылей медеплавильного производства и пылей сталеплавильного производства

Созданные технологическая схема и технические решения, используемые в производстве, отличаются от известных и применяемых при переработке рудного, вторичного и техногенного цинксодержащего сырья, были разработаны на основании выполненных исследований и включают следующие основные стадии:

- подготовку сырья к металлургической переработке, исключающую потери материалов и обеспечивающую эффективность последующих пирометаллургических переделов;
- пароокислительное вельцевание (1) сырья с возгонкой цинка, свинца, индия и олова в трубчатой печи и перевод меди в клинкер, направленный на медеплавильные предприятия, и железосодержащий клинкер, направляемый на предприятия черной металлургии;
- пироселективное вельцевание (П) вельц-оксида от вельцевания (1) с выделением возгонов свинца, их конденсацией, отмывкой и получением концентрата, а также цинксодержащего клинкера;

- выщелачивание цинксодержащего клинкера с получением цинк-индийсодержащего раствора и свинцового или свинцово-оловянного кека, передаваемого на производство этих металлов;
- извлечение индия из раствора (при переработке цинковых кеков);
- электролиз цинксодержащего очищенного раствора с получением марочного цинка;
- электролитическое рафинирование индия с получением марочного индия.



Получение монохлорида индия ($t=250^{\circ}\text{C}$)
 $\text{In} + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{InCl} + \text{NH}_3\uparrow + 0,5\text{H}_2\uparrow$
 Диспропорционирование индия в виде
 $\text{In}^+ - 2e = \text{In}^{3+}$
 $2\text{In}^+ + 2e = 2\text{In}_{\text{мет}}$
 Суммарно
 $3\text{In}^+ = \text{In}^{3+} + 2\text{In}_{\text{мет}}$
 $3\text{InCl} = \text{InCl}_3 + 2\text{In}_{\text{мет}}$

Рис. 4. Технологическая схема получения порошка индия высокой чистоты

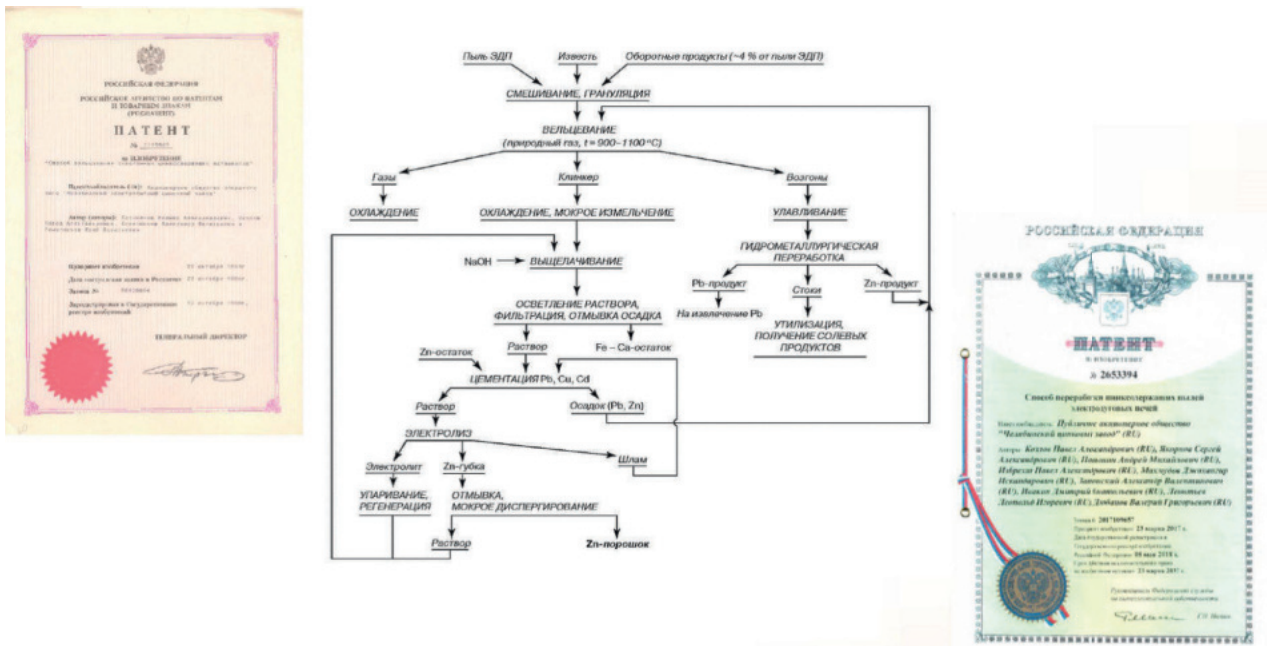


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема переработки пыли черной металлургии с получением цинкового порошка

Оригинальными решениями мирового уровня являются:

- процесс пареокислительного вельцевания полиметаллических отходов, обеспечивающий извлечение цинка на уровне 99 %, свинца — 98 %, олова — 93 %, что на 4 % выше известных аналогов;
- рециклинг тепла газов и твердых продуктов с получением технологического пара, обеспечивающий одновременно двухкратное снижение затрат на энергоносители в сравнении с лучшими зарубежными аналогами;

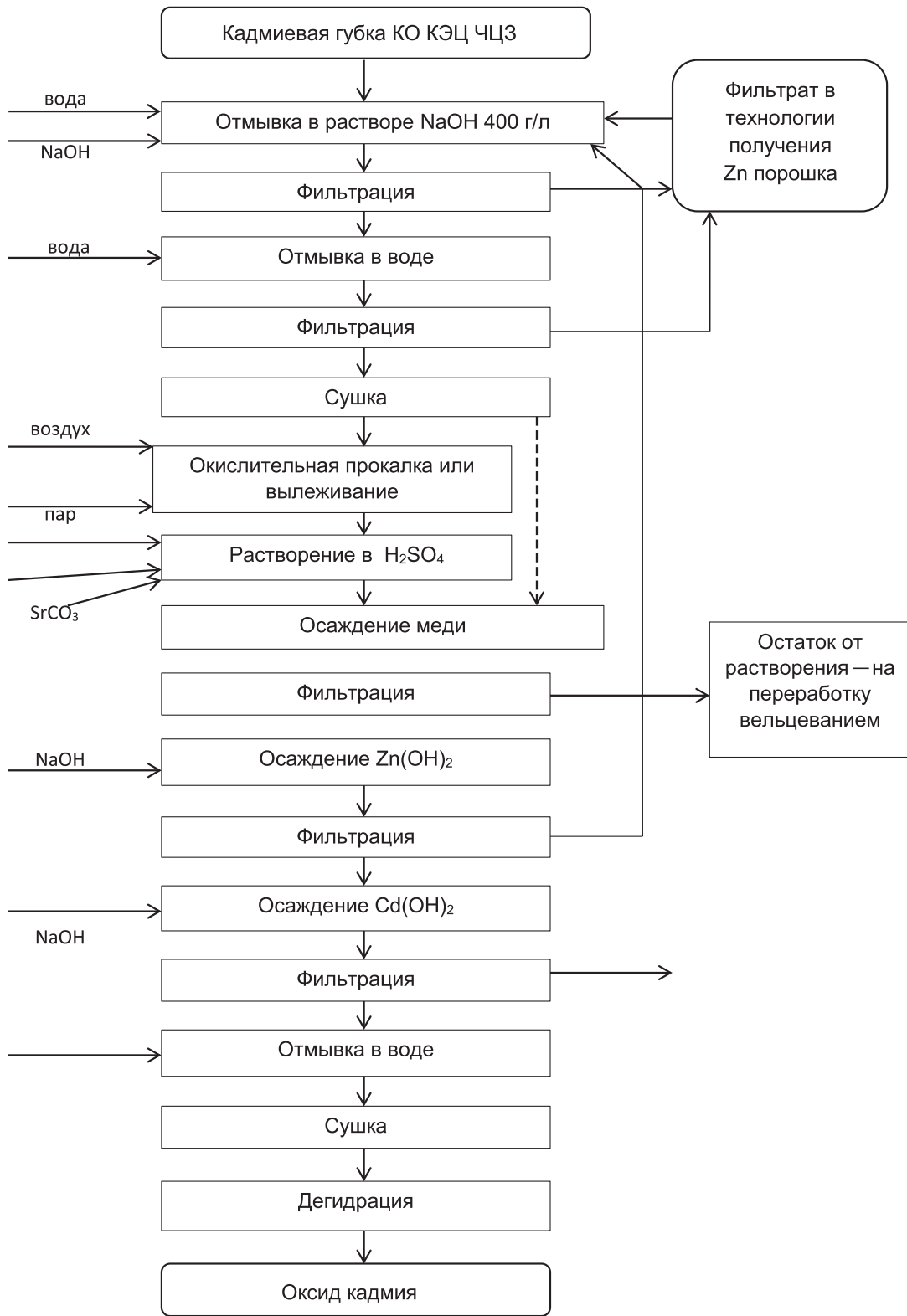


Рис. 6. Технологическая схема получения порошка оксида кадмия из кадмиевой губки

- конструкции вельц-печей, котла-утилизатора и фильтров, обеспечивающие снижение запыленности отходящих газов до 0,4–0,7 мг/м³ (евростандарт — 5 мг/м³);
- универсальность технологии, позволяющей перерабатывать пыли цветной и черной металлургии, отходы гальванических цехов, отработанные катализаторы, изгарь и т.д.;
- перевод вредных элементов (As³⁺, Cl⁻, F⁻) в малотоксичные соединения с последующим их использованием в промышленности (черная металлургия) и строительстве (дороги и т.д.);
- извлечение из отходов, кроме профилирующего металла — цинка, сопутствующих металлов: индия, олова, свинца, кадмия;
- методы повышения качества товарной продукции и последовательность операций, обеспечивающих селективное разделение элементов поликомпонентных отходов;
- получение широкой гаммы порошков: индиевого — методом диспропорционирования (рис. 4), цинкового — электролизом (рис. 5), оксида кадмия — из кадмиевой губки (рис. 6).

Аналогов технологии совместной переработки пылей цветной и черной металлургии в мировой практике не выявлено. Технические решения и ноу-хау могут быть экспортированы за рубежом (Германия, США, Болгария, Бразилия и др.). В настоящее время ряд способов проходит патентование в Германии.

Разработка физико-химической основы и технических решений извлечения гаммы цветных (цинк, свинец, медь, олово, кобальт), редких (индия и кадмия) металлов, а также железа в форме металлов или порошков, солей и окислов из отходов промышленного и химического производства улучшает экологическую обстановку в районах расположения промышленных предприятий. Начиная с 2010 г. ежегодно перерабатываются полностью все пыли медеплавильных УГМК (более 30 тыс. т/год), изгари предприятий черной металлургии (более 13 тыс. т/год).

Объемы использования технологии значительно расширяются за счет ввода в ПАО «ЧЦЗ» комплекса крупногабаритной вельц-печи 60×4 м, в Нижнем Тагиле по разработанному технологическому регламенту в ТУ УГМК — печи 60×3 м. Ведется проектирование вельц-комплексов по регламентам ТУ УГМК в г. Абинске, г. Невинномысске, г. Балаково. Реализация проектов позволит перерабатывать практически все ежегодно образующиеся в стране цинксодержащие пыли от плавки меди и производства электростали и перейти к переработке захороненных ранее отходов.

В рамках работы решаются две важные народнохозяйственные проблемы: обеспечение металлургической отрасли высококачественным сырьем и решение экологической проблемы, связанной с захоронением отходов 2–4 классов опасности, со снижением в процессе вельцевания содержания выбросов пыли с 10 мг/м³ по проекту до 0,4–0,7 мг/м³ (евростандарт требует 5 мг/м³), уменьшением ежегодных выбросов CO₂ на 2 млн м³.

RECOVERY OF ALUMINIUM-BASED COMPOUNDS FROM SALT CAKE OF ALUMINIUM DROSS PROCESSING

Onuralp Yücel¹, Osman Halil Celik¹, Hakan Morcali²

(1 — Metallurgical and Materials Engineering Department, Istanbul Technical University, 34469, Maslak, Istanbul, Turkey; 2 — Environmental Engineering Department, Kahramanmaraş Sütçü İmam University, Kahramanmaraş, Turkey)

Introduction. Although it is the third most common element after oxygen and silicon in terms of concentration on Earth's crust, the aluminum compounds are very stable. Industrial-scale production of aluminum was started in 1886 with the use of electrolysis method found by Charles Martin Hall and Paul T. Heroult, unaware of each other. Thus, since the discovery of production by the electrolysis method, aluminum production has increased from 13 tonnes per year, to over 50 million tonnes in the world currently [1,2].

Today, aluminium is produced via two different routes: primary aluminium production from bauxite ore and recycling aluminium (secondary production) from process scrap and used aluminium products [3]. White dross is called primary dross produced from aluminium production and contains up to 80 % metallic aluminium by mass. Black dross is formed in secondary aluminium production and contains 15–60 % metallic aluminium [4–6].

Aluminium salt cakes are formed from grinding and melting of aluminum black dross and, they are so dangerous for environment when it is buried directly into the ground without any disposal or recycling process. It is caused mainly by Al N. AlN in salt cake reacts with underground water also with moisture too. After AlN reacts with underground water NH₃ gas is formed. After that pH increases above 9. Thus, Al₂O₃ which is protective layer on metallic aluminum is also started to dissolve in NH₃ solution due to the pH value. Metallic aluminum reacts with water and with this reaction H₂ gas, which can be exploded when it is reacts with flame, is formed. PH₃ (AIP), CH₄ (AIC₃), H₂S (Al₂S₃), HCN gasses can be also formed if the pressure and temperature are enough high [7,8].

In this study, hydro and semi-pyrometallurgical experiments carried out to recover aluminium and its compounds like aluminium oxide as aluminium hydroxide from salt cake which was output of pre-treatment steps such as crushing, screening and grinding from aluminium black dross formed in a factory that produce secondary aluminium products and send it to recycle to recycling facility which produce aluminium ingots.

Sample Preparation and Chemical Analysis. The chemical composition of the aluminum black dross used in the experiments was given in Table 1. The high amount of nitrogen contained in the structure (in the form of AlN) is due to the use of N₂ gas instead of Ar in the refining process. The chemical composition of residue under 125 µm (salt cake or non-metallic residue, SC or NMR), which was formed because of crushing, milling and sieving of black dross and used in the research process, was given in Table 2.

Table 1

Chemical analysis of black dross [wt.%]

Sample	Al _{Total}	Al _{Metallic}	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	Tuz	C	S	N
Black dross	53,95	23,59	57,07	7,45	3,34	2,80	0,88	0,28	4,59

Table 2

Chemical composition of SC which was used in the experiments [wt.%]

Sample	Al _{Total}	Al _{Metallic}	Al ₂ O ₃	Mg	SiO ₂	NaCl	KCl	C	S	N
-125 µm	50,09	12,84	70,03	4,33	3,34	0,63	0,22	0,83	0,29	4,59

Experimental Procedure. Experimental block diagram is shown in Figure 1. According to the flow chat, in experimental studies; leaching experiments with water were carried out to remove salt and nitrogen in the structure. This was followed by leaching experiments at room temperature with the addition of sodium hydroxide to include the metallic aluminum in the SC into the solution. To dissolve the high amount of aluminum oxide in the remaining residue, dissolution tests were carried out at high temperatures using sodium hydroxide, followed by leaching with water. Thus, it is possible to dissolve in the solution, the aluminum and compounds in the structure. Finally, all aluminum compound solutions were combined and pH adjusted, and aluminum hydroxide was produced. In leaching and melting experiments, 0.25 grams of the SC was used.

Results and discussion. Disposal of Salts and Aluminium Nitride. The chemical analysis results obtained by water-leaching experiments (25–80 °C) for the removal of high amount of nitrogen (AlN) and salt in the SC are shown in Table 3. The XRD result of the remaining structure after the leaching experiment with water at 80 °C is given in the following Figure 2.

Table 3

Chemical analysis of water leached SC [wt.%]

Sample	Al _{Total}	Al _{Metallic}	Al ₂ O ₃	Mg	SiO ₂	NaCl	KCl	C	S	N
25 °C	55,74	12,34	72,19	4,30	3,21	0,06	0,03	0,88	0,19	1,95
80 °C	55,68	12,00	72,71	4,27	3,20	0,02	0,02	0,85	0,18	0,62

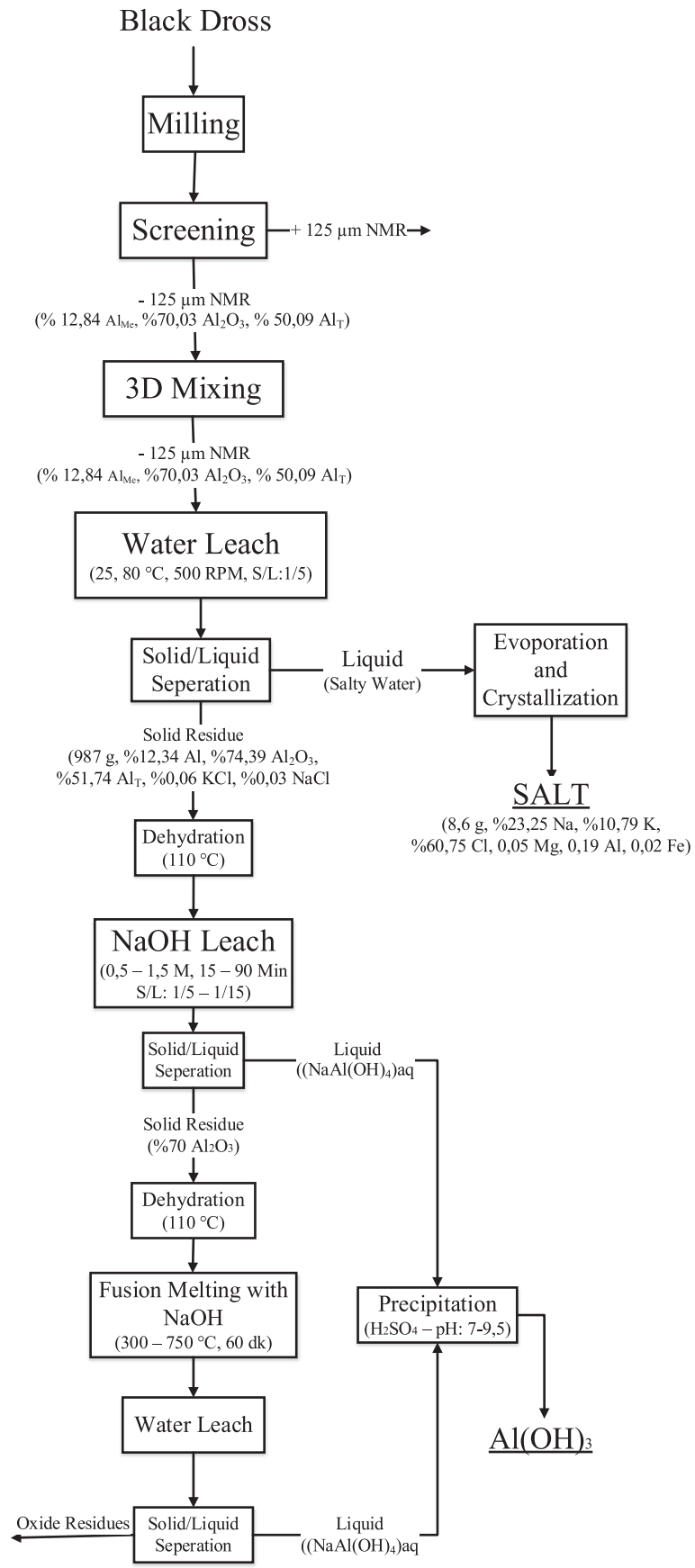


Fig. 1. Block diagram of the experiments

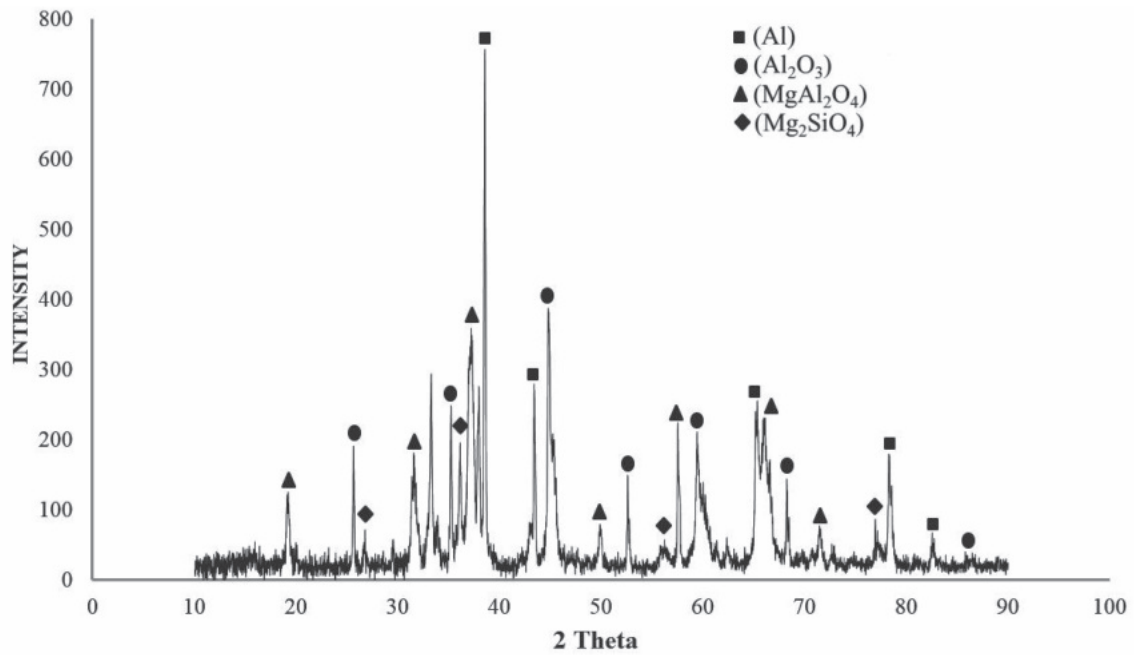


Fig. 2. XRD pattern of water leach SC at 80 °C

Leaching of Aluminium from SC. The leaching experiments with sodium hydroxide made for the removal of the metallic aluminum contained in the salt cakes were investigated in two parts. In the first step, the solid/liquid ratio was kept constant and the effects of sodium hydroxide concentration and time parameters on the amount of aluminum removed were investigated (Figure 3). In the second part, the effects of solid/liquid ratio and the sodium hydroxide concentration on removed metallic aluminum were determined by keeping the time constant (Figure 4). The chemical analyses of the results obtained were carried out in total aluminum. Chemical analysis of the residue remaining after leaching is shown in Table 4, and the XRD result is shown in Figure 5.

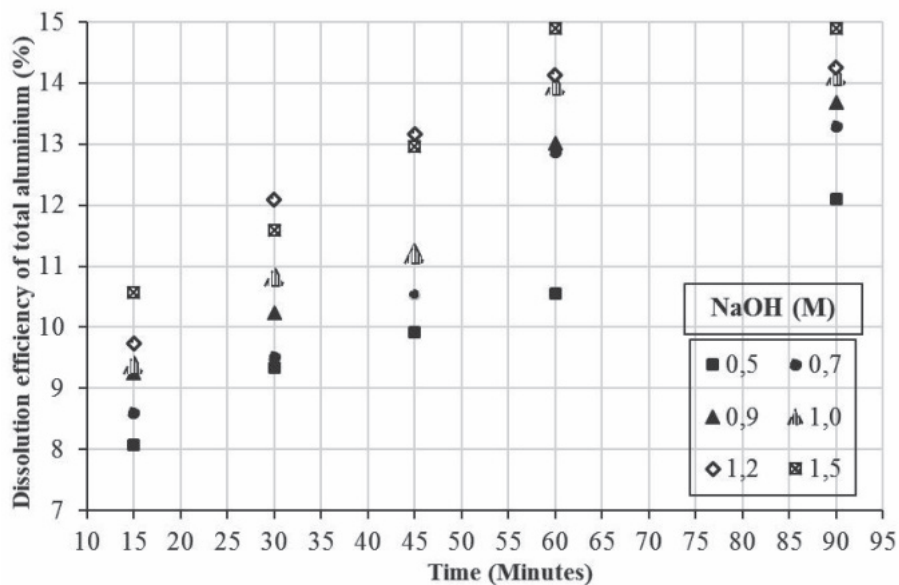


Fig. 3. Effect of time and NaOH concentration on dissolution of total aluminium (1/10 solid/liquid rate, 0,25 g SC)

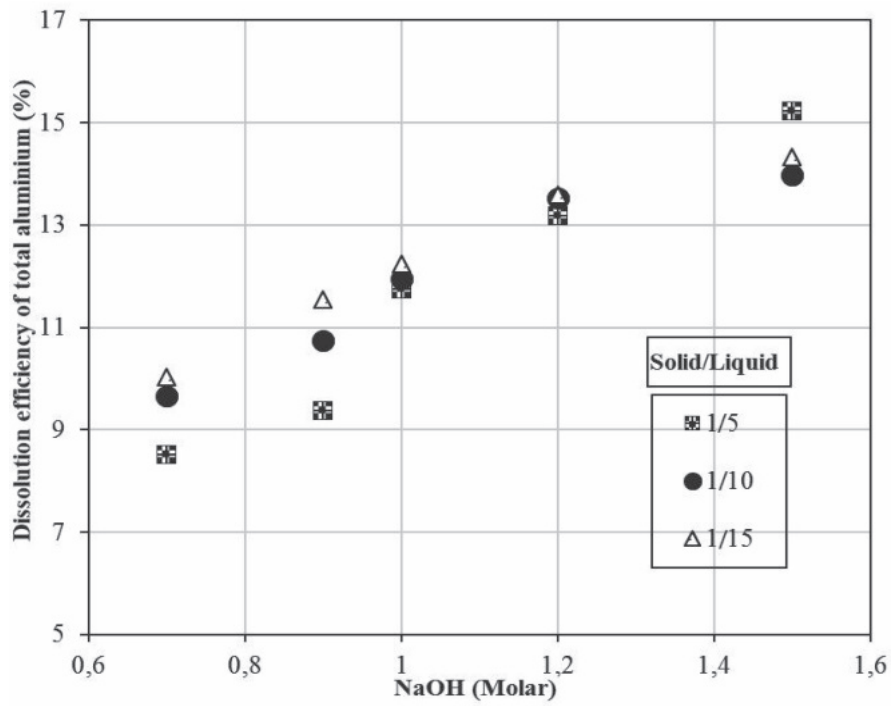


Fig. 4. Effect of NaOH concentration and S/L rate on dissolution of total aluminium (60 min, 0,25 g SC, 25 °C)

Table 4

Chemical composition of leached residue after NaOH leach [wt.%]

Al _{Total}	Al _{Metallic}	Al ₂ O ₃	Mg	SiO ₂
43,49	0,15	78,00	4,26	5,34

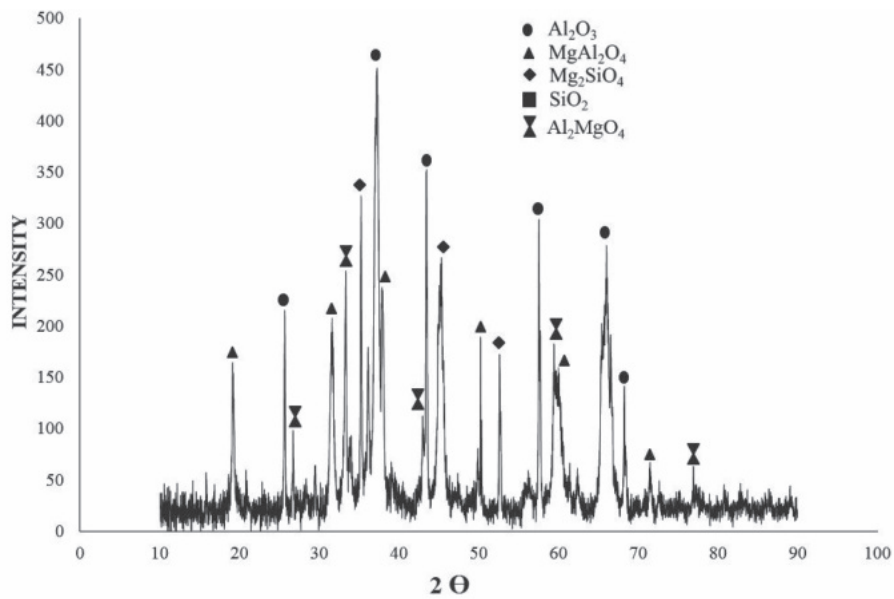


Fig. 5. XRD pattern after NaOH leaching

Fusion and Leaching Experiments of Al₂O₃ from SC. Melting experiments were carried out by adding sodium hydroxide at high temperatures to remove the aluminum oxide present in the remaining residue after the leaching with NaOH. In this experimental series, the effect of temperature on aluminum included in the solution was examined and the results were shown in Figure 6.

Obtained aluminum solutions were combined. The pH was adjusted by the addition of sulfuric acid from the obtained sodium aluminate solution and the degradation of the sodium aluminate structure was achieved. Through this degradation, aluminum hydroxide precipitation was carried out. The chemical composition of the obtained aluminum hydroxide is given in Table 5.

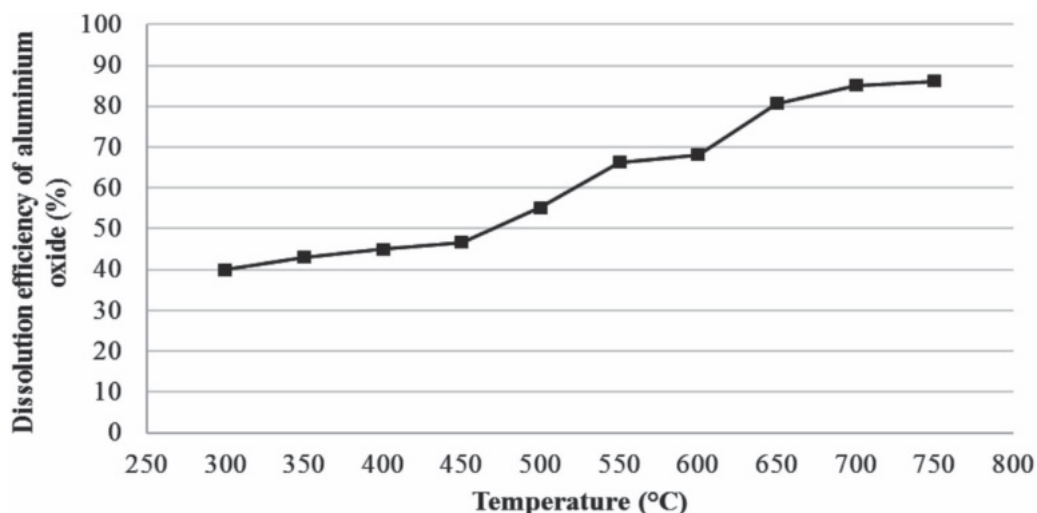


Fig. 6. Effect of temperature on dissolving aluminium oxide (SC/NaOH 1/2, 60 minutes, 0,25 g SC)

Table 5

Chemical composition of produced aluminium hydroxide [wt.%]

Sample	Al(OH) ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
Al(OH) ₃	99,84	65,27	0,02	0,06

Conclusions. The temperature or stirring rate were not active parameters for removal of the salts (NaCl, KCl) present in the salt cake structure. Salts dissolve with high efficiency even at room temperature (25 °C). Temperature is an effective parameter for removing the AlN compound. In the experiment carried out at room temperature, the nitrogen ratio was reduced from 4,59 to 1,95 to obtain 42,48 % yield, while the nitrogen ratio in high temperature (80 °C) leaching procedures were reduced from 4,59 % to 0,62 % and a yield of 86,4 % was achieved. Aluminum nitrite reacts with water to form aluminum hydroxide and was added to NMR. By doing so, it also increases the total recovery efficiency.

In leaching experiments with NaOH made to dissolve metallic aluminum as aluminum hydroxide, the highest yield was obtained with a yield of 1/5 solid/liquid ratio, 1,5 molar NaOH concentration and 60 minutes at 25 °C for leaching.

For recovery of the remaining aluminum oxide in the salt cake structure, dissolution experiments were carried out with NaOH and then the water-soluble structure was dissolved with water. In high temperature NaOH dissolution experiments, the highest dissolution yield was calculated as 85,1 %, which was at 700 °C.

References

1. Hwang J. Y., Xu Z. Recovery of metals from aluminium dross and salt cake // J. Min. May. Charact. Eng. 2006. V. 5. P. 47–62.
2. Mukhopadhyay J., Ramana Y. V. ve Singh U. Extraction of Value Added Products from Aluminium Dross Material to Achieve Zero Waste // TMS Light Met. 2005, P. 1209–1212.
3. Das S.: Secat, Inc, Report No. 2004.

4. Car E. Alüminyum Üretim Süreçleri. TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası. 2011
5. Manfredi O., Wuth W., Bohlinger I. Characterizing the physical and chemical properties of aluminium dross // J. Metals. 1997. V. 49 (11), P. 48–51.
6. Zhang L., Galloway T.J. State of the art in aluminium recycling from aluminium dross. Light Metals 2006 // The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale. P. 931–936.
7. Lorber K. E., Lorber K. E., Antrekowitsch H. Treatment and disposal of residues from aluminium dross recovery // 2nd International Conference on Hazardous and Industrial Waste Man. Crete, 2010. P. B. 2.1.
8. Lorber K. E., Antrekowitsch H. Treatment and Disposal of Residues from Aluminium Dross Recovery // Journal of Mining and Metallurgy. 2010. V. 2. P. 25–38.

Секция 1

ВИДЫ, ОБЪЕМЫ, СОСТАВЫ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ (ВСКРЫШНЫХ ПОРОД, ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ, ШЛАКОВ, ПЫЛЕЙ И ШЛАМОВ ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ) ПРЕДПРИЯТИЙ ГОРНО- МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ (ОБОГАЩЕНИЯ) РУДНОГО ТАНТАЛСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

В. М. Чумарев, Л. Ю. Удоева

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

В последние десятилетия из-за роста цен и дефицита богатых концентратов наметилась тенденция вовлечения в производство бедного сырья. За рубежом важным источником получения тантала стали шлаки плавки танталсодержащих касситеритовых концентратов Малайзии, Таиланда и других стран [1, 2]. Доля танталсодержащих шлаков в общем балансе перерабатываемого сырья сегодня более 50 % [3] и не уменьшится в ближайшие годы. В США и других странах давно разрабатывают технологии извлечения тантала из низкосортного сырья [4, 5].

Отечественная промышленность, в отличие от зарубежной, может быть ориентирована только на переработку бедных труднообогатимых руд, поскольку выявление богатых месторождений тантала маловероятно [6]. Тонкая вкрапленность и изоморфизм затрудняют разделение минералов, приводят к большим потерям Ta и Nb при обогащении руд механическими методами: до 25 % целевых металлов переходит в бедные танталом промпродукты основных и доводочных операций (табл. 1). Так, например, при обогащении берилл-танталовых руд месторождений «Завитинское», «Квартальное», «Липовый Лог» в промпродукты переходит более 20 % Ta.

Исследования, проведенные в ВНИИХТе, ВИМСе, ЦНИИолово, ИрГиредмете, показали, что из руд наиболее крупного по запасам тантала Этыкинского месторождения в коллективный концентрат (2–3 % Ta, 2–3 % Nb, 4,0–4,5 % Sn) может быть извлечено до 72–76 % тантала, 80–90 % олова. Судя по результатам промышленной проверки, при последующем его разделении на сортовые танталовый и оловянный концентраты в промпродуктах и хвостах доводочных операций остается более 50 % тантала и 30–40 % олова.

Резервом для доизвлечения Ta, Nb, Sn из руд Вишняковского и Катугинского месторождений также могут быть промпродукты основных и доводочных операций. По данным ВИМСа, в них переходит до 15,0 % и 8,0 % Ta соответственно.

Основным направлением повышения извлечения тантала из отечественных руд является создание и реализация оптимальных комбинированных схем их обогащения, включающих традиционные стадии механического и химико-металлургического концентрирования тантала, переработку бедных концентратов, промпродуктов [7]. Среди химико-металлургических способов переработки бедного рудного и вторичного сырья важное место отведено пирометаллургическому концентрированию Ta и Nb. В этой связи в настоящей статье приведен краткий обзор зарубежных и отечественных работ, посвященных этой проблеме. Показана необходимость постановки и расширения исследований по металлургическому извлечению тантала из бедного сырья.

Восстановительная карботермическая плавка танталового сырья впервые была применена бельгийской компанией «Жеомин» для переработки танталсодержащих шлаков. Процесс, описанный в работе [8], состоял из двух стадий. Богатый оловом шлак, содержащий 25–30 % Sn и 8,8–10,5 % ($Ta_2O_5 + Nb_2O_5$), вначале плавил в электропечи. В результате получали металлическое олово, гартлинг (сплав Fe-Sn) и тантал-ниобийсодержащий шлак ($Sn < 1,0\%$; $Ta_2O_5 + Nb_2O_5 = 20–24\%$), из которого получали ферросплав 48–52 % (Ta+Nb) в виде «блока» на подине печи. В отвальном шлаке было менее 0,5 % (Ta+Nb). Измельченный сплав отправляли на танталпроизводящее предприятие. Технология восстановительной плавки была проверена также на редкоземельных фосфатах Бразилии (6,4 % Ta, 59,1–62,1 % P3Э; 1,2–6,5 % ThO_2). В результате плавки концентрата P3Э в фосфористый ферросплав извлечено 95–96 % тантала. В шлаке ($\leq 0,2\%$ Ta) полностью концентрировались P3Э и Th.

Эксплуатация дешевых источников богатого танталом сырья и успехи гидрохимии Ta, Nb сдерживали развитие и применение пирометаллургии в технологии тантала вплоть до шестидесятых годов прошлого столетия. Только в последние 40–50 лет из-за роста цены и потребления тантала, дефицита богатых концентратов и, как следствие, необходимости вовлечения в переработку бедного сырья, внимание ведущих танталпроизводящих фирм вновь было обращено на пирометаллургическую технологию.

Получение концентрата из шлаков выплавки олова включает карботермическое восстановление с переводом Ta, Nb в ферросплав и последующее извлечение из него Ta, Nb во вторичный шлак обработкой сплава оксидом железа (Ш) и известью [9]. При проверке технологии по патенту фирмы «Кавески Кемикал» дуговая печь мощностью 3000 кВА проплавляла на сплав (8–10 % Ta, 7–9 % Nb, 7–8 % Ti, 7–8 % W, 8–9 % Si, 3 % C) около 1,2 т/час шлака, содержащего, %: 3,6 Ta₂O₅, 3,86 Nb₂O₅, 3,2 WO₃, 10,72 Ti, 10,0 FeO. Степень извлечения Ta и Nb составила 95–98 %.

Таблица 1

Состав промпродуктов обогащения танталовых руд, %

Компонент	Месторождение					
	Липовый Лог	Завитинское	Орловское	Вишняковское	Этыкинское	Катугинское
Ta ₂ O ₅	0,9–1,5	0,7–1,0	4,3–7,1	2,7–5,0	2,0–3,5	0,7–0,8
Nb ₂ O ₅	0,8–1,7	1,3–1,5	2,3–3,5	0,2–0,5	2,5	8–9
Fe ₂ O ₅	12–25	19,0–25,1	7,0–18	0,2–5,0	10–13	2–3
MnO	4–12	0,2–6,2	0,2–0,4	0,2–0,5	0,9–1,0	–
SiO ₂	25–44	27–38	22–36	31–52	23–25	30–35
Al ₂ O ₃	10–20	4–5	34–37	20–15	30–44	–
CaO	3–9	0,7–3,4	10–16	25–23	0,6–3,6	2–3
MgO	2–7	0,8–1,8	1,4–1,5	0,8–1,1	0,4–0,5	–
(R,Na) ₂ O	0,8–1,8	0,2–2,3	–	–	1,2–3,6	–
WO ₃	–	–	2,0–3,0	–	–	–
SnO ₂	–	0,1–5,0	0,1–0,3	0,3–0,5	4–7	–
TiO ₂	0,4–1,5	0,1–0,3	0,2–0,3	0,2–0,6	0,3–0,6	3–5
ZrO ₂	–	–	0,3–0,5	–	0,2–0,5	1–2
BeO	0,1–0,2	0,1–0,8	–	–	–	–
P ₂ O ₅	–	0,1–0,3	–	–	0,1–0,2	–
S	0,1–0,5	–	–	–	2–4	–
PЗЭ	–	0,1–0,3	–	–	–	–
As ₂ O ₃	–	–	–	–	0,3–0,4	–
U ₂ O ₈	–	–	–	–	0,3–0,4	–
ThO ₂	–	0,4	–	–	–	–
Ga	–	–	–	–	0,001	–
Ge	0,007–0,01	–	–	–	–	–

Сведения о пирометаллургической переработке бедного сырья отечественных месторождений тантала и ниобия немногочисленны. Ниобийсодержащий чугу́н был впервые получен из перовскитовых концентратов [10], а феррониобий – из пирохлоровых концентратов [11]. Было показано, что ниобий может быть переведен из чугу́на в шлак конвертированием. Возможности пирометаллургии для переработки фосфорниобиевых руд выявлены работами ИМЕТ УрО РАН [12] и КазИМиО [13].

Переработка шламов и пирохлоровых промпродуктов по схеме «плавка на чугу́н – концентрирование чугу́на» испытана в ВИМСе и ИрГиредмете [14, 15]. При плавке шлама (0,3 % Nb) получен чугу́н (0,53 % Nb, 4,9 % P). Извлечение ниобия – 95–98 %. Положительные результаты лабораторных плавок на чугу́н танталсодержащих шлаков и бедных белогорских концентратов, а также переработка чугу́нов на танталовый концентрат методом кислотного выщелачивания получены в работе [16].

Руды многих месторождений тантала относятся к редкометалльно-оловянным, характерной особенностью которых является не только трудная обогатимость, но и комплексность. Технико-экономические проблемы переработки таких руд усугублены экологическими, связанными с переходом в концентраты радиоактивных элементов (РАЭ), что осложняет утилизацию отходов, образующихся при «сорбционной» или «экстракционной» технологии их переработки. При механическом обогащении РАЭ извлекаются вместе с Ta-Nb минералами, причем их содержание в концентратах возрастает пропорционально степени концентрирования тантало-ниобатов. Таким образом, существующие технологии переработки сложных тантало-оловянных руд не отвечают основному требованию радиационной безопасности (вывод активности в «голове» технологической схемы), не решают проблем комплексности использования стратегически важного сырья.

Институт металлургии УрО РАН и ВНИИХТ разработали и проверили технологию [17], включающую следующие стадии:

- восстановительную, в том числе сульфидирующую, карботермическую плавку бедного сырья с переводом редких тугоплавких металлов (Ta, Nb, W) в сплав на основе железа, рассеянных элементов и Sn в возгоны, а РЗЭ и радиоактивных (Th, U) – в шлак;
- очистку возгонов (при необходимости) от радиоактивных аналогов Pb (^{210}Pb , ^{210}Po);
- переработку сплава на Ta-Nb химический концентрат, из которого по стандартной сульфатно-фторидно-экстракционной технологии могут быть получены фтортанталат калия или оксиды тантала, ниобия.

Плавку с переводом Ta и Nb в сплав проверили на бедных концентратах и промпродуктах обогащения руд месторождений «Квартальное», «Этыкинское», «Завитинское» и др. Для конверсии Ta-содержащего металлического сплава в химический тантал-ниобиевый концентрат испытаны известные методы вскрытия сырья [18]: жидко- и газофазное фторирование, хлорирование, спекание или сплавление с солями щелочных металлов с последующим водно-кислотным выщелачиванием. Результаты проверки кратко иллюстрируются данными, приведенными в таблице 2.

Таблица 2

Показатели пиро-гидрохимического обогащения промпродуктов

Промпродукт месторождения	Содержание, % масс.					Извлечение, %		
	в промпродукте			в химическом концентрате		в химический концентрат		в возгоны
	Ta	Nb	Sn	Ta	Nb	Ta	Nb	Sn
Этыкинское	1,4	1,4	5,3	24,2	21,6	96,2	93,3	90,0
Завитинское	0,6	0,9	3,7	20,2	32,5	91,2	93,2	95,0

Было выявлено, что восстановительно-сульфидирующая плавка решает основные задачи — отделение Ta и Nb от нерудной составляющей сырья (SiO_2 , Al_2O_3 и др.), олова и радионуклидов, которые (Th, Ra) на 98 % переходят в шлак — продукт, удобный для захоронения. Возгоны, содержащие кроме олова его радиоактивные аналоги, а также Pb, As, Ga, Tl, Ge дезактивируются азотнокислым выщелачиванием до требований НРБ.

Сегодня карботермическая плавка успешно применяется в Германии компанией Starck GmbH & Co. KG при переработке оловянных шлаков. Аналогичные приемы карботермического восстановления используют в Австралии (компания Global Advanced Metals) и Бразилии (компания СВММ). Недостаток карботермии — невысокая полнота протекания реакций восстановления целевых металлов из сырья в твердой шихте. Перенос процесса увеличивает продолжительность плавки и энергозатраты. Кроме того, при использовании углерода образуются большие объемы газов, что снижает экологичность технологии. Сведения о металлотермической плавке бедного танталового сырья ограничиваются данными [19]. Между тем известно [20], что металлотермия, широко применяемая для переработки пирохлоровых, колумбитовых концентратов на феррониобий, обладает в сравнении с карботермией рядом преимуществ: скоротечностью плавки, высокой удельной производительностью аппаратуры, высокой

экологичностью, существенно меньшими капитальными затратами и др. Поэтому необходимо проверить технологические возможности метода металлотермии для извлечения Ta, Nb из сложных комплексных руд и отходов, разработать на этой основе инновационные технологии, отвечающие современным требованиям рационального природопользования и экологической безопасности. Успешному продвижению металлотермии в технологии переработки бедного Ta-Nb рудного сырья будет способствовать изучение фазовых превращений, макромеханизма и кинетики взаимодействия тантало-ниобатов с металлами-восстановителями (Al, Ca и др.), поведения целевых и сопутствующих металлов при плавке сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-24051_мк).

Список литературы

1. Rockenbauer W. Die Bedeutung tantalhaltiger Zinnaclacken für die Welttantalversorgung // Metall. 1981. V. 35. No. 7. S. 584–585.
2. Зотова З. А., Никитина Л. С. Отвальные шлаки оловянного производства — важный источник получения тантала // Цветная металлургия. 1981. № 19. С. 24–25.
3. 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.
4. Бабочкин А. М., Эгель Л. Е. Комплексное использование минерального сырья за рубежом // Цветные металлы. 1973. № 6. С. 77–85.
5. Вайсберг А. И., Берлин И. К. Производство ниобия и тантала // Металлургия цветных и редких металлов (Итоги науки и техники): сб. трудов. М.: ВИНТИ АН СССР, 1973. Т. 6. С. 5–53.
6. Наталенко А. Е., Пак В. А., Ставский А. П. Основные направления развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации. Минеральные ресурсы России // Экономика и управление. 2015. № 1. С. 2–8.
7. Петрова Н. В., Быховский Л. З., Остроумов Г. В. и др. Приоритетные направления в развитии химико-металлургических процессов применительно к комплексному сложному тантало-ниобиевому сырью // Минеральное сырье. 2000. Т. 2. № 7. С. 149–150.
8. Электроплавка в цветной металлургии / под ред. Г. Егера. М.: Металлургиздат, 1958. 302 с.
9. Gustison R. A., Cenerazzo J. A. Exothermic fusion of eastern tin slag residues to a tantalum-columbium concentrate // Journal of Metals. 1971. V. 23. No. 8. P. 43–44.
10. Бардин И. П., Резниченко В. А., Сидоренко Г. Д. и др. Титан и его сплавы. М.: АН СССР, 1959. Вып. 2. 172 с.
11. Лякишев Н. П., Плинер Ю. Л., Субботин Н. И. Некоторые особенности алюминотермического восстановления ниобия из пироклоровых концентратов // Сб. трудов Ключевского завода ферросплавов. 1967. Вып. 3. С. 119–124.
12. Жучков В. И., Ватолин Н. А., Моисеев Г. К. Изучение физико-химических процессов пирометаллургической переработки фосфористого ниобийсодержащего сырья // Труды ИМЕТ УНЦ АН СССР. 1978. С. 70–83.
13. Кунаев А. М., Сухарников Ю. И., Левинтов Б. Л. и др. Исследование процесса металлургической переработки фосфорниобиевых руд // Химия и технология редких металлов. Алма-Ата: Наука КазССР. 1981. С. 254–267.
14. Сутырин Ю. Е. Исследование восстановительной плавки ниобийсодержащих шламов // Минеральное сырье: сб. трудов. М.: Недра, 1970. Вып. 19. С. 68–73.
15. Развозжаев Ю. И. Пирометаллургическая доводка бедного пироклорового продукта / Разработка и исследование металлургических процессов извлечения благородных и редких металлов из руд и концентратов // Научные труды ИрГиредмета. Иркутск: Восточно-Сибирское книжное изд., 1972. Вып. 27. С. 159–165.
16. Барам М. И., Ярков А. А. Растворение карбидизированного сплава в соляной или смеси соляной и азотной кислот // Известия вузов. Цветная металлургия. 1971. № 2. С. 32–34.
17. Чумарев В. М., Окунев А. И., Красиков С. А. и др. Технология комплексной переработки оловянно-редкометалльного сырья // Цветные металлы. 1995. № 2. С. 22–24.
18. Сидоренко Г. А., Александрова И. Т., Петрова Н. В. Технологическая минералогия редкометалльных руд. СПб.: Наука, 1992. 236 с.
19. Чумарев В. М., Красиков С. А., Тимофеев М. В. и др. Технология переработки бедных Орловских танталовых концентратов // Минеральное сырье. 2000. Т. 2. № 7. С. 176–179.
20. Гасик М. Н., Лякишев Н. П., Емлин Б. И. Теория и технология производства ферросплавов. М.: Металлургия, 1988. 784 с.

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА КРАСНОГО ШЛАМА ПОСЛЕ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Л. А. Пасечник¹, С. П. Яценко¹, В. М. Скачков¹,

М. А. Михеенков², О. Ю. Шешуков^{2,3}, И. В. Некрасов^{2,3}, Д. К. Егуазарьян^{2,3}

(1 — Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, pasechnik@ihim.uran.ru;

2 — Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, silast@mail.ru;

*3 — Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, Россия, o.j.sheshukov@urfu.ru)*

Разрабатываемые гидрохимические способы извлечения скандия и других редких металлов из красного шлама глиноземного производства в большей степени связаны с использованием минеральных кислот — серной, соляной или азотной [1–3]. При этом значительное количество кислоты требуется прежде всего для нейтрализации щелочи шламовой пульпы, а затем для создания условий перевода ценных компонентов в растворимое состояние. Кроме того, достаточно большая часть макрокомпонентов также переходит в растворы, повышая общий солевой фон.

По нашему мнению, оригинальным и перспективным способом извлечения скандия, циркония и титана является использование карбонатно-гидрокарбонатных растворов [4], в том числе и с применением газов печей спекания основного глиноземного производства для карбонизации пульпы [5]. Поглощение отходящих газов шламовой пульпой предусматривает создание необходимого реагентного и температурного режимов. Технология включает оборачивание Sc-содержащего раствора после каждого цикла карбонизационной обработки красного шлама. После проведения 5–7 циклов Sc-содержащий раствор (30–50 г/м³ Sc₂O₃) направляют на получение первичного концентрата гидролитическим осаждением. Степень извлечения скандия при оптимальных режимах достигает не менее 20–30 %. Извлечение в первую очередь наиболее ценных компонентов шламов существенно повышает эффективность, себестоимость технологии комплексной переработки шламов и позволяет избежать безвозвратных потерь редких металлов.

Значительным препятствием для металлургической переработки красных шламов является высокое остаточное содержание щелочных компонентов — оксидов натрия и алюминия, которые могут быть возвращены в основной производственный цикл [6–7]. Снижение потерь глинозема и натриевой щелочи возможно за счет гидротермальной обработки красного шлама в присутствии извести и восстановительной добавки [8]. Введение Ca(OH)₂ интенсифицирует разложение фаз красного шлама — алюмогетита, шамозита, алюмосиликата, алюмоферросиликата, превращая их в растворимый алюминат натрия Na[Al(OH)₄] и нерастворимые кальциевые силикаты. Избыточное количество извести снижает извлечение алюминия, т.к. растворимые в горячих растворах алюминаты кальция при понижении температуры или при разбавлении автоклавной пульпы легко осаждаются и выводятся с отработанным шламом. Соблюдение

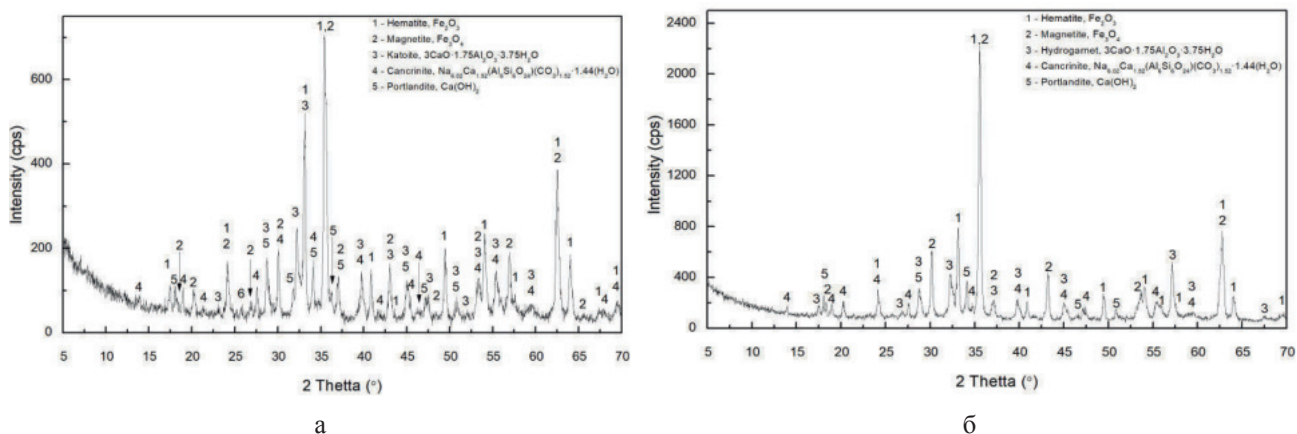


Рис. 1. Рентгенограммы: а — обесщелоченного шлама, б — магнетитовой фракции

параметров обработки в присутствии магнетизирующей восстановительной добавки обеспечивает высокое, не менее 70–80 %, извлечение Al_2O_3 и Na_2O из красного шлама, существенно повышая содержание общего железа, в том числе в виде магнетита.

Основными фазами обесщелоченного и магнетизированного шлама являются (масс.%): 27,8 гематит (Fe_2O_3), 23,0 магнетит (Fe_3O_4), 32,6 гидрогранат кальция ($3\text{CaO}\cdot 1,75\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3,75\text{H}_2\text{O}$) и 9,7 канкринит ($\text{Na}_{6,02}\text{Ca}_{1,52}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CO}_3)_{1,52}\cdot (\text{H}_2\text{O})_{1,44}$) (рис. 1). Отделение сильномагнитной фракции под воздействием постоянного магнитного поля привело к еще большему обогащению. В магнетитовом продукте закономерно увеличивается содержание магнетита до 33,1 масс.%, а гематита снижается до 18,1 масс.%, что позволяет повысить эффективность последующей пирометаллургической переработки с получением железосодержащих продуктов.

Состав продукции и вариант пирометаллургического передела зависят от основности поступающих на переработку остатков после гидрохимического выщелачивания и содержания в них оксидов железа. При этом гидрохимическую переработку можно организовать таким образом, что в отработанном шламе будет сформировано требуемое количество оксидов железа и необходимая для последующей переработки основность шлама.

В случае переработки лежалых шламов, накопленных на шламовых полях, находящихся на значительном удалении от печей спекания, транспортировка углекислого газа до места карбонизационного выщелачивания редких металлов может оказаться нерентабельной. Однако, рассматривая данную проблему с точки зрения комплексной переработки красного шлама одновременно гидрохимическими и пирометаллургическими способами, оказывается, что генерацию углекислого газа легко организовать непосредственно на месте переработки. Источником углекислого газа в данном случае будет участок пирометаллургического передела, организованный для переработки гидрохимических хвостов.

С повышением основности хвостов выщелачивания увеличивается количество производимой силикатной продукции и уменьшается количество производимой железосодержащей продукции, поэтому при определении целесообразности вида переработки следует учитывать стоимость получаемых продуктов. Ранее [9, 10] было показано, что при пирометаллургической переработке лежалого красного шлама в присутствии 10 % известняка в продуктах обжига образуются следующие фазы (масс.%): 29,44 геленит ($2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$) и 61,19 смеси оксидов железа (Fe_2O_3 и Fe_3O_4). Поскольку геленит имеет низкую основность, то из таких продуктов обжига наиболее целесообразно ваграночным способом производить минераловатную продукцию и чугун. Для определения возможности реализации такого направления на основе сырьевой смеси красного шлама и 10 масс.% CaCO_3 осуществлялся восстановительный обжиг. Данные фазового анализа продуктов восстановительного обжига приведены в работах [9, 10].

Разделительная плавка продуктов восстановительного обжига в печи Таммана позволила получить чугун и гелениновый шлак при соотношении продуктов: чугун — 52,5 масс.%, гелениновый шлак — 47,5 масс.%. Химический состав полученного чугуна приведен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав полученного чугуна, масс.%

C	Mn	Si	P	S	Cu + Cr + Ni + Sn + Mo
4,31–5,17	0,71–0,80	2,47–4,94	0,74–0,84	0,005–0,013	0,152–0,238

Расчет сырьевой смеси для получения типового общестроительного портландцемента марки 500 (ЦЕМ I 42.5 Б) с модульными характеристиками $\text{KH} = 0,92$, $n = 2,3$, $p = 1,7$ на основе красного шлама показывает, что сырьевая смесь должна содержать 75,4 масс.% известняка, 14,4 масс.% красного шлама и 10,2 масс.% кварцевого песка, при этом содержание оксидов железа (Fe_2O_3) в сырьевой смеси составляет 6,8 масс.%. При таком содержании оксидов железа невыгодно осуществлять его извлечение, а целесообразно получать только портландцементный клинкер. Осуществив термическую обработку такой сырьевой смеси в продуктах обжига, удалось сформировать типовой портландцементный клинкер, фазовый состав которого приведен на рисунке 2.

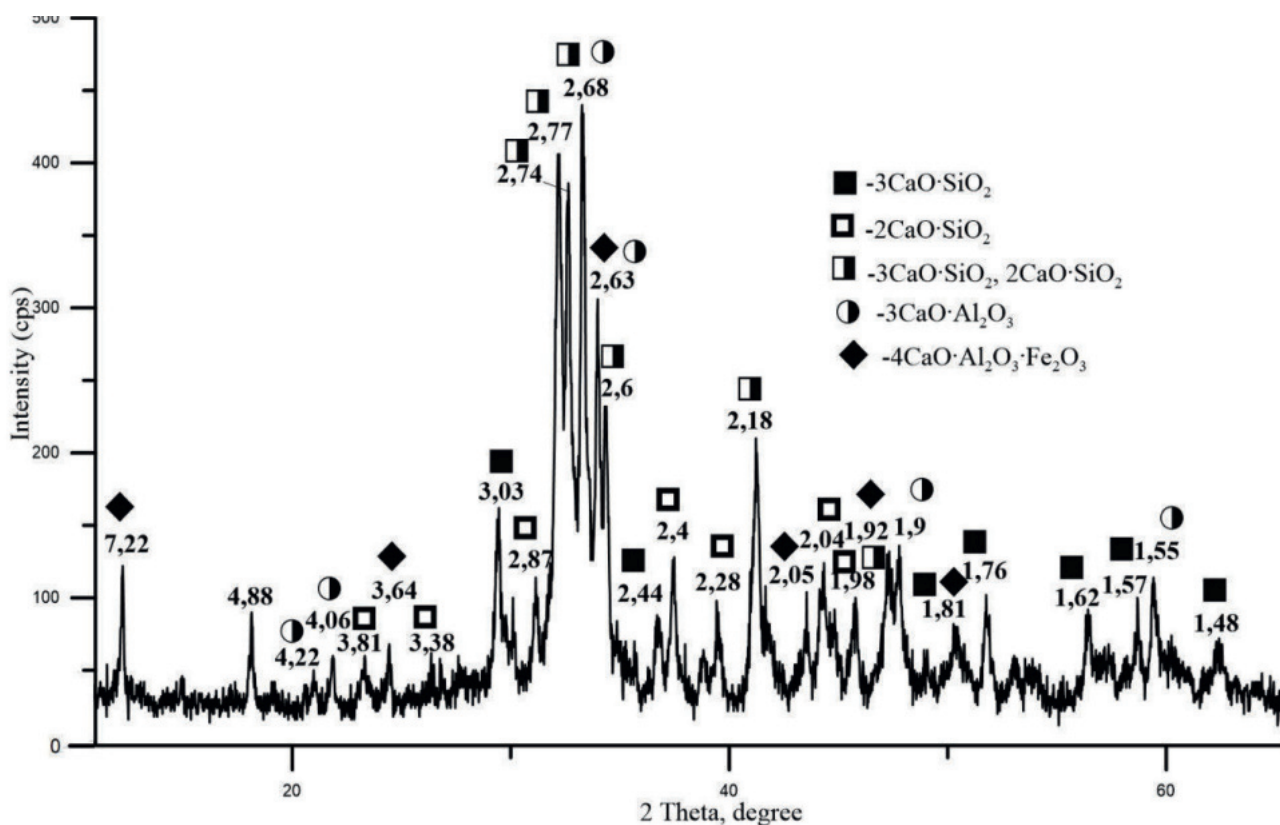


Рис. 2. Данные фазового анализа продуктов обжига сырьевой смеси с введением красного шлама на портландцементный клинкер

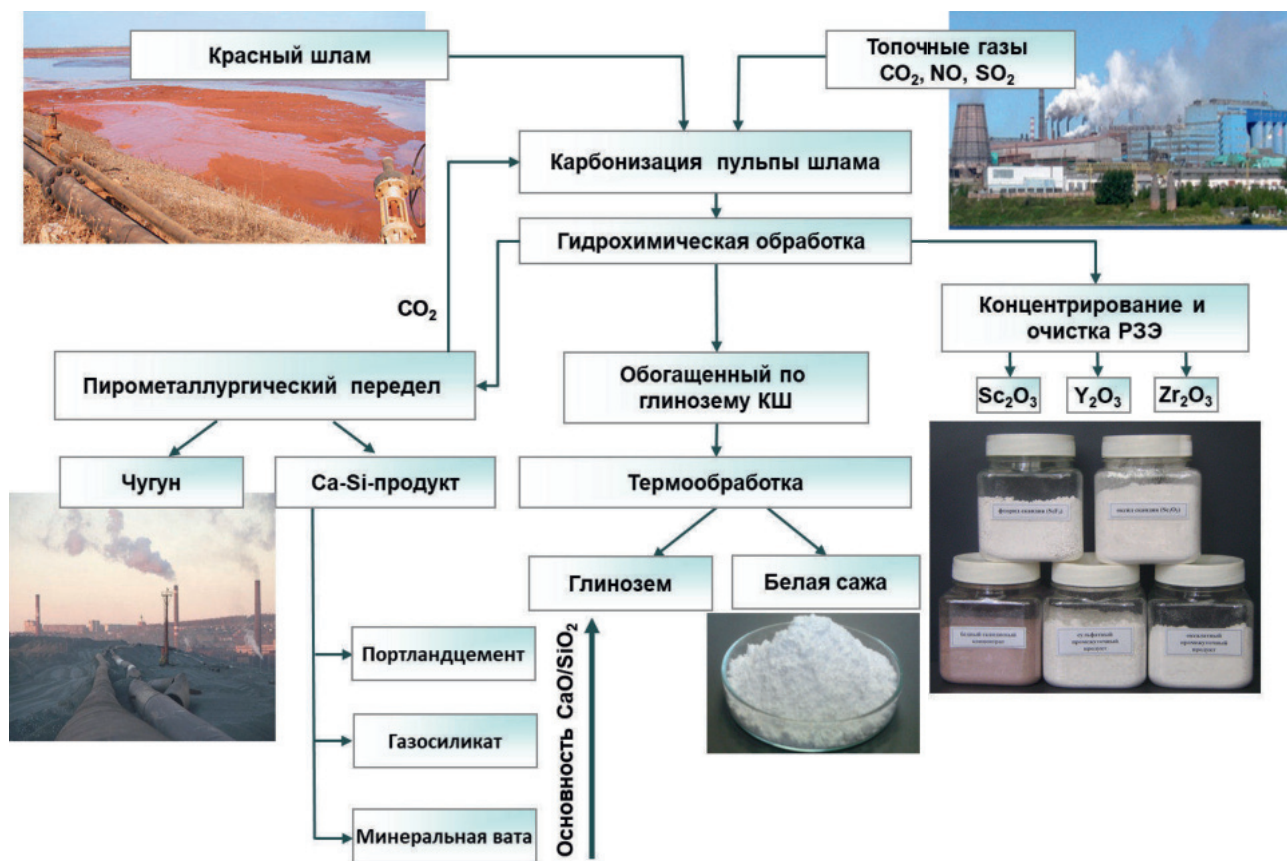


Рис. 3. Схема комплексной безотходной переработки красного шлама

Результаты определения фазового состава клинкера (табл. 2) свидетельствуют, что фактический состав клинкера приближается к расчетному и соответствует требованиям ГОСТ 31108.

Таблица 2

Фазовый состав полученного портландцементного клинкера

Расчетный фазовый состав, масс.%				Фактический фазовый состав, масс.%			
C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
62,7	14,9	9,2	11,0	63,5	12,4	9,6	11,6

Возможность комбинирования гидрохимического выщелачивания редких металлов и щелочей из красного шлама с последующей пирометаллургической переработкой хвостов выщелачивания представлена на рисунке 3.

В рамках разработанной концепции комплексная переработка красного шлама, в соответствии с приведенной схемой, начинается гидрохимическим выщелачиванием ряда ценных продуктов. При этом хвосты красного шлама после гидрохимического передела должны быть предварительно подготовлены к пирометаллургическому переделу для проведения направленного восстановительного обжига с получением железо-силикатных продуктов. В случае, когда производство располагается на значительном расстоянии от печей спекания, для карбонизационного извлечения редких металлов (скандия, циркония, титана) может быть использован углекислый газ от пирометаллургического передела. Использование отходящих газов для карбонизации шламовой пульпы, снижая выбросы углекислого газа, а также оксидов серы и азота в атмосферу, является инновационным технологическим решением «зеленой химии» и важным направлением декарбонизации производственных процессов.

Работа выполнена в соответствии с государственными заданиями и планами Института химии твердого тела УрО РАН и Института металлургии УрО РАН.

Список литературы

1. Borra C. R., Mermans J., Blanpain B., Pontikes Y., Binnemans K., Van Gerven T. Selective recovery of rare earths from bauxite residue by combination of sulfation, roasting and leaching // *Minerals Engineering*. 2016. V. 92. P. 151–159.
2. Wang W., Wang Y., Pranolo C. Cheng Metallurgical processes for scandium recovery from various resources: A review // *Hydrometallurgy*. 2011. V. 108. P. 100–108.
3. Borra C. R., Pontikes Y., Binnemans K., Van Gerven T. Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud) // *Minerals Engineering*. 2015. V. 76. P. 20–27.
4. Пягай И. Н., Пасечник Л. А., Яценко С. П. Утилизация шлама глиноземного производства // *Журнал прикладной химии*. 2012. Т. 10. № 4. С. 231–234.
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. Вайлерт А. В., Пягай И. Н., Кожевников В. Л., Пасечник Л. А., Яценко С. П. Автоклавно-гидрометаллургическая переработка красного шлама глиноземного производства // *Цветные металлы*. 2014. № 3. С. 27–31.
7. Бибанаева С. А., Корюков В. Н., Скачков В. М. и др. Влияние кальцийсодержащих добавок на извлечение оксида алюминия из красных шламов глиноземного производства // *Расплавы*. 2018. № 5. С. 617–620.
8. Пасечник Л. А., Медянкина И. С., Скачков В. М. и др. Отходы глиноземного производства — перспективное сырье для черной и цветной металлургии // *Труды Кольского научного центра РАН*. 2018. Т. 9. № 2–2. С. 884–889.
9. Шешуков О. Ю., Михеенков М. А., Лобанов Д. А., Овчинникова Л. А., Вязникова Е. А. Отработка технологии пирометаллургического восстановления оксидов железа в красном шламе // *Актуальные проблемы современной науки, техники и образования*. 2016. Т. 1. № 1. С. 99–102.
10. Шешуков О. Ю., Михеенков М. А., Некрасов И. В. и др. Влияние содержания известняка в красном шламе на фазовый состав продуктов восстановительного обжига // *Тр. конгресса «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований»*. Екатеринбург: ИМЕТ УрО РАН. 2017. С. 208–211.

РЕЦИКЛИНГ ОТВАЛЬНОГО ШЛАКА ПРОЦЕССОВ ВЫПЛАВКИ РАФИНИРОВАННЫХ МАРГАНЦЕВЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ

В. Я. Дашевский¹, А. А. Александров¹, В. И. Жучков², Л. И. Леонтьев^{2,3}

(1 – Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, vdashev@imet.ac.ru; 2 – Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, ntm2000@mail.ru;

3 – Президиум РАН, г. Москва, Россия, leo@presidium.ras.ru)

Марганец является важнейшим стратегическим металлом. Основным потребителем марганца — черная металлургия. Без марганца практически не выплавляется сталь ни одной марки. В металлургической промышленности марганец используют в виде ферросплавов: высокоуглеродистого ферромарганца, ферросиликомарганца, средне- и низкоуглеродистого ферромарганца, металлического марганца. Производство марганцевых ферросплавов находится в прямой зависимости от производства стали.

Добыча марганцевых руд в России практически не ведется [1]. Связано это с низким качеством руд российских месторождений и необходимостью значительных вложений в их освоение. Проблема ускорения создания отечественной марганцеворудной базы с позиции экономической безопасности представляется весьма важной. Несмотря на то, что марганец относится к группе полезных ископаемых, имеющих важное стратегическое значение, до настоящего времени Россия вынуждена импортировать товарную марганцевую руду, марганецсодержащие ферросплавы, металлический марганец, диоксид марганца.

Обеспечение отечественной промышленности товарно-сырьевой марганцевой продукцией осуществляется за счет зарубежных закупок. В 2016 г. российский импорт товарных марганцевых руд и концентратов составил 989 тыс. т, в том числе 93 % этого объема суммарно пришлось на ЮАР (516 тыс. т), Казахстан (203 тыс. т) и Габон (138 тыс. т). В 2017 г. в Россию ввезено свыше 1 млн т марганцевого сырья [2].

В России выпуск ферросплавов на основе марганца ведут четыре предприятия: Косогорский металлургический завод (г. Тула) и Саткинский чугуноплавильный завод (г. Сатка, Челябинская область) производят высокоуглеродистый ферромарганец, Челябинский электрометаллургический комбинат и в небольших количествах Западно-Сибирский электрометаллургический завод (г. Новокузнецк) — ферросиликомарганец. В 2016 г. суммарный российский выпуск марганцевых сплавов составил около 366 тыс. т, в 2017 г. он возрос до ~380 тыс. т [2]. С другой стороны, Россия в значительном объеме импортирует марганцевые сплавы, в 2016 г. — 248 тыс. т; в структуре закупок доминирует ферросиликомарганец (89 %). Основными поставщиками сплавов на основе марганца являлись четыре страны, на которые в сумме пришлось 97 % российского импорта: Украина (83 тыс. т), Казахстан (75 тыс. т), Грузия (47 тыс. т) и Норвегия (35 тыс. т). Видимое российское потребление марганцевых сплавов в 2016 г. составило немногим менее 0,6 млн т и было на 57 % обеспечено отечественной продукцией; в 2017 г. эта доля увеличилась до ~60 % [2]. Также Россия импортирует металлический марганец. Ежегодные объемы закупок составляют 40–50 тыс. т; в 2016 г. было импортировано 43 тыс. т, в том числе 36 тыс. т из Китая, 6 тыс. т из Украины [2]. Собственное производство металлического марганца в России отсутствует.

Необходимо не только увеличивать объем выплавки высокоуглеродистого ферромарганца и ферросиликомарганца, в том числе и за счет вовлечения в производство отечественных марганцевых руд, но и организовать в России производство рафинированных марганцевых ферросплавов — средне- и низкоуглеродистого ферромарганца и металлического марганца. Процессы выплавки силикотермическим способом рафинированных марганцевых ферросплавов характеризуются значительными потерями марганца с отвальным шлаком. Извлечение марганца в металл в этих процессах составляет 55–65 %, поскольку значительное количество марганца безвозвратно теряется с отвальным шлаком, содержащим до 18–22 % MnO [3]. Кратность шлака в этих процессах составляет 3–4, т.е. на 1 т металла образуется 3–4 т отвального шлака, с которым безвозвратно теряется до 15–20 % марганца, содержащегося в шихте. С целью повышения полезного использования марганца представляется перспективным изыскание путей снижения потерь марганца с отвальным шлаком процессов выплавки силикотермическим способом средне- и низкоуглеродистого ферромарганца и металлического марганца.

Отвальный шлак рассматриваемых процессов содержит 40–45 % CaO и 25–30 % SiO₂. При остывании такого шлака происходит превращение ортосиликата кальция ($\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 \rightarrow \gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), которое сопровождается увеличением объема на 12 %, что приводит к рассыпанию шлака. Шлаковые отвалы, содержащие этот шлак, являются источником загрязнения окружающей среды, поскольку порошкообразный шлак разносится ветром, что существенно нарушает экологическую обстановку в районе заводов, на которых выплавляют рафинированные марганцевые ферросплавы.

Повышенное содержание марганца в отвальном шлаке, весьма низкое содержание фосфора (0,003–0,005 %) и высокое содержание оксида кальция позволяют рассматривать шлак как перспективный материал при выплавке в доменной печи высокоуглеродистого ферромарганца и чугуна.

Для получения высокоуглеродистого ферромарганца предложена шихта, включающая марганецсодержащее сырье, кокс, известняк и железосодержащие добавки [4]. Разработан состав шихты, отличающейся от известной тем, что для получения высокоуглеродистого ферромарганца шихта, помимо марганецсодержащего сырья, кокса, известняка и железосодержащих добавок, дополнительно включает отвальный шлак процессов выплавки силикотермическим способом рафинированных марганцевых ферросплавов, масс. %: отвальный шлак — 1–85; кокс — 5–25; известняк — 0–20; железосодержащие металлодобавки — 0–10; марганецсодержащее сырье — остальное [5].

Введение в шихту для выплавки высокоуглеродистого ферромарганца шлака силикотермической плавки рафинированных марганцевых ферросплавов позволяет не только полезно извлечь большую часть марганца из шлака, которая безвозвратно теряется, но и за счет этого снизить удельный расход марганецсодержащего сырья. Содержание фосфора в марганецсодержащем сырье (руде, концентратах) составляет 0,2–0,3 %. Поскольку снизится количество марганецсодержащего сырья в шихте для выплавки ферромарганца, следовательно, снизится количество фосфора, вносимого этим сырьем и тем самым содержание фосфора в ферромарганце. Высокое содержание оксида кальция (40–45 %) в отвальном шлаке при вводе его в шихту для выплавки высокоуглеродистого ферромарганца позволит существенно сократить расход известняка.

Исследованы различные варианты составов шихты по содержанию отвального шлака силикотермической плавки рафинированных марганцевых ферросплавов: от нуля до полной замены марганецсодержащего сырья отвальным шлаком. Выплавка высокоуглеродистого ферромарганца на разработанной шихте позволяет снизить удельный расход марганецсодержащего рудного сырья, известняка, понизить содержание фосфора в высокоуглеродистом ферромарганце. Однако по мере возрастания в шихте количества отвального шлака силикотермической плавки рафинированных марганцевых ферросплавов возрастает кратность шлака процесса выплавки высокоуглеродистого ферромарганца.

Оптимальной является шихта, в которой 10–15 % марганецсодержащего сырья заменено отвальным шлаком. При выплавке высокоуглеродистого ферромарганца по этому варианту также снижается до нуля удельный расход известняка. Содержание фосфора в высокоуглеродистом ферромарганце ниже на ~20 отн. %, чем в случае выплавки ферромарганца только из марганецсодержащего сырья. Из отвального шлака силикотермической плавки металлического марганца извлекают 50–60 отн. % марганца.

Для получения чугуна известна шихта, рудная часть которой включает железосодержащее сырье, марганецсодержащее сырье и известняк [6]. Разработан состав рудной части шихты, отличающейся от известной тем, что для получения чугуна шихта, помимо железосодержащего сырья, марганецсодержащего сырья и известняка, содержит отвальный шлак процессов выплавки рафинированных марганцевых ферросплавов, масс. %: отвальный шлак — 0,1–5,0; железосодержащее сырье — 85–90; известняк — 5–10; марганецсодержащее сырье — остальное [7].

Введение в шихту для выплавки чугуна отвального шлака силикотермической плавки рафинированных марганцевых ферросплавов позволяет не только полезно извлечь большую часть марганца из шлака, но и снизить или полностью исключить расход марганецсодержащего сырья — руды или концентратов при выплавке чугуна. Содержание фосфора в марганецсодержащем сырье (руде, концентратах) составляет 0,2–0,3 % и более. Поскольку снизится количество марганецсодержащего сырья в шихте для выплавки чугуна, снизится и количество фосфора, вносимого этим сырьем, и, следовательно, снизится содержание фосфора в чугуне, так как отвальный шлак содержит 0,002–0,005 % P. Высокое содержание оксида кальция (40–45 %) в отвальном шлаке при вводе его в шихту для выплавки чугуна позволит сократить расход известняка.

Исследованы различные варианты составов рудной части шихты в зависимости от содержания отвального шлака силикотермической плавки рафинированных марганцевых ферросплавов: от нуля до полной замены марганецсодержащего рудного сырья отвальным шлаком. В этом случае оптимальна шихта, в которой 100 % марганецсодержащего сырья заменено отвальным шлаком. При выплавке чугуна по этому варианту достигается снижение удельного расхода марганецсодержащего сырья на 100 % и удельного расхода известняка на 20 %. Содержание фосфора в чугуне ниже на ~10 отн.%, чем в случае выплавки чугуна с использованием только марганецсодержащего сырья. Из отвального шлака силикотермической плавки металлического марганца будет извлечено до 55 % марганца.

При выплавке в доменной печи высокоуглеродистого ферромарганца и чугуна с использованием разработанных составов шихты традиционные компоненты шихты загружают через колошник, а порошкообразный шлак силикотермической плавки металлического марганца можно вдвухать через фурмы. В ряде случаев при выплавке рафинированных марганцевых ферросплавов в шихту вводят добавки, стабилизирующие шлак и предотвращающие его рассыпание. В этом случае твердый шлак дробят и загружают в доменную печь через колошник вместе с другими компонентами шихты.

Таким образом, рециклинг отвального шлака процессов выплавки рафинированных марганцевых ферросплавов силикотермическим способом позволит, с одной стороны, повысить полезное использование марганца за счет сокращения его потерь с отвальным шлаком, с другой, улучшить экологическую обстановку в районе заводов, выплавляющих рафинированные марганцевые ферросплавы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы президиума РАН № 55 «Арктика — научные основы новых технологий освоения, сохранения и развития».

Список литературы

11. Дашевский В. Я., Жучков В. И., Леонтьев Л. И. Проблемы использования марганца в российской металлургии // Сталь. 2019. № 1. С. 16–23.
12. Марганцевые руды // Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2017 и 2018 годах». М.: ФГБУ ВИМС, 2018. С. 109–116.
13. Лякишев Н. П., Гасик М. И., Дашевский В. Я. Металлургия ферросплавов. Часть 1. М.: Учеба, 2016. 117 с.
14. Гасик М. И. Марганец. М.: Металлургия, 1992. 608 с.
15. Патент РФ 2456363. Шихта для выплавки высокоуглеродистого ферромарганца / В. Я. Дашевский, Ю. С. Юсфин, В. И. Губанов, Л. И. Леонтьев и др. Бюл. изобретений. 2012. № 20.
16. Вегман Е. Ф., Жеребин Б. Н., Похвиснев А. Н., Юсфин Ю. С. и др. Металлургия чугуна. М.: ИКЦ Академкнига, 2004. 774 с.
17. Патент РФ 2669962. Состав рудной части шихты для выплавки чугуна в доменной печи / В. Я. Дашевский, А. А. Александров, Л. А. Полулях, А. Л. Петелин. Бюл. изобретений. 2018. № 29.

УДК 669.168

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ФЕРРОСПЛАВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

В. И. Жучков¹, А. В. Сычев¹, О. В. Заякин¹, Л. И. Леонтьев^{1,2}

(1 — Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, zferro@mail.ru;

2 — Президиум РАН, г. Москва, Россия, leo@presidium.ras.ru)

Отходы любого металлургического производства связаны с неполным использованием сырья в технологическом процессе. Причем ухудшение качества природного минерального сырья, снижение в нем ведущих элементов приводит к увеличению потерь материалов и отходов. В значительной степени это относится и к ферросплавному производству [1], где низкая степень использования ценных элементов сплавов связана с их потерями на всех производственных стадиях.

Потери таких элементов, как хром или марганец, на стадии добычи составляют в среднем 5–10 %, на стадии обогащения — 27–30 %, производства ферросплавов — 12–40 %, при выплавке стали — 5–30 % [2, 3]. Как следствие, сквозное извлечение марганца и хрома в готовую продукцию не превышает 30–40 % от добытого из недр.

На стадии производства ферросплавов образуется большое количество побочных продуктов: шлаки, отсеvy мелких фракций рудного сырья и готовой продукции (ферросплавов), шламы, пыли и ряд других материалов, использование и переработка которых позволяет не только сократить потребление исходного природного минерального сырья, но и повысить эффективность основного производства, уменьшить загрязнение окружающей среды, а следовательно, снизить как затраты предприятия в виде экологических платежей за выбросы и размещение отходов, так и государственные издержки, связанные с природоохранными мероприятиями. Однако масштабы использования отходов ферросплавного производства относительно невелики [4].

Значительное внимание вопросам образования и использования техногенных отходов ферросплавного производства было уделено на конференции «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: ФЕРРОСПЛАВЫ» [5]. В докладе «Техногенные отходы ферросплавного производства» рассмотрены основные мероприятия по снижению вредного воздействия ферросплавного производства на окружающую среду. Мероприятия технического характера включают замену основного и вспомогательного устаревшего оборудования на новое, экологически безопасное, позволяющее существенно снизить либо полностью ликвидировать опасные выбросы и образование неустойчивых отходов производства. Необходима организация использования колошниково-го газа рудовосстановительных печей для предварительного подогрева и частичного восстановления элементов шихтовых материалов. Герметизация и укрытие основного плавильного оборудования, мест перегрузок сыпучих материалов, предотвращение пыления складов рудных материалов позволяет значительно снизить количество выбросов в атмосферу.

Утилизация накопленных и текущих отходов (шлаков, шламов и др.), образующихся в процессе производства ферросплавов, с сокращением либо полной ликвидацией отвалов значительно улучшает как технико-экономические показатели, так и экологичность производства. В работе В. Н. Макаровой была обоснована экономическая эффективность переработки шлаков ферросплавного производства. Отмечено существование взаимосвязи между решением экологических и экономических проблем. Так, загрязнение окружающей среды промышленными отходами влечет за собой рост затрат на их хранение и утилизацию, ликвидацию загрязнений. Основной экономический ущерб, который наносит хранение отходов, — отторжение пахотных земель, что в дальнейшем приводит к обострению проблемы продовольственного обеспечения населения, росту затрат на производство и рекультивацию земель.

Утилизация накопленных отходов также позволит проводить ресурсосбережение в отрасли строительных материалов. Для обоснования экономической эффективности производят расчет себестоимости сырьевой смеси с использованием техногенных отходов и без них.

Экономический эффект ($\Theta_{уд}$) от утилизации 1 т твердых отходов с учетом затрат на содержание отвалов определяют по формуле:

$$\Theta_{уд} = (n_1/a)(C_1 + n_2 \cdot C_2 - C_3),$$

где C_1 и C_3 — стоимость сырьевой смеси из традиционного и утилизируемого сырья, C_2 — ежегодные затраты на содержание отвалов; n_1 — коэффициент, учитывающий долю затрат на данный вид материала в общих затратах на сырье и материалы; n_2 — коэффициент, учитывающий частичную или полную ликвидацию отвалов, колеблется в пределах 0,3–1; a — удельный расход утилизируемого сырья на единицу продукции.

Расчет произведен для получения газобетона с применением отвального шлака производства ферросиликомарганца. Экономический эффект от утилизации 1 т твердых отходов с учетом затрат на содержание отвалов на время внедрения технологии (2013 г.) составил 2535,8 руб. или 81,8 долл. США. Из учета расхода 15,41 кг шлака ферросплавного производства на 1 м³ получается, что производство 65 м³ газобетона позволяет утилизировать 1 т шлака.

Б. Л. Демин и соавторы считают, что к основным задачам переработки ферросплавных шлаков относится извлечение металлических включений, свойства которых изменяются в широких пределах

не только в зависимости от вида ферросплава, но и от марочного состава. Как правило, металлические включения в ферросплавных шлаках относятся к слабомангнитным или немагнитным материалам. Для их извлечения применяют весь арсенал современных способов и аппаратов обогащения. Так, для извлечения металлических включений из высокоуглеродистого феррохрома применяют ручную выборку, магнитную сепарацию в сильном магнитном поле, гидроотсадку, пневмокласификацию и др. Наибольшее распространение получил метод гидроотсадки, заключающийся в разделении шлака по плотности в пульсирующей в вертикальном направлении водной среде. Плотные частицы металла и сростков осаждаются к основанию несущей слой шлака поверхности и по специальным рифлениям выводятся из потока, менее плотные частицы всплывают и выводятся из потока.

Достоинством этой технологии является высокая эффективность выделения металлоконцентрата, сокращение потерь металла со шлаком до минимума. К недостаткам следует отнести необходимость подготовки монофракций исходного материала, наличие водного хозяйства, которое требует обслуживания, трудность разделения мелких фракций шлака менее 20 мм.

Сложнее организовано извлечение металлических включений из шлаков рафинированного феррохрома, подверженного силикатному распаду, металлические включения в котором имеют меньшую магнитную восприимчивость в сравнении с высокоуглеродистым феррохромом. В процессе магнитной сепарации мелкодисперсные продукты распада, попадая в магнитное поле сепараторов, электризуются, приобретают заряд и с ферромагнитными частицами переходят в концентрат. Поэтому перед магнитной сепарацией шлаки рафинированного феррохрома выдерживают для охлаждения и распада. Для устранения этого недостатка в Уральском институте металлов разработана технология ускоренного охлаждения и распада шлаков рафинированного феррохрома в специальном барабане-охладителе.

Для переработки шлаков, металлические включения в которых относятся к немагнитным материалам, применяются гравитационные, рентгенорадиометрические и сенсорные способы обогащения материалов. За счет вибрации и импульсной продувки слоя материала равномерные по крупности частицы разделяют по плотностным характеристикам: более тяжелые частицы сплава оседают в нижние слои постели и по направляющим декам выводят из потока в концентрат.

Для извлечения ценных компонентов из шлаков применяется сенсорная технология, сущность которой заключается в импульсном (высокочастотном электрическом, электромагнитном, радиационном) воздействии на поток обогащаемого материала, по отклику на это воздействие из потока выводят ценные компоненты. В основу работы модуля кусковой сортировки заложен метод, который базируется на применении высокочувствительной электроники, способной с высокой скоростью распознавать и сортировать сырье по свойствам, которые не проявляются при применении традиционных методов обогащения материалов. Различные компоненты сырья по-разному реагируют на воздействие кратковременного высокочастотного облучения. Регистрируя эту разницу, электронные системы подают импульс на исполнительные механизмы — пневмоотбойники, которые в соответствии с настройкой изменяют траекторию полета кусков материала, с учетом схемы сортировки сортируют их по кондиционным признакам на годный или негодный.

Приемы рентгенорадиометрической сепарации способны разделить поток отвального шлака по видам, а затем извлечь включения металла из этого шлака, выделенного из раздробленной и рассортированной на фракции отвальной массы. После извлечения металлической составляющей шлаки ферросплавного производства находят применение в различных отраслях промышленности и в сельском хозяйстве.

В докладах Н. В. Кузьмина и В. А. Перепелицина приведены данные о переработке высокоглиноземистых шлаков алюминотермического производства ПАО «Ключевский завод ферросплавов». Эти шлаки, как правило, содержат, %: 42–57 Al_2O_3 ; 15–24 CaO; 4–12 SiO_2 ; 5–25 MgO; 2–7 Cr_2O_3 ; 0,4–0,7 TiO_2 . На ООО «Ключевская обогатительная фабрика» производят сортировку и переработку шлаков текущего производства и отвалов. Освоено производство продукта плавленного глиноземистого (ППГ) различных марок, применяемого для синтетических шлаков, клинкеров, флюсов и др.

Для окускования образующихся при плавке, дроблении, транспортировке мелких фракций шихтовых материалов и ферросплавной продукции применяют агломерацию, окомкование и брикетирование. Совершенствованию метода брикетирования отходов посвящены доклады Л. И. Полянского и Ю. Н. Логинова. Авторами разработаны мобильные брикетирующие устройства, имеющие малую металлоемкость и низкую стоимость. Основной рекомендацией для подобных устройств является использование предварительной подпрессовки шихт в агрегатах различной конструкции.

Опыт эксплуатации прессов с малым диаметром рабочих валков показал возможность получения качественных брикетов из различных шихт со связующим и без него, в том числе отсевов кокса и извести, окалины металлургической, ферросплавов, минеральных удобрений и др. Разработана технология брикетирования отсевов ферросиликомарганца (MnС) крупностью 0–55 мм в устройствах как валкового, так и плунжерного типа при снижении себестоимости процесса.

Достижению высокой прочности готовых брикетов способствует жидкое стекло (~ 2 %), выполняющее в заявленном способе физическую роль связующего без химического взаимодействия с брикетируемым материалом, что позволяет снизить расход жидкой фазы, т.е. жидкого стекла. Давление прессования выше 150 МПа для процесса брикетирования с жидким стеклом применять нецелесообразно, так как это связано с разрушением мелких частиц материала, что снижает прочность брикета. В результате окускования образуются прочные плотные брикеты, пригодные для использования в сталеплавильном производстве.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН в рамках Программы фундаментальных исследований государственных академий и по проекту РФФИ № 18–29–2407.

Список литературы

1. Жучков В. И., Заякин О. В. Природоохранные мероприятия в ферросплавном производстве // Расплавы. 2010. № 4. С. 66–69.
2. Досекенов М. С., Жучков В. И., Избембетов Д. Д., Заякин О. В. Образование и использование техногенных отходов в ферросплавном производстве // Тр. междунар. конгресса «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов». Екатеринбург: ООО «УИПЦ», 2012. С. 46–49.
3. Кашеев И. Д., Земляной К. Г., Досекенов М. С., Избембетов Д. Д., Жучков В. И., Заякин О. В. Основные характеристики шлаков и пыли, образующихся при производстве феррохрома // Тр. междунар. конгресса «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов». Екатеринбург: ООО «УИПЦ», 2012. С. 101–104.
4. Жданов А. В., Жучков В. И., Дашевский В. Я., Леонтьев Л. И. Использование отходов ферросплавного производства // Сталь. 2014. № 3. С. 92–98.
5. Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: ФЕРРОСПЛАВЫ: труды науч.-практ. конф. Екатеринбург: ООО «Издательство и типография «Альфа Принт», 2018. 460 с.

УДК 669.168

ОТХОДЫ ФЕРРОСПЛАВНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РОССИИ

В. И. Жучков¹, Л. И. Леонтьев^{1,2}, А. В. Сычев¹, В. Я. Дашевский³, О. В. Заякин¹

(1 — Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, ntm2000@mail.ru;

2 — Президиум РАН, г. Москва, Россия, leo@presidium.ras.ru; 3 — Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, vdashev@imet.ac.ru)

Продукция ферросплавного производства применяется для изменения состава и свойств черных и цветных металлов, поэтому объем выплавки ферросплавов соответствует количеству производимой стали и других сплавов. В настоящее время при мировом производстве стали ~ 1630 млн т производится около 40 млн т различных ферросплавов (2,5 %).

Структура производства ферросплавов в разных странах в основном зависит не от их потребности промышленными предприятиями, а от запасов рудного сырья. Избыточное количество производимых ферросплавов направляется на экспорт, а недостающие сплавы импортируются. Мировая структура производства ферросплавов тесно связана с их мировым потреблением и за последние десятилетия не претерпевала существенных изменений (рис.) [1, 2].

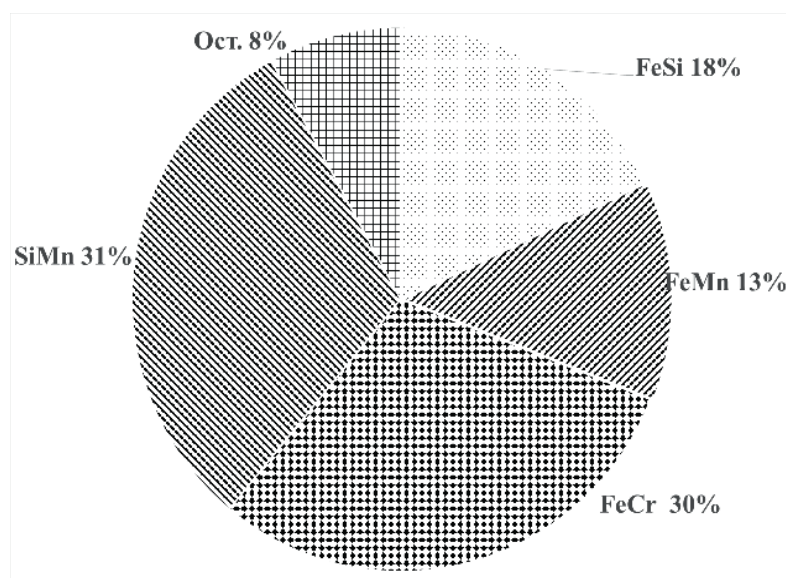


Рис. Структура производства ферросплавов в мире

На долю марганцевых ферросплавов приходится самый значительный объем производства ~ 44 % (31 % силикомарганца и 13 % ферромарганца), хромовых ферросплавов 30 %, кремнистых 18 % (группа «больших» ферросплавов) и 8 % всех остальных (группа «малых» ферросплавов).

В России больше всего выпускают кремнистых сплавов, не имеющих ограничений в сырьевой базе (44 %), затем марганцевых (25 %) и хромовых (23 %) ферросплавов. Остальные ферросплавы составляют 8 % производства. Около половины необходимых для потребления марганцевых ферросплавов покупают за рубежом, а половину производят в РФ из зарубежного сырья (Казахстан, ЮАР, Габон). Хромовыми ферросплавами РФ обеспечивает себя полностью, а ~80 % продает, причем для их производства используют в основном импортное сырье (~ 65 %) из Казахстана.

Основное количество всего объема ферросплавов (~90 %) производят в рудовосстановительных печах шахтного типа карботермическим способом (это марганцевые, хромовые и кремнистые ферросплавы). Образование отходов в ферросплавном производстве происходит главным образом в виде шлаков, пылей и шламов газоочистки, а также в виде «ферросплавного газа». Объемы образования этих продуктов зависят от применяемых шихтовых материалов и технологии производства. Основными отходами являются шлаки, количество и состав которых зависит от применяемой технологии производства [5].

Поскольку учет образующихся на ферросплавных предприятиях шлаков и пылей практически не ведется, был произведен расчет их объемов исходя из известных величин выплавленных ферросплавов, кратности шлаков и удельного количества пыли и шламов на тонну сплава.

В литературе и обзорных материалах имеется разночтение по количеству выпускаемых в РФ ферросплавов. В статье [3] указано, что объем всех видов ферросплавов России составляет ~ 1,1 млн т, а в публикации [4] приведены данные, что более 1,73 млн т. Авторами были приняты объемы по последним данным [4]. При производстве высокоуглеродистого ферромарганца и силикомарганца карботермическим методом кратность шлака в зависимости от состава пустой породы руды и содержания в ней марганца составляет 1,2–1,6 и 1,1–1,3 соответственно [1, 6]. Кратность шлака при выплавке высокоуглеродистого феррохрома и силикохрома (одностадийным способом) изменяется от 0,9 до 1,1; при получении кремнистых сплавов (ферросилиция) составляет, в зависимости от марки сплава, 0,05–0,1 (принята 0,1) [6].

Шлаки, образующиеся при производстве ферросплавов карботермическим способом, после кристаллизации и охлаждения не рассыпаются и остаются в кусковом виде, не требуя дополнительных мер по стабилизации [5]. Оценить объемы образования пыли и шламов газоочисток можно на основе данных о пылеобразовании в ферросплавном производстве. Так, при производстве ферромарганца в доменных печах количество пыли и шламов составляет порядка 10 и 100 кг/т сплава соответственно. Образование пыли при производстве высокоуглеродистого феррохрома в рудовосстановительных электропечах составляет около 50–150 кг/т, а сплавов кремния (в зависимости от состава) — в пределах 60–150 кг/т [5].

Объем образующихся при производстве ферросплавов шлаков, пылей и шламов составляет достаточно большую величину — около 1,2 млн т/год только для группы «больших» ферросплавов (табл.).

Таблица

Годовые объемы образования шлаков, пылей и шламов

Вид сплава	Объем производства ферросплавов, тыс. т	Шлаки		Пыль		Шламы	
		Кратность (средняя)	Масса, тыс. т	Выход, кг/т	Масса, тыс. т	Выход, кг/т	Объем, тыс. т
Силикомарганец	291	1,2	349	10	2,9	100	29,1
Ферромарганец	167	1,4	233	10	1,7	100	16,7
Хромовые сплавы	436	1,0	436	150	6,5	-	-
Кремнистые сплавы	839	0,1	84	120	10,6	-	-
Всего	1733		1102		21,7		45,8

*Данные для группы «больших» ферросплавов, составляющих ~90 % объема производства.

Химический и гранулометрический составы этих отходов разнообразны и зависят от вида ферросплавов. Шлак от производства ферросилиция содержит 15–25 % металловключений, около 32 % SiO_2 , 18 % CaO и 16 % Al_2O_3 . Пыль газоочистки состоит из 85–98 % аморфного SiO_2 . В шлаках углеродистого феррохрома находится, %: 4–5 Cr_2O_3 ; 40–48 MgO ; 40–45 SiO_2 ; 15–18 Al_2O_3 ; в пылях газоочистки 20–40 % Cr_2O_3 . В шлаках высокоуглеродистого ферромарганца содержится значительное количество оксидов марганца (15–18 % MnO), 35–42 % CaO , 32–36 % SiO_2 , в пылях и шламах газоочистки 16–25 % MnO , 30–35 % CaO , 18–25 % SiO_2 . Шлаки ферросиликомарганца также богаты марганцем (15–17 % MnO), а также содержат 48–50 % SiO_2 и 17–18 % CaO .

Со шлаками возникает меньше проблем при их сборе и складировании, а для улавливания пылей и шламов требуется строительство дорогостоящих газоочистных сооружений. Организация работы с мелкодисперсным материалом представляет большую сложность по сравнению с кусковыми шлаками. Одна из проблем улавливания пыли в составе отходящих из печей газов — значительное отличие в конструкциях ферросплавных печей, которые по своему исполнению бывают открытыми, полузакрытыми, закрытыми и герметичными. Несомненно, что для наиболее эффективного улавливания пыли и исключения разбавления ферросплавного газа воздухом целесообразно применение печей закрытых и герметичных [5].

Пыли от производства ферро- и силикомарганца, содержащие значительное количество марганца и имеющие размер 1–40 мкм, рационально после окомкования использовать как добавку к рудной части шихты.

Уловленные в газоочистных сооружениях пыли от производства высокоуглеродистого феррохрома достаточно дисперсные и наряду со шлаками высокоуглеродистого феррохрома обладают высокой огнеупорностью. Они могут быть использованы при изготовлении футеровочных материалов [7].

Пыли производства кремниевых ферросплавов представляют собой ценный продукт — микрокремнезем, который может применяться при производстве высококачественных бетонов для высотного строительства и гидроупорных конструкций [8].

Шлаки от производства различных ферросплавов отличаются своим химическим и гранулометрическим составом, обладают разнообразными технологическими характеристиками и применяются во многих промышленных сферах [6]. Ферросплавные шлаки содержат корольки готового сплава и невосстановленные оксиды основных элементов сплавов. К тому же они обладают прочностью, абразивностью, огнеупорностью [8].

В настоящее время переработка и использование отходов ферросплавного производства проводится следующим образом [6, 9, 10]. Шлаки от производства марганцевых ферросплавов проходят операции дробления, грануляции жидких шлаков, отделения от него металлических частиц и переработку на шлаколитую продукцию. Шлаки от выплавки силикомарганца используют в основном для переработки на щебень после дробления или грануляции. Образующийся при дроблении шлаковый песок (фракция 0–5 мм), содержащий до 20 % корольков сплава, применяется при получении агломерата. Шлаки высокоуглеродистого ферромарганца и металлического марганца

используют для прямого легирования стали. Мелкие фракции этих шлаков могут подвергать сепарации (методы пневмосепарации и гидроотсадки).

Шлаки от производства углеродистого феррохрома отличаются высокой прочностью и применяются в виде щебня в дорожном строительстве. Эти шлаки подвергаются первичному дроблению до 120 мм с последующей магнитной сепарацией, а затем вторичному дроблению до 70 мм и грохочению с рассеиванием на фракции. Шлаки низко- и малоуглеродистого феррохрома при остывании рассыпаются в порошок с размером частиц $< 0,1$ мм, в котором находятся металлические корольки. Шлаковый порошок используют для известкования кислых почв, изготовления самотвердеющих строительных материалов и материалов бытовой химии. Самораспадающиеся шлаки сначала очищают от металлической составляющей. Для разделения применяются воздушный сепаратор и магнитные сепараторы слабого и сильного поля.

В шлаках ферросилиция содержится от 40 до 60 % металлических корольков и скрапа ковшевых остатков, а также до 15 % карбида кремния. Переработка таких шлаков заключается в дроблении до фракции $< 0,1$ мм и отсеивании. Извлечение металла в металлоконцентрат составляет 75 %. Основную часть шлаков используют повторно в производственном цикле.

Для улучшения положения по образованию и использованию отходов ферросплавного производства в РФ необходимо организовать:

- максимальное улавливание и сбор техногенных отходов (пылей, шлаков и шламов);
- получение достоверной информации о комплексе их физико-химических характеристик (химический и фракционный состав, влажность и др.);
- определение рационального способа вовлечения каждого техногенного материала в производство.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН в рамках Программы фундаментальных исследований государственных академий и по проекту РФФИ № 18–29–2407.

Список литературы

1. 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.
2. Жучков В. И., Леонтьев Л. И., Дашевский В. Я. Состояние и развитие металлургии ферросплавов в России // Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: ФЕРРОСПЛАВЫ: тр. конф. Екатеринбург: Альфа Принт, 2018. С. 12–20.
3. Боярко Г. Ю., Хатьков В. Ю. Товарные потоки ферросплавов в России // Черные металлы. 2018. № 3. С. 60–63.
4. Рынок ферросплавов в 2017–2018 г.: производство в России // Metall Research. Металлургические исследования. URL: http://www.metalresearch.ru/ferroalloys_market_2017-2018.html (дата обращения: 14.01.2019).
5. Жданов А. В., Жучков В. И., Дашевский В. Я., Леонтьев Л. И. Проблемы образования и утилизации отходов ферросплавного производства // Металлург. 2014. № 12. С. 36–41.
6. Гладких В. А., Гасик М. И., Овчарук А. Н., Пройдак Ю. С. Проектирование и оборудование электросталеплавильных и ферросплавных цехов. Днепропетровск: Системные технологии, 2004. 736 с.
7. Кашеев И. Д., Земляной К. Г., Досекенов М. С. и др. Основные характеристики шлаков и пыли, образующихся при производстве феррохрома / Тр. междунар. конгресса «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов». Екатеринбург: УИПЦ, 2012. С. 101–104.
8. Производство ферросилиция. Справочник / под ред. Ю. П. Снитко. Новокузнецк: Кузнецкие ферросплавы, 2000. 426 с.
9. Шевченко В. Ф. Производство ферросплавов: Заводы, цехи, электропечи. Харьков: Вокруг цвета, 2013. 424 с.
10. Мысик В. Ф., Жданов А. В. Проектирование и оборудование электроферросплавных цехов. Екатеринбург: УрФУ, 2014. 526 с.

ПРИМЕНЕНИЕ ДУТЬЯ, ОБОГАЩЕННОГО КИСЛОРОДОМ, ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ ШАХТНЫХ ПЕЧЕЙ ООО «МЕДНОГОРСКИЙ МЕДНО-СЕРНЫЙ КОМБИНАТ»

А. Ф. Ибрагимов¹, И. И. Исхаков¹, Г. В. Скопов^{2,3,4}, А. Н. Кириченко¹

(1 — «Уральская горно-металлургическая компания» (УГМК), ООО «Медногорский медно-серный комбинат», г. Медногорск, Россия, mmsk@ugmk.com; 2 — ООО «УГМК-Холдинг», г. Верхняя Пышма, Россия; 3 — Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия; 4 — НЧОУ ВО «Технический университет УГМК», г. Верхняя Пышма, Россия)

В настоящее время приоритетным направлением развития металлургии меди является переход на технологии, основанные на окислительной плавке полиметаллических концентратов во взвешенном состоянии или в жидкой ванне [1]. Однако на ряде предприятий [2], в том числе и в ООО «Медногорский медно-серный комбинат» (ММСК), технология шахтной плавки не утратила своей актуальности.

Плавка окускованного сульфидного сырья в шахтных печах имеет ряд конкурентных преимуществ, таких как большая удельная производительность, высокий тепловой КПД, простота обслуживания печи и управления технологическим процессом, сравнительно низкая температура отходящих газов, незначительный расход огнеупорных материалов за счет кессонирования стенок. Вместе с тем шахтная плавка имеет целый ряд существенных недостатков, которые в современных условиях нивелируют ее достоинства: необходимость предварительного окускования шихтовых материалов, периодичность загрузки шихты, низкая степень обогащения дутья кислородом, получение в результате плавки сравнительно небогатых штейнов, инерционность в управлении процессом.

ООО «ММСК» имеет уникальный опыт эксплуатации шахтных печей и применения различных технологий плавки. В разное время использовались технологии медно-серной плавки по способу «Оркла» [2], сократительной плавки, процесс автогенной шахтной плавки (АШП) брикетированного сырья [3], внедрены технологии автогенной шахтной плавки окатышей из медного концентрата и плавка клинкера цинкового производства [4, 5].

Первоначально процесс АШП разрабатывали для усовершенствования технологии существующей медно-серной плавки высокосернистой руды на дутье, обогащенном кислородом до 28...32 %, при содержании меди в штейне 20...30 % и в шлаке — 0,25...0,35 %. Большую часть серы при этом извлекали в элементном виде, после сложной очистки газа, катализа и конденсации. В таком виде технология не была внедрена, поскольку закончилась отработка Блявинского месторождения, руды которого в наибольшей степени удовлетворяли требованиям медно-серной плавки, так как практически не содержали цинка и мышьяка.

В связи с отсутствием других пригодных руд возникла острая необходимость перехода на плавку медного концентрата Гайского ГОКа с высоким содержанием примесей цинка и мышьяка. Для этого необходимо было решить две задачи: освоить брикетирование концентрата и шахтную плавку брикетов с флюсами с извлечением серы в металлургический газ в виде диоксида, пригодного для утилизации в сернокислотном производстве.

Начиная с 1986 г., после ввода в эксплуатацию кислородной станции мощностью 5 тыс. м³/ч технического кислорода, основную часть сульфидного сырья на ММСК брикетировали, окатышали и перерабатывали в шахтных печах с использованием обогащенного кислородом дутья.

При брикетировании шихты для последующей плавки был учтен опыт работы заводов «Легница» и «Глогув-І» (Польша), а также Мансфельдского горно-металлургического комбината имени Вильгельма Пика, применявших валковые прессы высокого давления и сульфит-целлюлозный шлокок в качестве связующего.

Специфические условия окисления сульфидов в шахтной печи создают тесный контакт их с кварцевым гарнисажем в области фурм, что предотвращает переокисление железа и позволяет поддерживать массовую долю магнетита в отвальных шлаках менее 3...5 %. Внедрение обогащенного кислородом дутья позволило 85...90 % первичного сульфидного сырья перерабатывать в двух шахтных печах бывшей сократительной плавки [3, 4].

В 1988–1990 гг. специалистами предприятия совместно с институтом «Унипромедь» была разработана оригинальная технология получения высокопрочных окатышей из медного

концентрата Гайского ГОКа гидротермальным упрочнением в горизонтальных автоклавах с синтезом гидросиликатного связующего [5].

Замена в шихте шахтных печей брикетов на окатыши благоприятно повлияла на равномерность распределения дутья в печи и позволила повысить производительность на 32...36 % при неизменном обогащении дутья кислородом до 26...29 об.%, температура отходящих газов при этом снизилась на 80...100 °С, а содержание меди в штейне возросло на 8...10 %. Удельный проплав шихты составил 66...68 т/м²·сут.

Отдельного внимания с точки зрения использования шахтных печей заслуживает разработанная и внедренная на ММСК технология переработки клинкера цинкового производства, который из-за полидисперсности и сложного вещественного состава (21...35 % металлического железа, 20...25 % углерода в совокупности с тугоплавкими оксидными фазами и низким содержанием серы) относится к категории трудноперерабатываемых материалов. Большинство существовавших методов плавки клинкера на штейн предусматривали введение в шихту высокосернистых материалов — сульфидизаторов (руда, пиритный или медный концентрат), что осложняло последующую утилизацию серы.

Целью создания новой технологии переработки клинкера в шахтных печах было исключение из шихты сульфидизатора, рациональное совмещение в условиях медеплавильного завода переработки сульфидного и малосернистого сырья.

В результате проведения комплекса научно-исследовательских работ и опытно-промышленных испытаний была разработана технология плавки клинкера в отсутствие сульфидизатора, установлена последовательность окисления составляющих клинкера: коксик → растворенный в железе углерод → металлическое железо → сульфиды. Показана необходимость введения в шихту оборотного конвертерного шлака в массовом отношении 1:1 к клинкеру с целью использования имеющегося в шлаке магнетита в качестве реагента для окисления и ошлакования металлического железа клинкера [6].

В настоящее время в ООО «ММСК» используют схему производства черновой меди, включающую следующие операции: брикетирование исходного сырья → шахтная плавка → совмещенная плавка-конвертирование (СПК) → конвертирование. Схема предполагает предварительное окускование исходного медьсодержащего сырья с получением брикетов, которые плавят совместно с флюсами и оборотным конвертерным шлаком в шахтных печах с получением медного штейна и отвального шлака. Медный штейн направляют в горизонтальные конвертеры Пирса-Смита и агрегат СПК, где плавят часть отсева брикетов и другого медьсодержащего сырья. Конечным продуктом процесса конвертирования является черновая медь. Шлаки конвертеров и агрегата СПК являются оборотными, их после охлаждения направляют в шахтные печи. Часть исходного медьсодержащего сырья перерабатывают в агрегате СПК без предварительного окускования, богатый штейн СПК направляют на конвертирование.

Существовавшие до 2016 г. мощности ООО «ММСК» по производству технологического кислорода позволяли использовать в качестве дутья для шахтной плавки кислородно-воздушную смесь со степенью обогащения до 30...31 %. Расход кислорода на каждую из двух шахтных печей составлял в среднем 2500 м³/ч, расход воздушного дутья — до 17000 м³/ч. При этом в одной печи проплавливали 680...710 т шихты в сутки, удельный проплав составлял 59,0...62,2 т/м²·сут.

В плавку поступали сульфидные брикеты (медные концентраты и клинкер), оборотные материалы (шлак конвертеров и СПК), кварц, известняк, неокускованный клинкер и топливо (антрацит марки АО производства АО ЦОФ «Гуковская»). Доля сульфидного брикета в составе шихты составляла 45,0...50,0 %, неокускованного клинкера — около 3,5 %, расход антрацита находился в пределах 3,0...3,6 % от массы шихты. В таблице 1 приведен материальный баланс шахтной плавки по основным компонентам для этого периода работы.

Материальный баланс шахтной плавки

Показатель	Масса		Содержание элементов, масс. %				
	т	%	Cu	Fe	S	C	Прочие
<i>Поступило</i>							
Брикет сульфидный	350,00	22,27	14,00	30,94	33,80	1,50	19,75
Клинкер	20,00	1,27	2,07	21,90	6,00	22,00	48,04
Кварцевый флюс	51,90	3,30		1,30			98,70
Известняк	37,60	2,39		0,40			99,60
Обороты	232,22	14,77	2,25	44,00	1,12		52,64
Топливо	25,10	1,60		0,98	0,51	81,64	16,87
Воздух дутья	473,43	30,12					100,00
Технологический кислород дутья	82,23	5,23					100,00
Подсос воздуха через загрузку	290,38	18,47					100,00
Влага шихты	8,98	0,57					100,00
Итого	1571,83	100					
<i>Получено</i>							
Штейн	177,19	11,27	28,22	42,46	24,14		5,18
Шлак	385,75	24,54	0,50	33,67	2,22		63,61
Пыль	33,88	2,16	8,06	31,87	10,82		49,25
Газ	975,01	62,03			6,90	3,09	90,01
Итого	1571,83	100					

В 2016 г. в ООО «ММСК» была введена в эксплуатацию 1-я очередь новой кислородной станции, работающей по принципу вакуумной короткоциклового адсорбции (ВКЦА) производительностью 5833 м³/ч. Это дало возможность приступить к работам по повышению эффективности металлургического производства ООО «ММСК» за счет применения в качестве дутья для шахтных печей и СПК кислородно-воздушной смеси с более высоким содержанием кислорода.

Расход кислорода на каждую шахтную печь увеличивали поэтапно: первоначально до 2700...3000 м³/ч при расходе воздушного дутья 15200...16400 м³/ч и степени его обогащения кислородом в среднем 32,5 %. При этом производительность шахтной печи составила в среднем 730 т шихты в сутки, расход антрацита — 2,0...2,4 % от массы шихты.

Дальнейшие попытки повышения расхода кислорода привели к росту числа нарушений стабильного хода печей вследствие образования локальных продувов и интенсивного образования настывей на стенках и своде шахтной печи. Повышение температуры отходящих газов при этом увеличивало нагрузку на пылегазоочистное и тягодутьевое оборудование и снижало тепловой КПД агрегата.

Для восстановления стабильного хода печи применяли специальные меры в виде разовых загрузок антрацита, а также специальной шлаковой шихты (конвертерный шлак + антрацит) при сниженном уровне сыпи. Это приводило к снижению производительности печей и увеличению расхода топлива. Участились случаи нарушения герметичности сварных швов в районе фланцевых соединений кессонов испарительного охлаждения, а также по окружности фуэрменных трубок внутри печи, вследствие значительных локальных температурных перепадов из-за повышенного расхода топлива.

Основными причинами подобных случаев были низкие прочностные характеристики брикета и несоблюдение заданного состава шихты шахтных печей. Устранение этих недостатков позволило поэтапно перейти к применению кислородно-воздушной смеси с расходом кислорода до 3800...4000 м³/ч и степенью обогащения дутья до 36,6 %. Средний удельный проплав шихты с увеличенным расходом кислорода составил 72,1 т/м²-сут и достигал в отдельные периоды 78,4 т/м²-сут при содержании меди в штейне до 35,3 % (рис. 1 и 2).

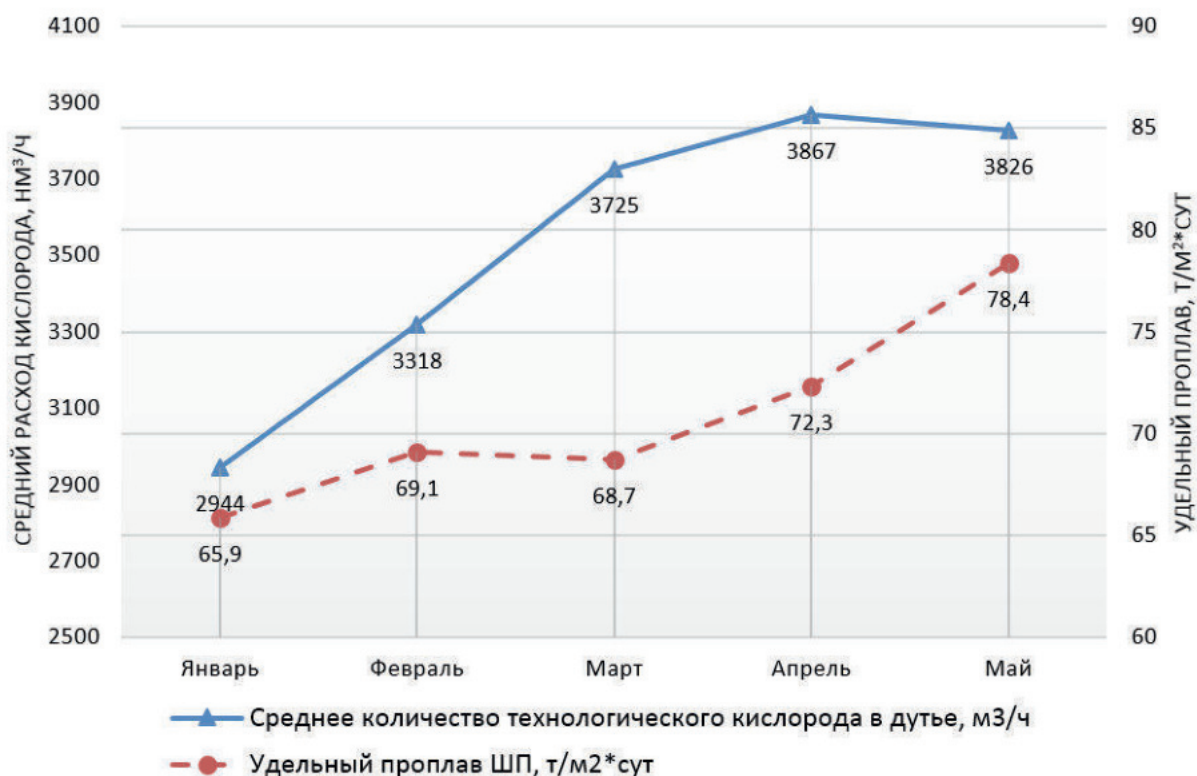


Рис. 1. Изменение удельного проплава шахтных печей при различном расходе кислорода



Рис. 2. Изменение содержания меди в штейне при различном расходе кислорода

Более глубокое и быстрое окисление сульфидов при этом повысило тепловыделение в единицу времени, что позволило существенно снизить расход антрацита в среднем до 1,1...1,3 % (рис. 3) и закономерно увеличить содержание диоксида серы в отходящих газах шахтных печей (рис. 4).



Рис. 3. Изменение расхода топлива при различном расходе кислорода



Рис. 4. Изменение содержания диоксида серы в отходящих газах при различном расходе кислорода

В результате увеличения расхода кислорода и степени обогащения кислородно-воздушной смеси достигнут рост производительности каждой печи в среднем до 850 т шихты в сутки. Доля сульфидного брикета в составе шихты при этом составляла 48,0...50,0 %, доля клинкера цинкового

производства — до 8,0 %, расход антрацита находился в пределах 1,1...1,4 % от массы шихты. Получены штейны и отвальные шлаки с содержанием меди 31,0...35,3 и 0,48...0,50 % соответственно. В таблице 2 приведен материальный баланс шахтной плавки для этого периода работы.

Таблица 2

Материальный баланс шахтной плавки

Показатель	Масса		Содержание элементов, масс. %				
	т	%	Cu	Fe	S	C	Прочие
<i>Поступило</i>							
Брикет сульфидный	419,00	24,37	14,00	30,94	33,80	1,50	19,75
Клинкер	58,00	3,37	2,07	21,90	6,00	22,00	48,04
Кварцевый флюс	73,05	4,25		1,30			98,70
Известняк	46,80	2,72		0,40			99,60
Обороты	233,74	13,59	2,25	44,00	1,12		52,64
Топливо	10,90	0,63		0,98	0,51	81,64	16,87
	830,59						
Воздух дутья	445,10	25,88					100,00
Технологический кислород дутья	125,58	7,30					100,00
Подсос воздуха через загрузку	295,60	17,19					100,00
Влага шихты	11,76	0,68					100,00
Итого	1719,53	100					
<i>Получено</i>							
Штейн	180,85	10,52	32,89	38,11	22,88		6,12
Шлак	482,15	28,04	0,49	34,26	2,15		63,10
Пыль	39,96	2,32	8,15	30,83	11,09		49,93
Газ	1016,56	59,12			9,01	2,75	88,24
Итого	1719,53	100					

Таблица 3

Тепловой баланс шахтной плавки

Статьи баланса	Период 2016 года		Период 2018 года	
	ккал	%	ккал	%
<i>Приход тепла</i>				
Физическое тепло шихты	3505,89	1,00	4189,45	1,05
Физическое тепло топлива	251,00	0,07	109,00	0,03
Физическое тепло воздуха дутья	3408,67	0,97	3204,71	0,80
Физическое тепло кислорода дутья	542,72	0,15	828,85	0,21
Тепло химических реакций	344635,16	97,81	392488,44	97,92
Всего	352343,45	100,00	400820,45	100,00
<i>Расход тепла</i>				
Тепло штейна	30565,69	8,67	31196,77	7,78
Тепло шлака	130190,57	36,95	162726,23	40,60
Тепло газов	131791,47	37,40	138784,60	34,63
Тепло пыли	4099,54	1,16	4835,59	1,21
Тепло в окружающую среду	50430,04	14,31	57382,34	14,32
Избыток тепла	5266,14	1,49	5894,93	1,47
Всего	352343,45	100,00	400820,45	100,00

Результаты работы шахтных печей до и после увеличения содержания кислорода в дутье позволяют сделать следующие выводы:

- обогащение дутья кислородом повысило производительность шахтных печей по шихте на 20,1 %;
- расход топлива снижен с 3,6 до 1,3 % за счет интенсификации окисления сульфидов;
- возросла степень десульфуризации, что привело к увеличению содержания меди в штейне и концентрации диоксида серы в отходящих газах.

Расчет теплового баланса (табл. 3) показал, что в обоих периодах имеется избыток тепла, который не превышает 2 %. Во втором периоде происходит некоторое перераспределение статей расхода тепла: если в первом основной статьей расхода являлись потери тепла с отходящими газами, составляющие 37,40 % от общего объема, то при использовании кислородно-воздушной смеси с большей долей кислорода основной составляющей являются потери тепла со шлаком — 40,6 %, а потери с газами составляют около 34,63 %.

Выводы. Впервые в процессе опытно-промышленных испытаний показана возможность работы шахтных печей преимущественно на сульфидном сырье с использованием обогащенного до 36,6 об.% кислородом дутья.

В результате проведенной работы по интенсификации процесса шахтной плавки в ООО «ММСК» достигнуто увеличение производительности шахтных печей по шихте более чем на 20 %, фактический расход топлива (антрацита) снижен до 1,3 % от шихты.

Список литературы

1. Жуков В. П., Скопов Г. В., Холод С. И. Пирометаллургия меди. Екатеринбург: Служба оперативной полиграфии АХУ УрО РАН, 2016. 640 с.
2. Пигарев А. Д. Медно-серное производство. М.: Metallurgia, 1977. 120 с.
3. Ушаков К. И., Фельман Р. И., Садыков В. И. Шахтная плавка сульфидного сырья и пути ее усовершенствования. М.: Metallurgia, 1981. 152 с.
4. Вольхин А. И., Елисеев Е. И., Жуков В. П. Черновая медь и серная кислота: в 2-х т. Т. II. Челябинск: Книга, 2004. 378 с.
5. Скопов Г. В. Теоретические основы и практика автогенной шахтной плавки сульфидных окатышей и клинкера цинкового производства на обогащенном кислородом дутье: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Екатеринбург, 1991. 38 с.
6. Харитиди Г. П., Скопов Г. В., Колмачихин В. Н. Малоотходная технология переработки клинкера цинковых заводов на уральских медеплавильных предприятиях // Цветные металлы. 1991. № 4. С. 5–7.

УДК 502.174.1

ПЕРЕРАБОТКА LI-ИОН АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОБАЛЬТА

*С. А. Сапьянов, К. А. Кушнир, А. Х. Шапкина, Е. А. Усольцев, Е. Л. Фурман
(ФГАОУ ВО «УрФУ им. первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия,
sapyanov.s@bk.ru)*

В данной работе исследована возможность получения вторичного кобальта из отработанных литий-ионных аккумуляторных батарей с целью его повторного использования в промышленном производстве.

В связи с высокими темпами роста использования в электротехнической, аэрокосмической и автомобильной отраслях литий-ионных батарей в последние годы все острее встает вопрос их утилизации. Положительный опыт попыток решения данного вопроса имеется в США и Японии, в Российской Федерации нет ни одного утилизирующего предприятия по такому виду батарей [1, 2].

В настоящий момент для выделения ценных компонентов при переработке техногенного сырья, в частности аккумуляторных батарей, широко применяют гидрометаллургический метод кислотного выщелачивания и пирометаллургический метод [3, 4]. Преимуществом гидрометаллургического метода

является относительно небольшое энергопотребление, возможность получить максимальное количество ценных компонентов из исходного сырья. Недостатком является необходимость нейтрализации использованных кислот и щелочей, так как при попадании в грунтовые воды они с высокой вероятностью наносят ущерб окружающей среде. Пирометаллургический метод предусматривает высокотемпературное восстановление металлов из различных соединений. К преимуществам данного метода можно отнести возможность использования сырья с низким содержанием металлического компонента, относительно малое негативное влияние на окружающую среду. Недостатками являются высокое энергопотребление и большие потери ценных компонентов в сравнении с гидрометаллургическим методом.

Для определения технологической цепочки по переработке данного вида батарей был проведен ряд экспериментов с дальнейшим получением наиболее ценных компонентов, в частности кобальта. В первую очередь производили сортировку сырья по виду содержащихся в нем компонентов. Этот технологический этап является одним из важнейших, поскольку разные типы аккумуляторов используют различные элементы в качестве катода и способ их извлечения может отличаться, что определяет выбор способа переработки.

Для проведения экспериментов были отобраны Li-Ion аккумуляторные батареи типа 18650 и типовая батарея от смартфона. Вне зависимости от формы Li-Ion аккумуляторные батареи состоят из катода — оксида лития-кобальта (LiCo_2), нанесенного на алюминиевую фольгу, и анода — углерода (C), нанесенного на медную фольгу. Катод и анод разделены сепаратором, пропитанным электролитом. Все составляющие заключены в герметичную оболочку. После разборки из аккумуляторов механическим способом был извлечен оксид кобальта CoO , из которого с помощью восстановления можно получить металлический кобальтовый порошок. Были опробованы два способа восстановления металла.

По первому, порошок CoO засыпали слоем высотой 2–3 мм в алундовую лодочку, которую затем помещали в трубчатую печь. Восстановление проводили в потоке водорода с расходом от 30 до 50 $\text{дм}^3/\text{ч}$ при температурах 150, 200, 250, 320, 380 и 420 °C. В печи (рис. 1) проходила следующая химическая реакция:

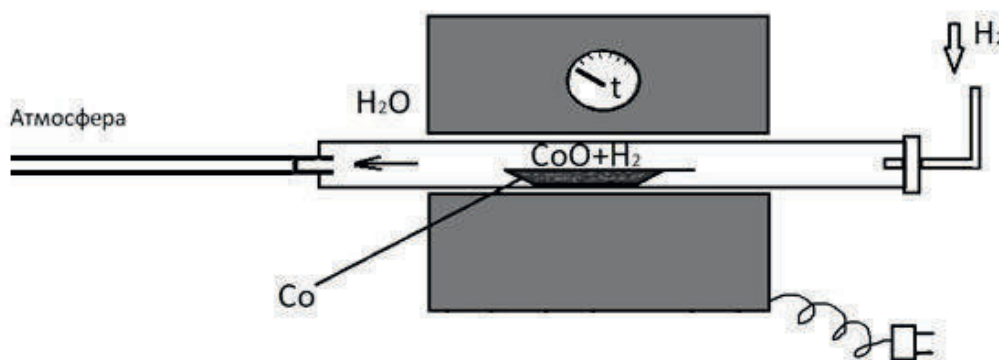
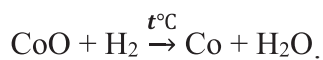
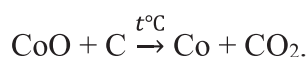


Рис. 1. Схема эксперимента по восстановлению CoO водородом

Определено, что оптимальный режим восстановления кобальта достигнут при температуре 420 °C и расходе водорода 40 $\text{дм}^3/\text{ч}$. При более низкой температуре восстановление кобальта протекает с меньшей скоростью. Повышение температуры влечет за собой увеличенный расход водорода, что, в свою очередь, дает незначительный эффект в скорости восстановления и является экономически нецелесообразным в связи с перерасходом ресурса.

По второму способу, исходя из соотношения молярной массы кобальта и кислорода в соединении CoO , вычислили необходимое количество углерода (0,17 г) для восстановления 1 г кобальта [4]. Порошок CoO смешали с углеродом, насыпали слоем высотой 2–3 мм в алундовую лодочку и поместили в трубчатую печь. Восстановление проходило при температуре 800 °C по химической реакции:



Полученный металлический порошок переплавлен в индукционной печи в образцы, химический состав которых определен с помощью оптического эмиссионного спектрального анализатора металлов SPECTROMAXx (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав образцов полученного материала

	Co	C	Cu	Fe	Si	Cr
Образец № 1	98,2	0,9	0,098	0,507	0,065	0,022
Образец № 2	98,0	1,2	0,097	0,508	0,024	0,023

По результатам химического анализа видно, что выделенный металл имеет в своем составе примеси углерода и железа. Возможны два способа дальнейшего использования данного материала: обезуглероживание с помощью окисления его кислородом до получения чистого кобальта; использование в качестве сырья для сплавов с высоким содержанием углерода.

Одним из подходящих под второе условие сплавов является кобальтовый стеллит марки ВЗК, имеющий в своем составе по ГОСТ 21449–75 1,0–1,3 % углерода. В целях проверки возможности использования вторичного кобальта был изготовлен опытный образец сплава ВЗК в индукционной печи, химический состав которого был сравнен с образцом из сплава, полученного из первичного сырья.

По данным из таблицы 2 видно, что полученный сплав по химическому составу полностью соответствует марке ВЗК по ГОСТ 21449–75. Для подтверждения идентичности сплавов был проведен микроструктурный анализ образцов. Результаты анализа (рис. 2) показывают характерную для сплава ВЗК структуру.

Таблица 2

Химический состав образцов сплава ВЗК

	C	Cr	W	Si	Co	Ni	Fe	S	P
Опытный	1,19	30,12	4,56	2,22	58,85	1,12	1,91	0,02	0,01
Эталонный	1,17	31,09	4,48	2,00	58,25	1,09	1,89	0,04	0,01

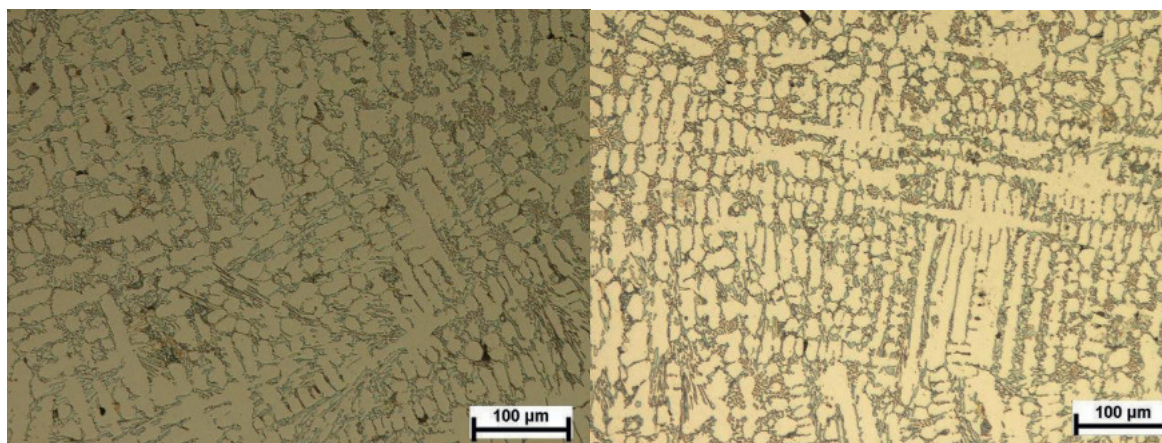


Рис. 2. Микроструктура сплавов: слева — эталон, справа — опытный образец

Из экспериментов следует, что утилизация и переработка отработанных литий-ионных аккумуляторных батарей является перспективным направлением научно-технической деятельности. Отработка технологии переработки отходов и вторсырья позволит, помимо экономической выгоды, сократить вредное воздействие на окружающую среду.

Список литературы

1. Bin Huang, Zhefei Pan, Xiangyu Su, Liang An. Recycling of lithium-ion batteries: Recent advances and perspectives // Journal of Power Sources. 2018. V. 399. P. 274–286.
2. Wuschke Lutz, Jäckel Hans-Georg, Leibner Thomas, Peuker Urs A. Crushing of large Li-ion battery cells // Waste Management. 2019. V. 85. P. 317–326.
3. Nayaka G. P., YZhang ingjie, Dong Peng at al. An environmental friendly attempt to recycle the spent Li-ion battery cathodethrough organic acid leaching // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2019. V. 7. № 102854.
4. Chen Xiangping, Kang Duozi, Cao Ling at al. Separation and recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries: Simultaneous recovery of Li and Co in a single step // Separation and Purification Technology. 2019. V. 210, P. 690–697.

УДК 502.521:504.5

МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПЕРВООЧЕРЕДНЫХ ПЛОЩАДЕЙ НА ТЕРРИТОРИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ИХ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ

И. Г. Спиридонов, Е. Н. Левченко, Д. С. Ключарев

(ФГБУ «Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов», г. Москва, Россия, lev_imgre@rambler.ru)

Изучение и прогнозирование воздействия природных и техногенных факторов на окружающую природную среду, связанных с разведкой и разработкой месторождений полезных ископаемых (МПИ), проводится в течение многих лет как на локальном, так и на региональном уровнях с целью снижения, а в некоторых случаях и предотвращения отрицательных последствий намечаемой деятельности на природные объекты: атмосферный воздух, водные ресурсы, почву, растительный и животный мир.

Основными видами воздействия на окружающую среду являются изъятие земель для размещения основного и вспомогательного производства, загрязнение растительности и поверхностных слоев почвы в результате загрязнения атмосферы и осаждения вредных веществ на растительный и почвенный покровы [1].

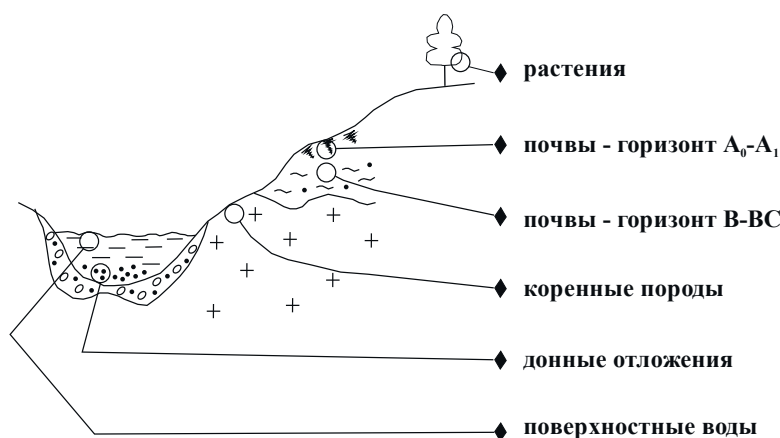


Рис. 1. Система сопряженных компонентов природно-геологической среды

Мониторинг природной среды должен осуществляться на всех этапах от проведения ГРП до отработки месторождения, в период ликвидации горного производства и выполнения рекультивации нарушенных земель, после завершения рекультивации и вплоть до полной стабилизации ситуации на участке. Основой этих исследований являются эколого-геохимические работы, включающие выявление ареалов загрязнения компонентов окружающей среды токсичными веществами, оценку степени и состава их загрязнения; оценку потенциальной геохимической эндемичности; райо-

нирование территории по уровню загрязнения и степени экологической опасности; выявление источников загрязнения; выявление площадей потенциальных техногенных объектов; эколого-геохимический мониторинг и прогноз развития негативных процессов; разработку рекомендаций по реабилитации территорий неблагоприятного экологического состояния; выявление контингентов населения с повышенным риском заболеваемости.

При разработке месторождения и связанной с этим хозяйственной деятельности происходит техногенное загрязнение и изменение природного ландшафта, неизбежно нарушается почвенный покров при планировке площадок для размещения на них производственных сооружений, подготовке территории и строительстве зданий, при прокладке трубопроводов и строительстве дорог. Разработка и переработка руд любым из способов влечет за собой химическое загрязнение природной среды, в том числе гидросферы, вследствие окисления, измельчения, перемещения руд и вмещающих пород, использования при обогащении флотационных реагентов и пр.

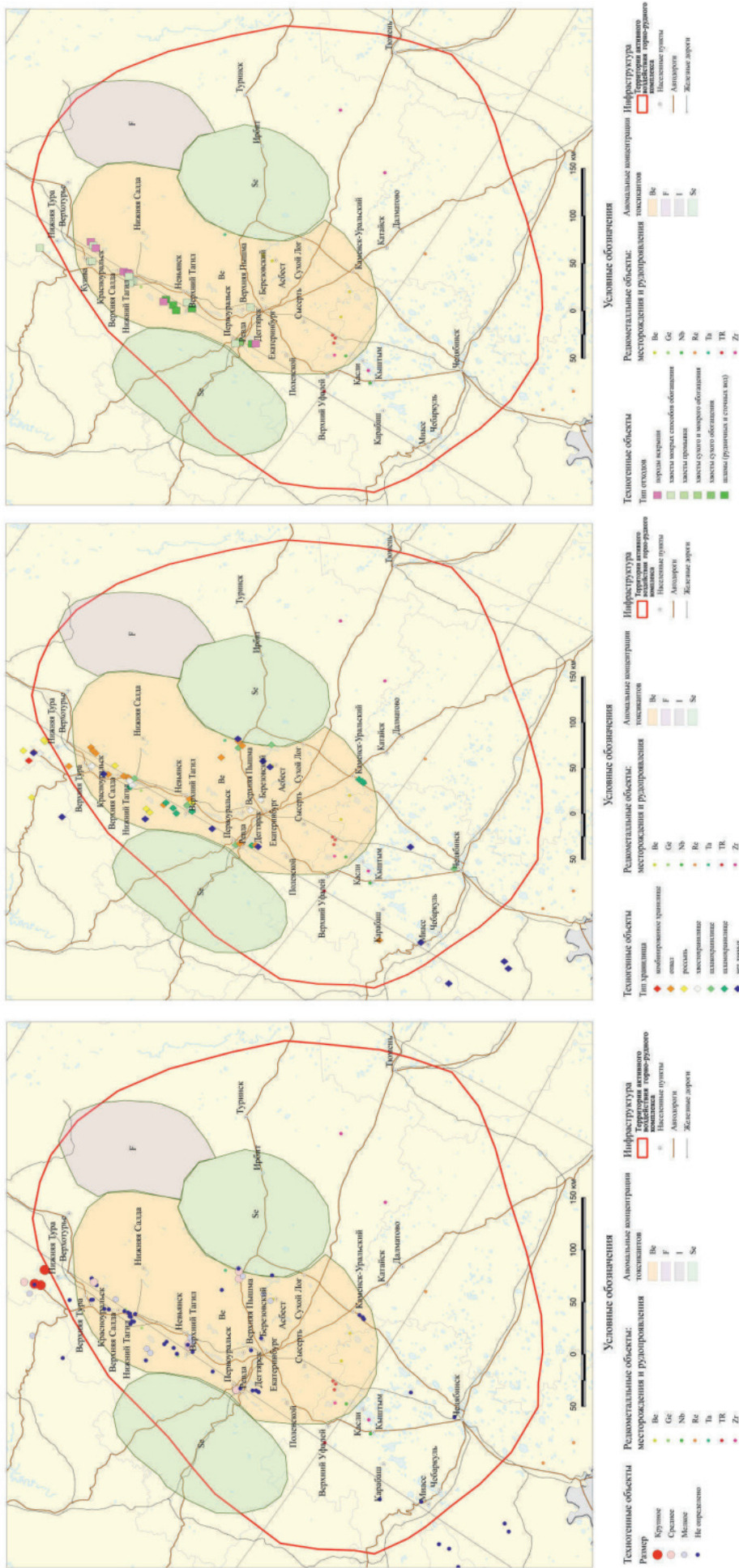
На долю горных отраслей промышленности приходится 70–80 % объема всех техногенных образований, которые обладают своими особенностями, обусловленными составом исходного сырья, технологией добычи, обогащения или переработки и целым рядом других факторов. Работы в области эколого-геохимических исследований доказывают, что самые серьезные негативные эколого-геохимические последствия связаны с функционированием крупных промышленных узлов.

Проанализировано распределение учтенных техногенных образований (576 шт.) на территории Российской Федерации по следующим параметрам: занимаемым площадям, типам хранения, видам техногенных образований, классам опасности, уровню воздействия на окружающую среду [3]. По имеющимся данным проведено ранжирование учтенных техногенных образований. Особую озабоченность вызывают отходы обогатительного передела, поскольку их хранение требует специальных инженерных сооружений, а сами отходы содержат элементы и соединения, вредные для природы и здоровья человека. Количество их значительно меньше, чем вскрышных и вмещающих пород, но воздействуют они на экологическую ситуацию более пагубно. Например, экологическая ситуация, обусловленная добычей минерального сырья и размещением отходов более чем на 25 % территории Уральского экономического района, оценивается как кризисная. Несколько меньше площади таких земель в Южном Приморье, Ханты-Мансийском АО, Тюменской области, Красноярском крае и других районах интенсивной добычи и переработки полезных ископаемых. На рисунках 2 и 3 приведено распределение техногенных образований на территории УрФО.

Техногенные объекты — один из источников не только получения товарной продукции, но и экологической опасности, поэтому необходима объективная оценка и детальная разведка каждого перспективного техногенного месторождения. Оценочные работы проведены пока на многих объектах.

В условиях города с многочисленными производственными объектами зоны влияния различных источников загрязнения перекрываются, создавая сложную картину размещения техногенных веществ. Все виды производственных пылей обогащены теми или иными химическими элементами, уровень концентрации которых в зависимости от используемых материалов и технологического процесса меняется в широких пределах, часто превышая фоновые содержания в компонентах природной среды в десятки, сотни и иногда тысячи раз. Опробование, проведенное на примыкающих к промышленным предприятиям территориях, показало наличие повсеместного загрязнения тяжелыми металлами почвенного покрова и атмосферного воздуха, которое фиксируется в виде техногенных геохимических аномалий в компонентах среды (в данном случае в снеговом покрове, в слое выпавшей в летний сезон пыли, в почвенном покрове).

Наиболее сильно влияют на окружающую среду выбросы предприятий с высокими и очень высокими уровнями концентрации химических элементов, даже если количество выбрасываемой пыли сравнительно невелико. Приведем результаты экологического мониторинга (ЭМ) качества природной среды промышленных городов Российской Федерации. Одним из результатов ЭМ является расчет комплексного показателя, характеризующего качество природной среды (воздух, вода, почва и т.д.). Для расчета этих показателей используется сопоставление результатов аналитических измерений контролируемых веществ с их регламентируемыми величинами. В большинстве природных сред (например, в атмосфере, поверхностной и подземной гидросфере) в качестве данных величин выступает предельно допустимая концентрация (ПДК) химического вещества. По совокупности экологического состояния (ЭС) города России делятся на пять категорий: 1 — благоприятное, 2 — удовлетворительное, 3 — умеренно напряженное, 4 — напряженное, 5 — критическое.

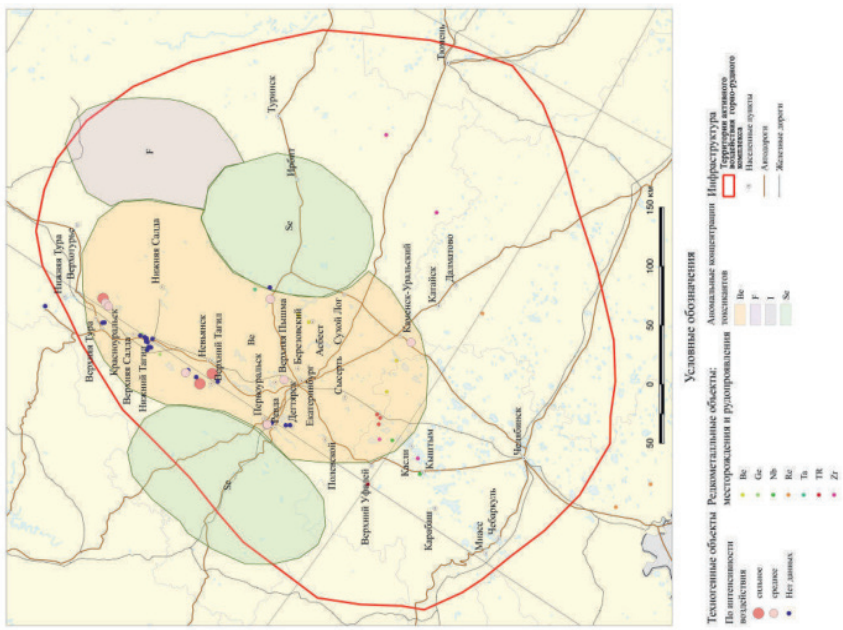


а

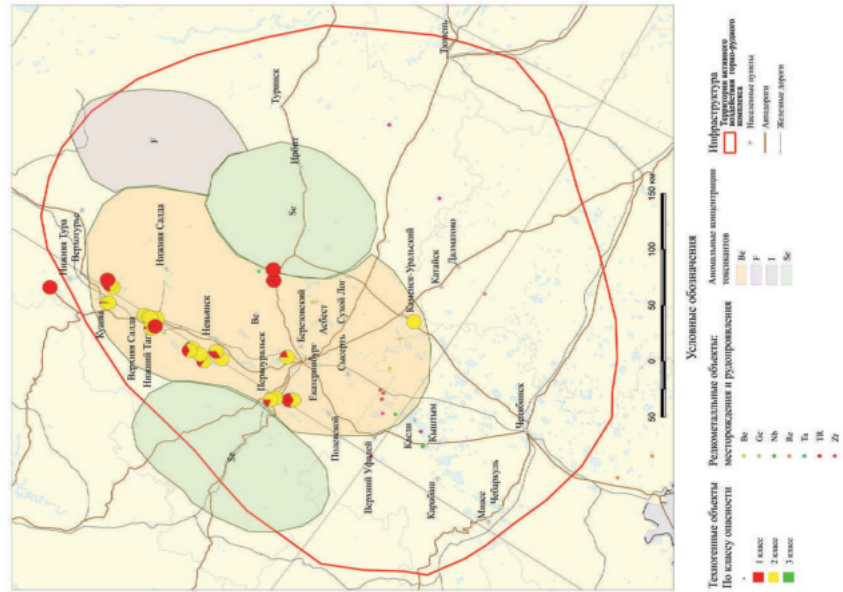
б

в

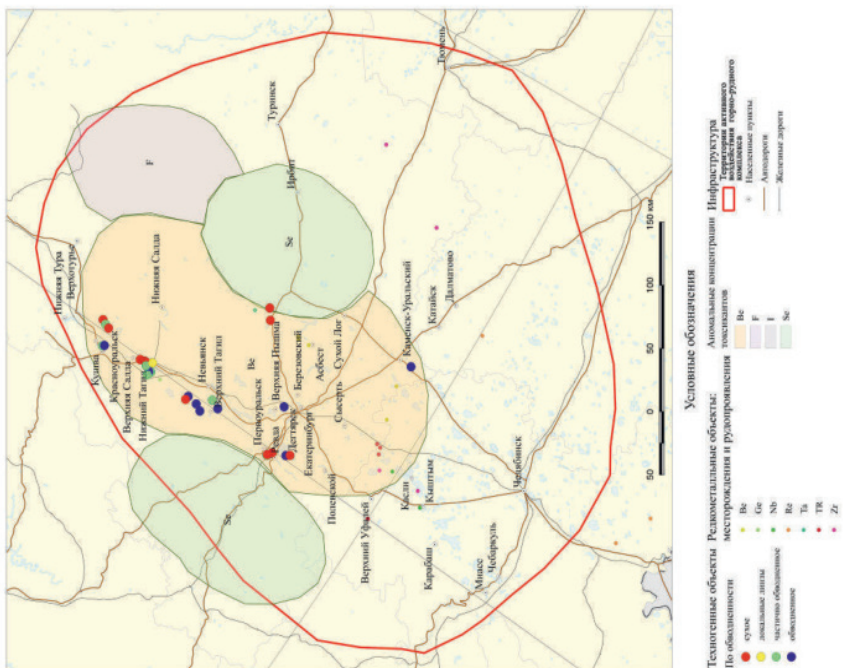
Рис. 2. Распределение учетных техногенных образований на территории УрФО:
а – по площади, б – по типам хранения, в – по видам



а



б



в

Рис. 3. Распределение учтенных техногенных образований на территории УрФО:
 а — по обводненности, б — по классам опасности, в — по уровню воздействия

К 1-й категории отнесены семь городов РФ, к 4-й — 26 % городов РФ, к 5-й — 9 %. Для оценки степени химического загрязнения почв в России разрешено применять три расчетных показателя, которые сравнивают с ПДК (Zп), фоновым содержанием (Zф) и кларками (Zк). Сравнялось средневзвешенное содержание валовых форм тяжелых металлов 1–2 класса опасности — Pb, Cd, Hg, Zn, Ni, Cu. Данные взяты из отчетов о государственном мониторинге, опубликованных в научных статьях за период 2006–2014 гг. По трем оценочным критериям отнесены: к 1-й (высоко опасной) категории — Иркутск, Пенза, Саратов, Челябинск, Екатеринбург, ко 2-й (опасной) — Пермь и Санкт-Петербург, к 3-й (умеренно опасной) — Благовещенск и Вологда [2].

Анализ наиболее интенсивных техногенных воздействий на природную среду позволяет говорить о следующих факторах, провоцирующих ухудшение экологической ситуации на территориях:

- зоны интенсивного развития металлургической, энергетической, химической промышленности, характеризующиеся высоким уровнем загрязнения компонентов природной среды, а также тяжелыми последствиями в случае нештатных ситуаций;
- нефтегазодобывающие и перерабатывающие регионы, для которых характерны сильные (иногда необратимые) изменения природных ландшафтов в условиях крайне неустойчивых экосистем, высокий уровень аварийности производства;
- урбанизированные территории с высокой плотностью населения, плотной застройкой и транспортной сетью, развитым жилищно-коммунальным комплексом;
- зоны интенсивного сельскохозяйственного освоения.

При эколого-геохимических исследованиях необходимо всегда иметь в виду, что экологическую опасность может представлять не только аномально высокое содержание химических элементов в компонентах природной среды. Дефицит жизненно важных элементов может представлять значительно большую угрозу для здоровья человека, чем традиционно понимаемое загрязнение.

Токсичность продуктов горно-обогатительного производства зависит от их физического состояния и химического состава. Понимание механизмов воздействия химических элементов и соединений на окружающую среду и здоровье населения позволяет оптимизировать медицинские последствия и осуществлять приемлемую добычу и переработку минерального сырья. При этом необходимо учитывать весь спектр источников и объектов воздействия для создания системы медико-экологической безопасности территорий производства работ.

В заключение следует подчеркнуть, что экологические последствия от накопленных горно-промышленных отходов масштабнее, чем это декларируется в различных материалах, так или иначе касающихся рассматриваемой проблемы, и носят глобальный характер. Масштабы потерь земель, водных, лесных, рекреационных и других ресурсов при недропользовании в целом и от неиспользованных отходов в частности ставят эти процессы в один ряд с негативными факторами, несущими угрозу безопасности страны.

Список литературы

1. Александрова Т. Н. Николаева Н. В. Эколого-геохимическая оценка техногенных отходов горно-металлургического комплекса России. СПб.: Политехн. ун-т, 2015. 180 с.
2. Помеляйко И. С. Эколого-геохимическое ранжирование селитебных зон ряда курортных и промышленных городов РФ по трем оценочным показателям загрязнения почв // Геоэкология. 2017. № 1. С. 28–39.
3. Спиридонов И. Г., Левченко Е. Н. Горнопромышленные отходы и экологическая безопасность // Разведка и охрана недр. 2018. № 10. С. 15–24.

ВТОРИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ

Б. Л. Демин¹, Ю. В. Сорокин¹, Л. А. Смирнов^{1,2}, Е. Н. Щербаков¹

(1 — ОАО «Уральский институт металлов», г. Екатеринбург, Россия, b.demin@uim-stavan.ru;

2 — Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия)

В технологии переработки металлургических шлаков у нас в стране и за рубежом выделяют две основные стадии — первичную и вторичную. К первичной стадии относят: уборку шлака от плавильных агрегатов; кантовку расплава на шлаковом дворе в специальную траншею или отвал; охлаждение шлака; разрушение негабарита; извлечение крупных металлических включений. Вторичная стадия переработки обычно содержит: погрузку шлака в автотранспорт и доставку его на дробильно-сортировочные установки (ДСУ); переработку шлака на ДСУ, включающую предварительную сортировку шлака, отбор и разрушение негабарита; извлечение металлических включений; ручную выборку немагнитных и других ценных компонентов из потока шлака; дробление шлака в одну или несколько стадий; предварительную и контрольную сортировку раздробленного шлака; очистку зашлакованного скрапа, извлеченного из шлака, и его последующую сортировку; защиту от пылевыделений, пылеподавление и пылеулавливание.

Если на стадии первичной переработки шлака преобладают традиционные технологические приемы и оборудование, то вторичная переработка за последние годы существенно преобразилась за счет внедрения высокопроизводительных отечественных и зарубежных дробильно-сортировочных агрегатов и перерабатывающих комплексов. До 60-х годов вторичная переработка шлака на отечественных заводах практически не осуществлялась. Основную массу шлака вывозили в отвалы. Рядовой, вылежавший в отвалах шлак использовали для устройства оснований дорог, обратных насыпок и т.п. Первый крупный шлакоперерабатывающий цех был построен на Новолипецком металлургическом комбинате. В цехе было установлено отечественное дробильно-сортировочное оборудование, заимствованное из различных отраслей промышленности. Отработку технологии переработки конвертерных шлаков вели сотрудники Уральского института металлов. Проблемными были вопросы дробления негабаритов и защиты дробилок от попадания недробимых тел и пылеудаление [1].

По технологическому заданию ОАО «УИМ» на Алапаевском металлургическом комбинате была построена одна из первых передвижных ДСУ на базе мобильного оборудования (ПДСУ-200) Выксунского завода ДРО. Первичное дробление осуществляли в дробилке СМД-110, а вторичное — на агрегатированной установке СМД-108. Подобные установки были построены на Златоустовском, Нижне-Сергинском и Лысьвенском металлургических заводах. На Северском трубном заводе по технологии работает стационарная установка для переработки отвальных шлаков проектной производительностью 300 тыс. т в год. На металлургическом заводе им. Серова фирмой «Магнит» эксплуатируется установка для вторичной переработки шлака с извлечением металлических включений и получением товарных фракций шлакового щебня и песка, с применением элементов передвижных установок и стационарной дробилки крупного дробления СМД 111 завода «Волгоцеммаш». Отбор металла осуществляется грузоподъемными электромагнитами, навесными и шкивными железоотделителями завода «Динамо». Перечисленные установки были запроектированы по технологическим заданиям ОАО «УИМ». Опыт освоения установок вторичной переработки шлаков позволил институту разработать типовое ТЛЗ на проектирование дробильно-сортировочных установок производительностью от 50 тыс. т до 3 млн т в год [2].

В цехе по переработке техногенных отходов НТМК производительностью 3 млн т в год впервые в России для переработки шлака применено западногерманское оборудование, на котором практически полностью переработан отвал сталеплавильных шлаков с запасами более 20 млн т.

В условиях действующего рынка в настоящее время наибольшее распространение для вторичной переработки шлака получают установки AMCOM LLC USA [3]. Они работают на Магнитогорском металлургическом комбинате — 3 комплекса, на Новолипецком комбинате — 1 комплекс, на Челябинском комбинате — 1 комплекс.

Назначение установки переработки отвальных шлаков металлургического производства — извлечение скрапа и производство фракционированного щебня производительностью 300 т в час (рис. 1). В качестве выемочно-погрузочного и транспортного оборудования для разработки

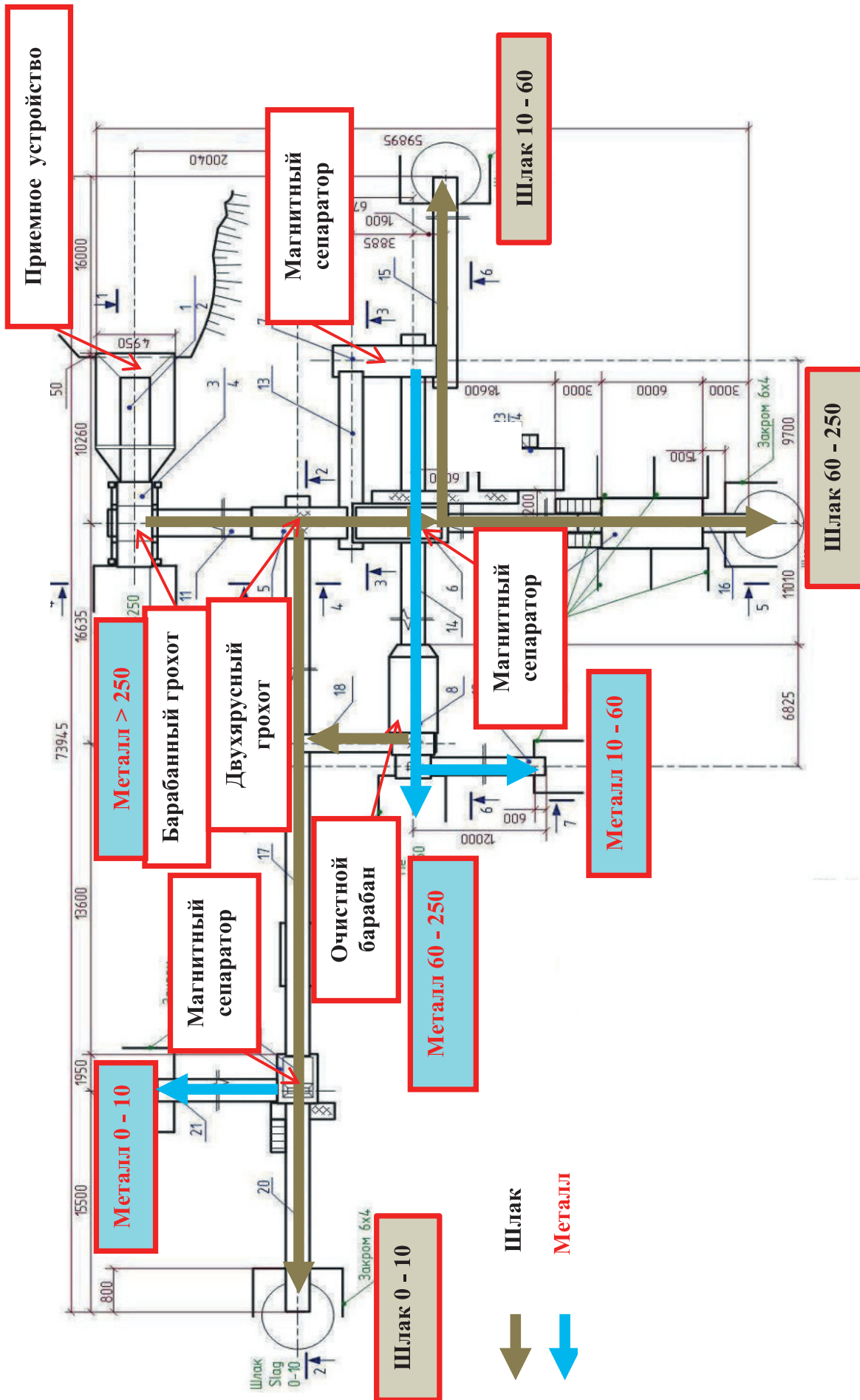


Рис. 1. Схема цепи аппаратов установки АМКМ

шлаковых отвалов применяются два экскаватора KOMATSU PC450 (входят в состав поставки), обратная лопата, ковш емкостью 2,2–3,0 м³, автосамосвалы КраЗ, МАЗ, БелАЗ и т.п. В состав установки АМКМ входят следующие основные узлы:

- грохот — важная составляющая установки, представляет собой конструкцию с вибрационным приводом, предназначенную для сортировки шлака на фракции путем их просеивания через сита. При выборе модели учитывают следующие показатели: количество сит, производительность, размер ячеек сита, мощность двигателя;

- станция ручной выборки — закрытое утепленное помещение с конвейером внутри. Скорость конвейерной ленты не превышает 0,5 м/с, что позволяет эффективно произвести ручную выборку ценных для производства материалов;

- магнитный сепаратор для извлечения ферромагнитных включений содержит сектор из постоянных магнитов. Положение сектора внутри барабанов определяет чистоту выборки металлопродукта;

- очистной барабан осуществляет дополнительное очищение скрапа от примесей шлака. В нем проходит очистку материал фракций 10–60 мм и 60–250 мм. Технологический процесс заключается в трении и биении самих частиц металлопродукта друг об друга. Частота вращения барабана регулируется, что впоследствии влияет на степень очистки.

Комплекс снабжен автоматизированной системой управления через кабину оператора. Данный технологический узел представляет собой помещение с пультом управления и видеонаблюдения, что определяет высокую степень безопасности производственного процесса. Череповецкий металлургический комбинат «Северсталь» сотрудничает с финскими предприятиями, производителями дробильно-сортировочного оборудования. В 2014 г. на комбинате пущена в эксплуатацию новая дробильно-сортировочная установка (ДСУ) по переработке шлаков. Поставку основного технологического оборудования для проекта, шеф-монтажные работы и обучение персонала выполнила компания Ecofer Investment OY (Финляндия). Объем переработки шлака на установке превышает 2,0 млн т в год. ДСУ позволяет получать строительный щебень различных фракций (от 0–5 мм, 5–20 мм и 20–40 мм) с содержанием металлизированных частиц не более 5 %, а значит, и с лучшими физико-механическими свойствами (рис. 2) [4].



Рис. 2. Вид дробильно-сортировочной установки по переработке металлургических шлаков на комбинате «Северсталь»

Ряд предприятий для переработки отвальных шлаков применяет самоходные агрегатированные комплексы. Для переработки отвальных шлаков Белорецкого металлургического завода инвесторами приобретен агрегатированный комплекс североирландской компании «Пауэр Пак Минералз» производительностью 150 т/ч (рис. 3).



Рис. 3. Дробильно-сортировочный комплекс по переработке отвальных шлаков Белорещкого металлургического завода

Фирма «АМЗ-Техноген» для переработки отвальных шлаков применяет агрегатированные комплексы фирмы SANDVIK. Такие комплексы работают на Ревдинском метизно-металлургическом заводе, Первоуральском трубном заводе и Кузнецком металлургическом комбинате (рис. 4).



Рис. 4. Самоходный агрегатированный комплекс SANDVIK

Совершенствуются технологические комплексы для переработки шлаков, выпускаемые отечественными предприятиями. На рисунке 5 показана схема цепи аппаратов ДСУ на базе передвижного оборудования ЗАО «Дробмаш» производительностью 1 млн т в год [5]. Установка оснащена магнитными сепараторами, осуществляет извлечение ферромагнитных металлических включений и защиту дробилок от попадания недробимых тел. Агрегаты сортировки обеспечивают получение стандартного набора фракций шлакового щебня.

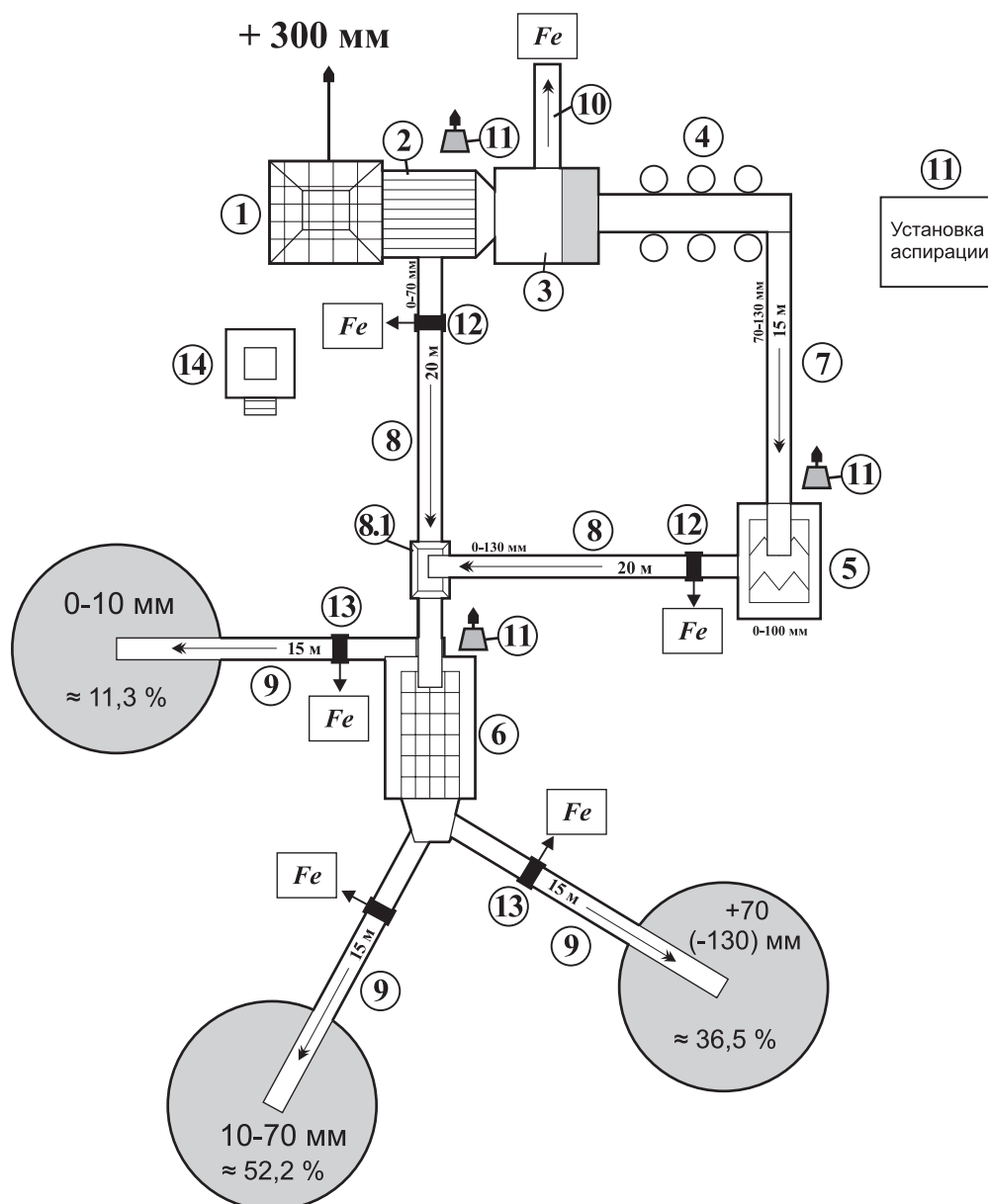


Рис. 5. Схема цепи аппаратов установки для переработки отвальных шлаков производительностью 150 т/ч на базе передвижного оборудования:

- 1 — питатель вибрационный с габаритной решеткой 300×300 мм; 2 — агрегат сортировки ДРО-654; 3 — блок сепарации Ø 1250×1200 (LP) «Эрга»; 4 — станция ручной выборки; 5 — агрегат крупного дробления ДРО-721 (либо СМД-510–30); 6 — агрегат сортировки с ГИС-52, сита — 70×70 мм и 10×10 мм на базе ДРО-690–70; 7 — конвейер, В = 800 мм, L = 15 м; 8 — конвейер, В = 800 мм, L = 20 м; 9 — конвейер, В = 650 мм, L = 15 м; 10 — конвейер, В = 800 мм, L = 10 м; 11 — установка аспирации; 12 — железотделитель с приемным бункером для магнитного продукта; 13 — железотделитель с приемным бункером для магнитного продукта; 14 — агрегат управления У 7810.4А; 15 — ВРУ, ШЭА, ПУ, кабели с электромонтажными изделиями

ООО «Канмаш ДСО» (г. Чебоксары) [6] в Липецкой области осуществил успешный запуск дробильно-сортировочного комплекса в полумобильном исполнении по переработке металлургических шлаков максимальной крупностью до 450 мм. В состав комплекса вошли: агрегат загрузки и дробления «ПРЕМЬЕР» с грохотом-питателем валковым КМ ГПВ 1000×3,7Б, дробилкой щековой КМ ДЩ-5×9 и разгрузочным конвейером; агрегат сортировки с грохотом инерционным КМ ГИС-53; комплект конвейеров ленточных; кабина и система управления. За счет инновационной компоновки грохота-питателя валкового и щековой дробилки на одной раме удалось довести общую производительность технологической линии до 150 т/ч (~ 1 млн т в год), так как предварительная сортировка исходного материала происходит на этапе загрузки его в бункер, и в щековую дробилку поступает лишь надрешетный (крупный) материал. За счет данной компоновки значительно

уменьшается износ дробящих поверхностей, и имеется возможность регулировки зазора щеки до минимальных значений (для увеличения доли выхода фракций 5...20 мм и 20...40 мм). Загрузку исходного материала можно вести погрузчиком либо экскаватором как с задней, так и с боковой стороны первичного агрегата. Количество товарных фракций — 4. Управление комплексом осуществляется с пульта оператором, находящимся в кабине управления. Монтаж и наладка всего комплекса занимают меньше двух недель, так как комплекс поставляли заказчику крупными агрегатными блоками в полусобранном состоянии. Комплекс по переработке шлака не требует проведения серьезных фундаментных работ. Все агрегаты комплекса смонтированы на полозьях.

Учитывая повышенные требования к металлопродукту, извлеченному из шлаков, расширился парк оборудования для очистки скрапа. Наряду с отечественными галтовочными барабанами и типовыми дробилками ударного действия германская фирма «Стандарт» предлагает специальные дробилки, которые способны принять зашлакованный скрап крупностью до 700 мм и очистить его от шлаковой составляющей за счет специального привода подвижных щек дробилки (рис. 6). На отечественном рынке оборудование для переработки шлаков представляет фирма «Экопром» [7].



Рис. 6. Установка для очистки зашлакованного скрапа

В 2018 г. по техническому заданию ПАО «НЛМК» Уральский институт металлов разработал предпроектные решения технологических вариантов переработки старого отвала комбината с последующей его рекультивацией [8]. В составе дробильно-сортировочных установок для вторичной переработки шлаков предложено применить отечественное и зарубежное оборудование. Экономическая оценка вариантов показала преимущества применения оборудования, выпускаемого на отечественных машиностроительных заводах, за счет сравнительно низкой цены и условий обслуживания в процессе эксплуатации.

Таким образом, в практике вторичной переработки шлаков к настоящему времени существенно обновлен парк технологического оборудования, который позволяет не только перерабатывать большие объемы шлаков, но при этом производить широкий ассортимент качественной продукции для строительной индустрии и металлургического производства.

Общим недостатком вторичной переработки шлаков остается слабая защита окружающей среды от выбросов пыли, что вызывает необходимость изыскания новых способов решения этой задачи в связи с усилением требований надзирающих органов и общественности.

Список литературы

1. Панфилов М. И., Школьник Я. Ш., Орининский Н. В. и др. Переработка шлаков и безотходная технология в металлургии. М.: Металлургия, 1987. 238 с.
2. Демин Б. Л., Щербаков И. И. Типовые технологические решения по переработке твердых металлургических шлаков // Шлаки черной металлургии их переработка и использование. Свердловск: УралНИИчермет, 1989. С. 5–14.
3. URL: www.amcom-usa.com
4. URL: <https://mining-media.ru/ru/pages/history/6921-severstal-pustila-novye-moshchnosti-po-pererabotke-staleplavilnykh-shlakov-na-chemmk>
5. URL: www.stroyteh.ru
6. URL: www.kanmash.ru

7. URL: www.ep-recycling.com

8. Научно-технологическое обеспечение проекта технической рекультивации отвала ПАО «НЛМК» по объекту: «ПАО «НЛМК. ЦПМШ. Участок по приемке и переработке отходов с рекультивацией и благоустройством прилегающих территорий шлакового отвала». Договор № 08–18 от 26.03.2018 г.

УДК 666.363.4

СОСТАВ И СВОЙСТВА ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ КВАРЦИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ГОРА КАРАУЛЬНАЯ»

**Ф.Л. Капустин¹, В.А. Перепелицын¹, А.А. Пономаренко¹,
А.М. Гороховский², З.Г. Пономаренко²**

(1 — ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, 2 — ОАО «ДИНУР», г. Первоуральск, Россия, f.l.kapustin@urfu.ru)

Кварцит месторождения «Гора Караульная» используется предприятием ОАО «ДИНУР» в производстве динасовых огнеупоров для коксовых батарей и футеровок сводов стекловаренных печей. В соответствии с принятой технологической схемой производства динаса кварцит после дробления подвергают обогащению с получением кондиционной фракции более 5 мм, а мелкие фракции сырья (хвосты обогащения текущего выхода) размещают в шламовом хранилище (шлам-прудок). Кварцитовые хвосты прежних лет в объеме 0,57 млн т складированы в сухих отвалах.

Шламовые и сухие хвосты обогащения неоднократно были объектом изучения работников завода, Восточного института огнеупоров и Уральского федерального университета. Наиболее полные изыскания выполнены в 1976, 1993, 1996 и 2016 годах. Целью исследования явилось определение химико-минерального состава, гранулометрии и качества кварцитовых хвостов текущего выхода и с отвалов и сравнение их свойств с требованиями нормативных документов к кварцевым строительным, формовочным, фильтровальным и стекольным пескам.

Физические свойства шести проб хвостов обогащения кварцитов, отобранных со шлам-прудка и с отвала, приведены в таблице 1. Установлено, что хвосты текущего выхода имеют влажность 5,6–10,3 %, с отвала — 3,9–6,6 %. Зерновой состав их представлен в основном частицами менее 5 мм с преобладанием пылевидных фракций (менее 0,16 мм) в отвальных хвостах. Хвосты текущего выхода имеют модуль крупности 2,6–3,2, отвальные — 2,0–2,6. Содержание пылевидных и глинистых частиц в хвостах текущего выхода составляет от 3,0 до 6,2 %, что в несколько раз больше по сравнению с отвальными хвостами (1,1–1,9 %). Хвосты содержат частицы пластинчатой и игольчатой формы в количестве 24,3–29,3 %.

Химический анализ проб кварцитовых хвостов показал, что хвосты текущего выхода по сравнению с отвальными содержат оксида алюминия меньше в среднем в 2 раза, оксида железа — в 4,6 раза и практически не имеют СаО (табл. 2). Сера в хвостах в основном представлена сульфидами, а щелочи во всех пробах содержатся в пределах 0,20–0,38 % в пересчете на Na₂O.

Таблица 1

Физические свойства хвостов обогащения кварцитов ОАО «ДИНУР»

Но- мер про- бы	Место отбора	W, %	ρ, кг/м ³	γ _{нр} , кг/м ³	Содержание частиц размером, мм, масс. %						A ₀₆₃ , %	M _к	P _{отм} , %	Наличие органических примесей
					2,5–5,0	1,25–2,5	0,63–1,25	0,315–0,63	0,16–0,315	< 0,16				
1	Шлам-прудок	7,03	2640	1504	14,5	15,6	26,1	17,1	11,9	14,8	56,2	2,6	4,6	Раствор окрашен слабее эталона
2		5,59	2735	1524	27,7	21,1	21,3	10,8	7,4	11,7	70,1	3,2	6,2	
3		10,29	2660	1580	22,5	19,3	21,2	12,2	9,8	15,0	63,0	2,9	3,0	
4	Отвал	6,62	2649	1572	19,9	13,1	22,7	16,6	10,5	17,3	5,7	2,6	1,9	
5		3,93	2646	1501	21,6	13,7	16,9	10,5	9,5	28,1	52,2	2,4	1,1	
6		5,5	2645	1473	12,7	13,2	16,7	10,3	9,5	37,6	42,6	2,0	1,7	

Таблица 2

Химический состав хвостов обогащения кварцита

Номер пробы по табл.1	$\Delta m_{\text{прк}}$, масс. %	Содержание оксидов, масс. %									
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃		Na ₂ O	K ₂ O	Прочие
							сульфатная	сульфидная			
1	0,13	97,52	1,08	0,35	0,02	0,09	0,03	0,48	0,30		0
2	0,26	97,50	0,60	0,42	0,01	0,12	0,05	0,70	0,27		0
3	0,06	97,05	0,73	0,39	0,02	0,80	0,11	0,64	0,12	0,13	0
4	0,29	95,43	1,27	1,40	0,27	0,12	0,03	0,75	0,22	0,21	0,01
5	0,34	94,62	1,45	1,93	0,30	0,14	0,04	0,67	0,24	0,23	0
6	0,56	93,20	2,27	2,03	0,62	0,14	0,03	0,67	0,14	0,24	0,05

Минералогический состав хвостов представлен в основном кварцем, а также примесями мусковита в количестве до 2 % (табл. 3). Глина в комках отсутствует. В качестве второстепенных примесей в них присутствуют гематит, магнетит, хлорит, шунгит, циркон, рутил, гидроксиды железа и пирит с общим содержанием до 1 %. Минеральный состав шламовых хвостов текущего выхода и отвальных практически аналогичен и представлен в основном всеми минералами, ранее описанными в кварцитах и вмещающих породах месторождения [1, 2].

Таблица 3

Минералогический состав фракций хвостов обогащения кварцита

Минерал, химическая формула	Содержание, масс.%, во фракции, мм					
	Шлам-прудок, проба № 1			Отвал, проба № 6		
	2,5–5,0	0,63–2,5	< 0,16	2,5–5,0	0,63–2,5	< 0,16
Кварц SiO ₂	97,2–97,8	97,1–97,6	94,3–97,2	97,0–97,6	95,9–96,6	94,7–95,4
Мусковит K ₂ O·3Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·2H ₂ O	1,3–1,5	1,5–1,7	1,5–1,8	1,2–1,4	1,4–1,6	1,5–2,0
Гематит+магнетит (Fe ₂ O ₃ +Fe ₃ O ₄)	0,3–0,5	0,2–0,3	0,2–0,3	0,3–0,5	0,4–0,6	0,6–0,8
Циркон ZrSiO ₄	0,05–0,10	0,05–0,10	0,05–0,10	0,05–0,10	0,05–0,10	0,05–0,10
Пирит FeS ₂	0,01–0,02	≤0,01	<0,01	0,02–0,03	0,01–0,03	<0,01
Хлорит (сложный гидроалюмосиликат Mg, Fe, Mn, Ni и Cr)	0,1–0,3	0,3–0,4	0,4–0,5	0,2–0,3	0,3–0,6	0,6–0,7
Углистое вещество С (шунгит)	≈0,1	0,1–0,2	0,2–0,3	0,2–0,3	0,2–0,4	0,2–0,4
Рутил TiO ₂	0,05–0,10	0,05–0,10	0,05–0,10	0,05–0,10	0,1–0,3	0,05–0,10
Глина (монтмориллонит + каолинит)	–	–	0,1–0,3	–	–	0,3–0,5
Гидроксиды железа (лимонит, гидрогетит и др.)	–	0,01–0,02	0,03–0,05	0,05–0,10	0,1–0,2	0,3–0,5
Железо металлическое Fe	–	–	0,2–0,3	–	0,1–0,3	0,3–0,4
Аморфный кремнезем SiO ₂ (халцедон, опал, кремь)	–	–	–	–	–	–
Сульфаты (гипс, ангидрит)	–	–	–	–	–	–
Органическое вещество (гумус)	–	–	<0,01	–	–	<0,01
Апатит Ca ₅ (PO ₄) ₃ [OH, F ₂]	<0,01	–	<0,01	–	<0,01	<0,01
Прочие (сфен CaTiSiO ₅ , ильменит FeTiO ₃ и др.)	0,01–0,02	0,01–0,02	0,01–0,02	0,02–0,03	0,01–0,02	0,02–0,04

Диагностику минералов выполняли с использованием оптической микроскопии (микроскоп Olympus BX41M–LED, увеличение до 1000 крат). Минеральный состав хвостов, как и исходных кварцитов, представлен в крупных фракциях кристаллами кварца с микровключениями минералов различных химических классов (силикаты, оксиды, алюмосиликаты, реже сульфиды, гидроксиды

и др.). Установлено существенное различие минерального состава и микроструктуры частиц (агрегатных поликристаллических и полиминеральных зерен) дробленого кварцита темной и белой окраски. Темноокрашенные зерна содержат пирит, циркон, хлорит, гематит, мусковит, биотит, рутил и углистое рентгеноаморфное вещество (типа шунгита), придающее им темную окраску (рис. 1). В светлоокрашенных зернах пирит и первичный хлорит отсутствуют, а на месте кристаллов пирита образовались закрытые ограниченные поры, полностью повторяющие кубический габитус исходного сульфида (рис. 2). Часто такие зерна окрашены в желто-бурый цвет, обусловленный «примазками» гелеобразного лимонита — $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

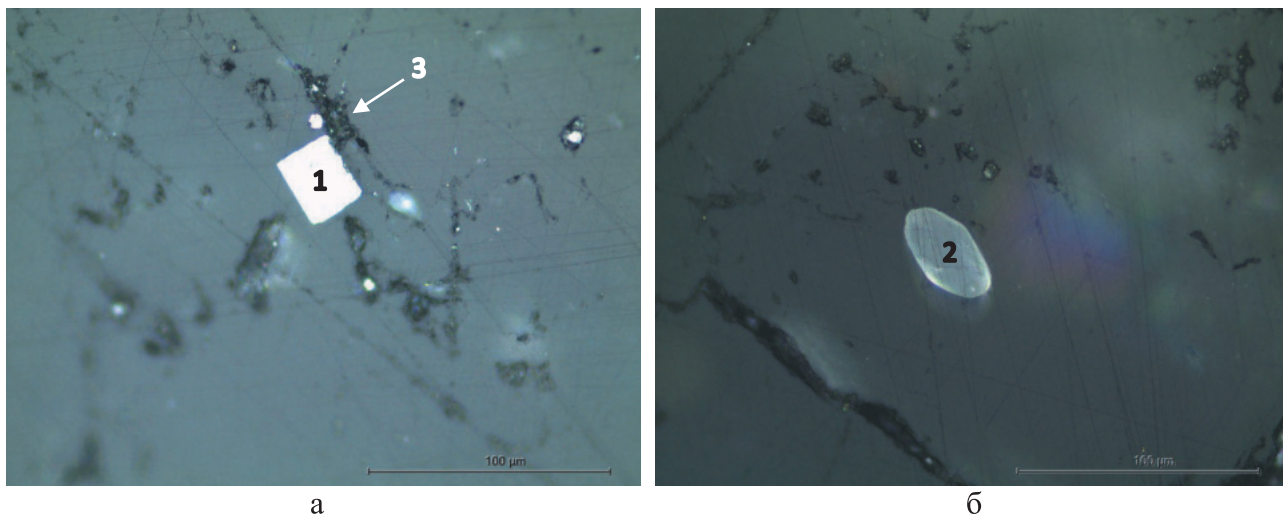


Рис. 1. Микроструктура отвального темно-серого кварцита фракции 2,5–5,0 мм:
1 — пирит FeS ; 2 — циркон ZrSiO_4 ; 3 — слюда (мусковит)

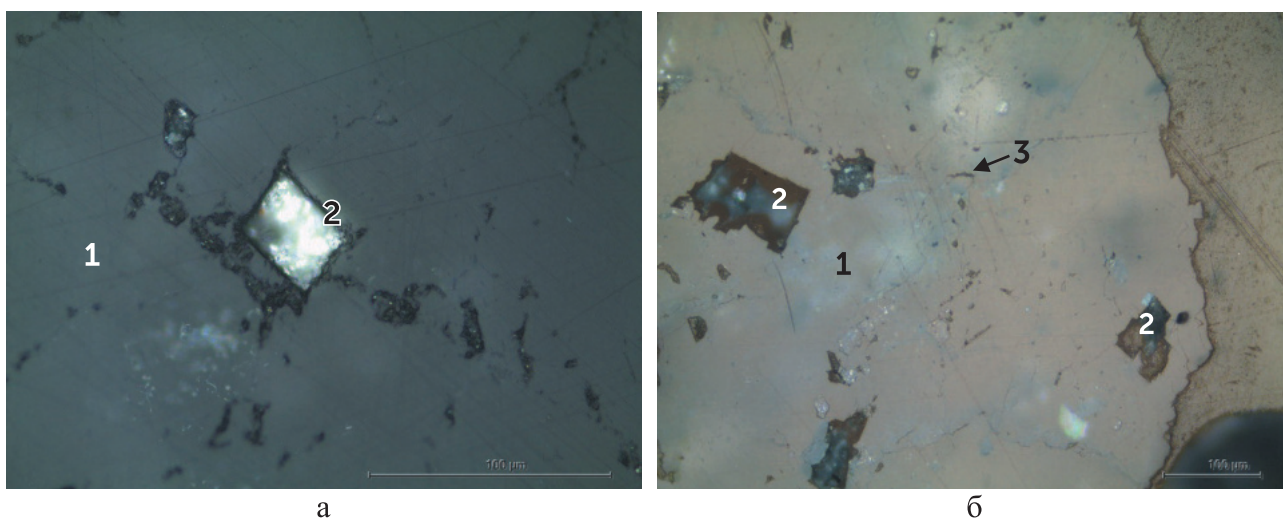


Рис. 2. Микроструктура светло-серого кварцита хвостов текущего производства фракции 0,63–2,5 мм:
1 — кварц; 2 — пустота от выщелачивания окисленного пирита; 3 — слюда

Хлорит и темная слюда (биотит) также подвергаются химическому выветриванию, но со значительно меньшей скоростью, с образованием характерных трещиновидных, удлинённых пустот. В результате окисления шунгита произошло осветление окраски бывших темных зерен кварцита. Вследствие выветривания общая (открытая + закрытая) пористость увеличивается в 5–15 раз, резко снижается механическая прочность и твердость, но улучшается чистота кварцита (до 99,3 % SiO_2). На рисунке 3 показаны типичные прожилковые формы тонкокристаллических индивидов гематита (белое) и хлорита (темное) в кварце. Мелкая фракция отвальных хвостов состоит из обломков более крупных кристаллов кварца с микровключениями и самостоятельными частицами второстепенных примесных минералов, а также дисперсной стружки аппаратного железа (рис. 4).

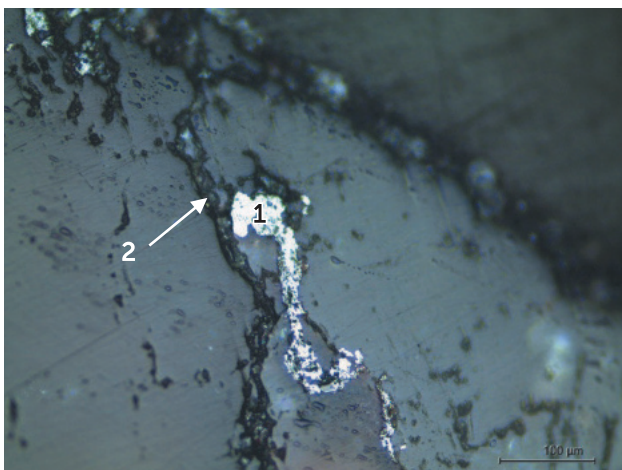


Рис. 3. Микроструктура кварцита текущего производства (фракция 0,63–2,5 мм): 1 — гематит; 2 — хлорит

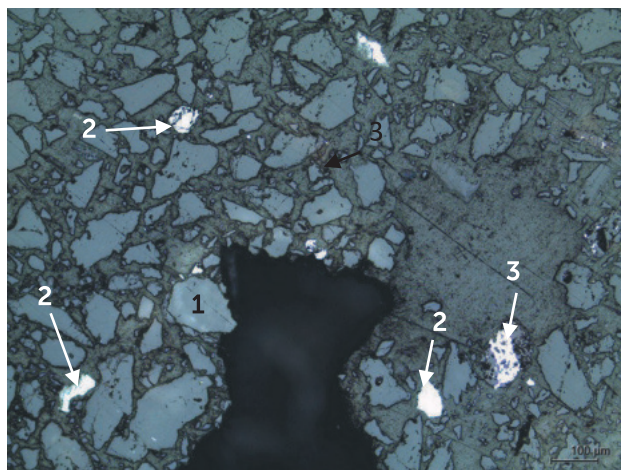


Рис. 4. Микроструктура зерен отвального кварцита (фракция < 0,63 мм): 1 — кварцит; 2 — металлическое железо; 3 — гематит + магнетит; 4 — циркон

Кварцитовые хвосты текущего выхода по зерновому составу, содержанию пылевидных и глинистых частиц, глины в комках и вредных примесей удовлетворяют требованиям ГОСТ 31424–2010 [3] на песок из отсевов дробления горных пород, относятся ко II классу, к группе крупных песков (табл. 4). Хвосты отвальные по зерновому составу, за исключением содержания пылевидных фракций (менее 0,16 мм), содержанию пылевидных и глинистых частиц, глины в комках и вредных примесей соответствуют требованиям ГОСТ 31424–2010, относятся к I классу, к группе средних песков.

Определены физические свойства и химический состав фракций исследованных хвостов. Установлено, что с уменьшением размера фракций насыпная плотность снижается, содержание пылевидных и глинистых частиц повышается, особенно значительно у фракций, полученных рассевом отвальных кварцитовых хвостов. По содержанию пылевидных и глинистых частиц и органических примесей все фракции (от 0,16 до 5 мм) хвостов текущего выхода удовлетворяют требованиям ГОСТ 31424–2010. В то же время фракции 2,5–5 и 1,25–2,5 мм отвальных хвостов удовлетворяют требованиям данного стандарта по содержанию пылевидных и глинистых частиц и органических примесей, а другие фракции (менее 1,25 мм) не соответствуют им по количеству пылевидных и глинистых частиц (более 2,0 %). С уменьшением размера фракций потери массы при прокаливании содержание оксидов алюминия, железа и щелочей увеличивается, оксида кремния снижается, оксида серы изменяется незначительно. В наибольшей степени полуторные оксиды присутствуют во фракционированном песке из отвальных хвостов. Пылевидные фракции обоих видов хвостов характеризуются меньшим содержанием SiO_2 и максимальным количеством загрязняющих примесей.

Определены свойства и изучена возможность применения мелких фракций кварцитовых песков (из хвостов текущего выхода) в литейном производстве в качестве формовочного материала при изготовлении литейных форм и стержней. Установлено, что исследованная фракция (0,16–0,63 мм) по всем показателям удовлетворяет требованиям ГОСТ 2138–81 на пески формовочные [4]. Марка формовочного песка из хвостов обогащения кварцитов фракции 0,16–0,63 мм: $5\text{K}_4\text{O},03$ — кварцевый формовочный песок с массовой долей глинистой составляющей от 1,5 до 2,0 %, массовой долей диоксида кремния не менее 92,0 %, коэффициентом однородности свыше 80,0 % и средним размером зерна свыше 0,28 %.

Определены свойства и изучена возможность применения фракционированного кварцитового песка (из хвостов текущего выхода) в качестве зернистого фильтрующего материала для очистки водопроводной воды. Установлено, что исследованная фракция (0,63–2,5 мм) кварцитового песка может быть использована в качестве зернистой загрузки в напорных и безнапорных фильтрах. При фильтрации водопроводной воды через кварцитовый песок снижаются мутность, цветность, содержание железа и алюминия. Однако при этом незначительно возросли содержание сухого остатка и марганца, перманганатная окисляемость, а содержание кремния практически осталось неизменным. Определена механическая прочность фильтровального кварцитового песка, характе-

ризующаяся измельчаемостью и истираемостью. Установлено, что кварцитовый песок в процессе механического воздействия не измельчается и не истирается, удовлетворяет требованиям ГОСТ 51641–2000 [5].

Таблица 4

**Соответствие свойств хвостов обогащения кварцита требованиям ГОСТ 31424–2010
на песок из отсевов дробления горных пород**

Параметр	Классы песков из отсевов дробления		Номер пробы				
	I	II	1	2	3	4	5
Группа песка по модулю крупности	От 1,5 до 3,5		Крупный	Повышенной крупности	Крупный	Средний	
Полный остаток на сите № 063, масс.%	От 10 до 75		Удовлетворяет				
Содержание зерен крупностью более 10 мм, масс.%	Не более 0,5	От 2 до 5	Удовлетворяет				
Содержание зерен крупностью более 5 мм, масс.%	Не более 5	От 12 до 15	Удовлетворяет				
Содержание зерен крупностью менее 0,16 мм, масс.%	Не более 5	От 10 до 15	Удовлетворяет II классу			Не удовлетворяет	
Содержание пылевидных и глинистых частиц, масс.%	Не более 3	Не более 10	Удовлетворяет II классу			Удовлетворяет I классу	
Содержание глины в комках, масс.%	Не более 0,35	Не более 3	Отсутствует				
Содержание аморфного SiO ₂ , моль/л	Не более 50		Отсутствует				
Содержание серы, сульфидов, кроме пирита (марказит, пирротин и др.) и сульфатов (гипс, ангидрит и др.) в пересчете на SO ₃ , масс.%	Не более 1,0		Ниже нормы				
Содержание пирита в пересчете на SO ₃ , масс.%	Не более 4,0		Значительно ниже нормы				
Содержание слюды, масс.%	Не более 2,0		Отсутствует				
Содержание галоидных соединений (галит, сильвин и др.), включая водорастворимые хлориды, в пересчете на ион хлора, масс.%	Не более 0,15		Отсутствует				
Уголь, масс.%	Не более 1,0		Значительно ниже нормы				
Наличие органических примесей (качественный анализ)	Не допускается		Удовлетворяет				

Таким образом, определены химический, минеральный и зерновой составы, физические и механические свойства, возможные направления использования хвостов обогащения кварцитов месторождения «Гора Караульная».

Список литературы

1. Перепелицын В. А., Карпец Л. А., Речнева Л. А. и др. Минеральный состав кварцитов и вмещающих пород месторождения кварцитов Гора Караульная // Огнеупоры и техническая керамика, 1997. № 5. С. 27–32.
2. Перепелицын В. А., Карпец Л. А., Кормина И. В. и др. Геохимические особенности кварцитов месторождения Гора Караульная // Новые огнеупоры. 2008. № 3. С. 103–106.

3. ГОСТ 31424–2010. Материалы строительные нерудные из отсевов дробления плотных горных пород при производстве щебня. Технические условия. Введ. 01.07.2011. М.: Изд-во стандартов, 2011. 16 с.
4. ГОСТ 2138–81. Пески формовочные. Общие технические условия. Введ. 01.01.1993. М.: Стандартиформ, 2005. 7 с.
5. ГОСТ 51641–2000. Материалы фильтрующие зернистые. Общие технические условия. Введ. 01.07.2001. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003. 22 с.

УДК 504.054

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БУРОВОГО ШЛАМА ДЛЯ ДОРОЖНОГО СТРОИТЕЛЬСТВА

А. С. Власов¹, К. Г. Пугин^{1,2}

(1 — ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь, Россия, anton-vlasov@inbox.ru; 2 — ФГБОУ ВО «Пермский государственный аграрно-технологический университет им. Д. Н. Прянишникова», г. Пермь, Россия, 123zzz@rambler.ru)

В России при освоении нефтяных месторождений ведется большое количество буровых работ, в ходе которых образуется буровой шлам (БШ), представляющий собой водную суспензию, твердая часть которой состоит из продуктов разрушения горных пород забоя и стенок скважины, продуктов истирания бурового снаряжения и обсадных труб, глинистых минералов (при промывке глинистым раствором). Буровой шлам является крупнотоннажным отходом и источником значительного загрязнения окружающей среды [1]. Ежегодно образуется около 300 тыс. т такого отхода. В России накоплено более 95 млн т бурового шлама [2].

Организации, производящие буровые работы, должны размещать образующийся БШ в специальных буровых амбарах. При этом большое число организаций нарушают данное требование и размещают БШ на неподготовленных площадках, что формирует негативное воздействие на объекты окружающей среды.

Минералогический состав бурового шлама зависит от литологического состава разбуриваемых пород и изменяется по мере углубления скважины и места добычи полезных ископаемых. Гранулометрический состав бурового шлама определяется типом и диаметром породоразрушающего инструмента, механическими свойствами породы, свойствами промывочной жидкости. Буровой шлам по классификации ФККО (Федеральный классификационный каталог отходов) относится к IV классу опасности.

Степень загрязнения зависит от вида бурового раствора, который необходим для бурения. Буровой раствор представляет собой сложную многокомпонентную дисперсную систему суспензионных, эмульсионных и аэрированных жидкостей, применяемых для промывки скважин в процессе бурения. На практике применяют буровые растворы на водной (техническая вода, растворы солей и гидрогеля, полимерные, полимер-глинистые и глинистые растворы) и углеводородной (известково-битумный раствор, инвертная эмульсия) основах. Ранее применялся раствор на маслянистой основе, но ввиду своей большой токсичности был запрещен практически во всех странах [3].

В общий состав бурового шлама входят компоненты: вода — 25 %; выбуренная порода — 60 %; хлориды — до 0,5 %; тяжелые металлы — 6 %; реагенты бурового раствора — 8 %; прочие соединения — 0,5 %.

Анализ научной литературы показал, что основное воздействие приходится на литосферу за счет включения в состав БШ нефти и ее фракций, которые считаются главным токсическим агентом. Также опасность представляют токсичные вещества, добавляемые в буровой раствор в виде разных химических реагентов: эфириозвлекаемые соединения, полимер на основе целлюлозы, глино-порошок, КМЦ-600, ксентановая смола, лигнин и сульфолигнин и т.д. Реагенты нужны, чтобы понизить водоотдачу пласта, снизить вязкость раствора.

Хранение буровых шламов осуществляют амбарным или безамбарным методом. Для их размещения изымают земельные участки, при этом уничтожается флора и фауна вокруг хранилищ.

В работах авторов Х. Tengtun и А. В. Васильева отображено, что при нарушении гидроизоляции шламового амбара снижается продуктивность почвенного покрова, происходит загрязнение подземных вод [4, 5]. Токсины, которые содержатся в шламах, смываются в грунт атмосферными

осадками и затем подземными водами выносятся в реки. Вследствие этого происходит угнетение и подавление органической жизни, изменение состава биоценозов.

В работах авторов И. Л. Некрасовой и J. Kujawska показано загрязнение атмосферы, которое состоит в том, что под воздействием прямых солнечных лучей происходит интенсивное испарение легких фракций углеводородов [6, 7].

В работах авторов J. Junttila и А. В. Соромотина приведены данные о воздействии на почву, растительный и животный мир, которое заключается в основном в загрязнении нефтепродуктами [8, 9]. Нарушается воздушный режим и водные свойства почв. Происходит снижение численности целлюлозоразлагающих микроорганизмов, усваивающих соединения азота. Происходит угнетение окислительно-восстановительных ферментативных процессов, что снижает плодородие почв и биологическую активность.

Таким образом, буровые шламы оказывают комплексное негативное влияние на человека и природные экосистемы, одной из практических задач является минимизация негативного воздействия буровых шламов на окружающую среду. В связи с этим были проведены лабораторные исследования БШ для определения физико-химических показателей и содержания тяжелых металлов, и на основе полученных результатов намечены возможные пути его использования. Были отобраны образцы буровых шламов нескольких месторождений Российской Федерации (табл. 1): 1 — Оренбургская область, 2 — Томская область, 3 — Ямало-Ненецкий автономный округ. Установлено, что превышения нормативов по содержанию тяжелых металлов в подвижной форме нет.

Таблица 1

Содержание тяжелых металлов в образцах БШ

Наименование	Содержание тяжелых металлов, мг/кг						
	Кадмий	Хром	Никель	Кобальт	Свинец	Медь	Марганец
Буровой шлам образец 1	менее 0,2	1,8±0,4	0,60±0,18	менее 4	менее 5	2,0±0,5	23±4
Буровой шлам образец 2	менее 0,2	0,74±0,23	3,0±0,8	1,2±0,4	3,4±0,9	3,3±0,8	51±8
Буровой шлам образец 3	менее 0,2	1,08±0,27	2,3±0,6	0,96±0,29	1,8±0,5	0,62±0,19	112
Величина допустимого значения (ПНД Ф 6.1:2.3:3.50-08)	1,0	6,0	4,0	5,0	6,0	3,0	600,0

Также были приготовлены водные вытяжки из образцов БШ, высушенных при 105 °С до постоянного веса, для определения химических показателей. Анализ результатов (табл. 2) количественного химического анализа показал, что имеются превышения по значениям: ПДК (предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения), ХПК (химическое потребление кислорода), содержания нефтепродуктов, сухого остатка, жесткости, ионов магния и кальция, хлоридов.

Для того чтобы понизить негативное воздействие, было предложено использовать ресурсный потенциал БШ в строительстве автомобильных дорог. Были выбраны два направления утилизации БШ: использование при устройстве основания автомобильной дороги и получение на их основе материала для укрепления откосов.

Проведены начальные исследования по получению техногрунта на основе образца 1 БШ. Использовали высушенный при 105 °С до постоянного веса БШ. В первой серии эксперимента были замешаны смеси с разными содержаниями цемента марки ПЦ-400 и жидкого стекла (разбавленного водой в соотношении 1:5) и с добавлением малого количества воды (10 % от смеси цемента и песка).

После выдерживания 5 суток при визуальном осмотре обнаружено, что образцы с содержанием цемента более 25 % и менее 15 % покрыты трещинами и имеют большую хрупкость при тактильном контакте. После этого образцы были помещены в воду, при этом спустя 5 минут началось разрушение образцов до комкообразного состояния. После выдерживания образцов в воде в течение суток были получены комкообразные элементы различных фракций: 2–20 мм (рис. 1). На основе этого предложено использовать полученный комкообразный материал

(техногрунт) для размещения в амбаре и дальнейшей экскавации для отсыпки насыпей и укрепления грунтов.

Таблица 2

Результаты количественного химического анализа

Определяемые характеристики	Единицы измерения	Результаты определения			ПДК «Рыбхоз»
		образец 1	образец 2	образец 3	
рН	Ед. рН	6,9 ± 0,05	7,1 ± 0,05	7,8 ± 0,05	6,5–9,0
ХПК	мгО ₂ /дм ³	1300 ± 65,0	278 ± 13,9	444 ± 22,2	30
Нефтепродукты	мг/дм ³	4,4 ± 0,88	2 ± 0,4	4,70 ± 0,9	0,05
Сухой остаток	мг/дм ³	1590,0 ± 159,0	1110 ± 111,0	1800 ± 180,0	1000
Жесткость	ммоль-экв/дм ³	60 ± 3,0	3,5 ± 0,18	23 ± 1,15	10,0
Ион кальция	мг/дм ³	800 ± 40,0	46,70 ± 2,4	306 ± 15,3	180,0
Ион магния	мг/дм ³	240 ± 12,0	14 ± 0,7	92 ± 4,6	40,0
Хлориды	мг/дм ³	1411,1 ± 70,6	258 ± 12,9	1650 ± 82,5	300

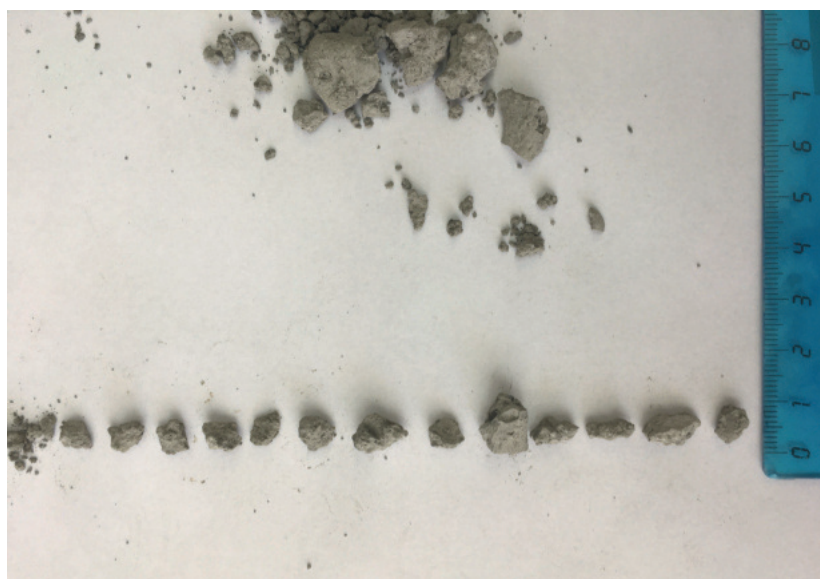


Рис. 1. Внешний вид образца после выдержки в воде

Проведена серия экспериментов с различными составами, при этом использовали влажный буровой шлам (60 %), воду не добавляли, поскольку смесь при перемешивании компонентов приобретала необходимую сметанообразную форму, согласно технологическому процессу. Образцы были выстояны в течение 5 суток. В ходе визуального осмотра и тактильного контакта установлено, что наиболее устойчивыми прочностными характеристиками обладает образец со следующим компонентным составом: цемент — 20 %, БШ — 80 %, жидкое стекло — 2 % свыше 100 % смеси (рис. 2).

На основе полученного предварительного анализа выбраны необходимые пропорции смесей, и в настоящее время ведутся уточняющие лабораторные исследования по оценке соответствия полученных продуктов нормативным документам. Определяются показатели:

прочность на сжатие, модуль упругости, гранулометрический состав смеси, морозостойкость, истираемость и т.д.



Рис. 2. Внешний вид образца (БШ со связующим) после хранения в течение 5 суток

Список литературы

1. Hejna A., Piszcz-Karaś K., Filipowicz N., Cieśliński H. et al. Krzysztof Formela Structure and performance properties of environmentally-friendly biocomposites based on poly(ϵ -caprolactone) modified with copper slag and shale drill cuttings wastes // *Science of the Total Environment*. 2018. № 640. P. 1320–1331.
2. Гурьева В. А. Буровой шлам в производстве изделий строительной керамики // *Строительные материалы*. 2015. № 4. С. 75–77.
3. Reuben N. Okparanma, Perez P. Araka. Towards enhancing sustainable reuse of pre-treated drill cuttings for construction purposes by near-infrared analysis: A review // *Journal of Civil Engineering and Construction Technology*. 2018. № 9. P. 19–39.
4. Васильев А. В. Экологическое воздействие буровых шламов и подходы к их переработке // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2014. № 5. С. 308–313.
5. Xu T., Wanga L., Wanga X., Lia T., Zhana X. Heavy metal pollution of oil-based drill cuttings at a shale gas drilling field in Chongqing, China: A human health risk assessment for the workers // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2018. № 165. P. 160–163.
6. Некрасова И. Л. Экологогеохимическая характеристика отходов строительства нефтяных скважин (на примере Пермского Прикамья): автореф. дис. ... канд. техн. наук. Пермь. 2003.
7. Kujawska J., Malgorzata P., Wojciech C. Potential influence of drill cuttings landfill on groundwater quality-comparison of leaching tests results and groundwater composition // *Desalination and Water Treatment*. 2015. P. 1409–1419.
8. Junttila J., Dijkstra N., Aagaard-Sørensen S. Spreading of drill cuttings and sediment recovery of three exploration wells of different ages, SW Barents Sea, Norway // *Marine Pollution Bulletin*. 2018. № 135. P. 224–238.
9. Соромотин А. В., Пислегин Д. В. Тяжелые металлы в донных отложениях шламовых амбаров геологоразведочных скважин Западной Сибири // *Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология*. 2015. № 6. С. 514–520.

МЫШЬЯК В ПРОДУКТАХ ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Е. Н. Селиванов¹, Д. О. Новиков¹, В. В. Беляев^{2,3}, Г. В. Скопов^{2,3}

(1 — ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, pctlab@mail.ru;

2 — ООО «УГМК-Холдинг»; 3 — НЧОУ ВО «Технический университет УГМК»)

Актуальность проблемы утилизации мышьяка в цветной металлургии связана с необходимостью ликвидации накопленных мышьяксодержащих отходов, упорядочением его вывода из технологических процессов и сокращением внутри- и межзаводской циркуляции. В условиях истощения природных ресурсов металлургические предприятия вынуждены работать на некондиционном сырье, имеющем повышенное содержание примесей, в том числе мышьяка. Это предопределяет значимость проведения фундаментальных и прикладных исследований, связанных с изучением форм нахождения мышьяка и его перераспределением по продуктам химико-металлургических производств [1]. Имея в виду низкую потребность промышленных предприятий в мышьяке и продуктах на его основе, значимыми становятся мероприятия по его складированию и захоронению в виде малорастворимых нетоксичных соединений.

Одним из основных источников мышьяка являются сульфидные медно-цинковые концентраты, перерабатываемые на медеплавильных предприятиях Урала. Снижение качества добываемого сырья привело к тому, что содержание мышьяка в концентратах возросло с 0,5 до 2,0 %. Переработку сульфидных концентратов на ОАО «СУМЗ» ведут методами автогенной плавки (печь ПВ) на штейн с 45–55 % Cu, последующим его конвертированием до чернового металла 97,0–99,5 % Cu. Из образующихся шлаков медь доизвлекают методами флотации. Мышьяк распределяется неравномерно по продуктам переработки, основное его количество переходит в газ в ходе пирометаллургической переработки сырья. Газы подвергают охлаждению (котел-утилизатор — КУ, башня охлаждения) и отчистке (электрофильтр — ЭФ) с выделением пыли, содержащей до 10 % As. Очищенные газы направляют на производство серной кислоты, предусматривающее очистку от мышьяка с выделением шлама, состоящего в основном из As_2S_3 . Системы охлаждения и отчистки запыленных газов металлургических агрегатов создают условия для конденсации и частичного улавливания As_2O_3 в электрофильтрах. Охлаждение пыли в газовой среде ($N_2-SO_2-O_2-H_2O-CO_2$) электрофильтра приводит к изменению форм нахождения мышьяка, формированию оксиарсенатов. Близостью температур в электрофильтре к точке кипения As_2O_3 (~460 °С) можно пояснить относительно низкую эффективность по улавливанию соединений мышьяка, свыше 40 % которого остается в газах и далее попадает в сернокислотное производство [2]. Изменение состава сырья, повышение доли примесей, переход на режимы плавки, обеспечивающие выделение штейна с повышенным содержанием меди, а также изменение соотношения кислород/воздух в дутье меняют распределение мышьяка по продуктам плавки.

Многие методы вывода мышьяка из технологических процессов позволяют эффективно его улавливать и удалять, однако продукты, пригодные для прямого складирования, получают лишь в некоторых из них [3]. Мышьяк в большинстве случаев стремятся перевести в отвальные продукты, состав которых зависит от исходного сырья, способов его переработки и обезвреживания отходов [4]. Длительное хранение мышьяксодержащих продуктов возможно при переводе мышьяка в стабильные, нерастворимые соединения [5], например, арсениопирит ($FeAsS$), реальгар (As_4S_4) и аурипигмент (As_2S_3). Анализ многолетней практики работы медеплавильных заводов и данных о распределении мышьяка по продуктам пирометаллургической переработки [6] позволяет сделать вывод об эффективности процессов удаления мышьяка в виде сульфидов, арсенидов и сульфоарсенатов, которые компактны, малорастворимы в грунтовых водах, удобны для транспортировки, складирования и захоронения.

Для количественной оценки распределения мышьяка использованы данные о составах сырья и образующихся продуктов (табл.). Решением систем балансовых уравнений по Fe, Cu и As для каждого из переделов оценены массы образующихся продуктов, что позволило рассчитать распределение мышьяка по технологической схеме медеплавильного производства

(рис.). Использование полупродуктов производства (концентраты флотации шлаков, пыли) как оборотных материалов влияет на распределение мышьяка — повышаются его содержания во всех материалах.

Таблица

Состав сырья и продуктов переработки медно-цинковых концентратов, %

Материал	Cu	Fe _{общ}	SiO ₂	CaO	As	Zn	Sb	Pb
Концентрат	18,9	32,2	0,9	0,2	0,3	2,8	0,1	0,4
Пыль электрофильтров ПВ	12,4	15,0	0,5	0,4	7,2	10,3	0,58	11,3
Штейн ПВ	51,1	20,4	0,6	0,1	0,1	2,0	0,1	0,6
Шлак ПВ	0,93	38	31,1	3,8	0,06	3,1	0,07	0,12
Пыль конвертеров	1,22	0,34	1,1	<0,01	1,95	23,9	0,3	24,6
Шлак конвертерный	5,5	43,5	19,2	0,2	0,06	3,2	0,06	0,32
Медь черновая	99,4	0,0	0,1	0,08	0,05	0,02	0,04	0,07

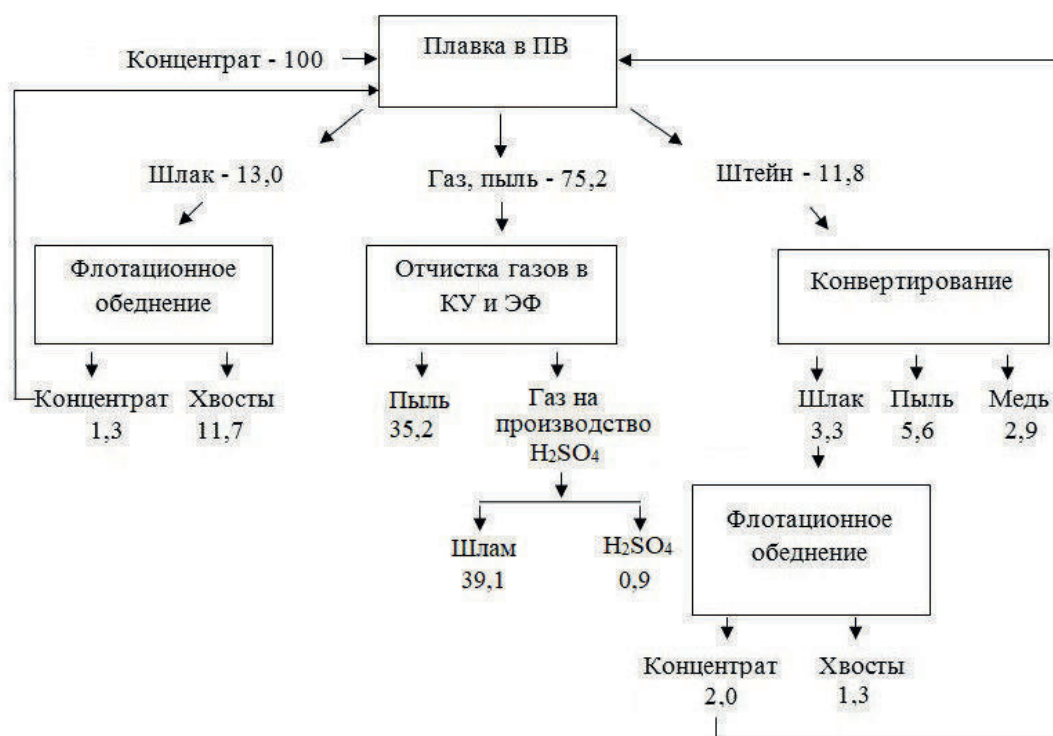


Рис. Распределение мышьяка по продуктам переработки медно-цинкового концентрата

Полученные данные позволяют объективно подойти к оценке выщелачивания мышьяка при длительном хранении отходов, а также предложить мероприятия, предотвращающие загрязнение почвы и воздуха. Так, хранение шлака в виде кусков ограничивает выщелачивание мышьяка в связи с ошлакованием его оксидов и сульфидов и замедленностью диффузионных процессов в твердых телах. Для исключения вредного влияния дисперсных материалов (пыли) целесообразна их обработка с выделением цветных металлов (Cu, Zn и т.п.) и осаждением мышьяка в малотоксичной форме. Дисперсные материалы (шламы, кеки) с повышенным содержанием мышьяка в виде арсенатов и сульфидов целесообразно окусковывать с материалами, создающими прочную оболочку, или переводить в минералоподобную форму.

Предложено оплавление сульфида мышьяка с реагентами (сера, металлическое железо, сульфид железа), за счет чего достигнуто формирование минералоподобных фаз [6, 7] — нестехиометрических сульфидов мышьяка и железа, обладающих минимальной растворимостью в водных растворах, близких по составу к грунтовым водам. Помимо того, перевод материалов в водонерастворимую форму достигается методом их компактирования (оплавления, брикетирования). В этом случае объем получаемого продукта соответствует одной четвертой от высушенного дисперсного исходного материала.

Таким образом, разработана методика оценки распределения мышьяка по продуктам металлургического производства. Обоснованы направления снижения потенциальной опасности мышьяксодержащих отходов.

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

Список литературы

1. Набойченко С. С., Мамяченков С. В., Карелов С. В. Мышьяк в цветной металлургии. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 240 с.
2. Скопов Г. В., Беляев В. В., Матвеев А. В. Вывод из оборота и отдельная переработка пыли электрофильтров плавки Ванюкова ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод» // Цветные металлы. 2013. № 8. С. 55–59.
3. Riveros P. A., Dutrizac J. E., Spencr P. Arsenic disposal practices in the metallurgical industry // Can. Metal. Q. 2001. Vol. 40. P. 395–420.
4. Копылов Н. И. Проблемы мышьяксодержащих отвалов. Новосибирск: Гео, 2012. 182 с.
5. Исабаев С. М., Кузгибекова Х., Зиканова Т. А., Жинова Е. В. Научные основы утилизации мышьяковистых техногенных отходов // Тр. конгресса «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов». Екатеринбург: УИПЦ, 2012. С. 72–76.
6. Селиванов Е. Н. Особенности отгонки цинка из шлаков автогенной плавки медно-цинковых концентратов в печах различного типа / Е. Н. Селиванов С. Н. Тюшняков // Сб. докл. конгресса «Цветные металлы-2012». Красноярск: ВЕРСО, 2012. С. 112–118.
7. Патент РФ № 2483129. Способ обезвреживания мышьяксодержащих сульфидных кеков / Передерий О. Г., Кляйн С. Э., Потылицин В. А. и др. Заявл. 02.03.2012; опубл. 27.05.2013.

УДК 537.87

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ ШЛАМОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНЫХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ

Ю. Т. Харисова, Р. И. Саитов, Р. Г. Абдеев

*(Башкирский государственный университет, г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия,
juliya1902@rambler.ru)*

Нефтяные шламы, образующиеся в процессах нефтегазодобычи, транспортировки нефти и нефтепродуктов, их переработки, являются опасными загрязнителями поверхностных и подземных вод, почвенного покрова и атмосферного воздуха. Количество нефтешламов постоянно увеличивается. Например, в Республике Башкортостан ежегодно образуется более 0,5 млн т нефтесодержащих отходов, и только около 30 % из них утилизируется, остальную часть направляют в накопители нефтяного шлама. Хранение нефтешлама в накопителях вызывает сложные экологические проблемы, в то же время его нефтяная часть является ценным органическим сырьем, и ее комплексная переработка обеспечивает сохранение природных ресурсов.

Известно много методов и технологий обезвреживания, переработки и обезвреживания нефтешламов. Необходимо отметить, что каждый из них, обладая определенными преимуществами, имеет и свои недостатки:

– существующие методы обезвреживания продолжительны по времени, требуют применения специальных средств (химические реактивы, деэмульгаторы), энерго- и материалозатратны;

- в реакторах термолиза происходит постоянный переброс сырья из-за обводненности нефтешлама, наблюдается образование коксового пирога на дне и стенках реакционных устройств, затрудняющее теплообмен, очистку реактора и выгрузку продуктов переработки и утилизации;
- используемые в настоящее время методы обезвреживания токсичных нефтяных шламов малоэффективны и трудоемки.

Ужесточение требований по экологической безопасности производств сделало решение проблемы утилизации нефтяных шламов особенно актуальным.

В настоящее время основным способом утилизации является захоронение шлама на месте его накопления. Из шламовых озер предварительно откачивают жидкие составляющие (техническая вода, нефтяные остатки, подвергающиеся переработке в нефтепродукты), после чего озеро заваливается грунтом, поверхностный слой которого рекультивируют.

Если к поверхностному рекультивированному слою вопросов у экологов не возникает, то заваленный нефтяной шлам в виде полусухого остатка представляет угрозу загрязнения грунтовых вод, поэтому такая технология не отвечает современным требованиям [1].

Одним из основных и важных технологических процессов в нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности на установках подготовки нефти является процесс обезвоживания водонефтяной эмульсии. Эмульсия «вода в нефти» образуется при добыче, транспортировке и переработке нефти и представляет собой гетерогенную систему, состоящую из мелких капель воды, диспергированных в нефти. Основные методы разрушения нефтяных эмульсий типа «вода в нефти» в настоящее время: холодное разделение (отстой без подогрева), внутритрубная деэмульсация, центрифугирование, фильтрация, термохимическое воздействие, электрическое воздействие. Все эти методы требуют значительных инвестиций в различное оборудование, предназначенное для обезвоживания. В некоторых случаях это оборудование является очень громоздким и энергоемким.

Для увеличения степени обезвоживания до 95 % предлагается СВЧ-обезвоживание, которое является одним из перспективных методов разрушения эмульсий.

Сверхвысокочастотное (СВЧ) электромагнитное излучение хорошо поглощается рядом веществ и поэтому широко используется для их нагрева. При СВЧ-нагреве тепло выделяется во всем объеме материала, что особенно полезно для сушки материалов и нагревания реагирующих химических смесей. Поскольку СВЧ-нагрев не требует теплопереноса, а осуществляется путем превращения электромагнитной энергии в тепловую во всем объеме, куда проникает СВЧ-излучение, то темп нагрева образцов можно увеличить во много раз по сравнению с традиционными методами.

СВЧ-нагрев обладает следующими преимуществами по отношению к традиционным методам нагрева:

- нагрев всего объема образца, а не с поверхности;
- избирательный нагрев, зависящий от материала образца;
- быстрое включение и выключение нагрева;
- высокий темп нагрева (несколько сотен °С/мин против характерных ~10 °С/мин для обычных устройств);
- однородность распределения активных компонентов по объему блочных носителей;
- самоограничивающиеся реакции (например, сушка).

Все эти достоинства позволяют в ряде случаев существенно ускорить химическую и термическую обработку веществ и получать качественно новые эффекты и материалы.

Механизм диэлектрического нагрева материалов сверхвысокочастотной энергией основан на явлении диэлектрической поляризации — перемещении в некоторых ограниченных пределах связанных электрических зарядов — диполей. Под действием внешнего переменного электромагнитного поля в материале происходит их колебательное движение и переориентация, в результате которых возникают токи проводимости и смещения. Совокупность обоих явлений и обеспечивает нагрев материала. В 1986 г. Вулф (Wolf N. O.) запатентовал способ обезвоживания водонефтяной эмульсии при воздействии на них СВЧ-излучением [2, 3].

Отличительная особенность электромагнитной обработки от других тепловых методов — возникновение в нефтешламе объемных источников тепла. Вследствие диэлектрических потерь в среде энергия электромагнитных волн преобразуется в тепловую энергию, в результате происходит повышение температуры, уменьшение вязкости жидкости. Изучению влияния электромагнитных полей на нефтяные среды посвящены теоретические и экспериментальные работы Ф.Л. Саяхова,

В. С. Хакимова, Н. Ш. Имашева, Р. М. Башировой, Г. М. Панченкова, Л. К. Цабек, А. Г. Мартыненко, В. П. Тронова, Ковалевой Л. А., G. G. Stresty, L. Homer, Jr. Spenser, R. N. Snow, J. E. Bridges и др. [2, 4–17].

Компания «Imperial Petroleum Recovery Corp.» (США, г. Стаффорд) разработала микроволновую систему 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. После разделения нефтяная фаза направляется на дальнейшую переработку, водная фаза — на очистные сооружения. Степень извлечения нефти на этой установке составляет около 98 %. Увеличение производительности установки достигается параллельным размещением нескольких моделей. Такие промышленные установки уже работают на НПЗ компании «Exxon Mobil» (США, Калифорния).

В ОАО «Тантал» (г. Саратов) в 1994–2000 гг. разработаны и изготовлены микроволновые установки, на которых были проведены испытания по утилизации отработанных нефтешламов из буровых растворов и других отходов бурения нефтяных и газовых скважин, разрушение водонефтяных эмульсий. С использованием микроволнового нагрева токсичные компоненты отходов иммобилизуются в цементных матрицах и хранятся в затрубном пространстве скважины, отходы бурения утилизируются в виде дешевого тампонажного раствора.

СВЧ-нагрев имеет значительные преимущества перед традиционными способами, поэтому проектирование и создание СВЧ-обработки водонефтяных эмульсий является актуальной научно-технической задачей.

Список литературы

1. Минигазимов Н. С., Расветалов В. А., Тарраф А. Техника и технология утилизации нефтяных отходов. Уфа: Гилем, 2010. 316 с.
2. Миннигалимов Р. З. Разработка технологии переработки нефтяных шламов с применением энергии ВЧ и СВЧ электромагнитных полей: дис. ... д-ра техн. наук. Уфа: Башкирский гос. ун-т, 2011. 240 с.
3. Шакиров А. С. Повышение эффективности устройства СВЧ-нагрева промышленных комплексов сепарации водонефтяных эмульсий: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Казань: Казанский гос. техн. ун-т, 2007. 141 с.
4. Валеев М. Д., Бриль Д. М., Миннигалимов Р. З. Современные методы переработки амбарных нефтешламов // Научно-технические проблемы топливно-энергетического комплекса Республики Башкортостан: сб. науч. тр. Уфа: Фонд содействия развитию научных исследований, 1997. С. 121–131.
5. Ковалева Л. А., Миннигалимов Р. З., Зиннатуллин Р. Р., Фатхуллина Ю. И. Исследование разрушения водонефтяных эмульсий в электромагнитном поле ВЧ и СВЧ диапазонов // Многофазные системы: природа, человек, общество, технологии: тез. докл. конф. Уфа: Нефтегазовое дело, 2010. С. 107–108.
6. Ковалева Л. А., Миннигалимов Р. З., Зиннатуллин Р. Р. Технология переработки нефтяных шламов с применением СВЧ электромагнитного поля // Уралэкология. Промышленная безопасность: матер. XV спец. выставки. Уфа, 2010. С. 152–155.
7. Ковалева Л. А., Зиннатуллин Р. Р., Степанова З. Ю. и др. Высокочастотные электромагнитные технологии в нефтедобыче // Инновационные технологии Республики Башкортостан. 2010. Вып. 6. С. 47–54.
8. Саяхов Ф. Л., Ковалева Л. А., Галимбеков А. Д. Воздействие высокочастотного электромагнитного поля на многокомпонентные системы // Магнитная гидродинамика. Рига, 1997. Т. 33, № 3. С. 356–364.
9. Саяхов Ф. Л., Ковалева Л. А., Галимбеков А. Д. Воздействие высокочастотного электромагнитного поля на течение поляризующихся углеводородных систем. Уфа: ИПТЭР, 1998. С. 77–91.
10. Мустафин И. А., Ахметов А. Ф., Гайсина А. Р. Методы утилизации нефтешламов различного происхождения // Нефтегазовое дело. Уфа: УГНТУ, 2011. Т. 9, № 3. С. 98–101.
11. Галимбеков А. Д. Механизм воздействия высокочастотного электромагнитного поля на химические реакции в многокомпонентных средах // Физико-химическая гидродинамика. Ч. 2. Уфа: БашГУ, 2004. С. 3–16.
12. Ковалева Л. А., Галимбеков А. Д. Влияние высокочастотного электромагнитного поля на физико-химические процессы в многокомпонентных средах // Вестник Оренбургского государственного университета. 2004. № 1. С. 144–149.

ПУТИ УТИЛИЗАЦИИ КВАРЦЕВОГО ПЕСКА В ПРОИЗВОДСТВЕ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*И. А. Павлова, Е. П. Фарафоновна, С. С. Куташева, Е. С. Михайлова, А. А. Гетман, И. Ш. Камалова
(Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, Россия, i.a.pavlova@urfu.ru)*

Современный уровень и масштабы потребления природных сырьевых материалов предполагают использование и вовлечение в общественное производство вторичных материальных ресурсов. Комплексное использование сырья и отходов также связано с решением проблемы создания безотходных и экологически чистых технологий [1]. Особый интерес представляет использование техногенного сырья, которое, с одной стороны, обеспечивает экономию природного сырья, а с другой — позволяет его утилизировать, улучшая экологическую обстановку [2–3]. Для использования местного сырья необходима разработка новых эффективных технологий или усовершенствование существующих способов производства силикатных материалов [1]. Особый интерес представляет использование отходов сырья после извлечения из него титансодержащих компонентов.

С геологической точки зрения песок — это осадочная мелкообломочная, несцементированная горная порода, состоящая из зерен минералов размером 0,005–2,0 мм. Кварцевые пески — обломочная, осадочная порода, представленная в основном зернами кварца [4].

На территории Тюменской области имеются месторождения глин, потенциал которых еще недостаточно изучен для строительной индустрии [5–6]. Целью работы является изучение возможности применения кварцевого песка — отхода после извлечения титансодержащих компонентов — как сырья для получения сухих строительных смесей, пропантов, цемента и силикатного кирпича, стекла и изделий из него, тонкой керамики и применения его в качестве формовочных песков.

Методы исследования. Химический состав кварцевого песка определен методом эмиссионного спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой на оптическом эмиссионном спектрометре «Optima 4300 DV» (Perkin Elmer, США). Зерновой состав, модуль крупности песка и истинная плотность пикнометрическим способом определены в соответствии с [7]. Петрографические исследования огнеупорных изделий проведены в отраженном свете на оптическом микроскопе «Полам Р-311».

Обсуждение результатов эксперимента. В настоящей статье приведены результаты исследований по возможности применения кварцевого песка месторождения Тюменской области в производстве силикатных материалов. Определение пригодности кварцевого песка для строительных работ проведено в соответствии с [8]. Полный остаток на сите № 063 для исходного песка составляет 7 % (табл. 1). Песок визуально содержит крупные куски (более 5 мм), при просеивании эти куски легко разрушаются, и вся проба песка проходит через сито № 5, т.е. песок не содержит частиц размером более 5 мм. Содержание частиц менее 0,16 мм составляет 79,7 %, что позволяет отнести песок к очень тонким пескам. Класс исследуемого песка соответствует II с модулем крупности 0,44 [8].

Таблица 1

Полный зерновой состав песка

Наименование остатка	Содержание фракции, масс.%, мм							
	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	0,1	0,004	0
частный	3,5	2,0	1,5	1,2	12,1	67,47	11,97	0,26
полный	3,5	5,5	7	8,2	20,3	87,77	99,74	100

Содержание глины в комках песка составляет 5 %, а для тонких и очень тонких песков не должно превышать 1 %. Содержание пылевидных и глинистых частиц в песке — 5,6 %, что соответствует [8] (до 10 %).

По наличию органических примесей песок пригоден для использования в бетонах и растворах, так как жидкость над пробой песка незначительно окрашена. Оптическая плотность жидкости над песком составляет 0,044 по сравнению с эталонным раствором с оптической плотностью 0,6–0,68.

Истинная плотность кварцевого песка, определенная пикнометрическим методом [7], составляет 2,6466 г/см³. Насыпная плотность песка — 1338,9 кг/м³, пустотность — 49,4 %, влажность (абсолютная) песка — 0,5 %.

Реакционная способность песка составляет 37,24 ммоль/дм³, что соответствует требованиям [8] — не более 50 ммоль/дм³. В песке содержится допустимое количество аморфных разновидностей диоксида кремния, растворимого в щелочах (халцедон, опал, кремь и др.), песок можно применять в качестве заполнителя для бетонов благодаря его стойкости к химическому воздействию щелочей цемента.

Содержание в пробе песка сульфидной серы составляет 0,0043 %, а сульфатной — 0,015 %. В соответствии с [8] сера, сульфиды, кроме пирита (марказит, пирротин и др.), и сульфаты (гипс, ангидрит и др.) в пересчете на SO₃ должны присутствовать в количестве не более 1,0 %, пирит в пересчете на SO₃ — не более 4 % по массе. Следовательно, исследуемый кварцевый песок пригоден для использования в качестве заполнителя для бетонов и растворов.

Для пригодности исследуемого песка в дорожном строительстве определено содержание глинистых частиц методом набухания [8]. Приращения объема материала в песке не наблюдалось. Исследуемый кварцевый песок можно применять в дорожном строительстве.

Таким образом, кварцевый песок можно применять в качестве заполнителя тяжелых, легких, мелкозернистых, ячеистых и силикатных бетонов, строительных растворов, приготовления сухих смесей, а также для устройства оснований и покрытий автомобильных дорог и аэродромов после удаления глины в комках методом отмучивания или рассева по сухому способу.

Для установления пригодности песка в производстве пропантов определены его химический (табл. 2) и гранулометрический состав песка [9–10]. В соответствии с [9] содержание MgO должно быть не менее 8 %. В исследуемом песке содержание MgO составляет 0,108 %, что не соответствует требованиям государственного стандарта. В соответствии с [10] содержание Al₂O₃ должно составлять не менее 50 %, в песке — 4,283 %, что также не соответствует требованиям стандарта. Кроме того, минимальный размер пропантов, определяемый стандартами, — 0,212 мм. Исследуемый песок в основной массе (80–90 %) состоит из частиц размером, не превышающим 0,16 мм. Таким образом, кварцевый песок можно использовать в качестве сырьевого кремнеземсодержащего компонента для производства пропантов.

Таблица 2

Химический состав исходной пробы песка

Компонент	Al ₂ O ₃	BaO	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Mn ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	TiO ₂
Содержание, % по массе	4,283	0,0532	0,242	0,013	1,180	2,074	0,108	0,0445	0,683	88,176	1,123

Исследована возможность применения кварцевого песка в качестве формовочного песка в литейном производстве. Согласно [11] содержание диоксида кремния должно составлять не менее 90,0 %, а в пробе песка содержание SiO₂ — 88,176 %, что не соответствует требуемым характеристикам. Кроме того, содержание вредных примесей Fe₂O₃ в исходной пробе песка составляет 1,18 %, а по ГОСТ — не более 1 %, суммарное содержание Na₂O+K₂O+MgO+CaO — 3,107 %, по ГОСТ — не более 2 %. Таким образом, исследуемый песок по химическому составу не соответствует требованиям государственного стандарта и не может быть рекомендован для применения его в качестве формовочных песков в связи с превышающим содержанием оксидов-плавней.

Государственных стандартов, определяющих требования к пескам для производства силикатного кирпича и цемента, не существует. До 2002 г. существовал отраслевой стандарт [12], где предъявляются следующие требования к песку: модуль крупности до 2, по влажности до 8 %, по содержанию пылевидных, глинистых, илистых примесей — не более 10 %, содержание органических примесей — не темнее цвета эталона, средняя плотность — не менее 1200 кг/м³, содержание кварца (не связанного SiO₂) — не менее 50 %.

Модуль крупности песка составляет 0,44, содержание пылевидных, глинистых и илистых примесей в песке — 5,46 %, влажность — 0,5 %, содержание кварца в пробе песка, определенное по [13], составляет 86,9 %, что соответствует требованиям отраслевого стандарта.

Для производства силикатного кирпича желательны пески горные и овражные, состоящие из песчинок остроугольной формы с шероховатой поверхностью, что способствует хорошему сцеплению их с известью. Речные и озерные пески, содержащие песчинки окатанной формы с гладкой поверхностью, плохо сцепляются с известью [14]. Петрографические исследования песка показали, что песчинки имеют преимущественно окатанную форму.

Исследуемый песок, благодаря высокой дисперсности и содержанию глинистых компонентов, может быть востребован как кремнеземистый вид сырья для производства портландцемента.

Для изучения возможности применения кварцевого песка в производстве стекла и стеклоизделий использованы известные данные [15]. Установлено, что песок не соответствует требованиям стандарта на марку Т, для производства бутылочного зеленого стекла, для изделий из темно-зеленого стекла, по химическому составу: содержание Al_2O_3 в песке — 4,283 %, а по ГОСТ — до 4,0 %, и содержание SiO_2 — 88,176 %, по ГОСТ — не менее 95 %. Для всех остальных марок песок не соответствует требованиям [15] по содержанию Fe_2O_3 . Содержание оксида железа в песке — 1,18 % (табл. 2), а по требованиям ГОСТ — менее 0,25 %.

Для производства силикат-глыбы применяют кварцевые пески марки Б-100-1 [15]. Химический состав песка должен соответствовать следующим требованиям: Al_2O_3 — не более 0,6 %, Fe_2O_3 — до 0,1 %, SiO_2 — не менее 98,5 %. По всем трем показателям песок не соответствует указанным требованиям. По зерновому составу: содержание фракции менее 0,1 мм должно составлять не более 10 % для небогатенных песков. Исследуемый кварцевый песок содержит 12,25 % фракции менее 0,1 мм (табл. 1).

Таким образом, кварцевый песок можно применять в стекольной промышленности, в том числе для производства силикат-глыбы, после соответствующей доводки по содержанию SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 и удаления фракции менее 0,1 мм.

Определена возможность использования кварцевого песка в производстве тонкой керамики. По требованиям [16] песок не соответствует по следующим показателям: содержание SiO_2 — не менее 93 %, в пробе песка — 88,176 %, суммарное содержание $Fe_2O_3 + TiO_2$ — не более 0,3, в пробе — 2,33 %.

Петрографические исследования показали, что в исходной глине содержатся гидрослюды (мусковит и биотит) в количестве 10–15 %. Для производства керамических плиток, в частности для внутренней облицовки стен и плиток для полов, в состав массы всегда вводят глины, щелочесодержащие компоненты (плавни) и пески. Следовательно, исследуемый песок может быть востребован предприятиями-изготовителями керамической плитки, в том числе керамогранита.

Заключение. Показана принципиальная возможность получения силикатных материалов на основе кварцевого песка, остающегося после извлечения из сырья титансодержащих компонентов. Изучены основные технологические свойства кварцевого песка. Проведена проверка параметров на соответствие требованиям государственных стандартов, применяемых в производстве силикатных материалов.

Исследуемый кварцевый песок можно рекомендовать в качестве заполнителя тяжелых, легких, мелкозернистых, ячеистых и силикатных бетонов, строительных растворов, приготовления сухих смесей. Песок может быть востребован в качестве сырьевого компонента для производства керамической плитки, в том числе керамогранита, а также пропантов. Кварцевый песок может применяться в стекольной промышленности, в том числе при производстве силикат-глыбы, после соответствующей доводки по содержанию Al_2O_3 и Fe_2O_3 , а также удаления фракции менее 0,1 мм.

Список литературы

1. Федоркин С. И., Макарова Е. С., Елькина И. И. Стеновые материалы каркасно-сотовой структуры на основе мелкозернистых кварцевых глинистых песков // Строительство и техногенная безопасность. 2017. № 7 (59). С. 19–23.

2. Яценко Н. Д., Зубехин А. П. Научные основы инновационных технологий керамического кирпича и управление его свойствами в зависимости от химико-минералогического состава сырья // Строительные материалы. 2014. № 4. С. 28–31.
3. Yatsenko N. D., Zubekhin A. P., Golovanova S. P., Rat'kova V. P., Vil'bitskaya N. A. An efficient technology for production of faience articles using calcium-containing waste // Glass and Ceramics. 1999. Vol. 56. P. 271–273.
4. Шагиев И. И., Дресвянников А. Ф. Комплексная оценка качества песка для стекольной промышленности // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 10. С. 86–90.
5. Kapustin F. L., Shul'meister T. M. Keramdor production based on Tyumen clays // Glass and Ceramics. 2017. Vol. 73. P. 3–4.
6. Pavlova I. A., Kashcheev I. D., Zemlyanoi K. G., Shul'meister T. M. Tyumen clays in the production of building ceramic // Glass and Ceramics. 2016. Vol. 72. P. 341–344.
7. ГОСТ 8735–88. Песок для строительных работ. Методы испытаний. Введ. 1989–07–01. М.: Стандартиформ, 2018. 26 с.
8. ГОСТ 8736–2014. Песок для строительных работ. Технические условия. Введ. 2015–04–01. М.: Стандартиформ, 2015. 7 с.
9. ГОСТ Р 54571–2011. Пропанты магнезиально-кварцевые. Технические условия. Введ. 2011–11–30. М.: Стандартиформ, 2013. 23 с.
10. ГОСТ Р 51761–2013. Пропанты алюмосиликатные. Технические условия. Введ. 2014–06–01. М.: Стандартиформ, 2014. 27 с.
11. ГОСТ 2138–91. Пески формовочные. Общие технические условия. Введ. 1993–01–01. М.: Стандартиформ, 2005. 6 с.
12. ОСТ 21–1–80. Песок для производства силикатных изделий автоклавного твердения. Введ. 1980–07–01. 17 с.
13. ГОСТ 21216–2014. Сырье глинистое. Методы испытаний. Введ. 2015–07–01. М.: Стандартиформ, 2015. 40 с.
14. Gilchrist J. D. Silica Bricks // Fuels, Furnaces and Refractories. 1977. P. 277.
15. ГОСТ 22551–77. Песок кварцевый, молотые песчаник, кварцит и жильный кварц для стекольной промышленности. Технические условия. Введ. 1979–01–01. М.: ИПК Изд-во стандартов, 1997. 12 с.
16. ГОСТ 7031–75. Песок кварцевый для тонкой керамики. Введ. 1977–01–01. М.: Государственный комитет стандартов Совета министров СССР, 1976. 5 с.

УДК 661.183 (088.8)

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ УГЛЕДОБЫЧИ С ТИОМОЧЕВИНОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛОЙ В УСЛОВИЯХ ВОЛНОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

А. Х. Жакина, О. В. Арит, Е. П. Василец, А. Р. Рапиков, А. Н. Акжолтай

(ТОО «ИОСУ РК», г. Караганда, Карагандинская область, Казахстан, oхана230590@mail.ru)

Ежегодно при подземной разработке угольных месторождений на поверхность выдается около 40 миллионов кубических метров горелой породы, которая складывается в отвалы разной формы и размеров, оказывая неблагоприятное воздействие на окружающую среду. Важность горелых пород как сырья для переработки в различные продукты строительного назначения подтверждено значительным зарубежным опытом [1–2].

Горелые породы — продукт окислительного самообжига пустых пород, извлеченных вместе с углем на поверхность, содержат органическую часть (несгоревшие углистые примеси) и минеральную (обожженную в той или иной степени глинисто-песчаную часть). Под действием кислорода воздуха уголь и сера окисляются и самовозгораются, породы подвергаются естественному обжигу, в результате чего каолиниты, входящие в состав глинистых частиц, обезвоживаются. Органические примеси при этом частично выгорают.

Температура самообжига шахтных пород достигает 1000 °С. После выгорания органической части породы содержание минеральных веществ (в основном SiO₂ и Al₂O₃) в образце увеличивается. В среднем химический состав горелой породы выглядит следующим образом: SiO₂ 40–65 %, Al₂O₃ 20–35 %, Fe₂O₃ 4–14 %, щелочные и щелочноземельные металлы 2,5–4,5 %. Содержание органической массы не превышает 10 %.

На основании литературных данных [3] можно утверждать, что горелые породы по своей структуре имеют высокую механическую прочность и обычно плотное слоистое строение. На рисунке 1 представлены микроснимки горелой породы. На снимках видна слоистая структура частиц, при еще большем увеличении — наноразмерные частицы и микропоры, наличие которых позволяет сделать предположение о том, что горелая порода должна обладать сорбционными свойствами.

Физико-химические показатели горелой породы: плотность 2,4 г/см³; насыпная масса 1280 кг/м³; объем микропор 0,18 см³/г; удельная поверхность 17–20 м²/г; удельная электропроводность 0,8 мкСм/см; рН водных растворов 4–5; водопоглощение 5,0–5,4 %; влажность 11,0 %. Порода химически устойчива в диапазоне рН от 2,0 до 8,0. В щелочной среде она частично растворяется (до 1 % при рН выше 9). Породы достаточно прочны и инертны, химически устойчивы, имеют невысокую кислотность.

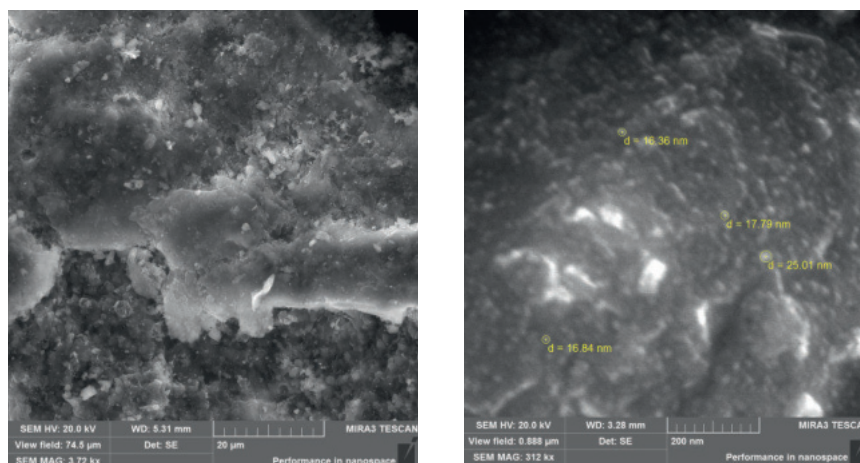


Рис. 1. Микроснимки горелой породы

Алюмосиликатную природу горелой породы подтверждают данные ИК-спектроскопии (рис. 2). Для образцов характерны пики колебаний SiO₂ и Al₂O₃ в областях 1350–750 см⁻¹ (колебание SiO₂), 600–400 см⁻¹ (SiO), а также в области 1250–1000 см⁻¹. О наличии воды, силанольных и алюминольных групп на поверхности пород свидетельствуют характерные полосы поглощения: 3800–3200 см⁻¹ и 1650 см⁻¹.

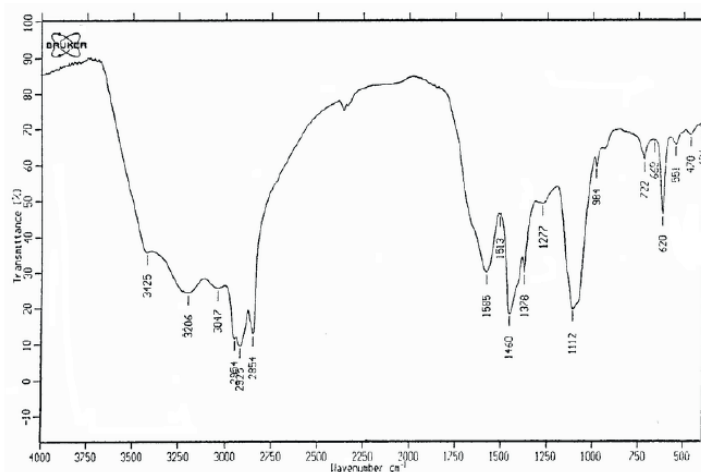


Рис. 2. ИК-спектр горелой породы

Рентгенофазовый анализ горелой породы подтвердил, что она относится к алюмосиликатным и содержит кварц, γ -Al₂O₃, гематит α -Fe₂O₃, в небольшом количестве полевые шпаты, кристобаллит, муллит или другие минералы. Основной компонент — кварц α -SiO₂.

Для получения композитного материала в лабораторных условиях нами получены гуминоалюмосиликатные композиты с тиомочевиноформальдегидной смолой. В качестве основы (матрицы) для композитных материалов использован гуamat натрия (ГNa) — продукт отхода углепереработки,

относящийся к перспективным природным полимерам в нанотехнологии, в комбинации с синтетическим полимером (тиомочевинформальдегидной смолой). В качестве наполнителя в составе композитных материалов использована горелая порода (ГП).

Выбор тиомочевинформальдегидной смолы обусловлен ее доступностью, водорастворимостью, наличием достаточного количества протоноакцепторных центров, способных к комплексообразованию с гуматом натрия. ТМФС, как и мочевинформальдегидные смолы, широко используются в качестве клеев в деревообрабатывающей промышленности [4–5]. Совместное использование в композите горелой породы, гумата натрия в комбинации с синтетическим полимером позволяет получить композиты с хорошими механическими свойствами, которые могут быть использованы в качестве строительного материала. Характеристика ГNa: $\Sigma\text{COOH}+\text{OH} - 4,5$ мг-экв/г, $\Sigma\text{COOH} - 3,0-3,5$ мг-экв/г, А — 13–15 %, $W^a - 10-12$ %, содержание азота — менее 1 %.

Для получения тиомочевинформальдегидной смолы (ТМФС) проведен синтез по стандартной методике поликонденсации тиомочевины с формальдегидом в молярном соотношении 1:2.

В качестве источника волновой активации использована ультразвуковая установка ИЛ-100–6/2 с максимальной мощностью 1200 Вт и цилиндрическим волноводом. Установка оснащена ультразвуковым генератором ИЛ-10 с магнитострикционным преобразователем и рабочей частотой 22 кГц.

Синтез новых композитных материалов состава ТМФС+ГП+ГNa осуществлен совместной сополиконденсацией горелой породы, модифицированной гуматом натрия в комбинации с тиомочевинформальдегидной смолой при соотношении 2:1:1 и 3:2:1. Процесс сополиконденсации проводили при 80 °С в течение получаса и завершали в кислой среде (HCl, pH = 3). ГП+ГNa заранее облучали ультразвуком ($УЗО = 10$ минут). Ультразвуковая обработка композита позволяет добиться равномерного распределения гумата натрия по объему тиомочевинформальдегидной смолы и повышения выхода.

Полученные композиты были исследованы с помощью современных физико-химических методов анализа. Состав и морфология поверхности новых композитных материалов выявлены на основании элементного анализа, ИК-спектроскопии, кондуктометрии, рентгенографии, электронного растрового микроскопа.

Для изучения морфологии поверхности синтезированных композитов проведен микроскопический анализ с использованием растрового электронного микроскопа MIRA-3 фирмы TESCAN. Микроснимки композита ТМФС + ГП+ГNa=2:1:1 показывают поверхность, составленную из отдельных, но плотно подогнанных составляющих. Структуры, похожие на зерна размером 1–5 мкм, равномерно распределены, есть отдельные выступы и впадины, но колебание высоты между ними не превышает 5 мкм.

Рентгенофазовый состав композитных материалов определен на дифрактометре ДРОН-2,0, $\text{Co}(\text{K}\alpha)$ -излучение. Основным компонентом композита ТМФС + ГП+ГNa (2:1:1) является α -кварц, а также глинистые водосодержащие минералы — монтмориллонит, каолинит, гидрослюда. Присутствует $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$, переходящий в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а также $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (микроклин). Результаты исследования показали, что применение ультразвука приводит к большему изменению относительной интенсивности пиков на дифрактограммах, что свидетельствует о наличии соединений в аморфном состоянии.

Таким образом, получены новые композитные материалы на основе отходов угледобычи в комбинации с угольным и полимерным сырьем. Установлено, что ультразвуковая обработка приводит к равномерному распределению гумата натрия по объему горелой породы. Состав и структура полученных композитов доказаны современными методами физико-химического анализа. Полученные композиты могут быть использованы в качестве строительных материалов.

Работа выполнена по теме целевой программы BR05236438 при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан.

Список литературы

1. Гамалий Е. А. Горелые породы как активная минеральная добавка в бетон // Вестник ЮУрГУ. Сер. Строительство и архитектура. 2008. № 25. С. 22–27.
2. Гамалий Е. А., Боченин Б. В. Применение отходов угледобычи в производстве эффективных стеновых материалов // Архитектура и строительство. 2009. № 5. С. 570–574.

3. Уханева М. И., Хоботова, Э. Б., Книгина Г. И. Комплексное вяжущее с использованием горелой породы. Строительные материалы из горелых пород. М.: Стройиздат. 1966. 297 с.
4. Балакин В. М., Трошин А. В., Тимошенко Н. Л. Карбамидоформальдегидные смолы для производства древесностружечных плит // Деревообрабатывающая промышленность. 1998. № 4. С. 21.
5. Смирнова О. В., Церажков П. И., Спиридонова Р. Р., Галибеев С. С, Кочнев А. М. Влияние рН среды на свойства тиокарбамидоформальдегидных смол // Тез. докл. 4-й Всеросс. Каргинской конф. Казань, 2007. С. 227.

УДК 669.34

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ МЕДНЫХ РУД В СТРОИТЕЛЬНОЙ ИНДУСТРИИ

Оюун Бямба

(Технологический институт им Ш.Отгонбилэга, г. Эрдэнэт, Монголия, b.oyun16@gmail.com)

При всех существующих способах добычи технологического передела объемы отходов горного производства весьма значительны. Из общего объема мировой добычи твердых видов минерального сырья около 10 % превращается в готовую продукцию, а остальные 90 % образуют различные горнопромышленные отходы. В результате этого в отвалах накоплены десятки миллиардов тонн различных горных пород, миллиарды тонн металлургических шлаков, сотни миллиардов тонн хвостов обогащенных полезных ископаемых. Отходы горно-обогатительного, металлургического и других производств являются источниками техногенных минеральных ресурсов.

Геолого-экономическая оценка техногенных минеральных ресурсов при комплексном освоении недр позволяет часть их отнести к техногенным месторождениям. Техногенные месторождения — это техногенные минеральные образования, по количеству и качеству содержащегося минерального сырья пригодные для их рентабельного использования в сфере материального производства [1]. Техногенно-минеральные месторождения, с одной стороны, являются скоплением ценных металлов и минералов, с другой стороны, занимают значительные площади земельного фонда, часть из них находится в гидротехнических сооружениях (хвосто- и шламохранилища, шламоотстойники), обладающих определенной потенциальной опасностью, и являются источниками загрязнения природной окружающей среды тяжелыми металлами.

Утилизация техногенных минеральных месторождений позволяет экономить природные топливно-энергетические, металлургические и горно-химические ресурсы. Использование отходов в качестве вторичных материальных ресурсов решает ряд важных задач, таких как экономия основного сырья, предотвращение загрязнения водоемов, почвы и воздушного бассейна, увеличение объемов производства строительных материалов.

В Монголии к настоящему времени складировано в хвостохранилищах меднорудных ГОКов около 150,3 млн т отходов обогащения.

Отходы обогащения ГОКа «Эрдэнэт». КОО «Предприятие Эрдэнэт» является одним из крупнейших предприятий в Азии по добыче и обогащению меди и молибдена, оно основано в 1978 г. в соответствии с межправительственным соглашением двух стран. На месторождении «Эрдэнэтийн овоо» в год перерабатывают 26 млн т руды, производят около 530,0 тыс. т медного и 4,5 тыс. т молибденовых концентратов. Измельченную породу, накопленную в хвостовом хозяйстве предприятия «Эрдэнэт», местные жители называют «белой пылью». Хвосты концентратов в основном состоят из раздробленных скалистых пород, мокрого песка, малоценного остатка полезных ископаемых, использованных веществ и воды. «Белая пыль» — это не научная терминология, это пыль, поднимаемая ветром из хвостового хозяйства. Породы в сырье строительных материалов классифицируют в зависимости от происхождения. Эти хвосты входят в классификацию раздробленных, обломочных пород, возникших в результате механического воздействия, и по частицам являются песчаной породой [2], которая содержит большое количество кальция и поэтому имеет светло-белый цвет. По гранулометрическому составу частицы диаметром 0,15–0,075 мм занимают 65–75 %.

Распределение фракций хвостов обогащения в хвостохранилище. Хвосты обогащения по мере продвижения внутрь от берега дамбы уменьшаются по крупности (табл. 1). Это связано с тем, что пульпа хвостов от берега дамбы протекает в резерв оборотной воды обогатительной фабрики.

Таблица 1

Распределение фракций хвостов обогащения в хвостохранилище

Крупность	Возле дамбы	В пределах от дамбы 400–800 м	В пределах от дамбы 800–1200 м
Более 0,15 мм, %	45–50	30–40	5–10
Менее 0,15 мм, %	65–50	70–60	90–95

При определении гранулометрического состава установлено по общей оценке, что хвосты преимущественно состоят из частиц 0,15–0,075 мм (65–75 %) со средним диаметром 140 мкм.

Химический состав хвостов обогащения. Хвосты обогащения состоят из оксидов, доля которых внутри дамбы незначительно изменяется. Из данных химического анализа (табл. 2) видно, что хвосты обогащения имеют алюмосиликатную минерализацию.

Таблица 2

Химический состав хвостов обогащения

Содержание, %											
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cu	Mo
72,9	0,353	13,12	3,49	0,039	0,54	0,69	2,86	2,54	0,132	0,08	0,02

Радиационное загрязнение хвостов обогащения. Удельная активность радиоактивных изотопов определена гаммаспектральным методом. При оценке соответствия строительных материалов радиационно-гигиеническим нормативам введено понятие «суммарная эффективная удельная активность радионуклида» (Ас), которая составляет 82,3 Бк/кг. Результаты измерений показывают, что уровень Ас в 4,5 раза меньше допустимого для использования сырья по назначению строительных материалов (табл. 3).

Таблица 3

Удельная радиоактивность изотопов радиационного загрязнения

Вид	Удельная активность (Бк/кг)			Удельная эффективная активность радионуклида (Ас) Бк/кг	MNS 5072–2001
	A _{Ra-226}	A _{Th-232}	A _{K-40}		
Хвосты обогащения	-	4,5	808,4	82,24	≤370

Минералогический состав хвостов обогащения. По данным рентгенодифрактометрического анализа (рис.) установлено, что в хвостах присутствуют такого рода силикатные минералы, как альбит, кварц, мусковит, которые являются минералами, образующими основной компонентный состав материала.

Из комплексного петрографическо-минераграфического анализа следует, что почти 98,0 % в хвостах обогащения занимают серицитизированный плагиоклаз, кварц, серицит-мусковит. К медным минералам с производственным значением отнесены: халькопирит, халькозин, ковеллин, а к минералам молибдена — молибденит (табл. 4). Зерна полезных минералов встречаются как полностью отделенными от прочих минералов руды, так и в сростках с ними. Весьма небольшое количество частиц молибдена делает невозможным их доизвлечение. Однако медные минералы полностью отделены от прочих, поэтому возможно полное их использование.

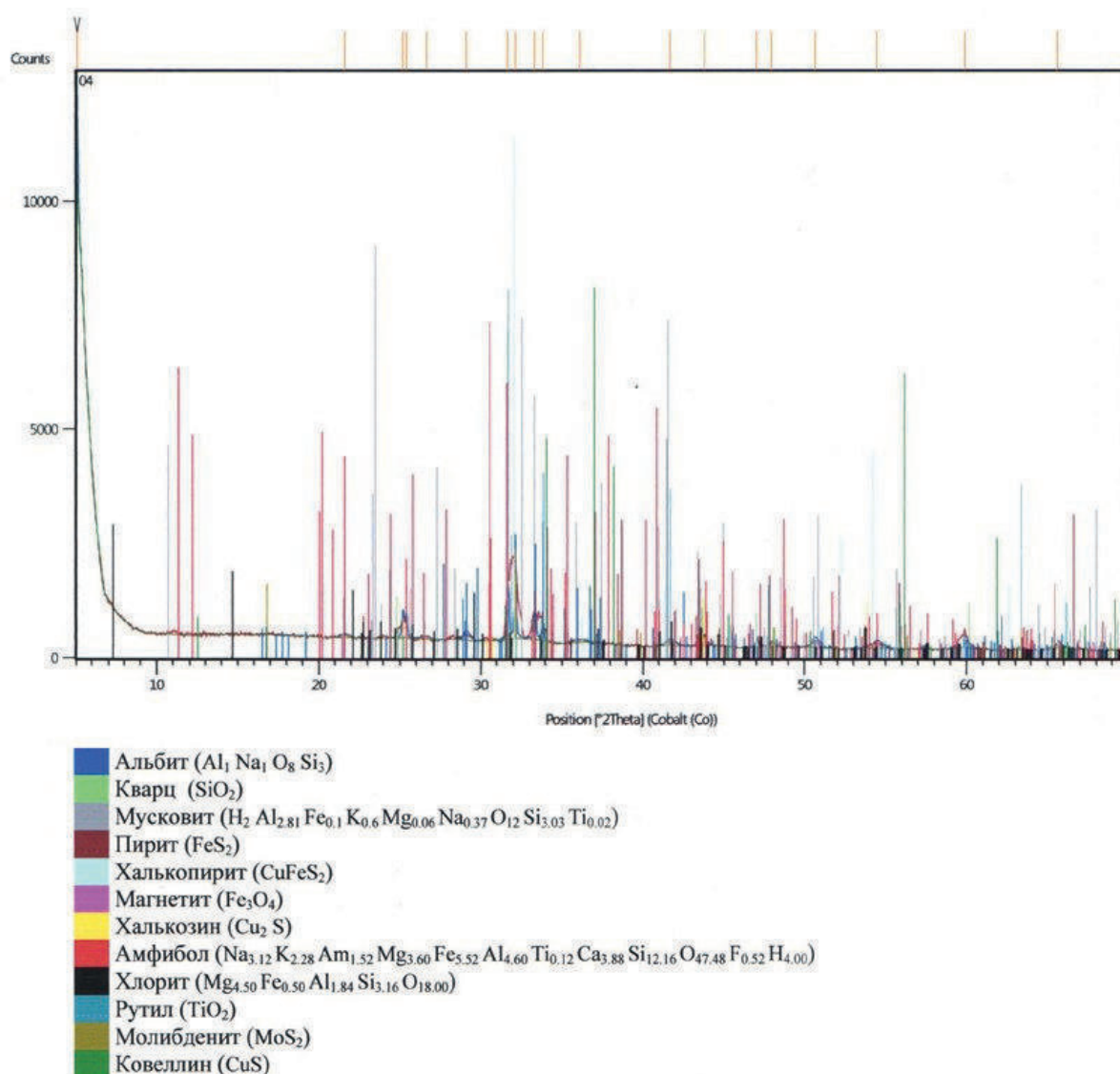


Рис. Рентгенодифрактометрический анализ отходов

Исследование физико-механических свойств хвостов обогащения. Определив физико-механические свойства хвостов обогащения и сравнив их с показателями стандарта MNS0392–2014 «Песок, применяемый в строительных работах. Технические требования», получили следующие результаты:

- средняя плотность меньше на 100–180 кг;
- содержание пылевидных и глинистых частиц в 4 раза выше применяемого песка в строительных работах;
- модуль крупности меньше на 13,7–17,5;
- содержание глины в 12 раз выше.

В хвостах обогащения в большом количестве содержится смесь глин, поэтому выполнена оценка возможности применения их в керамических изделиях в сравнении со стандартными показателями «Сырье глинистое для керамической промышленности». При этом хвосты обогащения входят в категорию глин грубодисперсных, не имеющих пластичности, со средним содержанием кремнезема и большой примесью песка.

Хвосты обогащения имеют свойства песка и глины, но не соответствуют требованиям стандартов песка и глины, применяемым в строительной индустрии. Поэтому невозможно использовать их в строительной индустрии в том состоянии, в котором они находятся на дамбе. Для получения

мелкого песка и глины отходы необходимо обогащать и фракционировать. Полученный песок можно применять как наполнитель и заполнитель для строительных материалов, а глину — в керамических изделиях.

Таблица 4

Петрографическо-минераграфический анализ хвостов обогащения

Минерал	Расчетный удельный вес, г/см ³	Химическая формула минералов	Содержание элементов, %	Содержание, %
Серицитизированный плагиоклаз	2,7	Na, K[AlSi ₃ O ₁₀]	-	60,7
Кварц	2,65	SiO ₂	-	24,4
Серицит-мусковит	2,7	-	-	12,9
Пирит	5,0	FeS ₂	Fe — 46,6	0,9
Халькопирит	4,2	CuFeS ₂	Cu — 34,6 Fe — 35,0	0,3
Магнетит	5,0	Fe ₃ O ₄	Fe — 72,4	0,55
Халькозин	5,6	Cu ₂ S	Cu — 78,9	0,1
Амфибол	3,1	-	-	Несколько
Мартит	5,0	Fe ₂ O ₃	Fe — 70,0	Несколько
Сфен	3,2	FeTiO ₃	Ti — 36,0	Несколько
Рутил	3,3	FeTiO ₃	Ti — 36,0	Несколько
Лейкоксен	3,2	CaTiO ₃	Ti — 31,5	Несколько
Ковеллин	4,7	CuS	Cu — 55,5	Несколько
Молибденит	4,75	MoS ₂	Mo — 60,0	Несколько
Размер зерен минералов, мм				0,01–0,3
Размер зерен медных минералов, мм				0,01–0,06

Заключение. Отходы обогащения предприятия «Эрдэнэт» не соответствуют требованиям стандарта песка, применяемого в строительных работах.

Отходы обогащения предприятия «Эрдэнэт» не соответствуют требованиям стандарта глины, применяемого в керамических материалах, однако по химическому составу соответствуют стандарту.

Отходы обогащения предприятия «Эрдэнэт» невозможно использовать в строительных материалах в том состоянии, в котором они находятся на дамбе. Для расширения области использования отходов в строительных материалах их необходимо обогащать и фракционировать.

Список литературы

1. Верчеба А. А., Маркелов С. В. Техногенные месторождения, способы их формирования и переработки: учебное пособие. М., 2003. 66 с.
2. Намжилдорж Б., Сунжидмаа Д., Өлзийнбүрэн Б. Основы технологии строительных материалов благоприятное окружающей среде. УБ, 2015. 254 с.
3. Батцагаан Б., Сунжидмаа Д., Балжинням Д. Лабораторный способ испытания строительных материалов. УБ, 2001. 192 с.

4. Вернигорова В. Н., Макридин Н. И., Соколов Ю. А. Современные методы исследования свойств строительных материалов. М., 2003. 240 с.

5. Юдин И. А., Логин В. Н., Капустин Ф. Л. Минералогия горных пород, технических камней и метеоритов. Екатеринбург, 2006. 125 с.

УДК 669.2+549.283

ФОРМЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА В СУЛЬФИДНЫХ РУДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ

А. М. Амдур¹, С. А. Федоров², А. Н. Матушкина¹

(1 — Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург, Россия, engineer-ektb@rambler.ru; 2 — Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, saf13d@mail.ru)

Значительная часть мировых запасов золота сосредоточена в сульфидных рудах и техногенных образованиях после их переработки — хвостах обогащения и др. В них золото представлено микродисперсными частицами, размер которых обычно не превышает 10 мкм. Такое золото извлекают на современном обогатительном оборудовании только после укрупнения, что возможно в процессе нагрева и плавления техногенного сырья [1].

Для разработки технологии извлечения микродисперсного золота из сульфидных материалов необходимо изучить состав микродисперсных частиц, их распределение по размерам и на этой основе спрогнозировать свойства дисперсного золота, которые отличаются от свойств массивных образцов.

Поставленную задачу решали на примере медно-колчеданной руды Урупского месторождения как модельной системы. По данным минералогических исследований, основными минералами являются (масс.%): пирит (80), кварц (8), халькопирит (5), сфалерит (2), хлорит (3). Содержание золота в руде 1,2 г/т.

Размеры частиц золота и их химический состав определяли с помощью оптического микроскопа Axio Imager 2 (Carl Zeiss, Германия) и растрового электронного микроскопа Zeiss EVO-MA 15 с рентгеновской приставкой X-max (Carl Zeiss). Приставка позволяла определить химический состав частиц. Относительная погрешность этого прибора при массовой доле элемента 2–5 % составляет 10 %, при больших содержаниях элемента погрешность уменьшается до 1–2 %. При этом общая ошибка определения состояла из ошибки прибора и ошибки, связанной с подготовкой образцов для анализа.

Использовали управляющую растровым электронным микроскопом программу поиска по заданным параметрам и обработки данных — INCA Wave (Oxford Instruments, Великобритания). Параметры поиска устанавливали по максимальной плотности вещества и крупности. Анализировали частицы диаметром более 0,01 мкм, что обусловлено разрешающей способностью микроскопа. Из-за низкой концентрации частицы золота в исходной руде методами оптической и электронной микроскопии найти трудно. На основании полученных данных о минералогическом и химическом составе подбирали реагенты-растворители минеральных фаз. В раствор переводили все породообразующие минералы. Из остатка отбирали представительную навеску массой примерно $4 \cdot 10^{-5}$ г, которую помещали на поверхность держателя препарата растрового электронного микроскопа в виде монослоя.

В качестве критерия присутствия золота выступал цветовой шаблон изображения стандартного образца этого металла. На основании проведенных экспериментов были получены основные данные о химическом составе, длине, ширине, периметре, площади и форме частиц золота. Распределение частиц золота по размерам приведено на рисунке 1, где преобладающая фракция отвечает крупности 0,5–1,0 мкм. Существующие способы обогащения не позволяют концентрировать золото с такими размерами частиц.

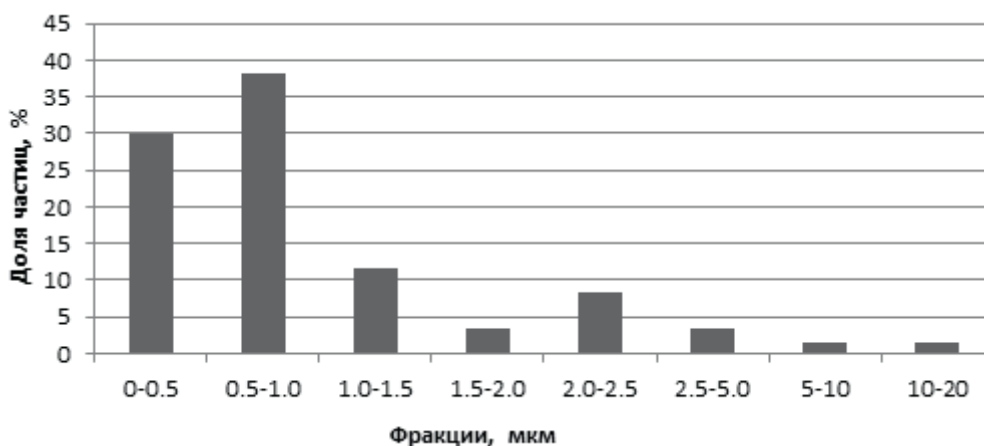


Рис. 1. Распределение частиц золота по размерам (0–20 мкм)

Анализ более 150 частиц золота показал, что большинство из них содержат металлические примеси. Преобладающая примесь, встречающаяся в каждой частичке золота, — медь. Ее содержания варьируются от 3,32 до 46,97 масс.%. В единичных частицах есть примеси платины (до 40 масс.%) и серебра (до 19 масс.%). Основная доля частиц имеет форму, близкую к сфере. В связи с этим оценка размеров частиц производилась по ее радиусу (R).

Содержание примесей растет с уменьшением размера частиц золота (рис. 2). Аналогичная зависимость установлена ранее для карбонатно-силикатной руды [2]. Для частиц, радиус которых больше 1 мкм, содержание золота мало зависит от линейного размера и площади. При $R < 1$ мкм оно убывало с уменьшением размеров частиц, причем одновременно возрастал разброс данных. Последнее свидетельствует о том, что на состав частиц сильно влияют случайные факторы.

В дисперсных системах размер частиц влияет на многие свойства. Это влияние проявляется при уменьшении размеров до определенной «критической» величины. Подобным образом зависит прочность тонких стальных проволочек и стеклянных нитей от их диаметра, вязкость пленок жидкости от их толщины, прочность стали от величины включений при ее дисперсионном упрочнении [2].

Таким образом, экспериментально установлено, что содержание металлических примесей в отдельных частицах рудного золота мало зависит от линейного размера и площади, если значения R больше 1 мкм. При $R < 1$ мкм содержание примесей растет с уменьшением их размеров. Вероятно, повышение растворимости связано с потерей огранки и размыванием кристаллической решетки у малых частиц, что сопровождается ростом энергии Гиббса.

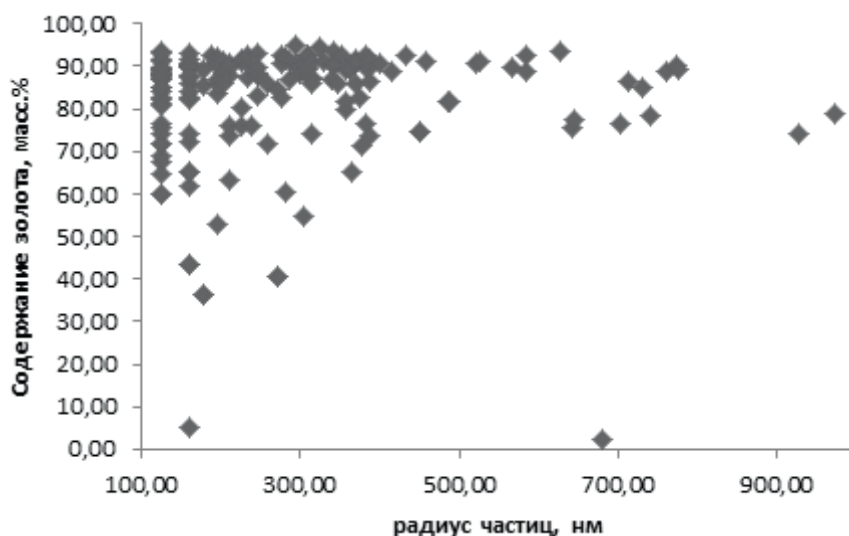


Рис. 2. Зависимость содержания золота от размера частиц

Можно предположить, что образование сплавов и соединений золота с медью происходит в природных условиях при появлении зародышей золота. Считается [3], что золото восстанавливается из гидротермальных растворов, в которых содержится и медь, при температурах до 450 °С. В процессе восстановления из этих растворов медь, согласно диаграмме состояния Cu-Au, при выявленном составе в частицах золота Урупского месторождения может образовывать следующие соединения с золотом: AuCu₃, AuCu, Au₃Cu.

Для обоснования возможности образования сплавов золота с медью в природных условиях из гидротермальных растворов провели моделирование этих процессов, используя модуль Equilibrium Compositions пакета HSC Chemistry 9.0. Проанализированы основные известные реакции восстановления золота и меди из растворов. Из рисунка 3 видно, что в равновесных условиях при температуре свыше 100 °С действительно может образоваться интерметаллид AuCu, в результате чего содержание золота в частицах уменьшается. Так же при температурах более 400 °С образуется соединение AuCu₃, но в очень малых количествах. Таким образом, появление примесей меди в микрочастицах золота в сульфидных рудах возможно на стадии образования этих металлов в природных условиях.

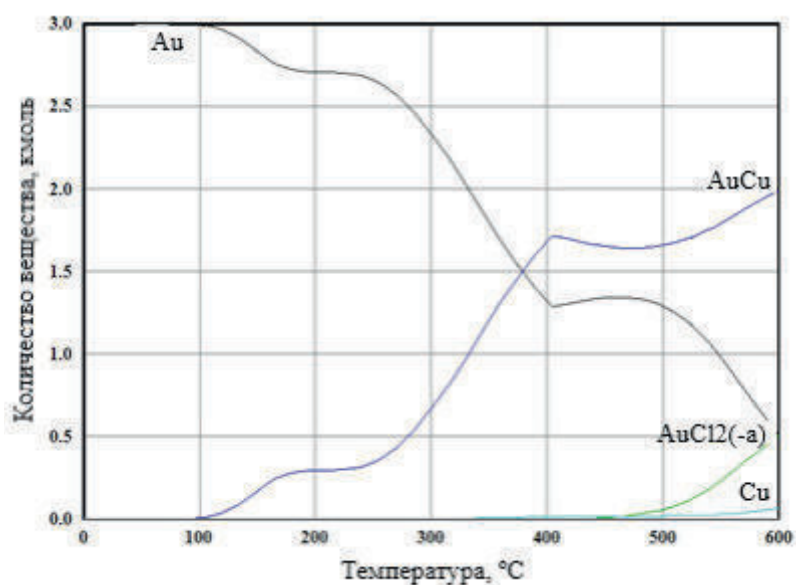


Рис. 3. Равновесный фазовый состав при образовании золота и меди из гидротермальных растворов

Температура ликвидус сплавов золота с медью и их химических соединений значительно ниже температуры плавления чистого золота (1063 °С). Согласно диаграмме состояния Au-Cu [4], для преобладающих малых частиц золота, содержащих 18 масс.% меди, температура ликвидус равна 910 °С, для частиц более 3 мкм (6 масс.% Cu) — 980 °С. На свойства малых частиц золота (0,1–0,5 мкм) оказывает влияние размерный фактор, в соответствии с уравнением Томсона температура их плавления понижается еще на 3–6 °С.

Таким образом, на примере медно-колчеданной руды выявлено распределение частиц золота по размерам. Установлено, что содержание металлических примесей в частицах золота, которые могут появиться при их образовании в природных условиях, растет с уменьшением размеров. Присутствие меди существенно понижает температуру плавления сплава Au-Cu как основы частиц. Полученные данные предполагается использовать для разработки технологии утилизации золота из техногенных образований подобного типа.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18–29–24081\18.

Список литературы

1. Амдур А. М., Ватолин Н. А., Федоров С. А. и др. Движение дисперсных капель золота в пористых телах и оксидных расплавах при нагреве // Доклады Академии наук. 2015. Т. 465. № 3. С. 307–309.
2. Амдур А. М., Ватолин Н. А., Павлов В. В. и др. Содержание примесей в частицах дисперсного рудного золота в зависимости от их размеров // Доклады Академии наук. 2016. Т. 470. № 5. С. 671–673.

3. Петровская Н. В. Самородное золото (общая характеристика, типоморфизм, вопросы генезиса). М.: Наука, 1973. 349 с.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник / под ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 992 с.

УДК 661

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ ПУТЕМ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ПРОДУКЦИОННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

А. А. Метелев, М. Н. Морозов, Д. В. Русских, Е. В. Прокудина
(ОАО «Святогор», г. Красноуральск, Россия, glhim@svg.ru)

Производство серной кислоты в ОАО «Святогор» составляет до 300 тыс. т/г с незначительными колебаниями (рис. 1). При реализации проекта реконструкции металлургического производства с использованием технологии «Аусмелт», который сейчас активно внедряет ОАО «Святогор», к концу 2020 г. увеличится количество отходящих металлургических газов, а следовательно, и увеличится количество производимой серной кислоты до 555,285 тыс. т/г или на 46 %.

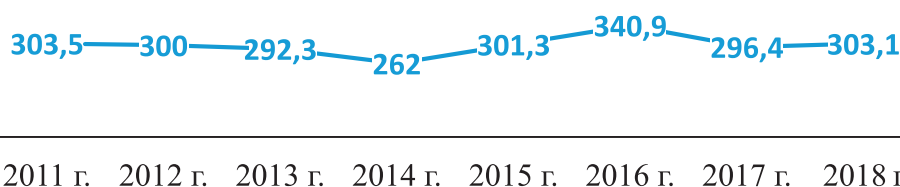


Рис. 1. Производство серной кислоты на ОАО «Святогор», тыс. т

Серную кислоту преимущественно используют в производстве удобрений (56 % от общего потребления по данным аналитической записки УГМК за 2017 г.), но сложившаяся ситуация свидетельствует о превышении ее производства над объемами спроса. На предприятиях цветной металлургии снизить выпуск серной кислоты не представляется возможным, так как ее производство основано на утилизации отходящих металлургических газов. Поэтому снижение производства серной кислоты приведет к уменьшению степени утилизации сернистых газов и увеличению выбросов серы в атмосферу, что недопустимо в соответствии с требованиями по охране окружающей среды.

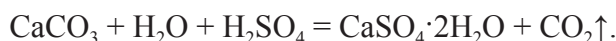
В связи с этим становится актуальной разработка технологий переработки серной кислоты и получения продукции, которую значительно проще транспортировать, складировать, реализовывать, хранить.

Существующие решения по утилизации серной кислоты — это переработка на гранулированную серу и нейтрализация серной кислоты с получением гипса. Переработка серной кислоты на гранулированную серу теоретически возможна, но несет большие капитальные затраты. Кроме того, требуется организация склада долговременного хранения серы — очень сложного и дорогостоящего инженерного сооружения (рис. 2), значительно более дорогого, чем склад серной кислоты, и требующего больших эксплуатационных затрат.



Рис. 2. Блочное хранение серы в США

Нейтрализация серной кислоты — мероприятие менее дорогостоящее и уже частично реализованное на ОАО «Святогор». Технология нейтрализации серной кислоты основана на том, что измельченный известняк в виде известнякового молока смешивают в определенных соотношениях с серной кислотой в аппаратах с перемешивающими устройствами, где и протекает химическая реакция:



Образующийся осадок нейтрализации — двухводный гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или гипсовый кек — направляют на складирование в отвал без дальнейшего использования, ввиду отсутствия потребителей на данный продукт. Гипсовый кек, получаемый в ОАО «Святогор», имеет V класс опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду — вещество не опасное, поэтому, доработав существующую схему нейтрализации, возможно получение из отвального гипса гипсовых вяжущих. Вяжущие используют при изготовлении гипсовых деталей и гипсобетонных изделий: панелей для перегородок, листов сухой штукатурки, а также для приготовления растворов для внутренней штукатурки, имеющих большой спрос в настоящее время.

В ОАО «Святогор» серная кислота — продукт утилизации металлургических газов, содержащих в своем составе такие вредные компоненты, как мышьяк и ртуть, которые переходят в серную кислоту и влияют на ее качество. ГОСТ 2184–2013 «Кислота серная техническая. Технические условия» не нормирует содержание мышьяка и ртути в серной кислоте 1-го и 2-го сорта, но во избежание попадания этих вредных компонентов в гипсовые вяжущие была предпринята попытка снизить их содержание.

Полученная серная кислота имеет темный цвет, по шкале цветности — 6 см³ раствора сравнения, во избежание получения гипсовых образцов темного цвета была предпринята попытка улучшить цвет кислоты до показателя 1 см³ раствора сравнения.

Снижения содержания мышьяка добились путем добавления к серной кислоте 2-го сорта медного купороса (CuSO_4). Выполнение определений проводилось фотоколориметрическим методом.

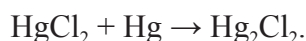
Обработка кислоты второго сорта (проба 1) медным купоросом из расчета 1 г на 100 мл H_2SO_4 позволила снизить содержание мышьяка (проба 2) до $6 \cdot 10^{-6}$ % (табл. 1)

Таблица 1

Содержание мышьяка, ртути и цвет раствора в шлаке до и после обработки

Элемент	Проба 1	Проба 2	Снижение, %
As, %	0,000021	0,000006	71,4
Hg, мг/дм ³	21,4	1,18	94,5
Цвет, 1 см ³ раствора сравнения	6	1	83,3

Снижения содержания ртути в серной кислоте добились путем оксидации паров ртути хлоридом ртути (сулема) до образования хлористой ртути (каломель):



Анализы выполнены методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Работа проводилась в несколько последовательных этапов. Первоначально были получены диоксид серы (SO_2), для чего медные гранулы помещались в колбу с концентрированной серной кислотой для проведения химической реакции:



Параллельно серную кислоту соединили с хлоридом натрия (NaCl) из расчета 10 г соли на 150 см³ H_2SO_4 . С образующимся хлором обрабатывали ртуть, взаимодействие завершается образованием хлорида ртути. В этом соединении ртуть двухвалентна и находится в растворенном состоянии. Для ее перевода в одновалентное состояние проведена обработка сернистым ангидридом.

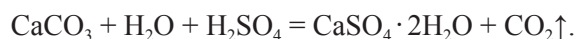
Пропускание диоксида серы (SO_2) через смесь кислоты с солью выполнено при подогреве до 70 °С. Ртуть в соединении Hg_2Cl_2 (каломель) одновалентна и выделяется из серной кислоты в виде

белых хлопьев. Обработка серной кислоты 2-го сорта хлоридом ртути Hg_2Cl_2 позволилакратно снизить (до $1,18 \text{ мг/дм}^3$) содержание ртути.

Осветление серной кислоты производили приливанием перекиси водорода (H_2O_2) концентрацией 30 %. Определение цвета вели по эталону. Показана возможность снижения цветности кислоты 2-го сорта до показания (1 см^3 раствора сравнения, табл. 1).

Таким образом, достигнуто снижение по содержанию мышьяка и ртути на 71,4 и 94,5 % отн. соответственно и снижение цветности на 83,3 %. Полученная очищенная серная кислота использовалась для нейтрализации гипсового осадка известняком.

Работа проводилась в несколько последовательных этапов. Первоначально проводили нейтрализацию по химической реакции:



Для этого в стеклянный стакан помещали воду и известняк в соотношении Т:Ж = 1:8, пульпу перемешивали, через стеклянную трубку вливали серную кислоту, процесс вели до достижения $\text{pH} = 6,6$. Затем проводили фильтрацию гипсового осадка ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) на вакуум-фильтре. Сушку гипсового осадка вели в муфельной печи при температуре 130°C для получения полугидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (алебастр). Высушенный продукт измельчали ручным способом и использовали для получения гипсовых вяжущих. Затворение водой полугидратного гипса вели до консистенции теста. Гипсовое тесто помещали в формы размером $40 \times 40 \times 160 \text{ мм}$ и высушивали при комнатной температуре (рис. 3). Полученные образцы испытывали в соответствии с ГОСТ 310.4–841 «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии».



Рис. 3. Вид гипсовых изделий для испытаний на прочность

Результаты испытаний гипсовых балочек (табл. 2) на предел прочности при изгибе и сжатии для определения марки вяжущего указали на их соответствие вяжущему марки Г-2, образцы 1–3 имеют среднюю прочность на сжатие 30 и на изгиб — 16,2 кг, что соответствует марке вяжущего Г-3. Для образцов 4–6 эти показатели также удовлетворяют марке Г-3, а для образцов 7–9 — марке Г-2.

Целесообразность и экономическая эффективность от внедрения технологии переработки серной кислоты с получением гипсовых вяжущих для изготовления деталей и изделий заключается в снижении убытков от производства серной кислоты. Например, в 2017 г. убытки для ОАО «Святогор» от производства серной кислоты составили 635 007 000 рублей. При нейтрализации кислоты в объеме 250 000 т/год образуется ~469 000 т/год двухводного гипса (по сухому весу), из которого можно получить, с учетом потерь (20 %), ориентировочно 375 200 т гипсовых вяжущих марки Г2 стоимостью 5000 руб./т. При хотя бы частичной (50 %) реализации гипсовых вяжущих возможно снижение убытков от производства серной кислоты и даже получение прибыли в размере: $(187600 \times 5000) - 635007000 = 302993000 \text{ руб./г}$.

Результаты испытаний вяжущего по ГОСТ 125–79 «Вяжущие гипсовые. Технические условия»

Наим.	Размеры, см			Расстояние между опорами, см	Нагрузка, кг	Предел прочности при изгибе, кг/см ²	S пластинки для испытания половинок образцов, м ²	Усилия на сжатие, кг	Предел прочности при сжатии, кг/см ²
	Д L	Ш B	В H						
1	16	3,5	4	10	68	18,2	25,0	740	29,6
2	16	3,6	4	10	70	18,2	25,0	750	30,0
3	16	3,8	4	10	71	17,5	25,0	760	30,4
4	16	4	4	10	65	15,2	25,0	820	32,8
5	16	4	4	10	67	15,7	25,0	750	30,0
6	16	3,7	4	10	70	17,7	25,0	680	27,2
7	16	3,5	4	10	46	12,3	25,0	500	20,0
8	16	3,8	4	10	48	11,8	25,0	502	20,1
9	16	3,5	4	10	45	12,1	25,0	500	20,0

Список литературы

1. Амелин А. Г. Справочник сернокислотчика. М.: Химия, 1971. 496 с.
2. Глинка Н. А. Общая химия. Л.: Химия, 1980. 688 с.
3. ГОСТ 125–79. Вяжущие гипсовые. Технические условия. 6 с.
4. ГОСТ 310.4–81. Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии. 16 с.
5. ГОСТ 2184–2013. Кислота серная техническая. Технические условия. 34 с.
6. Технологический регламент: Установка нейтрализации кислоты серной технической природным известняком с получением обезвоженного гипса. Реконструкция с увеличением мощности до 600 тыс. т/год. Екатеринбург: Уралмеханобр, 2014. 88 с.

УДК 669.168

АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ УРОВНЯ ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОХРОМА

А. С. Орлов¹, А. З. Исагулов¹, С. В. Ким², Ж. Мишо³, М. Ж. Толымбеков², В. В. Орлова²
 (1 — Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда, Казахстан, wolftailer@mail.ru; 2 — Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, г. Караганда, Казахстан, sergey_kim@inbox.ru; 3 — Университет Лотарингии, г. Нанси, Франция)

Ферросплавная отрасль Казахстана занимает лидирующее положение не только в СНГ, но и в мире, и с каждым годом идет наращивание объемов производства массовых сортов сплавов. Ежегодно проводятся модернизации действующих печных агрегатов и вспомогательного оборудования, включая строительство газоочистных сооружений [1]. Основными видами хромовых ферросплавов являются феррохром, ферросиликохром, алюмосиликохром.

В 2017 г. мировое производство хромовой руды и концентрата (включая UG2) по регионам достигло 30,4 млн т. Африка остается крупнейшим регионом, производящим 17,28 млн т хромовой руды и концентрата из нее, что составляет 56,9 % мирового производства. Азия и Австралия достигли уровня 4,39 млн т, что составляет 14,4 % от мирового производства. Китай (Тибет) не производил хромовую руду и концентраты в связи с закрытием завода, одного из двух основных производителей, но за период 2017 г. импортировал 13,87 млн т из 16,1 млн т мирового импорта. Восточная Европа, СНГ и Ближний Восток произвели 5,38 млн т, что составило 17,7 % мирового производства.

Динамика изменения производства хромитовой руды в мире за 2017 г. в сравнении с 2016 г. представлена в таблице 1.

Таблица 1

Динамика изменения производства хромита в период 2016–2017 гг.

Место	Страна	Изменение уровня производства хромита
1	Южная Африка	+ 4,5 %
2	Казахстан	+ 10 %
3	Индия	+ 4,5 %
4	Турция	+ 8,7 %
5	Финляндия	– 9,2 %
6	Албания	– 19,2 %
7	Бразилия	+ 18 %
8	Зимбабве	+ 159 %
9	Оман	+ 33,3 %
10	Иран	– 17,1 %
11	Пакистан	– 28 %
12	Мадагаскар	+ 41 %
13	Россия	– 50 %

На рисунке 1 представлены данные по динамике изменения уровня производства и добычи хромитовой руды в мире (по регионам) в период с 2006 по 2017 г. Из приведенных данных видно, что с каждым годом увеличивается объем добычи хромитовых руд до 30,4 млн т [3, 4].

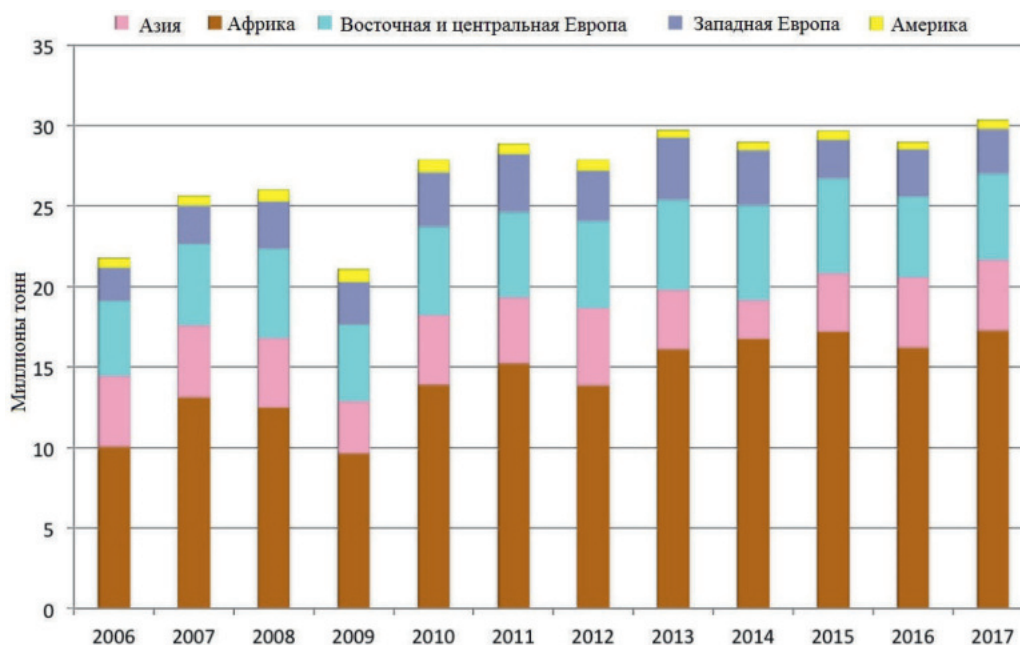


Рис. 1. Изменение уровня производства хромитовой руды в мире в период с 2006 по 2017 г.

В 2017 г. мировое производство феррохрома (низкоуглеродистого, среднеуглеродистого и высокоуглеродистого) достигло 13,3 млн т среди 14 основных производителей в мире. Кроме того, мировое производство ферросиликохрома составило 133 тыс. т. Динамика изменения производства феррохрома в мире за 2017 г. в сравнении с 2016 г. представлена в таблице 2 [3, 4].

Динамика изменения производства феррохрома в период 2016–2017 гг.

Место	Страна	Изменение уровня производства феррохрома
1	Китай	+ 16,5 %
2	Южная Африка	+ 5 %
3	Казахстан	+ 13,6 %
4	Индия	+ 23,2 %
5	Финляндия	– 11,6 %
6	Россия	– 1,64 %
7	Бразилия	– 12,3 %
8	Швеция	+ 40,2 %
9	Турция	+ 0,9 %
10	Оман	+ 11,3 %
11	Зимбабве	+ 167 %
12	Албания	+ 11,8 %
13	Германия	+ 52,5 %
14	Япония	– 24,6 %

На рисунке 2 представлены данные по динамике изменения уровня производства феррохрома в мире (по регионам) в период 2006–2017 гг. Из приведенных данных видно, что с каждым годом увеличивается объем производства феррохрома до 13,3 млн т.

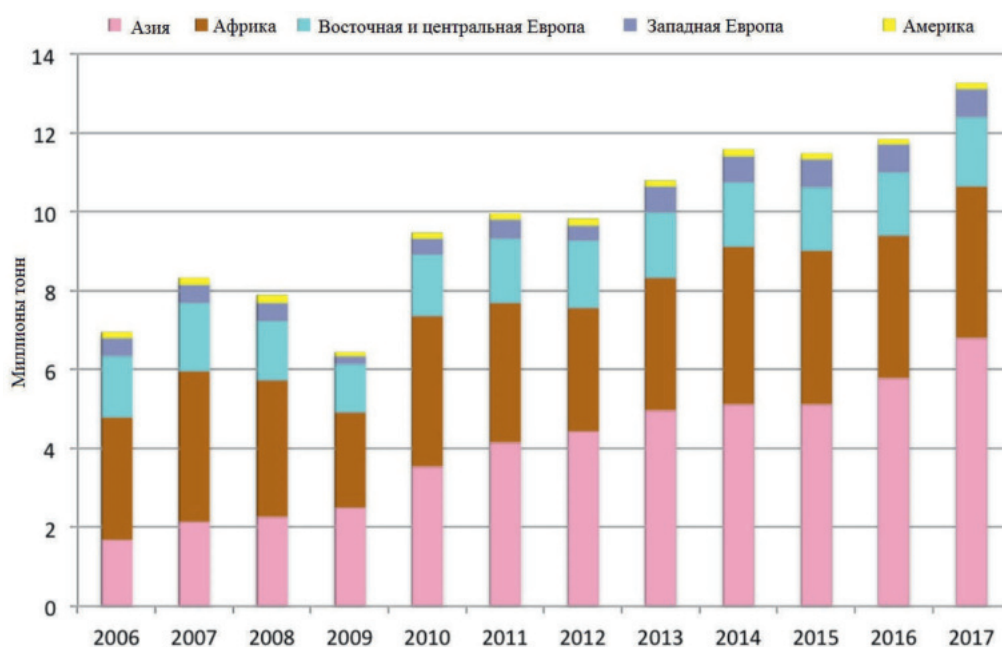


Рис. 2. Изменение уровня производства феррохрома в мире в период с 2006 по 2017 г.

Наибольшее количество феррохрома производят топ-4 стран, данные по динамике изменения за последние 2 года (2016–2017 гг.) представлены на рисунке 3. Доля производимого высокоуглеродистого феррохрома составляет 92,4 %, среднеуглеродистого — 0,24 % и низкоуглеродистого феррохрома — 7,32 %.

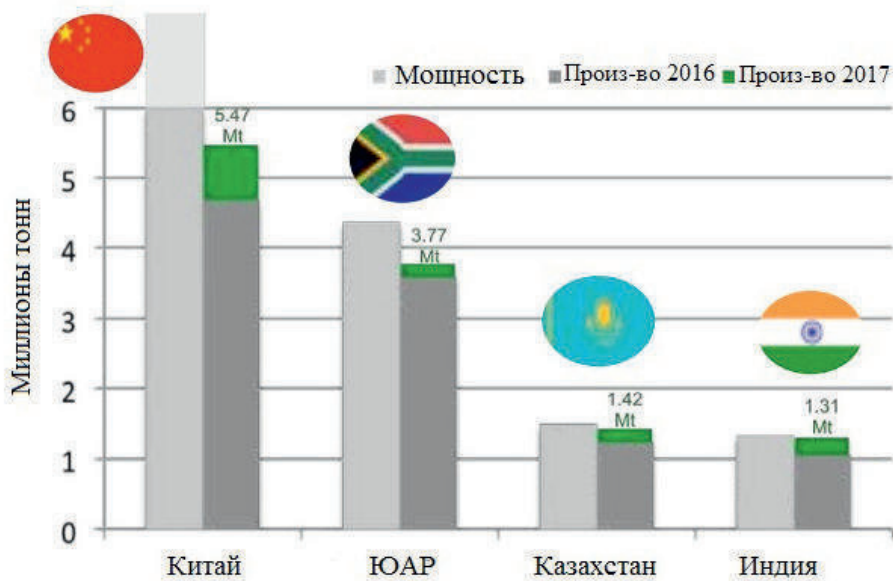


Рис. 3. Динамика производства феррохрома в лидирующих странах

По производству феррохрома Китай занимает первое место в мире, имеются 24 завода по производству феррохрома, с мощностью более 100 тыс. т в год. Также имеется 119 малых заводов по производству феррохрома. Производительность заводов Китая с указанием процентного соотношения мощности заводов представлена на рисунке 4 [2, 3].

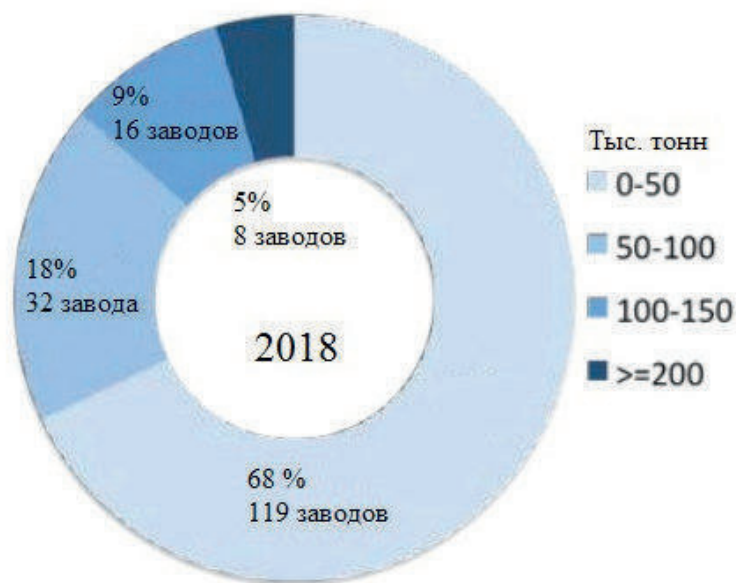


Рис. 4. Производительность заводов Китая за 2018 г.

В Республике Казахстан ферросплавное производство представлено транснациональной компанией «Казхром» в составе АО «Донской ГОК», АО «Аксуский завод ферросплавов», АО «Феррохром». ТНК «Казхром» имеет 42 электропечи с общей установленной мощностью более 1000 МВА, производство свыше 1 млн т ферросплавов и около 2,5 млн т товарной хромовой руды в год. Ферросплавы производят на двух крупных ферросплавных заводах — Аксуском и Актюбинском, выпускающих массовые марки: ферросилиций + феррохром и силикомарганец. Казахстан занимает видное место в мире по производству ферросплавов и является одним из крупнейших их экспортеров [4].

Аккусский завод ферросплавов (АЗС) — одно из крупнейших и уникальных предприятий в мире по производству ферросплавов. Проектная мощность завода составляет 1 млн т ферросплавов в год. Сырьевой базой предприятия являются: хромовая руда (АО «Донской ГОК»), кварцит (АО «Алаш»), марганцевый концентрат (АО «Жайремский ГОК», АО «Элрос Казахстан», АО «Алаш»), кокс (Алтайский коксохимический завод), электродная масса (Челябинский электродный завод).

Производство высокоуглеродистого феррохрома в 2017 г. на АО «ТНК «Казхром» достигло рекордного объема. В 2017 г. «Казхром» добыл около 5,6 млн т хромовой руды (на 15 % больше, чем годом ранее) и произвел свыше 1,6 млн т ферросплавов (на 8 % выше прошлогоднего показателя) [5].

Казахстанская продукция успешно продается в США, европейских странах, а также в Юго-Восточной Азии. Среди покупателей такие известные компании, как Thyssen Krupp, Avesta, Nippon Steel и Posco. Начиная с 2002 г. к покупателям феррохрома добавились предприятия России и Украины. Перспективным стал и рынок Китая.

Список литературы

1. Толымбеков М. Ж. Успехи ферросплавной отрасли Казахстана // Современная металлургия: проблемы, задачи, решения. Наука и производство: матер. конф. Днепропетровск, 2015. С. 20–25.
2. Официальный сайт «Samancor Chrome». URL: <http://samancorcr.com>
3. International Chromium Development association. Официальный сайт. URL: <https://www.icdacr.com>
4. Едильбаев Е. Возрождение (1995–2005). Алматы, 2004. 500 с.
5. Официальный сайт «АО ТНК «Казхром». URL: <https://www.kazchrome.com/ru/>

УДК 691.322

ПЕРСПЕКТИВЫ ЗАМЕНЫ ПРИРОДНЫХ ПЕСКОВ ОТСЕВАМИ ДРОБЛЕНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД В СОСТАВЕ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ БЕТОНОВ

И. К. Доманская, Т. С. Ласкина

(Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, i.k.domanskaya@urfu.ru, laskinatanya@mail.ru)

Современная экологическая ситуация требует комплексного подхода к вопросу добычи и переработки полезных ископаемых, однако эта проблема пока далека от решения. Например, на предприятиях по добыче нерудных строительных материалов образуются побочные продукты в виде отсевов дробления горных пород, выход которых составляет около 80–90 млн т в год, а степень их реализации не превышает 20–30 % [1]. Невостребованные отсева переходят в разряд отходов, которые складываются в отвалах. При этом предприятия платят налоги за пользование землей, а затраты на вынужденное производство и складирование отсевов увеличивают себестоимость основной продукции (щебня) на 15–30 % [2]. Вместе с тем результаты многих исследований показывают, что отсева дробления (фракция 0–5 мм) горных пород, в частности гранита, представляют собой перспективный резерв минерального сырья для получения безобжиговых строительных композитов [3–8]. Особый интерес представляют отсева дробления для получения мелкозернистых бетонов (МЗБ), широко используемых при производстве тротуарной плитки, ремонтных составов, напольных выравнивающих покрытий (стяжек) и других строительных материалов. Традиционным наполнителем для МЗБ служат природные кварцевые пески. Учитывая постепенное исчерпание песчаных и песчано-гравийных месторождений, уже в недалеком будущем можно прогнозировать возникновение дефицита природных песков. Так как их стоимость в 3–4 раза превышает стоимость отсевов дробления, необходимость срочного решения вопросов замены природных песков техногенными не вызывает сомнений [9–11]. Следует отметить, что для мелкозернистых бетонов характеристики песка (крупность и плотность зерен, шероховатость поверхности, гранулометрический состав, пустотность) играют более важную роль и в большей степени отражаются на строительно-технических свойствах искусственных композитов по сравнению с обычными бетонами, содержащими крупный наполнитель.

В данной работе исследовали отсеvy дробления гранита Курманского месторождения и кварцитов месторождения «Гора Хрустальная» в сравнении с кварцевым речным песком Лужского месторождения с целью изучения влияния вида мелкого заполнителя на прочность и истираемость мелкозернистых бетонов.

Исходные пробы мелких заполнителей предварительно высушивали и определяли их строительно-технические свойства в соответствии с требованиями нормативных документов. Результаты испытаний показали, что природный кварцевый песок соответствует нормативным требованиям и представляет собой песок повышенной крупности с модулем крупности 3,1. Техногенные пески не соответствуют нормативным требованиям: отсев дробления кварцитов — по величине полного остатка на сите № 0,63, а гранитный отсев — по остатку на сите № 0,16 (табл. 1).

Таблица 1

Строительно-технические свойства исходных мелких заполнителей

Наименование показателя	Кварцевый песок	Отсев дробления кварцитов	Отсев дробления гранита	Требования ГОСТ 8736–2014, ГОСТ 31424–2010
Насыпная плотность, кг/м ³	1504	1440	1635	не нормируется
Истинная плотность, кг/м ³	2513	2622	2638	не нормируется
Полный остаток на сите № 0,63, %	73,03	98,43	36,86	65–75 — пов. крупн. 45–65 — крупный 30–45 — средний
Остаток на сите № 0,16, %	0,21	0,22	31,39	не более 5 %
Модуль крупности (M _к)	3,1	3,3	2,1	2,5–3,5 — крупный 2,0–2,5 — средний
Форма зерен	окатанная	угловатая	угловатая	не нормируется

Для исключения влияния зернового состава песков на свойства мелкозернистого бетона были подобраны фракционированные (составленные) пробы заполнителей. Для этого исходную пробу заполнителя предварительно рассеивали на стандартных ситах, а затем готовили модельную смесь из разных фракций. Соотношение фракций было выбрано исходя из идеальной гранулометрической кривой просеивания, рассчитанной по методу Фуллера [10]. Свойства полученных фракционированных проб мелких заполнителей представлены в таблице 2.

Подбор состава бетона осуществляли в соответствии с «Рекомендациями по подбору составов тяжелых и мелкозернистых бетонов к ГОСТ 27006–86» (утверждены ГУП НИИЖБ от 01.01.1990). Начальный номинальный расчетный состав бетона проверяли на опытных замесах с целью уточнения и корректировки удобоукладываемости бетонных смесей. Расчетный и фактический состав бетонных смесей на разных фракционированных (модельных) заполнителях представлен в таблицах 3 и 4.

Таблица 2

Характеристика фракционированных мелких заполнителей

Показатель	Кварцевый песок	Отсев дробления кварцита	Отсев дробления гранита	Требования ГОСТ 8736–2014, ГОСТ 31424–2010
Насыпная плотность, кг/м ³	1534	1512	1655	не нормируется
Полный остаток на сите № 0,63, %	50,2			от 45 до 65
Модуль крупности (M _к)	2,8			от 2,5 до 3,5 — крупный песок
Форма зерен	окатанная	угловатая	угловатая	не нормируется

Таблица 3

Расчетный состав бетонных смесей

Состав бетонной смеси, кг/м ³			Плотность бетонной смеси, кг/м ³	В/Ц	Заданный класс бетона
Цемент	Заполнитель	Вода			
296	1670	234	2200	0,8	В 15

Таблица 4

Фактический состав бетонных смесей

Вид заполнителя	Состав бетонной смеси, кг/м ³			Плотность бетонной смеси, кг/м ³	В/Ц	Подвижность бетонной смеси, см
	Цемент, кг/м ³	Заполнитель, кг/м ³	Вода, кг/м ³			
Кварцевый природный песок	301	1713	240	2223	0,8	П2
Песок из отсева дробления кварцита	291	1650	233	2185		П2
Песок из отсева дробления гранита	290	1653	232	2196		П2

Если удобоукладываемость опытного замеса не соответствовала заданной, то производили корректировку начального состава бетона. Из полученных бетонных смесей формовали образцы-кубы с ребром 10 см, которые хранили в воздушно-влажностных условиях и испытывали в возрасте 28 суток. Прочность при сжатии затвердевших бетонных образцов определяли в соответствии с ГОСТ 10180–2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам», а истираемость — с помощью лабораторного круга истирания ЛКИ-3М в соответствии с ГОСТ 13087–81 «Бетоны. Методы определения истираемости».

Испытания показали, что максимальной прочностью, равной 27,1 МПа, характеризуются образцы МЗБ, изготовленного на основе фракционированного природного кварцевого песка. Прочность МЗБ на основе фракционированного гранитного отсева оказалась ниже этого значения на 8,9 %, а фракционированного отсева дробления кварцита — на 13,7 % соответственно. Способность МЗБ противостоять истиранию также зависела от вида заполнителей, но имела прямо противоположный характер: наибольшее сопротивление истиранию проявили образцы, содержащие отсев дробления кварцитов ($G_{cp}=0,98$ г/см²), затем — гранита ($G_{cp}=1,18$ г/см²), в наименьшей степени — природного кварцевого песка (табл. 5).

Таблица 5

Характеристика МЗБ на разных заполнителях

Вид заполнителя	Плотность бетона, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа	Истираемость, г/см ²
Кварцевый речной песок	2211	27,1	1,27
Отсев дробления кварцитов	2202	23,4	0,98
Отсев дробления гранита	2190	24,7	1,18

Установлено, что при идентичном фракционном составе песков и одинаковом водоцементном отношении механические свойства МЗБ в значительной степени зависят от вида заполнителей. Кварцевый речной песок — осадочная рыхлая порода, имеет окатанную форму и гладкую поверхность зерен, что способствует формированию плотной упаковки частиц и повышенной прочности бетона при сжатии. Кварциты — метаморфическая (метасоматическая) плотная порода, при ее дроблении формируются остроугольные частицы с неровной поверхностью. Отсутствие плотной упаковки снижает прочность при сжатии образцов бетона по сравнению с кварцевым песком, но при истирании в тонком слое увеличивается противодействие скольжению частиц одна относительно другой. Поэтому при выборе отсева дробления горных пород взамен природных кварцевых песков важно учитывать назначение проектируемого МЗБ.

Таким образом, целесообразность и необходимость широкого использования побочных продуктов горных предприятий в промышленности строительных материалов обусловлена не только экологическими соображениями, но и перспективами роста технико-экономических показателей производства в случае замены природных песков фракционированными отсевами дробления горных пород.

Список литературы

1. Латыпов Д. В. Состояние, проблемы и перспективы развития горных предприятий промышленности строительных материалов // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2016. № 12. С. 51–60.
2. Далатказин А. А. Отсевы дробления: проблема, требующая решения // Строительные материалы. 2006. № 7. С. 28–29.
3. Буткевич Г. Р. Развитие промышленности нерудных строительных материалов России и США. Прошлое и перспективы // Строительные материалы. 2013. № 10. С. 4–9.
4. Medina G., Sáez del Bosque I. F., Frías M. et al. Sánchez de Rojas M. I., Medina C. Granite quarry waste as a future eco-efficient supplementary cementitious material (scm): scientific and technical considerations // Journal of Cleaner Production. 2017. V. 148. P. 467–476.
5. Singh S., Nande N., Bansal P., Nagar R. Experimental investigation of sustainable concrete made with granite industry by-product // Journal of Materials in Civil Engineering. 2017. V. 29. № 6. P. 04017017.
6. Mashaly A. O., Shalaby B. N., Rashwan M. A. Performance of mortar and concrete incorporating granite sludge as cement replacement // Construction and Building Materials. 2018. V. 169. P. 800–818.
7. Макеев А. И., Чернышов Е. М. Отсевы дробления гранита как компонентный фактор формирования структуры бетона. Часть I. Постановка проблемы. Идентификация отсевов // Строительные материалы. 2018. № 4. С. 56–60.
8. Rana A., Kalla P., Verma H. K., Mohnot J. K. Recycling of dimensional stone waste in concrete: A review // Journal of Cleaner Production. 2016. V. 135. P. 312–331.
9. Лазуткин А. В., Эйрих В. И., Жуков В. П. Использование отсевов дробления — важный фактор экономического роста предприятий нерудной промышленности // Строительные материалы. 2003. № 11. С. 6–8.
10. Лесовик Р. В. К выбору техногенных песков для получения композиционных вяжущих и мелкозернистых бетонов // Технологии бетонов. 2015. № 1–2. С. 60–63.
11. Дворкин Л. И., Житковский В. В. Высокопрочные мелкозернистые бетоны с использованием гранитных отсевов // Технологии бетонов. 2017. № 5–6. С. 130–131.
12. Доманская И. К. О способах оптимизации фракционного состава мелких заполнителей // Строительное материаловедение сегодня: актуальные проблемы и перспективы развития: матер. конф. Челябинск: Printline, 2010. С. 33–34.

УДК661.68

МЕТАЛЛУРГИЯ КРЕМНИЯ И ПРОБЛЕМЫ ЭКОЛОГИИ

К. С. Ёлкин¹, А. В. Сивцов², Д. К. Ёлкин¹, А. И. Карлина³

(1 — ООО ОК «РУСАЛ Инженерно-технологический центр», г. Красноярск, Россия, k.yolkin@mail.ru;

2 — Институт металлургии Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия, aws2004@mail.ru;

*3 — ФГБОУ ВПО «Иркутский национальный исследовательский технический университет»,
г. Иркутск, Россия, karlinat@mail.ru)*

Электротермическое производство металлического кремния связано с выбросами реакционных газов в атмосферу. Очистка промышленных газов от пыли — это один из этапов снижения воздействия промышленного производства на окружающую среду [1]. Другим направлением уменьшения влияния на экологию является разработка технологий более полного использования природных ресурсов и технологий утилизации отходов металлургических производств.

В качестве шихтовых материалов в производстве металлического кремния используют кварцит, древесный и каменный угли, нефтяной кокс и древесную щепу. Восстановление кремния происходит по суммарной реакции



Согласно современной теории, процесс восстановления кремния в руднотермических печах происходит в несколько стадий. На первой из них в низкотемпературной зоне печи идет образование карбида кремния по реакции



По мере опускания шихты в высокотемпературную зону печи при повышении температуры идет взаимодействие образовавшегося карбида кремния с остаточным кремнеземом кварцитов по реакции



Результатом этого взаимодействия является кристаллический кремний, а карбид кремния в данном случае является носителем восстановительного потенциала, поэтому замена части углерода восстановителей на карбид кремния представляет определенный практический и экономический интерес [2].

При сравнении реакций (1) и (3) видно, что при получении кремния в первом случае образуется два моля СО на один моль кремния, в то время как по реакции (3) два моля СО образуется при получении трех молей кремния. Значимость этого соотношения и послужила основой создания технологии получения технического кремния с использованием карбида кремния. Для опробования данной технологии были проведены промышленные испытания по использованию карбидокремниевых материалов в производстве технического кремния в мощных промышленных электрических печах. В качестве карбидокремниевого материала был применен карбид кремния промышленного производства.

Промышленный карбид кремния получают в электрических печах сопротивления периодического действия восстановлением кремнезема углеродом по реакции



В качестве сырья применяют кварцевый песок, содержащий минимальное количество примесей, и углеродистые восстановители: нефтяной кокс или другие малозольные углеродистые материалы [3]. Для повышения эффективности использования карбида кремния в качестве восстановителей могут быть применены все мелкие классы сырья для производства технического кремния, которые образуются при подготовке сырья к плавке, а именно мелкие классы кварцита 0–20 мм и отсева (0–5 мм) всех видов восстановителей: древесного угля, нефтяного кокса, каменного угля.

Проведение испытаний. При проведении опытных плавков использовалось сырье, типично применяемое на заводе для производства кремния: кварцит, древесный уголь, нефтяной кокс, каменные угли из Колумбии и Казахстана в пропорциях, установленных заводской производственной программой по качеству [4].

В таблице 1 приведены данные по расходу шихтовых материалов, электроэнергии и производительности печи, полученные в результате промышленной кампании по частичной замене углеродсодержащих материалов карбидом кремния. Нетрудно заметить существенные рост производительности и снижение удельного расхода электроэнергии по мере увеличения карбидсодержащей добавки. Безусловно, это главным образом вызвано введением в технологический процесс уже готового полупродукта суммарной реакции восстановления (1), на производство которого не требуется энергии. Однако обладающий более высоким по сравнению с углеродистыми восстановителями удельным электрическим сопротивлением карбид кремния повышает сопротивление шихтовой зоны печи и, соответственно, увеличивает дуговую составляющую мощности, а следовательно, и интенсивность восстановления кремния.

Показатели работы печи при использовании карбида кремния

	Расход на 1 т кремния, т/т			
	Типовая шихта	Замена 7 % С	Замена 10 % С	Замена 20 % С
Кварцит	3,046	2,787	2,658	2,324
Карбид кремния	—	0,323	0,409	0,627
Электроэнергия, мВт·ч/т	16,28	16,200	14,623	13,223
Производительность, т/сутки	29,40	30,96	34,47	37,96

Современная технология получения кремния, используемая в мировой и отечественной практике, сопряжена с риском негативного воздействия на окружающую среду ввиду того, что кроме конечного продукта образуются и другие продукты реакции, в том числе и пылевые от неполного использования шихтовых материалов. Выделяющиеся при выплавке кремния в руднотермических печах газы характеризуются содержанием большого количества тонкодисперсной пыли. Пыль состоит на 94–96 % из диоксида кремния. В результате использования в печах в качестве восстановителей сырья, содержащего серу, в печных газах, поступающих на очистку, присутствуют соединения серы в виде SO_2 , кроме того, присутствуют и оксиды азота.

Для типичной и опытной шихт было рассчитано количество реакционных газов, образующихся в процессе восстановительной плавки. Результаты расчета представлены в таблице 2. Данные по запыленности отходящих газов приведены на рисунке. Можно отметить положительный экологический эффект, получаемый за счет значительного (25–30 %) уменьшения количества отходящих газов и уменьшения их запыленности. Значительно изменяется и состав газов, что приводит к снижению неблагоприятной экологической нагрузки в районе дислокации производящих технический кремний предприятий.

Таблица 2

Количество образующихся газов на 1 т кремния

Газы	Типичная шихта	Замена 10 % С
СО	2414 м ³	1985 м ³
СО ₂	1134 м ³	803 м ³
Н ₂ О	3041 м ³	2079 м ³
Всего	6589 м ³	4867 м ³

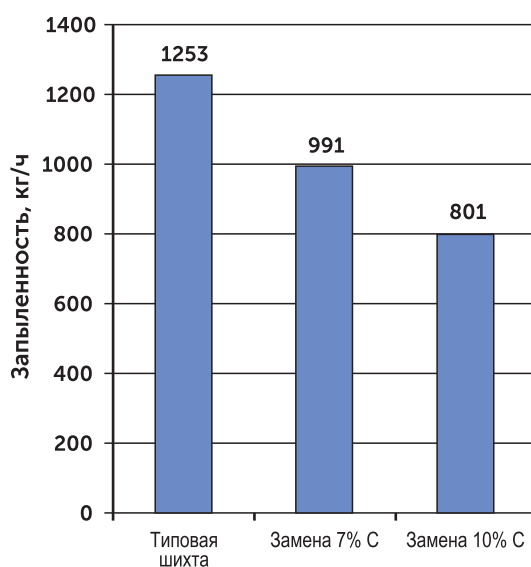


Рис. Изменение запыленности печных газов

Выводы. Разработанная технология восстановительной плавки кремния снижает расход технологической электроэнергии и увеличивает производительность печи пропорционально количеству углерода, замененного карбидом кремния. Замена углерода карбидом кремния в композиции восстановителей при ведении восстановительной плавки технического кремния снижает запыленность, количество и состав отходящих печных газов, уменьшая количество загрязняющих веществ, снижает антропогенное воздействие на окружающую среду.

Список литературы

1. Ёлкин К. С., Зельберг Б. И., Ёлкин Д. К. и др. Производство кремния: справочник металлурга. СПб.: МАНЭБ, 2013. 364 с.
2. Патент РФ 2530153. Способ выплавки кремния / Ёлкин К. С., Ёлкин Д. К., Иванова О. Б.; опубл. 10.12.2015.
3. Парада А. Н., Гасик М. И. Электротермия нерудных материалов. М.: Металлургия, 1990. 230 с.
4. Ёлкин Д. К., Ёлкин К. С. Кошкин С. В. и др. Промышленные испытания карбидсодержащих материалов в восстановительной плавке кремния в руднотермических электрических печах // Сб. докладов конгресса «Цветные металлы и минералы — 2015». Красноярск, 2015. С. 613.

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 — ИМЕТ РАН им. А. А. Байкова, г. Москва, Россия, grigorov@imet.ac.ru;

2 — НИТУ «МИСиС», г. Москва, Россия, o.a.komolova@gmail.com)

Коррозионностойкие стали используются в различных отраслях: нефтехимии, атомной энергетике, криогенной, авиационной, космической технике, судостроении, пищевой промышленности, медицине и т.д. Коррозионностойкие стали и сплавы способны сохранять свои свойства под воздействием агрессивной окружающей среды. Для обеспечения стойкости против коррозии и механических свойств химический состав коррозионностойких сталей содержит не менее 12 % хрома. 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. Результатом высокого содержания фосфора является хладноломкость стали. Для удаления фосфора из стали необходимо проводить процесс при низких температурах и высокой окисленности шлака, что приводит к увеличению потерь хрома в шлак.

Высокое содержание примесей цветных металлов (Pb, Sn, Sb, As) существенно понижает коррозионную стойкость стали, поэтому их содержание должно быть минимальным. Высокое содержание углерода и серы снижает коррозионную стойкость, жаропрочность, свариваемость и деформируемость коррозионностойких сталей.

По данным международной ассоциации International Stainless Steel Forum (ISSF), мировое производство коррозионностойкой стали в 2017 г. достигло отметки в 48 млн т в год. В настоящее время наблюдается продолжающийся рост мирового производства. За первый квартал 2018 г. было произведено 12,7 млн т коррозионностойкой стали, а к концу года ожидается достижение объема в 49 млн т.

Для того чтобы успешно конкурировать в условиях мирового рынка, отечественный производитель должен в первую очередь стремиться к улучшению качества производимой стали по всем характеристикам, к снижению себестоимости ее производства и экологической нагрузки на окружающую среду. Помимо этого, согласно данным аналитического центра РФ [2], важным шагом к развитию рынка коррозионностойкой стали станет глубокая модернизация существующих производственных мощностей и минимизация затрат.

Одним из предприятий, специализирующихся на производстве достаточно сложных разновидностей высоколегированных сталей и сплавов ответственного назначения, в частности для областей авиастроения и космической промышленности, является ПАО «Русполимет». Электросталеплавильный цех, где производится порядка 250 марок сталей, наиболее распространенная из которых 08X18H10T, является подразделением данного предприятия. Процесс производства ЭСПЦ на ПАО «Русполимет» состоит из этапов подготовки к плавке, выплавки, обработки и разливки в изложницы (рис. 1).

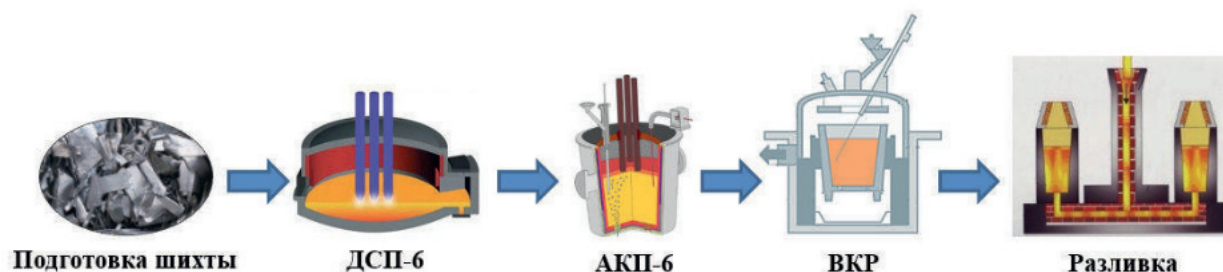


Рис. 1. Технологическая схема производства ПАО «Русполимет»

Основными шихтовыми материалами для выплавки стали марки 08X18H10T являются легированные хромоникелевые отходы, углеродистый лом, высокоуглеродистый феррохром марок ФХ800–900А, ферросилиций в количестве 1–1,5 масс.%. Подготовка шихты к плавке осуществляется согласно заранее составленной шихтовке в соответствии с имеющимися данными по количеству тех или иных материалов на участке.

Как известно, технология выплавки высоколегированной коррозионностойкой стали отличается от выплавки рядовых марок по целому ряду причин. Одной из таких проблем является повышенный угар хрома на этапе продувки кислородом в ДСП. Наиболее выражено это проявляется на начальном этапе плавки, в момент, когда температура ванны металла еще не достигла температурного порога окисления хрома. Результатом таких потерь являются не только повышенные расходы хромосодержащих материалов, но и образование гетерогенных шлаков, содержащих оксиды хрома, что существенно сказывается на экологической безопасности производства, так как оксид шестивалентного хрома является опасным для окружающей среды и человека. Таким образом, при выплавке марок стали данной группы необходимо учитывать три основополагающих принципа получения конкурентоспособной стали на рынке:

- высокое качество получаемой марки стали;
- стремление к снижению себестоимости жидкой стали за счет рационального использования дорогостоящих материалов: снижения расхода или их замены на более дешевые марки/аналоги;
- экологические аспекты технологии производства, включающие в себя снижение содержания оксида хрома в шлаке из-за высокой его токсичности (оксид шестивалентного хрома).

Данная работа направлена на исследование процессов производства в условиях ПАО «Русполимет» и последующее совершенствование технологии выплавки. С этой целью был проведен анализ статей расходов материалов на плавку, проанализирована технологическая цепочка ДСП — АКП — ВКР в соответствии с имеющимся массивом паспортов плавков, произведены физико-химические расчеты на этапах выплавки и обработки стали 08X18H10T.

Построена математическая модель для вычисления рациональной шихтовки плавков для выплавки полупродукта стали 08X18H10T с использованием в металлозавалке высокоуглеродистого феррохрома марок ФХ800–900А, ферросиликохрома ФХС45 и ферросилиция ФС45. Результатом расчета по данной модели являлось снижение затрат на феррохром путем замещения в использовании шихтовых материалов феррохрома марки ФХ800А на ФХ900А, а также ферросилиция ФС45 на ферросиликохром ФХС45, содержащий в своем составе кремний. Экзотермическая реакция окисления кремния ферросиликохрома ведет к увеличению температуры металла, что способствует сохранению хрома в металлическом расплаве при частичной замене дорогостоящих марок феррохрома. Было рассчитано 10 вариантов металлозавалки на 1210 кг с учетом угара элементов и различными соотношениями шихтовых материалов.

Основными входными параметрами математической модели расчета шихты на плавку являлись химические составы материалов и цены на них и химический состав полупродукта. Исходя из этого, рассчитывали содержание каждого элемента в металлозавалке. В качестве целевой функции принималось минимальное отклонение расчетного от заданного химического состава элементов в металлозавалке. Рисунок 2 показывает фрагмент модели расчета шихтовых материалов на плавку.

Математическая модель, обладая высокой степенью гибкости, позволяет вносить изменения по типу шихтовых материалов, их химическому составу, а также производить поиск решения (количественный состав металлозавалки по каждому из материалов), при котором целевая функция будет минимальна с учетом всех ограничений (например, по содержанию вредных примесей).

Материал	Расход, кг	% в завалке	C		Si		Mn		...
			%	кг	%	кг	%	кг	
Б10	95,7	7,909	0,1	0,096	0,3	0,287	0,6	0,574	...
08X18N10	358,3	29,612	0,08	0,287	0,5	1,792	1,5	5,375	
Б26	374,4	30,938	0,1	0,374	0,5	1,872	1,5	5,615	
14X17N2	28,9	2,384	0,15	0,043	0,7	0,202	0,7	0,202	...
ФХ800А	64,4	5,322	8	5,152	1,2	0,773	0	0,000	...
ЭИ437Б	66,1	5,466	0,06	0,040	0,5	0,331	0,3	0,198	
Сталь 3	203,5	16,817	0,16	0,326	0,2	0,407	0,4	0,814	
FeMn78А	5,2	0,427	6,5	0,335	6	0,310	78	4,026	...
FeSi45	13,61	1,125	0,02	0,003	45	6,125	1	0,136	...
СУММА	1210,0			6,65501		12,0969		16,94	
Необходимо элемента, кг	1210,0			6,655		12,1		16,94	
Разница	0,0809			8,9E-06	+	0,00308	+	8,4E-06	+

Рис. 2. Фрагмент модели расчета шихтовых материалов на плавку

В ходе анализа всех циклов производства в настоящее время проанализировано 100 паспортов плавки марки 08X18N10T по технологической цепочке ДСП — АКП — ВКР. Все параметры плавки, количество расходуемых материалов, а также химические составы были занесены в обобщенную таблицу. Данная сводная таблица позволяет детально рассмотреть все имеющиеся параметры плавки, выявить недостатки для последующего рассмотрения и исправления в логистике или технологии производства. Среднее время выплавки полупродукта составляет 91 минуту. Время под током — 50 минут. Расход кислорода на плавку — 19 м³.

Основным назначением агрегата ковш-печь при выплавке коррозионностойких марок стали является десульфурация, нагрев металла до температуры ~1670 °С (для проведения процесса вакуум-кислородного рафинирования), а также легирование металла по марганцу и хрому. Требуемое содержание углерода на АКП в зависимости от конечного его содержания стали может варьироваться. Так, например, для сталей с [C] ≥ 0,03 % его содержание перед ВКР должно быть равно 0,40–0,50 %, а для сталей с [C] ≤ 0,03 % должно быть в интервале 0,30–0,40 %. Среднее время обработки на агрегате ковш-печь по результатам статистического анализа массива промышленных плавки составило 67 минут, время работы под током — 34 минуты.

Вакуум-кислородное рафинирование коррозионностойкой стали является важным и заключительным этапом обработки перед дальнейшей разливкой. В ходе анализа технологии, паспортов плавки и проведения хронометражей на предприятии на установке ВКР была выявлена тенденция к переокислению высокохромистого расплава. Это приводило к повышенному окислению хрома за счет переизбытка в расходе газообразного кислорода при обработке стали и к дополнительному расходу раскислителей и легирующих материалов. Полученные результаты говорят о необходимости совершенствования технологического процесса, корректировке режимов вакуумной обработки и продувки.

Выводы. Изучен процесс производства низкоуглеродистых коррозионностойких марок стали в условиях ПАО «Русполмет». Отобраны образцы металла и шлака на разных этапах технологии, выполнено их исследование. Проведен анализ статей расходов материалов на плавку, проанализирована технологическая цепочка ДСП — АКП — ВКР в соответствии с имеющимся массивом

паспортов плавки, произведены физико-химические расчеты на этапах выплавки и обработки стали 08X18H10T.

Выявлена тенденция к переокислению высокохромистого расплава при выплавке полупродукта в ДСП и ВКР, что приводило к повышенному окислению хрома за счет переизбытка в расходе газообразного кислорода при обработке стали и к дополнительному расходу раскислителей и легирующих материалов. Проведена коррекция технологии выплавки и внепечной обработки с использованием полученных параметров оптимизации.

Список литературы

1. Поволоцкий Д. Я., Гудим Ю. А. Производство Нержавеющей стали. Челябинск: ЮУрГУ, 1998. 236 с.
2. Stainless Steel Production Needs Deep Modernization / The Analytical Center for the Government of the Russian Federation. URL: <http://ac.gov.ru/en/events/013055.html>

УДК 669.15–194.3

ВЛИЯНИЕ СЕРЫ НА ПРОЦЕСС ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИЯ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ И НЕЙТРАЛЬНОЙ ПЛАЗМОЙ

К. В. Григорович^{1,2}, О. А. Кололова^{1,2}, Б. А. Румянцев¹

(1 — ИМЕТ РАН им. А. А. Байкова, г. Москва, Россия, grigorov@imet.ac.ru;

2 — НИТУ «МИСиС», г. Москва, Россия, o.a.komolova@gmail.com)

Большая доля импорта коррозионностойких сталей в России связана с качеством и себестоимостью отечественной нержавеющей стали [1–3]. Сложность технологии производства низкоуглеродистых сложнолегированных хромистых сталей заключается в обеспечении термодинамических условий селективного удаления углерода из хромистых сталей при снижении содержания опасных оксидов хрома в шлаке. Применение плазменно-дуговых печей при выплавке низкоуглеродистых коррозионностойких марок стали позволит получить низкое содержания углерода в металле с минимальными потерями хрома в шлак [4, 5].

В условиях плавки металла в плазменных печах и печах постоянного тока со стабилизацией дуги потоком газа существуют благоприятные термодинамические условия для протекания реакций обезуглероживания без окисления ценных легирующих компонентов [3, 6, 7]. Глубокому удалению углерода из хромсодержащих расплавов в этих условиях благоприятствуют высокая температура поверхности расплава и отвод образующихся газообразных продуктов из реакционной зоны. На скорость и полноту протекания реакции обезуглероживания стали оказывает влияние присутствие в ванне поверхностно-активных компонентов — кислорода, азота, серы [8]. Углерод, кислород и сера влияют друг на друга в процессах обезуглероживания и десульфурации. В общем случае их влияние проявляется в блокировке поверхности взаимодействия и торможении поверхности реакций [9, 10]. В присутствии серы активность углерода в расплаве возрастает, но благодаря высокой капиллярной активности сера диффундирует из глубины расплава даже при небольшой ее концентрации в металле и адсорбируется на межфазной поверхности. Это создает дополнительное сопротивление в пограничном слое и снижает скорость реакций, протекающих на границе металл-газ, особенно при медленном обновлении поверхности. При интенсивной подаче окислителя в потоке газа в зону реакции сера эффективно удаляется из адсорбционного слоя в газовую фазу в виде газообразных оксидов [11, 12, 13].

Изучение влияния серы на обезуглероживание коррозионностойких низкоуглеродистых сталей во время выплавки металла с использованием аргоно-кислородной плазмы является актуальной задачей.

Материалы и методика эксперимента. Исследование влияния содержания серы на процесс обезуглероживания металла проводилось на лабораторной установке, которая состоит из плазменной печи постоянного тока с напряжением холостого хода до 140 В и рабочим током

до 300 А. На данной лабораторной установке моделировали процессы, протекающие в печи в зоне плазменного факела, размер поверхности капли исследуемого металла был соизмерим с активным пятном плазменной дуги.

Плавление пробы металла известного химического состава и массы осуществляли при помощи аргон-кислородсодержащей плазмы в герметичной камере плазменной печи. Пробу металла помещали на водоохлаждаемую поверхность медного кристаллизатора. Плазмотрон включали после продувки печи газом заданного состава в течение 10–15 мин. Эксперименты проводили при мощности дуги 2,0–2,8 кВт, расход плазмообразующего газа (аргона) составлял 450 см³/мин. Парциальное давление кислорода в составе плазмообразующего газа изменяли в пределах от 0 до 1,5 кПа. Исходный химический состав металла приведен в таблице.

Таблица

Состав сплавов для исследования десульфурации в условиях плазменного рафинирования

Номер образца	Химический состав, %					
	C	S	O	N	Cr	Ni
1	0,278	0,0465	0,0207	0,0880	19,0	10,0
2	0,144	0,0268	0,0221	0,1190	18,0	10,37

Результаты экспериментов и обсуждение. Были проведены серии плавки образцов с различным содержанием кислорода в плазмообразующем газе (0 кПа и 1,5 кПа). При обработке бескислородной аргонной плазмой первого сплава концентрация серы в металле снижается незначительно — с 0,046 % до 0,042 %. При добавлении кислорода в аргонную плазму (парциальное давление кислорода составляло 1,5 кПа) наблюдали уменьшение содержания серы в металле с 0,046 % до 0,024 %. Содержание углерода в металле снижалось до 0,05 % (рис. 1).

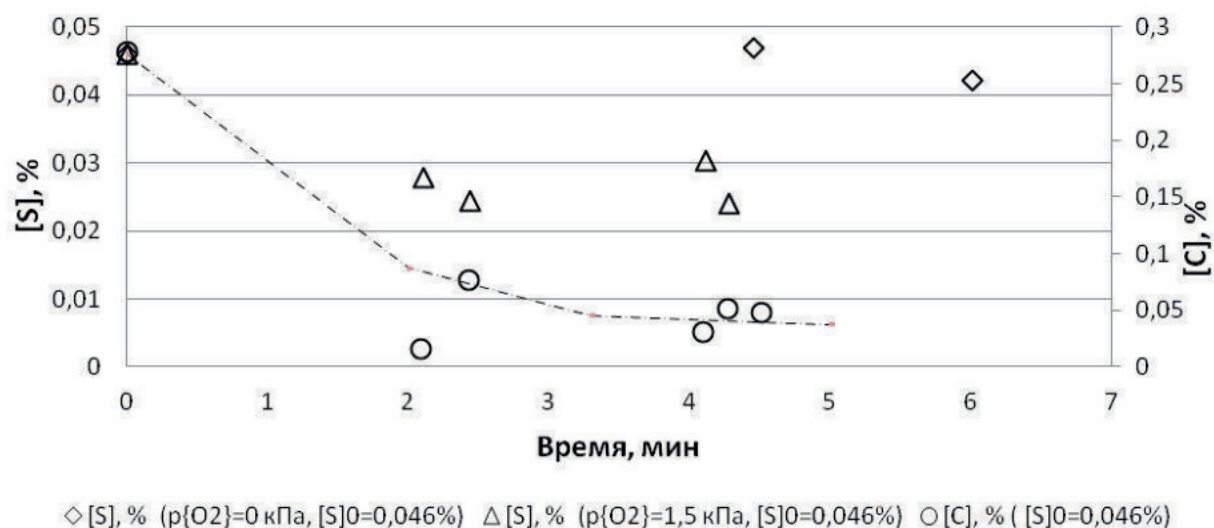


Рис. 1. Динамика обезуглероживания металла в процессе обработки образца 1 с начальным содержанием серы 0,0465 % нейтральной и окислительной плазмой

При обработке образцов сплава 2 с начальным содержанием серы 0,027 % окислительной плазмой (парциальное давление кислорода составляло 1,5 кПа) концентрация серы в расплаве уменьшалась до 0,009 %. При переплаве в аргонной плазме, не содержащей кислорода, десульфурации не наблюдали: за 6 минут плавки концентрация серы в металле уменьшилась всего на 0,005 % (рис. 2).

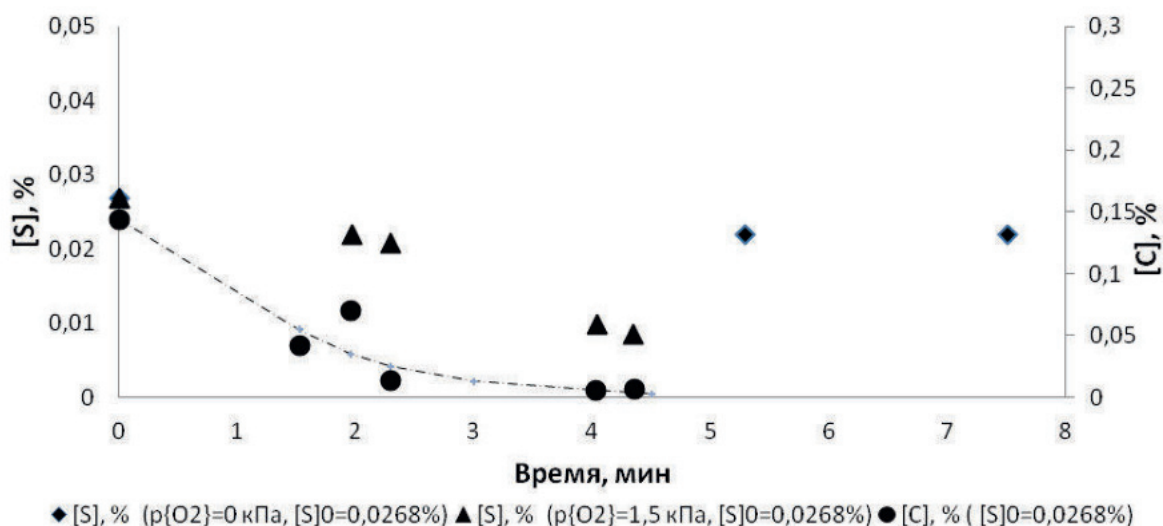


Рис. 2. Поведение серы в процессе обработки образца 2 с начальным содержанием серы 0,0268 % в нейтральной и окислительной плазме

При переплаве образцов первого и второго сплавов (рис. 1 и 2) с начальным содержанием серы 0,0465 % и 0,0268 % соответственно, с использованием окислительной плазмы (парциальное давление кислорода 1,5 кПа) наблюдали снижение концентрации углерода в металле. При переплаве образцов первого сплава с содержанием серы 0,0465 % содержание углерода в металле уменьшилось до 0,05 %. При переплаве второго образца с содержанием серы 0,0268 % содержание углерода в металле уменьшилось до 0,006 %. Показано экспериментально, что при низком содержании серы в металле процесс обезуглероживания хромистого расплава проходит до более низких концентраций углерода.

Рисунок 3 демонстрирует влияние окислительного потенциала плазмы на кинетику удаления серы из расплава. Как свидетельствуют результаты, при обработке металлического расплава Ar плазмой сера удаляется во всех случаях — даже при переплаве в безокислительной атмосфере, но скорость процесса заметно различается в зависимости от состава металла, содержания в нем серы, а также от парциального давления кислорода.

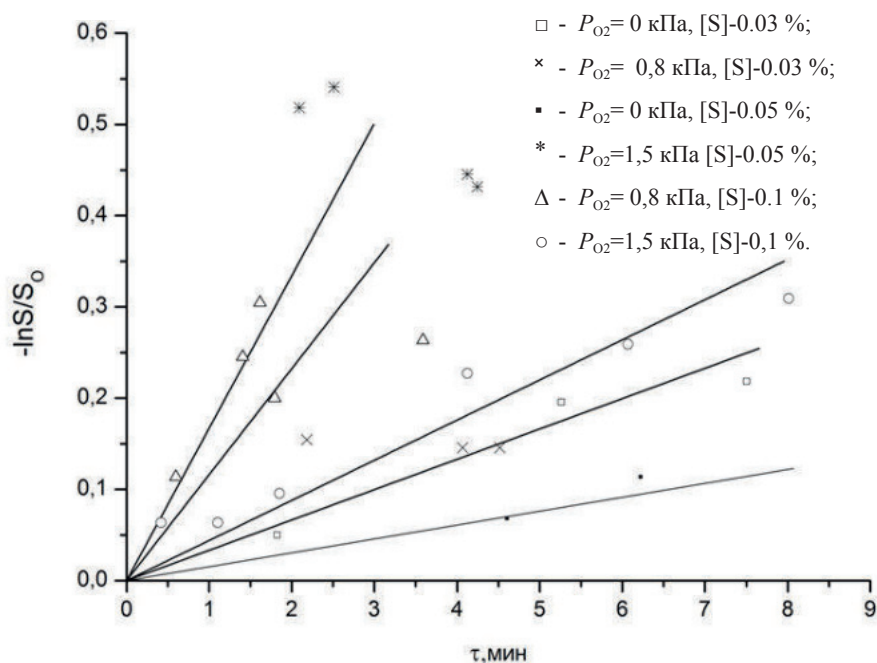


Рис. 3. Кинетика удаления серы из хромоникелевого сплава Fe-Cr-Ni-S с различным содержанием серы в нейтральной и кислородосодержащей плазме

С минимальными скоростями процесс десульфурации протекает в нейтральной атмосфере. Видимо, в этом случае сера удаляется из расплава исключительно за счет испарения.

Введение кислорода в аргоновую плазму в общем интенсифицирует процесс десульфурации, однако величина константы скорости в большей степени определяется исходной концентрацией серы в металле, а затем уже парциальным давлением кислорода в газовой фазе. При одном и том же значении P_{O_2} константа скорости k_s тем выше, чем ниже величина $[S]_0$, что объясняется, по-видимому, увеличением градиента между поверхностной и объемной концентрацией, по мере уменьшения содержания серы в металле, и созданием вследствие этого более благоприятных условий для удаления серы в газовую фазу как поверхностно активного вещества. Наиболее отчетливо эта зависимость обнаружена для сплава Fe-Cr-Ni при $\{O_2\}=1,5\%$ по сравнению с ее значением при $\{O_2\}=0,8\%$, что обусловлено, по-видимому, блокированием поверхности расплава адсорбированным кислородом. Блокирование резко снижает вероятность удаления серы путем испарения и десорбции ее газообразных оксидов с поверхности расплава в газовую фазу.

Представленные результаты исследования закономерностей процесса десульфурации железа и сплавов Fe-Cr-Ni позволяют сделать вывод о том, что при плавке в нейтральной атмосфере и при малых содержаниях серы в металле лимитирующей стадией процесса является либо испарение серы, либо ее диффузия из объема жидкой ванны на межфазную поверхность. Оба процесса описываются уравнениями 1-го порядка. В окислительной атмосфере сера удаляется в основном за счет образования газообразных оксидов типа COS, SO и SO₂. При повышенных значениях концентрации серы в металле и парциального давления кислорода в газовой фазе процесс десульфурации расплава протекает, по-видимому, в сорбционно-кинетическом режиме, т.е. его скорость определяется химической реакцией образования оксидов серы и их десорбцией с поверхности расплава в газовую фазу. При этих условиях скорость процесса падает, а порядок реакции может приближаться ко второму.

Выводы. В лабораторной установке были проведены исследования процессов десульфурации сплава типа Fe-Cr-Ni-S при обработке окислительной плазмой, с целью изучения процессов, происходящих в пятне взаимодействия металла и плазменного факела. Показано, что при плазменном окислительном обезуглероживании высокохромистых сталей сера удаляется из расплава тем полнее, чем ниже ее исходная концентрация в металле и чем выше парциальное давление кислорода в плазме. Показано, что десульфурация нержавеющей стали происходит на стадии интенсивного удаления углерода из расплава и прекращается по достижении концентрации углерода, при которой порядок реакции обезуглероживания становится выше первого.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18–29–24146 мк.

Список литературы

1. Ассоциация Спецсталь: [сайт]. URL: <http://www.ussa.ru/marketers> (дата обращения: 25.02.2018).
2. Римкевич В. С., Сисев А. А., Муруев С. В., Блохин М. В. Возможности совершенствования традиционной выплавки нержавеющей стали // Черная металлургия. 2012. № 1352. С. 23–28.
3. Малиновский В. С. Дуговые печи постоянного тока нового поколения // Actual Conference. 2011. № 72. Р. 75–78.
4. Чередниченко В. С., Кузьмин М. Г., Аньшаков А. С. Плазменные установки для плавки и восстановления металлов // Электрометаллургия. 2009. № 96. С. 20–27.
5. Вильгельми Г. Теплотехническая и технологическая характеристика плазменного процесса // Черные металлы. 1985. № 224.
6. Li H. B., Jiang Z. H., Feng H. and Li L. Microstructure, mechanical and corrosion properties of friction stir welded high nitrogen nickel-free austenitic stainless steel // Materials and Design. 2015. V. 84. P. 291–299.
7. Бородин Д. И. Теория и практика повышения качества стали. М.: Металлургия, 1985. С. 40–48.
8. Поляков А. Ю. Теоретические основы рафинирования сталеплавильной ванны. М.: Наука, 1975. 207 с.
9. Падерин С. Н., Филиппов С. И. Влияние блокирования реакционной поверхности на интенсивность обезуглероживания металлического расплава // Известия вузов. Черная металлургия. 1971. № 11. С. 12–17.

10. Peprica T., Skala J. Studium kinetiky oduhliceni taveniny Fe-C-S plynnou smesi He-O // Kovove materialy. 1989. № 27. P. 647–661.

11. Rao J. K., Lee H. G. Decarburisation and nitrogen absorption in molten Fe-C-alloys // Experimental- Ironmaking and Steelmaking. 1988. № 15. P. 228–237.

УДК 669.15–194.3

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА СТРАТЕГИЧЕСКИ ВАЖНЫХ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ ХРОМИСТЫХ СТАЛЕЙ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

О. А. Комолова^{1,2}, К. В. Григорович^{1,2}

(1 — ИМЕТ РАН им. А. А. Байкова, г. Москва, Россия, grigorov@imet.ac.ru;

2 — НИТУ «МИСус», г. Москва, Россия, o.a.komolova@gmail.com)

Коррозионностойкие стали используются в широком спектре областей человеческой жизни, начиная от кухонной утвари и мебели и заканчивая авиацией и космическими аппаратами. Данные стали предназначены для работы в средах повышенной агрессивности. Легирование коррозионностойких сталей хромом необходимо для достижения комплекса определенных физико-химических свойств, таких как сопротивление металла коррозии и возможности пассивации. Эффект пассивации проявляется при содержании хрома в стали более 11 %, а также при совместном легировании другими элементами, обеспечивающими вместе с хромом необходимую стойкость против коррозии и нужный уровень химических свойств [1, 2]. Для обеспечения работы сталей в агрессивных средах (кислоты и т.д.) и защиты от точечной коррозии содержание хрома доводят до 30 %. Объем производства коррозионностойких сталей как для проката, так и для литья относительно невелик и в промышленно развитых странах составляет не более 1,0–1,3 % от общего объема производства сталей, однако его доля в себестоимости металлопродукции почти на порядок выше и достигает не менее 7–8 %. Это связано с высокой себестоимостью легирующих элементов — хрома, никеля, молибдена, входящих в состав сталей. В России производство проката нержавеющей сталей в ходе проведения реформ упало примерно в 20 раз к уровню 1998 г., когда заводы страны производили 820 тыс. т. Внутреннее потребление металлопродукции из нержавеющей стали в России сейчас превышает производство более чем в 2 раза и составляет более 225 тыс. т.

Содержание углерода в коррозионностойких сталях и его термодинамическая активность определяют склонность сталей к межкристаллитной коррозии. При снижении содержания углерода в аустенитной нержавеющей стали менее предела растворимости в аустените (0,02–0,03 %) сталь становится нечувствительной к межкристаллитной коррозии. Проблема получения низких и особо низких концентраций углерода в нержавеющей сталях (менее 0,003 %), при которых стали становятся нечувствительными к межкристаллитной коррозии, является одной из самых сложных в металлургии. Наличие большого количества хрома в железоуглеродистом расплаве существенно затрудняет окисление углерода из-за снижения активности углерода и кислорода в таком расплаве [3]. При обычной температуре сталеплавильной ванны (порядка 1600 °С) и атмосферном давлении достижение концентрации углерода менее 0,1 % реально возможно только при очень низком содержании хрома в расплаве (не более 3 %). В таких условиях использование отходов нержавеющей сталей (лома) для выплавки коррозионностойких сталей в заметном количестве невозможно [2]. Печной шлак имеет низкую основность и содержит значительное количество оксидов хрома. Общая масса шлака в конце продувки составляет 6–10 % от массы металла [1].

Элементами, оказывающими негативное влияние на свойства коррозионностойких сталей, являются углерод, сера, фосфор, кислород, водород [4, 5]. Повышенное содержание углерода в нержавеющей стали ведет к таким видам брака, как межкристаллитная коррозия и охрупчивание [6]. Соответственно, это приводит к преждевременному выходу изделий из службы, увеличиваются объемы техногенных отходов, существенно загрязняется окружающая среда продуктами коррозии.

Основной задачей рафинирования коррозионностойких сталей является обезуглероживание расплава до содержания углерода менее 0,05 % при минимальных потерях хрома. Термодинамические аспекты данного вопроса изучены достаточно хорошо [7–11], но кинетические по-прежнему

являются предметом дискуссий. В частности, достаточно остро стоит вопрос продолжительности продувки кислородом металла во избежание переокисления металла и повышенного угара хрома [11–13] и образования CrO_3 , CrO , Cr_2O_3 .

При производстве низкоуглеродистых сложнoleгированных сталей проблема заключается в обеспечении термодинамических условий селективного окисления углерода. Основными термодинамическими условиями, способствующими глубокому обезуглероживанию коррозионностойких сталей, являются высокая температура, низкое парциальное давление оксидов углерода над расплавом и основность шлака. Для таких условий оптимальной может быть технология плазменной выплавки стали. При этом на скорость и полноту протекания реакции обезуглероживания значительное влияние оказывают присутствующие в ванне или в атмосфере печи активные вещества, такие как кислород, азот, сера [14].

Исследование процессов, происходящих при взаимодействии компонентов расплава с аргон-кислородной плазмой, проводили на лабораторной установке. Лабораторная установка включала плазменную печь постоянного тока, систему подготовки газа и аналитический блок. В данной установке моделировали процессы, протекающие в печи в зоне плазменного факела, так как размер поверхности капли исследуемого металла был соизмерим с активным пятном плазменной дуги. Плавление пробы металла известного состава и массы осуществляли при помощи аргон-кислородсодержащей плазмы. Данные, характеризующие кинетику обезуглероживания хромистого расплава, представлены на рисунке в виде зависимости изменения концентрации углерода и хрома от продолжительности обработки металла аргон-кислородной плазмой. Серии экспериментов проводили при различных содержаниях кислорода в продувочной газовой смеси. Результаты экспериментов показывают, что удалось обезуглеродить металл до содержаний около 0,001 %, при этом переплав сопровождался незначительными потерями хрома.

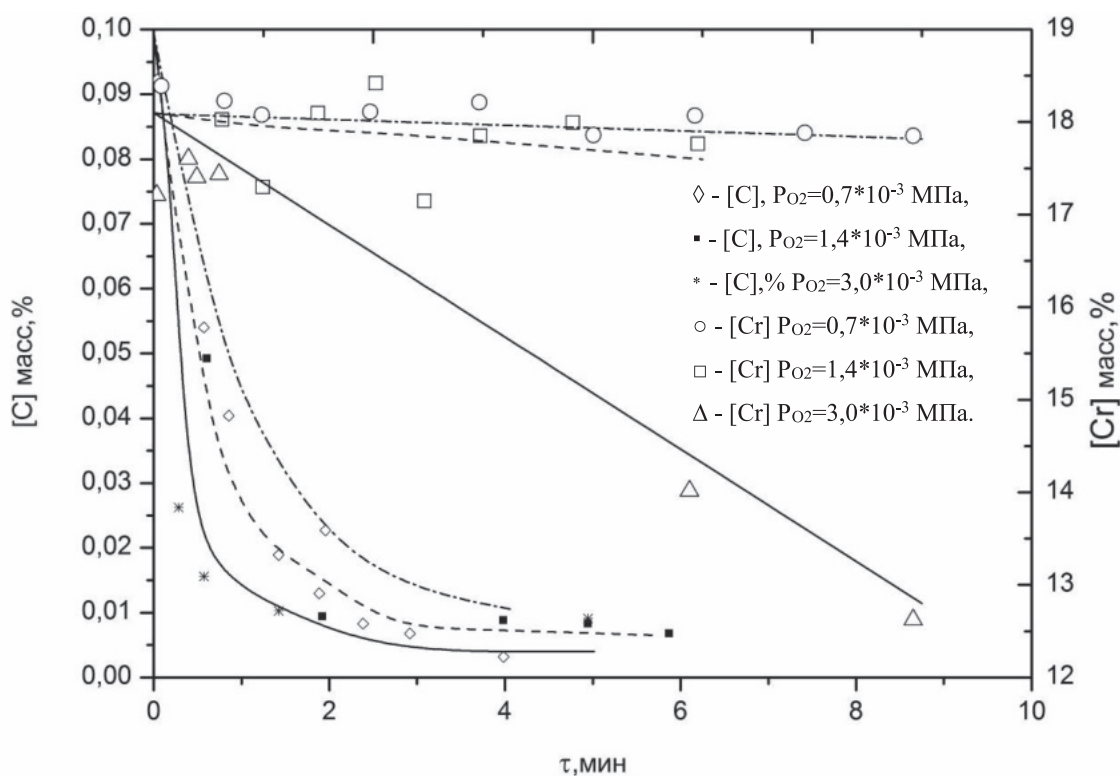


Рис. Кинетика окислительного обезуглероживания сплава Fe-Cr-Ni при различных парциальных давлениях кислорода в газовой фазе

Производство нержавеющей стали, как и любое сталеплавильное производство, оказывает неблагоприятное влияние на окружающую среду. Это отрицательное воздействие проявляется на всех этапах производства нержавеющей стали, начиная с подготовки шихты к плавке и кончая отделкой готового проката. Основное количество вредных выделений образуется в процессе выплавки. Не вызывает сомнений канцерогенное воздействие хрома и никеля и его оксидов на человеческий

организм. Никель воздействует на верхние дыхательные пути и легкие. В связи с этим важен вопрос о путях попадания мелкодисперсных частиц никеля из сталеплавильного агрегата в человеческий организм и окружающую среду. Вероятно интенсивное испарение никеля в зоне электрических дуг и в зоне продувки при подаче кислорода в расплав, конденсация паров и последующее окисление никеля в рабочем пространстве плавильного агрегата и вынос частиц, содержащих никель, в виде пыли с газами из рабочего пространства плавильного агрегата. В процессе плавки до 2 % никеля, содержащегося в металле, может теряться в виде пыли печных газов. Это характерно для плавки нержавеющей стали в ДСП. Наибольшую опасность при производстве нержавеющей стали вызывает возможность загрязнения окружающей среды соединениями шестивалентного хрома, являющимися сильными канцерогенами и вызывающими развитие злокачественных опухолевых заболеваний дыхательных путей, легких и реже — желудочно-кишечного тракта. Возможны два пути образования и выделения соединений шестивалентного хрома в окружающую среду:

- испарение хрома во время плавки, окисление испарившихся частиц в потоке печных газов, выброс с печной пылью в окружающее печь и цех пространство;
- выделение соединений шестивалентного хрома при охлаждении и хранении отвальных шлаков выплавки нержавеющей стали.

При низких температурах возможно образование оксида CrO_3 . В случае недостаточной очистки печных газов от пыли соединения шестивалентного хрома могут выбрасываться в атмосферу цеха и окружающее пространство. Если плавка нержавеющей стали ведется под основным шлаком, количество соединений шестивалентного хрома в пыли возрастает. При производстве нержавеющей стали дуплекс-процессом ДСП — АКР вся плавка шихты в дуговой печи и процессы рафинирования легированного расплава вне печи ведутся под основными шлаками. Абсолютное количество испарившегося хрома в условиях дуплекс-процесса заметно меньше, чем в условиях монопроцесса, доля соединений шестивалентного хрома в пыли, вынесенной газами, существенно выше из-за более высокой активности шлака и, соответственно, большего количества оксида кальция в пыли. Поэтому при производстве нержавеющей стали дуплекс-процессом ДСП — АКР большое значение имеет выбор рациональной системы очистки. Шлаки, получаемые при работе дуплекс-процессом, существенно отличаются от шлаков монопроцесса. В конце плавки полупродукта в дуговой печи количество шлака составляет 4–5 % от массы плавки, содержание в шлаке оксидов железа 2–4 %, оксидов хрома 5–9 %; основность шлака $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ обычно выше двух. Высокоосновные шлаки, получаемые при работе дуплекс-процессом, при остывании рассыпаются в белый или светло-серый порошок из-за полиморфных превращений, протекающих с двухкальциевым силикатом 2CaOSiO_2 . Значительная часть хрома в таких шлаках находится в шестивалентной форме в виде CaOCrO_3 .

Выводы. При использовании в процессе производства низкоуглеродистых коррозионностойких марок стали аргон-кислородной плазмы создаются благоприятные условия для рафинирования металла от углерода, при этом наблюдаются незначительные потери хрома из расплава. Применение аргон-кислородной плазмы на производстве позволит снизить скорость образования токсичного для организма человека шестивалентного оксида хрома.

Разработана физико-химическая математическая модель прогноза образования оксида хрома в процессе выплавки коррозионностойких марок стали.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18–29–24146 мк.

Список литературы

1. Семин А. Е., Уточкин Ю. И., Родионова Е. А. Место коррозионностойкой стали в мировой металлургии // Электрометаллургия. 2006. № 1. С. 2–9.
2. Муруев С. В. Совершенствование окислительно-восстановительных процессов при производстве легированной стали на основе теоретического анализа результатов опытных плавок: дис. ... канд. техн. наук. М., 2018.
3. Кнюппель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали. М.: Металлургия, 1973. 311 с.
4. Гольдштейн М. И., Грачев С. В., Векслер Ю. Г. Специальные стали: учебник для вузов. М.: МИСиС, 1999. 408 с.
5. Бородулин Г. М., Мошкевич Е. И. Нержавеющая сталь. М.: Металлургия, 1973. 319 с.

6. Гуляев А. П. Чистая сталь. М.: Metallurgiya, 1975. 184 с.
7. Филиппов С. И. Теория процессов обезуглероживания стали. М.: Metallurgizdat, 1956. 166 с.
8. Balachandran G., Balasubramanian V. Stainless steel to meet advanced applications // *Advanced Materials Research*. 2013. № 794. P. 135–138.
9. Wei J. H., Yi L. Study of Mathematical Modeling of Combined Top and Bottom Blowing VOD Refining Process of Stainless Steel // *Steel Research Information*. 2015. V. 86. № 3. P. 189–211.
10. Inomoto T., Matsuo V., Yano M. Evaluation of the chemical vacuum effect in decarburization treatment by argon-injected steel under normal atmosphere // *ISIJ International*. 2014. V. 55. № 4. P. 723–726.
11. Salman M., Cizer T., Pontikies T. et al. Effect of accelerated carbonation on AOD stainless steel slag for its valorisation as a CO₂-sequestering construction material // *Chemical Engineering Journal*. 2014. V. 246. P. 39–52.
12. Peng Y., Gong J., Rong D. et al. Numerical analysis of low-temperature surface carburization 316L austenitic stainless steel // *Acta Metallurgica Sinica*. 2015. V. 51. № 12. P. 1500–1506.
13. Xu K. D., Xiao L. J. Refining process and quality control of stainless steel // *Iron and Steel (Peking)*. 2011. V. 46. № 1. P. 1–13.
14. Поволоцкий Д. Я. Развитие технологий производства нержавеющей стали // *Электрометаллургия*. 2002. С. 20–27.

УДК 622.271.4:622.88

К ВОПРОСУ СОХРАНЕНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ ГМК ПУТЕМ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОЙ КОНСЕРВАЦИИ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЛАНДШАФТОВ

*Н. Ю. Антонинова, Л. А. Шубина
(ИГД УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, geoco@igduran.ru)*

Размещение и длительное хранение отходов ГМК, представляющих собой практически неиспользуемую резервную материальную базу перерабатывающих производств, приводит к экспоненциальному росту загрязнения природной среды. Последствия неблагоприятных изменений в природных компонентах, происходящие под воздействием горного и металлургического производств, не могут быть ликвидированы естественным путем, и для восстановления экологического равновесия требуется проведение соответствующих природоохранных мероприятий.

В составе вскрышных пород медно-цинкового месторождения были отработаны рыхлые (представлены элювиально-делювиальными отложениями, сложенными глыбами и щебнем окружающих вулканогенных пород, сцементированных глинистым материалом) и скальные породы (представлены эффузивными, экструзивными и дайковыми образованиями, а также продуктами их изменений). В процессе отработки месторождения кроме элювиально-делювиальных отложений и скальных пород извлекали слабоминерализованные метасоматические породы и серноколчеданные руды из приконтактных зон, которые в процессе отработки вывозили в отдельный отвал слабоминерализованных пород. Практически вся исследуемая территория покрыта слоем вскрышных скальных грунтов, образованных в результате отработки месторождения, мощностью на ряде участков до 30–40 м. Девяносто процентов из общего объема складированных на внешних отвалах пород являются скальными и представлены эффузивными, экструзивными и дайковыми образованиями, а также продуктами их метасоматических изменений. Преобладание склоновых поверхностей (до 30 °) и хорошо водопроницаемых отсыпанных грунтов, как правило, приводит к оползневому перемещению материала, суффозии, активизации атмосферного переноса мелкодисперстных частиц с поверхности [1].

Серноколчеданные руды и слабоминерализованные породы временно складированы в спецскладе (в различные секции), в объеме 1,1 млн м³. В дальнейшем весь объем техногенного материала должен быть перемещен в карьерную выемку и подвергнут консервации с изоляцией от внешних воздействий аналогично отвалам. Таким образом, территория месторождения, для которой предлагаются первоочередные меры консервации/рекультивации, не включает в себя карьерную выемку.

Согласно геохимическим критериям оценки, состояние литосферы в районе месторождений цветных металлов по содержанию поллютантов в пробах поверхностных вод соответствует высокой

степени загрязнения. Отвалы вскрышных и вмещающих пород, образовавшиеся при разработке данных месторождений, представляют значительную опасность для окружающей среды, биоценозов, поверхностных и подземных вод. Так, складированные на поверхности отходы добычи приводят к водно-химической и ветровой эрозии горной массы, образованию водного и воздушного потоков рассеивания, геохимическому загрязнению водоемов, формированию геохимических аномалий в почвогрунтах, снеговом покрове, растительности прилегающих территорий.



Рис. 1. Общий вид отработанного карьера и отвалов месторождения

Стоки подотвальных и поверхностных вод отвалов месторождений цветных металлов имеют различную минерализацию; концентрация сульфатов и тяжелых металлов изменяется в широких пределах. Химический состав подотвальных вод при отработке месторождения представлен в таблице 1.

Таблица 1

Характеристика подотвальных вод месторождения за 2012–2013 гг. [2]

Вид месторождения	Средний расход, м ³ /ч	Содержание, мг/дм ³				pH
		Cu ²⁺	Zn ²⁺	Fe _{общ.}	Fe ³⁺	
Медно-цинковые руды	0,45	626,4–2940	43,12–300,0	3126,0–6512,0	358,65–958,65	1,9–2,4

Подземные воды рассматриваемого участка относятся к недостаточно защищенным от поверхностного загрязнения. Водовмещающие породы сверху перекрыты элювиально-делювиальными и элювиальными глинистыми отложениями с включениями дресвы и щебня средней мощностью до 10–15 м. На площади размещения отвалов месторождения почвенный слой, а также слой суглинисто-супесчаных отложений отсутствует.

Формирование почвенного покрова территории происходит в условиях периодически промывного водного режима. Высокая расчлененность рельефа определяет значительную каменистость почв. На хорошо дренируемых водораздельных участках, сложенных бескарбонатными рыхлыми породами, преобладает подзолистый почвообразовательный процесс. На средних и нижних участках увалов (склонов) почвообразование происходит с участием буроземного процесса, на плоских подножиях и выровненных поверхностях, сложенных карбонатными породами, развивается дерновый процесс.

Почвообразующим субстратом на данной территории являются аллювиально-делювиальные; аллювиальные (древние и современные); ледниковые (моренные и флювиогляциальные); озерно-болотные отложения. Коренные породы, представленные главным образом известняками, перекрываются гетерогенными красно-бурыми глинами, часто с включениями обломков известняка. В механическом составе преобладает фракция ила. Реакция среды нейтральная. Сумма поглощенных оснований высокая — 59,9 мг-экв/100 г. В составе поглощенных оснований преобладает кальций. Эти отложения являются почвообразующей породой для дерново-карбонатных почв.

Изменение естественного фона почвенного покрова по содержанию в нем металлов и металлоидов складывается из поступления загрязняющих элементов в результате атмосферного переноса, а также за счет горизонтальной миграции их с внутрпочвенными водами.

Таблица 2

Характеристики загрязненности техногенных суглинистых грунтов территории месторождения (валовые формы)

№	Наименование показателей	Значение, мг/кг						ПДК (ОДК)
		Точка 1	Точка 2	Точка 3	Точка 4	Точка 5	Точка 6	
1	Кадмий	0,34	0,25	0,12	0,15	0,19	0,12	2,0
2	Цинк	60,7	62,9	62,0	48,0	58,0	67,4	220,0
3	Никель	39,1	46,1	43,2	32,3	35,2	50,0	80,0
4	Свинец	26,0	30,0	24,0	20,0	20,0	24,0	130,0
5	Мышьяк	20,0	27,0	22,8	14,3	6,8	20,4	10,0
6	Медь	32,2	38,0	42,3	25,8	23,3	40,9	132

На предприятиях ГМК в период добычи и после ее прекращения используются различные схемы сбора и обработки поверхностных стоков, в том числе с применением сооружений глубокой очистки части воды для повторного применения на предприятии. Однако зачастую места добычи удалены от обогатительных и металлургических производств, где эти очищенные воды могли бы быть использованы. Поэтому проблема эффективной защиты окружающей среды от негативного влияния может быть решена применением новых технических решений при консервации/рекультивации вмещающих и вскрышных масс, перемещенных на поверхность.

Анализ специфических особенностей и условий, характеризующих район рассматриваемого месторождения, дает основание для следующих выводов по направлению консервации/рекультивации, экономически эффективной организации нового ландшафта:

— проектирование сельскохозяйственной рекультивации отвалов вскрышных пород отработанного месторождения нерационально в связи с отсутствием запасов необходимой мощности плодородного слоя почв и невостребованностью пахотных угодий в неосвоенном сельскохозяйственном производстве районе;

— создание искусственных насаждений для целей хозяйственного, полезного, рекреационного или санитарно-гигиенического назначения также нерационально в связи с расположением объекта рекультивации среди сплошных естественных лесных массивов.

Таким образом, целесообразно проведение на нарушенных землях мероприятий природоохранного (санитарно-гигиенического) направления с элементами лесохозяйственного восстановления территорий склада СМП (после его ликвидации) за счет самозарастания лесными видами местной флоры, а также посев трав для предотвращения эрозионных процессов и создания препятствия для поселения сорной растительности.

Разработка медно-колчеданного месторождения сопровождается образованием геотехнической системы, включающей природные и технические компоненты. При отсыпке отвальных пород происходит нарушение условий их относительной стабилизации, достигнутых природой за длительный период, и активизация процессов рассеивания токсичных элементов, поэтому необходимо предусматривать максимально возможную их локализацию. Следовательно, к выбору материалов, обеспечивающих долговременную изоляционную способность отвала, необходимо подходить комплексно, с учетом их экономической доступности, долговечности, работы в условиях контакта с агрессивными природными и антропогенными факторами. На сегодняшний день существует целый ряд технических решений, призванных к тому же сократить затраты и время

проведения работ по горнотехническому этапу рекультивации, при обеспечении должного уровня устойчивости наклонных рекультивируемых поверхностей.

После завершения на породных отвалах горных работ должна быть сформирована поверхность, удобная для последующего осуществления мер по восстановлению флористического разнообразия территории.

Освобожденная от крупногабаритных обломков пород, производственных конструкций поверхность должна быть грубо спланирована. Мощность экранирующего слоя из глинистых грунтов должна быть не менее 0,5 м. Необходимый прием при формировании экранирующего слоя — уплотнение нанесенных пород путем их послойного укатывания гладкими катками с большим удельным давлением. Технология формирования горизонтальных экранов может быть принята по «Методическим указаниям...» [3]. Мощность слоя из плодородных и потенциально плодородных пород грунта, достаточная для проведения посевов многолетних трав, должна быть не менее 0,15 м. После формирования рекультивационного слоя должна быть проведена чистовая планировка с созданием грядово-волнистого рельефа перпендикулярно направлению господствующих ветров. Грядово-волнистый рельеф — наиболее благоприятный для закрепления семян и последующего произрастания древесно-кустарниковой растительности, в соответствии с «Методическими указаниями на составление проектов рекультивации обработанных нарушенных земель и землеваяния малопродуктивных угодий».

При формировании рекультивационного слоя вышеизложенными способами необходимо регулирование поверхностного стока по границам возвышенностей и на поверхности с целью осуществления сбора, очистки сточных вод и отвода их в существующую гидрографическую сеть.

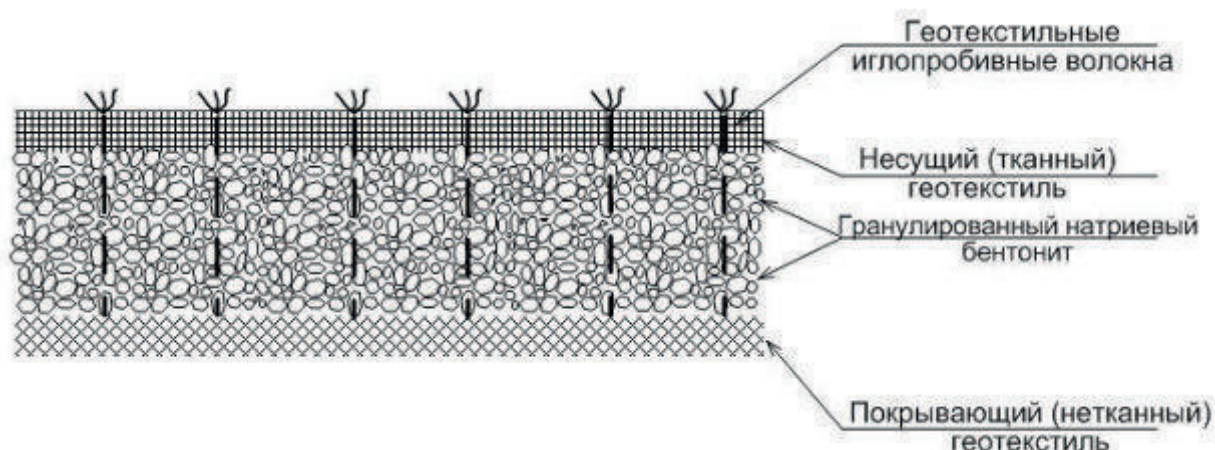


Рис. 2. Схема расположения слоев бентонитового мата

Натриевый бентонит — одна из разновидностей глин природного происхождения. Принцип действия БМ основан на свойстве бентонита натрия при гидратации «разбухать» и увеличиваться в объеме (до 14–16 раз). Данный материал применяется в качестве противодиффузионного экрана для защиты от проникновения в почву, поверхностных и грунтовых вод любых видов загрязняющих веществ. Когда этот процесс происходит в замкнутом пространстве, возникает напряженное состояние в структуре образовавшегося геля, за счет чего достигается водонепроницаемость материала. Кроме того, в связи с вышеуказанным свойством за счет образования «бентонитового геля» БМ имеют уникальную способность «самозалечиваться» при механических повреждениях, которые в большинстве случаев неизбежны при перевозке и монтаже материала. Также следует заметить, что покрытие из бентомата значительно более легкое и быстрое в укладке, чем любая из минеральных изоляций и геомембран.

В отечественных и зарубежных исследованиях, практике рекультивации нарушенных земель есть положительный опыт формирования рекультивационного слоя путем формирования изолирующего, капилляропрерывающего и корнеобитаемого слоев [4–7] мощностью 0,15, 0,30 и 0,8 м соответственно. Для отвалов Подмосковского угольного бассейна в качестве эффективного метода формирования рекультивационного слоя предложено нанесение на фитотоксичные сульфидсодержащие породы экрана из карбонатного суглинка мощностью 0,4–0,6 м. В условиях засушливой зоны Казахстана

рекомендовано экранировать слоем щебня или глины мощностью 0,4 м, обеспечивающим в том числе создание водоупора с последующим нанесением потенциально плодородных пород.

В верхнем покрове (нанесенном ППП либо ППС) формируемой для изоляции отвальных грунтов конструкции, в случае включения в нее даже нескольких искусственных минеральных слоев, на поверхности отвала достаточно быстро начнут происходить изменения. Переорганизация почвенной массы начинается уже в первые месяцы и проявляется в агрегации органики и грунта, унаследованных от почвы-донора. В течение первых нескольких лет склеивание микроагрегатов, как правило, приводит к образованию преимущественно комковатых макроагрегатов, которые, в свою очередь, путем дробления тонкими корнями трав приобретают более рыхлую и зернистую структуру, не препятствующую поселению семян древесных культур.

Процесс начальных этапов поселения и смены древесной растительности на промышленных отвалах схож с естественным природным. Факторами, лимитирующими развитие растительного покрова, наряду с агрохимическими показателями техногенных почвогрунтов, являются зональные условия территории, наличие в непосредственной близости к нарушенной территории естественных источников обсеменения и т.д. Как показывают многолетние исследования ИГД УрО РАН, растительность вскрышных отвалов приближена к лесной, но видовой состав обеднен, поскольку вместе с изменением рельефа изменяются микроклиматические условия, условия произрастания, типы леса.

Находящиеся в непосредственной близости с нарушенными землями лесные массивы играют определяющую роль в обеспечении семенным материалом и естественном обсеменении нарушенных земель, формировании на них лесоценозов. Пионерной растительностью в этом случае, как правило, выступают лиственные породы — березы и осины различных видов. Это подтверждается наличием несомкнутых сообществ березы на нижних ярусах и у подножия существующих отвалов на территории Шемурского месторождения.

Березы имеют 10–15 хорошо развитых горизонтальных корней первого порядка, образующих в верхних горизонтах почвы густую сеть скелетных, полускелетных и всасывающих корней. К возрасту деревьев свыше 25 лет длина горизонтальных корней первого порядка достигает 8,05 м, диаметр 13,6 см. Стержневые корни берез в данной климатической зоне в силу достаточной влажности развиты слабо, проникают вглубь почвы на глубину до 50 см лишь к возрасту дерева от 27 лет и более. Таким образом, поселение березняка на отвалах не создаст значительную угрозу нарушению целостности изолирующего/ укрывного материала древесными корнями.

Предложенный подход, сочетающий комбинацию применения изолирующих геосинтетических материалов и использования комплекса максимально климатически адаптированных растений, позволяет защитить земли от воздействия токсичных отвальных стоков, эрозии и дефляции.

Рекомендуемые решения по выполнению технического и биологического этапов рекультивации позволяют:

- восстановить изъятую при размещении отходов добычи медноколчеданных руд площадь;
- обеспечить долгосрочную устойчивость и безопасность рекультивированного объекта за счет залужения поверхности;
- восстановить климатический и водный баланс территории;
- восстановить природно-хозяйственную значимость нарушенных земель за счет создания агротехническими приемами природного ландшафта, естественного для данной климатической зоны, что будет способствовать сохранению биоразнообразия территории.

Складированные в отвалах и хвостохранилищах отходы горно-обогатительных предприятий подвергаются интенсивному гипергенезу, изменяют технологические свойства за счет образования легкорастворимых солей цветных металлов, которые в результате миграции безвозвратно теряются для производства, но при этом встраиваются в природные биогеохимические циклы, приводят к непоправимым перекосам в функционировании экосистем.

Список литературы

1. Антонинова Н. Ю., Шубина Л. А. Об особенностях комплексного экологического анализа районов, испытывающих локальную техногенную нагрузку предприятий горнометаллургического комплекса // Экология и промышленность России. 2017. № 2. С. 52–56.
2. Рекомендации по применению геосинтетических материалов при строительстве и ремонте автомобильных дорог / Министерство транспорта Российской Федерации. М.: РОСАВТОДОР, 2003.

3. Орехова Н. Н. Экспериментальное сравнение технологий извлечения меди и цинка из подотвальных вод медно-цинковых горных предприятий // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2014. № S2–4. С. 10–23.
4. Adu-Wusu C., Yanful E. K. Performance of engineered test covers on acid-generating waste rock at Whistle mine, Ontario // Canadian Geotechnical Journal. 2006. V. 43. № 1. С. 1–18.
5. Strzałkowski P., Kaźmierczak U. The Scope of Reclamation Works for Areas after the Exploitation of Rock Raw Materials // Applied Sciences. 2019. V. 9. № 6. P. 1181.
6. Моторина Л. В., Савич А. П., Васильева Н. П., Новикова Н. А. Биологическая рекультивация отвалов с сульфидосодержащими породами в Подмосковном угольном бассейне // Растения и промышленная среда. Свердловск, 1982. Вып. 9. С. 44–52.
7. Комлев В. Н., Конухин В. П. Комплексное экспериментальное исследование материалов защитных геотехнических барьеров для хранилищ радиоактивных отходов. Апатиты, 1995.

УДК 622.772

РАЗРАБОТКА РАЦИОНАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ ХВОСТОВ УЧАЛИНСКОЙ ОБОГАТИТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ

*А. В. Бывальцев¹, О. Д. Хмельницкая¹, В. Е. Дементьев¹, Р. Х. Шарипов², З. Р. Гибаддулин²,
Е. А. Васильев³, А. Г. Савин³, Г. Н. Рудой³, С. С. Набойченко⁴*

(1 — АО «Иркутский научно-исследовательский институт благородных и редких металлов и алмазов», г. Иркутск, Россия, lab15@irgiredmet.ru; 2 — АО «Учалинский горно-обогатительный комбинат», г. Учалы, Республика Башкортостан, Россия, sharipov_r@ugok.ru; 3 — ООО «УГМК-Холдинг», г. Верхняя Пышма, Россия, e.vasilyev@ugmk.com; 4 — УрФУ им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, elg-mtf@yandex.ru)

Учалинский горно-обогатительный комбинат основан в конце 1960-х годов и в настоящее время является крупным развивающимся предприятием — производителем медного и цинкового концентратов в России. Основным сырьем комбината являются колчеданные медно-цинковые руды Узельгинского, Талганского, Молодежного, Западно-Озерного, Озерного, Учалинского и Ново-Учалинского месторождений. Кроме основных извлекаемых компонентов — Cu и Zn в рудах имеются сопутствующие — Au и Ag. При обогащении благородные металлы частично переходят в концентраты и в результате металлургического цикла переработки концентратов извлекаются в товарную продукцию [1,2].

Значительная часть Au и Ag, связанная с пиритом, теряется с хвостами флотации, которых за годы эксплуатации комбината накопилось около 120 млн т. При среднем содержании золота в хвостах ОФ около ~1,1–1,2 г/т и серебра ~10 г/т в хвостохранилище содержится порядка 130–140 т золота и 1200 т серебра. Кроме того, в хвостах ОФ находятся остаточные содержания Cu и Zn, которые принципиально могут быть доизвлечены. Это позволяет рассматривать хвостохранилище как относительно крупное техногенное месторождение, в первую очередь золота. Его относительная ценность составляет приблизительно 3000 руб./т Ag, Cu и Zn ~ по 500 руб./т.

Указанные обстоятельства стали основанием для проведения Учалинским ГОКом и АО «Иргиредмет» цикла исследований по разработке рациональной (рентабельной) технологии доизвлечения ценных компонентов, которые проводятся с 2017 г. на нескольких пробах текущих и лежалых хвостов ОФ. Содержание Au в пробах — 1,2–1,3 г/т; Ag — 8–16 г/т; Cu — 0,11–0,13 %; Zn — 0,21–0,30 %, Fe_{сульф} — 23–24 %, S_{сульф} — 24–28 %, крупность — 70–75 % класса минус 0,071 мм. Основными минералами являются: пирит (51 %), кварц (24 %), гидрослюдистые образования и хлорит (11 %), плагиоклазы (5 %), гипс (4 %), гидроксиды железа (3 %), сульфаты железа (1 %). Доля халькопирита составляет 0,3 %, сфалерита — 0,2 %. Золото в основном находится в виде частиц крупностью менее 1 мкм и преимущественно связано с сульфидами, что является главной причиной упорности к цианированию. По рациональному анализу в цианируемой форме находится ~34 % золота, вкраплено в сульфидах ~61 % [3].

На лабораторной стадии «Иргиредметом» были проведены поисковые исследования с широким варьированием параметров по обогатительным, пиро- и гидрометаллургическим способам [4–6]. Обогажительные приемы, основанные на гравитационных принципах (грохочение, обесшламлива-

ние в гидроциклоне, обогащение на концентрационном столе, магнитно-жидкостная сепарация), показали низкую эффективность — образовывались бедные концентраты (Au — 1,6–2,3 г/т), в которые извлекалось не более 30 % золота.

Флотация также показала неудовлетворительные результаты по концентрированию золота. При варьировании марки, расхода, режима подачи флотореагентов (БКК, Т-92, АЕРО 3418А, МИБК), рН (3,5–10,4) и наличия перечистных операций извлечение золота в концентраты составило 72,3–82,8 %, при выходе концентрата 59,73–64,1 % получены продукты, содержащие 1,5–2,0 г/т золота. Неприемлемо низкая эффективность гравитационного и флотационного обогащения наблюдается и для Cu, Zn и Ag.

Исследованы различные варианты комбинированной пиро-гидрометаллургической переработки хвостов ОФ. Изучена добавка реагентов при обжиге (Na_2CO_3 , CaO, NaCl, NaNO_3 и H_2SO_4) и влияние температуры (200–600 °С). Огарок подвергали водной отмывке и цианированию. В бескислородном режиме не наблюдали окисления сульфидов и повышения извлечения ценных компонентов. Окислительный обжиг позволяет повысить извлечение компонентов в раствор при последующей гидрометаллургической обработке: Cu — 27,2–32,1 %; Zn — 24,8–34,5 %; Au — 67,1–70,4 %; Ag — 72,7–74,5 %. Однако для достижения указанных показателей необходима степень окисления сульфидной серы не менее 50 %. При этом возникает необходимость строительства дорогостоящих аппаратов, в том числе для очистки пылегазовых продуктов окисления и утилизации образующихся отходов (серная кислота и др.), делающих пирометаллургические способы нерентабельными для данного вида сырья.

Изучена возможность прямой гидрометаллургической переработки хвостов. Для лежалых хвостов ОФ, окисленных в ходе естественного хранения с образованием сульфатных водорастворимых форм меди и цинка, водная отмывка позволяет извлечь на операции 17,5 % Cu и 43,0 % Zn. Однако предварительные расчеты показывают, что переработка бедных растворов (десятые и сотые доли г/дм³) будет экономически нецелесообразной.

Для выщелачивания Au и Ag в качестве растворителей были испытаны тиокарбамидные, тиосульфатные, сульфитные и цианидные растворы в «мягких» условиях, допускающие рентабельную переработку пиритных хвостов обогащения. Цианирование оказалось единственным эффективным способом извлечения Au и Ag из Учалинских хвостов. В «мягких» условиях, при умеренном расходе NaCN 1,0 кг/т и отношении Ж: Т = 1:1, было получено извлечение золота — 32,0 %, серебра — 34,2 %.

Далее проведен большой объем исследований по поиску оптимального режима цианирования, который характеризуется продолжительностью выщелачивания — 12 ч, отношением Ж: Т = 1:1. Выщелачивание золота эффективно проходит при пониженных расходах NaCN (~0,3 кг/т) без снижения показателей извлечения золота, которое находится на уровне 32–33 %. Однако при этом серебро практически не выщелачивается. Расчеты показывают, что извлечение серебра является нерентабельным — дополнительно затраченный NaCN не окупается извлеченным серебром.

Установлено, что бисерный помол хвостов Учалинской ОФ до крупности 90 % класса минус 30 мкм при относительно малых энергозатратах не более 10 кВт·ч/т позволяет повысить извлечение Au при цианировании до 40–45 %. Зависимость количества дополнительно извлекаемого металла от энергозатрат на измельчение приведена на рисунке 1.

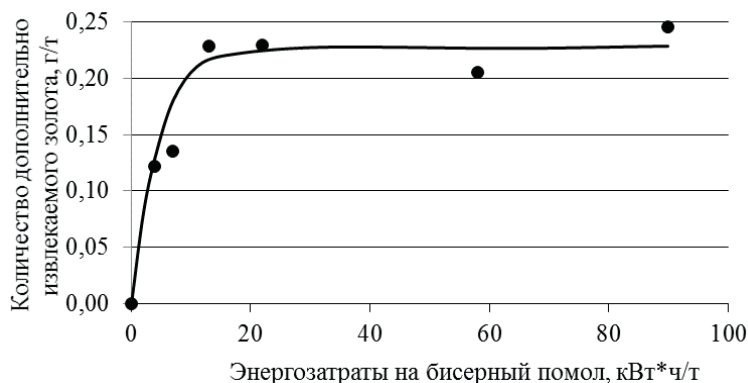


Рис. 1. Изменение количества дополнительно извлекаемого золота от удельных затрат энергии на предварительный бисерный помол

Оптимизированный режим цианирования был испытан в укрупненно-лабораторном масштабе. Испытано два варианта цианистой переработки хвостов Учалинской ОФ: на исходной крупности и после бисерного помола до 90 % класса 30 мкм. Бисерный помол проводили в полупромышленной бисерной мельнице непрерывного действия с использованием керамического бисера типа ZS (силикат циркония) диаметром 1,6–2,0 мм при относительно малых энергозатратах 9,6 кВт·ч/т. Непрерывные динамические испытания включали операции предварительного и сорбционного цианирования с применением активного угля, который был выбран на лабораторной стадии исследований.

Испытания подтвердили перспективность технологии цианирования хвостов Учалинской ОФ. Извлечение золота из хвостов исходной крупности составило 30,4 %, из хвостов, измельченных до 30 мкм, — 42,0 % при умеренном расходе NaCN — 0,3–0,6 кг/т. Получен насыщенный уголь приемлемого качества с содержанием Au 0,34–0,36 мг/г. Такие элементы, как Cu, Ag, Zn и Fe, в жидкой фазе пульпы присутствуют в относительно малых концентрациях. Операционное извлечение Ag и Cu на активный уголь в процессе цианирования составило не более 3 %. Основной примесью в жидкой фазе хвостов цианирования является тиоцианат-ион (CNS^-) в пределах 47,9–154,0 мг/дм³.

Проведены тестовые лабораторные исследования по детоксикации хвостов цианирования методом хлорирования. Из-за высокой хлороемкости твердой фазы рекомендован процесс противоточной декантационной отмывки с хлорированием промвод, который испытан в укрупненно-лабораторном масштабе. Для хвостов цианирования исходной крупности расход реагентов составил: «активный хлор» — 1,2 кг/т, CaO — 0,3 кг/т, флокулянт — 15 г/т. Для хвостов цианирования крупностью 30 мкм расход реагентов составил: «активный хлор» — 5,6 кг/т, CaO — 0,4 кг/т, флокулянт — 60 г/т.

На основании результатов испытаний были проведены укрупненные технико-экономические расчеты (ТЭР) четырех вариантов цианистой технологии переработки хвостов Учалинской ОФ (текущие и лежалые хвосты исходной крупности и после помола) с обезвреживанием хвостов цианирования. Расчеты производили на производительность предприятия (участка цианистой переработки хвостов ОФ) 1,5 млн т в год по «пессимистическому сценарию». Учтены приблизительные инфраструктурные потребности, расход электроэнергии, затраты на проектирование, строительство и эксплуатацию участка, введены «запасные» коэффициенты по капитальным и операционным затратам, а также по извлечению золота.

Экономически эффективными оказались варианты, подразумевающие переработку текущих либо лежалых хвостов исходной крупности. По первому варианту условный NPV составил 1678,4 млн руб. при рентабельности 60,6 %, по второму NPV составил 774,4 млн руб., рентабельность — 30,6 %. Варианты с бисерным помолом сырья, несмотря на существенное увеличение извлечения золота (с 548,5 до 764,1 кг/год), оказались нерентабельными из-за высоких операционных затрат на обезвреживание (высокий расход «активного хлора» 5,6 кг/т).

Положительные результаты расчетов позволили приступить к следующему этапу освоения цианистой технологии переработки хвостов Учалинской ОФ — проведению опытно-промышленных испытаний. Испытания проведены в опытном цехе АО «Покровский рудник» (г. Благовещенск) на опытно-промышленной пробе текущих хвостов Учалинской ОФ массой 67 т с содержанием Au — 1,35 г/т. Технология переработки включала распульповку сырья, предварительную известковую обработку с целью моделирования щелочной пульпы, поступающей с ОФ, и цианирование, которое проводили в цепочке из трех пачуков предварительного цианирования и шести пачуков сорбционного выщелачивания объемом по 0,4 м³.

Оптимальный режим цианирования характеризовался следующими параметрами и показателями: отношение Ж: Т — 1:1, расход NaCN (100 %) — 135 г/т, продолжительность цианирования — 12 ч, удельный поток угля — 1,6 кг/т при емкости насыщенного угля по золоту — 0,30 мг/г, потери Au с жидкой фазой хвостов сорбции — 0,02 мг/дм³, потери Au с твердой фазой хвостов сорбции — 0,91 г/т, извлечение золота на сорбент — 30,8 % или 0,416 г/т. В ходе испытаний практически все золото оказалось извлечено из твердой фазы, что подтвердили результаты лабораторных тестов. Положительный результат обусловлен режимом расходования NaCN с применением системы автоматического регулирования его концентрации.

Насыщенный уголь является относительно бедным по Au — 0,3 мг/г и богатым по примесям, в основном по Cu — 3,7 мг/г, которые негативно сказываются на последующих операциях десорбции, электролиза и плавки. Для переработки угля рекомендована технология, включающая предварительное обезмеживание, автоклавно-щелочную десорбцию, вторичное концентри-

рование и электроосаждение золота. Эта технология проверена в лабораторном масштабе, все стадии прошли достаточно эффективно. Получен уголь с требуемым остаточным содержанием Au — 0,05 мг/г и катодный осадок приемлемого для аффинажа качества. Концентрация цианидов и цветных металлов (Cu, Zn) в жидкой фазе хвостов технологии является следовой. Единственной стабильной примесью, возникающей в процессе цианирования, являются тиоцианаты (роданиды) при концентрации ~50 мг/дм³.

Учет полученных данных в ранее выполненном ТЭР дает положительные экономические показатели производства даже с учетом «запасных» коэффициентов 30 % по извлечению золота и расходу реагентов. В рассчитанных вариантах учтены затраты на обезвреживание хвостов цианирования методом противоточной декантации с хлорированием промвод.

Заключение. В целом получены положительные результаты опытно-промышленных испытаний, открывающие перспективы промышленной реализации технологии цианирования текущих хвостов Учалинской обогатительной фабрики. В настоящее время АО «Иргиредмет» проводит поисковые лабораторные и укрупненно-лабораторные исследования по изысканию возможности снижения затрат на обезвреживание хвостов цианирования. В случае получения положительных результатов НИР и заверочных технико-экономических расчетов планируется разработка технологического регламента и проекта для опытно-промышленного участка по переработке текущих хвостов Учалинской ОФ. В дальнейшей перспективе — вовлечение в переработку потока текущих хвостов ОФ (1,0–2,0 т извлекаемого золота в год), а затем и лежалых хвостов, в которых ориентировочно находится не менее 40 т извлекаемого золота.

Внедрение рассматриваемой технологии в полном объеме позволит Учалинскому ГОКу не только получить многомиллионные прибыли, но и рекомендовать переработку хвостов для аналогичных предприятий отрасли [7, 8].

Список литературы

1. Технологии обогащения медных и медно-цинковых руд Урала / под ред. В. А. Чантурия, И. В. Шадруновой. М.: Наука, 2016. 387 с.
2. Абрамов А. А. Переработка, обогащение и комплексное использование твердых полезных ископаемых: учебник для вузов. М.: МГГУ, 2004. Т. 2. 510 с.
3. Ангелов В. А., Ангелова Е. И., Аверьянов К. А. Изучение особенностей вещественного состава хвостов обогащения медно-колчеданных руд Учалинской обогатительной фабрики // Горный информ.-аналит. бюл. 2012. № 5. С. 362–368.
4. Каплунов Д. Р., Рубан А. Д., Рьльникова М. В. Комплексное освоение недр комбинированными геотехнологиями. М.: Недр — XXI, 2010. 304 с.
5. Feng D., van Deventer J. S. J. Ammonical thiosulfate leaching of gold in the presence of pyrite // Hydrometallurgy. 2006. P. 126–132.
6. Бочаров В. А., Игнаткина В. А., Чантурия Е. Л. и др. О выборе возможных способов комплексного использования техногенных пиритных хвостов в связи с их переработкой // Горный информ.-аналит. бюл. 2015. № 10. С. 92–98.
7. Шнеерсон Я. М., Набойченко С. С. Тенденции развития автоклавной гидрометаллургии цветных металлов // Цветная металлургия. 2011. № 3. С. 15–20.
8. Васильев Е. А., Рудой Г. Н., Савин А. Г. Перспективы переработки лежалых хвостов обогащения ОАО «Гайский ГОК» // Цветные металлы. 2014. № 10. С. 25–28.
9. Syed S. Recovery of gold from secondary sources. A review // Hydrometallurgy. 2012. V. 115–116. P. 31–51.

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ВОЛЛАСТОНИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИПСОВОГО ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

С. Б. Ярусова^{1,2}, П. С. Гордиенко¹, И. Г. Жевтун¹, И. Ю. Буравлев^{1,3}

(1 — ФГБУН «Институт химии ДВО РАН» (ИХ ДВО РАН), г. Владивосток, Россия, yarusova_10@mail.ru; 2 — ФГБОУ ВО «Владивостокский государственный университет экономики и сервиса» (ВГУЭС), г. Владивосток, Россия; 3 — ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ), г. Владивосток, Россия)

Экономический потенциал Российской Федерации в значительной степени определяется запасами минеральных ресурсов. Невозобновляемость и дефицитность минерального сырья, действующая экстенсивная стратегия его добычи и переработки способствуют обострению проблем, связанных с его рациональным использованием [1].

Вовлечение отходов промышленного производства в хозяйственный оборот в качестве вторичных минеральных ресурсов представляет определенную перспективу в решении этой проблемы, выполняя при этом ресурсосберегающую и природоохранную функцию. По мере исчерпания запасов разрабатываемых месторождений для многочисленных горнодобывающих и горно-металлургических предприятий техногенные объекты могут стать приоритетным, а в некоторых случаях и единственным источником минерального сырья [2].

Представляет определенный практический интерес проблема использования многотоннажных гипсосодержащих техногенных отходов, образующихся в результате деятельности предприятий химической, пищевой и других отраслей промышленности (например, фосфогипс, борогипс, хлорогипс, феррогипс, титаногипс). Известно более 50 видов гипсосодержащих отходов, накоплен значительный опыт их использования, в частности при производстве гипсовых строительных материалов. Тем не менее вопросы потенциального использования гипсовых отходов с получением широкого спектра различных материалов активно рассматриваются многими исследователями.

Интересным направлением использования гипсовых техногенных отходов является получение силикатов кальция, широко применяющихся при производстве строительных материалов, бумаги, красок, пластмасс, композиционных полимерных и металлокерамических материалов, сорбентов для очистки вод [3]. Особый практический интерес представляет волластонит $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}$, важными технологическими свойствами которого являются высокая химическая стойкость в различных средах, небольшой удельный вес, уникальные диэлектрические свойства и низкая теплопроводность, а также экологическая чистота и безопасность применения [4, 5]. В обзоре рынка волластонита, выполненном исследовательской группой «Инфомайн», отмечено, что в настоящее время в тройку лидеров по производству волластонита входят Китай, Индия и США [6]. В Российской Федерации, несмотря на существующую потребность многих отраслей отечественного производства в волластоните и наличие разведанных месторождений данного минерала, его добыча практически отсутствует. При этом в России, кроме природных месторождений волластонита, существует большое количество так называемых «техногенных месторождений», являющихся перспективным сырьевым источником для получения синтетического волластонита, к числу которых относятся и гипсовые техногенные отходы (фосфогипс, борогипс).

В настоящее время существует большое количество способов получения волластонита из различных кальций- и кремнийсодержащих соединений: расплавные методы получения волластонита, гидротермальный (автоклавный) синтез гидросиликатов кальция с последующим их обжигом для получения волластонита, синтез путем прямых твердофазных реакций при повышенных температурах. В ряде работ предложен низкотемпературный безавтоклавный синтез силикатов кальция, основанный на взаимодействии исходных компонентов в водной среде, как наиболее перспективный способ их получения.

Так, в работе [7] предложен способ получения волластонита из фосфогипса, диоксида кремния и кокса путем восстановительного обжига фосфогипсовой шихты при температуре 1200 °С. Метод позволяет интенсифицировать и упростить процесс получения волластонита. Кроме того, использование фосфогипса дает возможность получить сернистый газ для производства серной кислоты.

В работе [8] предложен способ получения волластонита путем плавления двух типов отходов — фосфогипса и кремнегеля (отход производства фтористого алюминия) или кварцевого песка

в присутствии серы, углерода, сульфата цинка и фосфата кальция при температуре 1250–1300 °С; резкого охлаждения расплава в воде и последующей обработки гранул в окислительной среде при 830–920 °С. Предлагаемый способ позволяет получить игольчатый волластонит с соотношением $l/d > 30$ и выходом 96–97 %.

В 80-х гг. была предложена технология переработки борогипса с получением волластонита и диоксида серы [9]. Этот способ включает термообработку борогипса путем прямого электронагрева при 1250–1300 °С в течение 25–30 мин, охлаждение полученного расплава со скоростью 3–5 град/мин и улавливание диоксида серы.

Учеными из Туниса [10] предложен низкотемпературный способ получения силиката кальция и сульфата натрия из фосфогипса. Установлено, что оптимальная степень прохождения реакции (98 %) достигается при добавлении предварительного приготовленного раствора силиката натрия (соотношение $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$) к водной суспензии фосфогипса (оптимальное соотношение Т:Ж=1:12) с последующим перемешиванием в течение 60 мин. Показано, что в результате обжига осадка при 900 °С, полученного в результате реакции, происходит формирование волластонита.

Подобный способ ранее был предложен румынскими учеными [11]. Ксонотлит $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$, образующийся как промежуточный продукт при взаимодействии метасиликата натрия с фосфогипсом (или природным гипсом), после сушки подвергают обжигу в течение 15 мин при 800 °С и получают β -волластонит. Из фильтрата выкристаллизовывают сульфат натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

В Егорьевском технологическом институте МГТУ «Станкин» разработана технология низкотемпературного гидрохимического синтеза гидросиликатов кальция и тонкодисперсного волластонита из техногенных отходов — фосфогипса и кремнегеля — в присутствии гидроксидов металлов I и II групп, аммония или их смесей и хлорида натрия [12–14]. Способ позволяет производить волластонит высокой степени чистоты, белизны и однородности по размерам частиц (порошки на 75–85 % состоят из частиц размером 3–12 мкм), утилизировать отходы производства фосфорных удобрений и фтористого алюминия, упростить и удешевить процесс [12].

С 2007 г. Институтом химии Дальневосточного отделения РАН совместно с Владивостокским государственным университетом экономики и сервиса, Дальневосточным федеральным университетом активно проводятся работы, связанные с разработкой физико-химических основ комплексной переработки многотоннажных отходов производства борной кислоты (борогипса), накопленных на территории Дальневосточного федерального округа (г. Дальнегорск и г. Комсомольск-на-Амуре). Показана возможность комплексной переработки борогипса с получением силикатов кальция, в том числе волластонита, и калийных удобрений [15–19]. Борогипс представляет особый интерес, поскольку содержит в своем составе как кальциевую, так и кремниевую составляющие (дигидрат сульфата кальция и аморфный кремнезем) в оптимальном соотношении для получения волластонита, в связи с чем не требуется сырье из дополнительных источников для дошихтовки исходной смеси.

Продолжением работ стало получение игольчатого волластонита из борогипса, исследование возможности его применения в строительной отрасли [20]. Совместно с Дальневосточным федеральным университетом показана возможность использования добавки на основе волластонита, полученного из борогипса, при производстве бетона [20, 21]. Полученные результаты показали, что добавка материала на основе волластонита, полученного при автоклавном синтезе из борогипса, способствует увеличению прочности, уменьшению величины водопоглощения и повышению морозостойкости мелкозернистого бетона.

Таким образом, гипсовые техногенные отходы, накопленные в большом количестве практически в каждом регионе РФ, являются перспективным сырьем для получения синтетического волластонита и материалов на его основе, о чем свидетельствуют научные исследования отечественных и зарубежных ученых. Создание производства синтетического волластонита будет способствовать снижению потребности России в волластонитовом сырье при одновременном решении проблемы утилизации многотоннажных техногенных месторождений.

Список литературы

1. Евдакова Л. Н., Воробьев А. В. Методологические основы экономической оценки использования отходов в производстве // Управленец. 2014. № 3 (49). С. 42–45.
2. Комаров М. А., Алискеров В. А., Кусевич В. И., Заверткин В. Л. Горнопромышленные отходы — дополнительный источник минерального сырья // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2007. № 4.

3. Гладун В. Д., Акатьева Л. В., Холькин А. И. Синтетические силикаты кальция. М.: ИРИСБУК, 2011. 232 с.
4. Гладун В. Д., Акатьева Л. В., Андреева Н. Н., Холькин А. И. Получение и применение синтетического волластонита из природного и техногенного сырья // Химическая технология. 2004. № 9. С. 4–11.
5. Тюльнин В. А., Ткач В. Р., Эйрих В. И., Стародубцев Н. П. Волластонит: уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения. М.: Руда и металлы. 2003. 144 с.
6. Обзор рынка волластонита в СНГ. 6-е издание. М.: Инфолайн, 2017. 124 с.
7. А. с. СССР 827386. Способ получения синтетического волластонита / Г. О. Григорян, Е. М. Хечумян. Заявл. 01.08.77; опубл. 07.05.81, Бюл. № 17.
8. Патент РФ 2091304. Способ получения волластонита / Л. А. Башаева, И. А. Башаева, В. Д. Гладун и др. Заявл. 23.01.1996; опубл. 27.09.97.
9. А. с. СССР 1446129. Способ получения синтетического волластонита и диоксида серы / В. А. Ершов, Л. В. Юмашев, В. Л. Кузнецова и др. Заявл. 25.05.87; опубл. 23.12.88, Бюл. № 47.
10. Zemni S., Hajji M., Triki M., M'nif A., Hamzaoui A. H. Study of phosphogypsum transformation into calcium silicate and sodium sulfate and their physicochemical characterization // Journal of Cleaner Production. 2018. Vol. 198. P. 874–881.
11. Pat. RO 93046. Procedeu de obținere a silicatului de calciu sub formă de xonotlit și wollastonit sintetic / D. Becherescu, I. Lazău, I. Menessy, S. Vlaicu, F. Winter. 30.11.87.
12. Патент РФ 2090501. Способ получения тонкодисперсного волластонита / В. Д. Гладун, Н. Н. Андреева, А. П. Нилов и др. Заявл. 17.01.96; опубл. 20.09.97, Бюл. № 26.
13. Гладун В. Д., Акатьева Л. В., Андреева Н. Н., Холькин А. И. Получение и применение синтетического волластонита из природного и техногенного сырья // Химическая технология. 2004. № 9. С. 4–11.
14. Холькин А. И., Гладун В. Д., Акатьева Л. В. Физико-химический анализ как методологическая основа процессов переработки минерального сырья и получения неорганических материалов // Химическая технология. 2011. Т. 12. № 8. С. 449–464.
15. Гордиенко П. С., Ярусова С. Б., Колзунов В. А. и др. Получение силикатов кальция из отходов переработки борсодержащего минерального сырья // Химическая технология. 2011. Т. 12. № 3. С. 142–147.
16. Ярусова С. Б., Гордиенко П. С. Комплексная переработка отходов производства борной кислоты // Матер. совещ. «Прогрессивные методы обогащения и комплексная переработка природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения — 2014)». Караганда: Арко, 2014. С. 381–384.
17. Ярусова С. Б., Гордиенко П. С., Козин А. В. К вопросу о проблемах и перспективах комплексной переработки отходов производства борной кислоты // Тр. конгресса «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». Екатеринбург: УрО РАН, 2017. С. 108–110.
18. Патент РФ 2595682. Способ получения волластонита / П. С. Гордиенко, С. Б. Ярусова, А. В. Козин и др. Заявл. 30.09.2015; опубл. 27.08.16, Бюл. № 24.
19. Патент РФ 2601608. Способ комплексной переработки борогипса / П. С. Гордиенко, С. Б. Ярусова, А. В. Козин и др. Заявл. 30.09.2015; опубл. 10.11.16, Бюл. № 31.
20. Гордиенко П. С., Ярусова С. Б., Козин А. В. и др. Материал на основе синтетического волластонита и его влияние на функциональные свойства мелкозернистого бетона // Перспективные материалы. 2017. № 9. С. 40–48.
21. Yarusova S. B., Gordienko P. S., Kozin A. V. et al. Influence of synthetic calcium silicates on the strength properties of fine-grained concrete // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2018. V. 347. 012041.

УДК 553.042.002.68:666.76.001.8

ТЕХНОГЕННОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ И КЕРАМИКИ

*В. А. Перепелицын¹, А. В. Яговцев¹, В. Н. Мерзляков², В. В. Кочетков², А. А. Пономаренко³,
З. Г. Пономаренко¹, А. Ю. Колобов¹*

*(1 — ОАО «ДИНУР», г. Первоуральск, Россия; 2 — ООО «Циркон», г. Магнитогорск, Россия;
3 — ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия, pva-vostio@bk.ru)*

Актуальность проблемы техногенных образований. Количество промышленных отходов за последние 100 лет растет по экспоненте. В мире ежегодно образуется только твердых технологических отходов более 25 млрд т. Из этого количества третья часть (>7 млрд т) приходится на Россию. На территории РФ на начало 2013 г. накоплено более 90 млрд т отходов производства

и потребления. Площадь, занимаемая зонами организованного захоронения отходов, составляет более 400 тыс. га. Геоэкологические проблемы техногенных отходов связаны не только с охраной окружающей среды, но и непосредственно с экономическим развитием регионов. Образование отходов служит также показателем нерационального использования природных ресурсов, в то время как запасы многих из них находятся на грани истощения. Поэтому реабилитация промышленных отходов представляется актуальной природно-ресурсной, природоохранной, геоэкологической и экономической задачей.

Утилизация отходов является, с одной стороны, средством повышения эффективности производства и сбережения ресурсов, а с другой — естественным, обязательным условием восстановления равновесия в биосфере, поскольку позволяет снизить нагрузку на экосистемы и повысить их устойчивость. В России действуют различные федеральные и региональные программы, основная цель которых — обеспечение базовых условий для экологически безопасного устойчивого развития страны через создание нормативной, естественнонаучной и технологической базы, т.е. единой государственной политики в сфере обращения с отходами на всех уровнях, обеспечение стабилизации, а в дальнейшем сокращение и ликвидация загрязнения окружающей среды отходами, а также выход на экономию природных ресурсов за счет максимального вторичного вовлечения отходов в хозяйственный оборот. Одним из перспективных направлений инновационного процесса является полная переработка промышленных отходов в рамках региональных хозяйственных комплексов. Она включает извлечение из промышленных отходов ценных и дефицитных материалов (чистых оксидов, благородных, цветных, редких, радиоактивных и других элементов) и создание конструкционных и функциональных материалов с высокими эксплуатационными свойствами взамен природных, традиционных материалов и металлов. Реализация этой стратегии позволит существенно, более чем на 25 %, уменьшить потребление первичных природных ресурсов, а также решить вопросы сырьевой безопасности страны.

Химико-минеральная классификация техногенного огнеупорного и керамического сырья.

Предлагается следующая классификация техногенного сырья по химико-минеральному составу, масс. %:

- 1) кремнеземистое ($\text{SiO}_2 \geq 90$);
- 2) алюмосиликатное (система $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, каждого оксида 10–90);
- 3) корундовое (глиноземистое, $\text{Al}_2\text{O}_3 > 90$);
- 4) магнезиальное ($\text{MgO} \geq 90$);
- 5) магнезиально-шпинелидное (система $\text{MgO} - \text{R}_2\text{O}_3$, где $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Ti}_2\text{O}_3, \text{Mn}_2\text{O}_3, \text{MgO} > \sum \text{R}_2\text{O}_3$);
- 6) магнезиально-силикатное (система $\text{MgO} - \text{SiO}_2$, $\text{MgO} > 50$);
- 7) магнезиально-известковое (система $\text{MgO} - \text{CaO}$ при соотношении компонентов (70:30) ÷ (30:70));
- 8) известково-силикатное (система $\text{CaO} - \text{SiO}_2$, $\text{CaO} 65-75$, $\text{SiO}_2 25-35$);
- 9) известково-алюминатное (система $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{CaO} 8-30$, $\text{Al}_2\text{O}_3 70-92$);
- 10) известковое ($\text{CaO} \geq 90$);
- 11) цирконийсодержащее (система $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{C}$, $\text{ZrO}_2 \geq 5$);
- 12) карбидкремнийсодержащее (система $\text{SiC} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{C}$, $\text{SiC} \geq 10$);
- 13) углеродсодержащее (система $\text{RO} - \text{R}_2\text{O}_3 - \text{RO}_2 - \text{C}$, где $\text{RO} - \text{CaO}, \text{MgO}, \text{BaO}$; $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{Y}_2\text{O}_3, \text{Ce}_2\text{O}_3$; $\text{RO}_2 - \text{ZrO}_2, \text{SiO}_2, \text{TiO}_2$);
- 14) азотсодержащее (система $\text{Si} - \text{Al} - \text{Ti} - \text{O}_2 - \text{N}_2$, $\text{N}_2 \geq 5$);
- 15) специальное (бориды, нитриды, силициды, соединения РЗЭ различных химических классов, оксикарбиды, оксинитриды и др.).

Предлагаемый вариант химико-минеральной классификации включает 15 потенциальных групп материалов вторичных ресурсов неорганического состава, которые могут быть использованы в той или иной мере при производстве огнеупоров и керамики в качестве главного компонента шихты или функциональных добавок. Эта классификация, безусловно, не может претендовать на полное включение в систематику всех известных и применяемых в настоящее время при производстве новых тугоплавких соединений других химических классов (частично отнесенных к 15-й группе): хромитов (LaCrO_3), сложных оксидов ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ — иттрий-алюминиевый гранат),

фосфатов ($AlPO_4$ и др), титанатов ($CaTiO_3$, $SrTiO_3$ и др.), а также ряда металлов с высокой температурой плавления (W, Mo, Cr и др.), всего более 150 веществ. Каждая группа вторичного минерального сырья, в свою очередь, содержит, как правило, несколько техногенных материалов, каждый из которых обладает не только достаточной огнеупорностью, но и комплексом других ценных свойств. По современной полифункциональной концепции, любое первичное (природное и синтетическое) или вторичное (техногенное) сырье имеет совокупность физико-химических свойств, позволяющих использование его в качестве сырьевого материала в двух и более отраслях промышленности. Например, корунд и карбид кремния — это не только износостойчивые огнеупорные материалы, но и качественные абразивы и керамика; а карбид кремния еще и отличный высокотемпературный электронагреватель. Следовательно, каждый минерал (неорганическое соединение) и тем более полифазные материалы, в том числе техногенные, являются многофункциональным сырьем.

Техногенное сырье Урала для производства огнеупоров и керамики. После распада СССР в огнеупорной и керамической промышленности России резко обострились проблемы обеспечения качественным магнезиальным, алюмосиликатным, высокоглиноземистым, цирконовым сырьем, а также графитом и хромитом. Многолетний опыт деятельности Восточного института огнеупоров (г. Екатеринбург) показал, что одним из путей выхода из сырьевого кризиса является использование техногенных минеральных ресурсов.

За последние 90 лет в Уральском регионе накоплены более 20 млрд т техногенных образований, среди которых более 70 % могут быть утилизированы в качестве вторичного минерального сырья. Главными поставщиками техногенного сырья являются горнодобывающая и металлургическая промышленность, а также теплоэнергетика, использующая твердое топливо. Среди многочисленных разновидностей вторичного минерального сырья, кроме огнеупорного лома отработанных футеровок тепловых агрегатов, имеются разнообразные неорганические материалы и вещества, которые могут быть использованы в огнеупорной промышленности. В связи с жесткими требованиями по огнеупорности (не менее 1580 °С) только около 1,0 % от общего объема вторичных минеральных ресурсов может быть использовано в качестве сырья для производства огнеупоров. Для грубой и тонкой керамики пригодно ~5 % техногенных образований.

В настоящее время отечественная и зарубежная промышленность использует для этого более 150 различных первичных сырьевых материалов, в том числе более 100 веществ неорганического состава.

Вещественный состав сырья представлен соединениями различных химических классов: оксидами, силикатами, карбидами, нитридами, элементами, фосфатами, гидроксидами, в меньшей степени боратами, сульфатами и другими. В зависимости от происхождения (генезиса) неорганические разновидности сырья можно объединить в три большие группы: природное, синтезированное и техногенное.

Согласно ГОСТ 28874, огнеупоры классифицируются по химико-минеральному составу на 17 типов: кремнеземистые, алюмосиликатные, глиноземистые, глиноземоизвестковые, магнезиальные, магнезиально-известковые, известковые, магнезиально-шпинелидные, магнезиально-силикатные, хромистые, цирконистые, оксидные, углеродистые, карбидкремниевые, бескислородные, сиалоны и специальные сложного состава. С учетом данной стандартной классификации и наличия доступных исходных материалов нами разработана вещественно-генетическая классификация главных (массовых) разновидностей минерального сырья, применяемого для изготовления огнеупоров (табл. 1). Среди многочисленных разновидностей природного и искусственного огнеупорного сырья условно выделены 12 химических классов, которые включают 36 групп природных минералов и искусственных соединений. Природное, синтезированное и техногенное минеральное (неорганическое) сырье представлено кремнеземистыми, алюмосиликатными, корундовыми, магнезиальными, магнезиально-шпинелидными, магнезиально-силикатными, магнезиально-известковыми, углерод-, цирконий-, карбидкремнийсодержащими, глиноземоизвестковыми и оксидными (специальными) материалами.

Классификация главных разновидностей огнеупорных сырьевых материалов

Тип огнеупора, система (состав, масс.%)	Генетические разновидности сырья		
	Природное	Синтезированное	Техногенное
Кремнеземистые (SiO ₂)	Кварцит, маршаллит, кварц, опал, диатомит, песок кварцевый	Кремнеземистое стекло (лешательерит), стекловолокно	Микрокремнезем, шламовый кварцит
Алюмосиликатные и корундовые, $\Sigma(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2) > 70$	Глина огнеупорная, каолин, топаз, кианит, андалузит, силлиманит, боксит маложелезистый, песок кварцевый	Корунд табулярный, корунд плавленный (белый, нормальный, легированный), муллит плавленный, стекловолокно алюмосиликатное	Шламовый корунд, пирофиллит, пылеунос глиноземов, отходы катализаторов оргсинтеза, вторичные огнеупоры, алюмотермические шлаки, зола алюмосиликатная
Магнезиальные, MgO \geq 85	Магнезит, брусит, гидромагнезит, хунтит, бишофит	Периклаз: спеченный, плавленный, магнезия	Пыль обжиговых печей (каустический магнезит), некондиционные брусит и магнезит
Магнезиально-шпинелидные, MgO-Cr ₂ O ₃ , MgO-Al ₂ O ₃ , MgO-FeO-Al ₂ O ₃	Магнезит, хромит, хромшпинелиды (магнохромит, алюмохромит, феррихромпикотит)	Периклазохромит (спеченный, плавленный), шпинель (спеченная, плавленная), герцинит, хромоглиноземошпинелид плавленный	Алюмохромовые катализаторы нефтехимии, шлаки углеродистого феррохрома (силикатно-шпинельные)
Магнезиально-силикатные, $\Sigma(\text{MgO} + \text{SiO}_2) \geq 60$	Дунит, оливинит, серпентинит, тальк, талькомагнезит	Доломит (спеченный, плавленный), дунит (спеченный, плавленный), форстерит (спеченный, плавленный)	Шлаки феррохрома, отходы флотации талька и обогащения хром-руды
Магнезиально-известковые, MgO \geq CaO	Доломит, магнезит доломитизированный, известняк, мел и др.	Доломит (спеченный, плавленный)	Пыль обжиговых печей, карбидный ил Ca[OH] ₂
Углеродосодержащие C = 4–40	Графит, шунгит, антрацит, кварц	Искусственные графиты, технический углерод, в смеси с MgO, Al ₂ O ₃ , шпинелью ZrO ₂ , SiO ₂ и др.	Графитовая спель, электроды печей, вторичные огнеупоры, отходы графитации электродов
Цирконийсодержащие, ZrO ₂ -SiO ₂	Бадделеит, циркон	Бадделеит: спеченный, плавленный, бакор	Вторичные огнеупоры
Карбидкремнийсодержащие, SiC	Кварц, шунгит, графит, уголь	Карбид кремния (зеленый, черный), графит силицированный	Отходы графитации электродов (SiC+SiO ₂)
Глиноземоизвестковые, CaO=8–30	Известняк, мел, боксит	Бонит, ВГЦ, ГЦ	Алюмотермические шлаки
Оксидные специальные	Берилл, касситерит	BeO, Cr ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , SnO ₂	Вторичные огнеупоры и керамика

Общая характеристика главных видов техногенного огнеупорного, минерального сырья приведена в таблице 2. Наиболее высокоогнеупорное техногенное сырье представлено преимущественно некондиционным отвальным магнезитом, магнезитовыми отходами обогащения талька, пылеуносом обжиговых и плавильных печей (каустический магнезит), осypью и корковой зоной блоков плавленного периклаза, а также магнезиальными продуктами химического производства (хлориды, сульфаты и карбонаты магния).

Главные техногенные ресурсы огнеупорного и керамического сырья

Виды и источники вторичного сырья	Вещественный состав (основа)	Минеральный (фазовый) состав	Запасы (порядок), т	Возможное использование
Магнезиальные				
Отвальные бруситы	Брусит, магнезит	$MgO(OH)_2$ $MgCO_3$ $CaMg(CO_3)_2$	$n \cdot 10^3$	Периклазовые огнеупоры
Некондиционный магнезит	Магнезит, доломит	$MgCO_3$ $CaMg(CO_3)_2$	$n \cdot 10^5$	–
Доломитовые отвалы	Доломит, кальцит, глина	$CaMg(CO_3)_2$ $CaCO_3$	$n \cdot 10^7$	–
Талькомагнезитовые отходы	Магнезит, гематит, хлорит	$MgCO_3, Fe_2O_3$	$n \cdot 10^4$	Заправочные порошки
Магнезиальный пылеунос	Периклаз, магнезит	$MgO, MgCO_3$		Магнезиальные огнеупоры и цементы
Хлоридные и карбонатные магнезиальные отходы	Бишофит, карналлит, гидромагнезит	$MgCl \cdot 6H_2O,$ $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$n \cdot 10^4$	Периклазовые огнеупоры и бетоны
Магнезиальные второгнеупоры	Периклаз, примеси	$MgO, CaMgSiO_4,$ $Ca_2SiO_4, MgFe_2O_4$		Основные огнеупоры
Алюмосиликатные и глиноземсодержащие				
Отходы глиноземистых катализаторов оргсинтеза	Глинозем, оксид хрома, кремнезем	$\gamma -Al_2O_3, SiO_2, Cr_2O_3$	$n \cdot 10^5$	ВГ ¹⁾ -огнеупоры
Алюмотермические шлаки	Алюминаты кальция, шпинель, корунд	$CaO \cdot Al_2O_3,$ $CaO \cdot 2Al_2O_3,$ $CaO \cdot 6Al_2O_3,$ $MgAl_2O_4$	$n \cdot 10^3$	ВГ-цемент
Шламовые отходы электрокорунда	Электрокорунд, железо	$\alpha -Al_2O_3,$ $\alpha - (Al, Cr)_2O_3$	$n \cdot 10^3$	ВГ-огнеупоры
Алюмосиликатные золы теплоэнергетики	Алюмосиликатное стекло	$Al_2O_3 \cdot 3SiO_2,$ Fe_2O_3, Fe_3O_4	$n \cdot 10^7$	Шамотный легковес
Пирофиллитсодержащие породы	Пирофиллит, кварц	$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O,$ SiO_2, FeS_2	$n \cdot 10^3$	Шамот
Алюмосиликатные второгнеупоры	Муллит, стекло			
Пыль ШОУ ²⁾ и ВПГ ³⁾	Каолинит, метакаолинит, глинозем	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2,$ Al_2O_3	$n \cdot 10^5$	–
Магнезиально-силикатные				
Отходы обогащения хром-руды	Серпентин, брусит	$3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ $Mg(OH)_2$	$n \cdot 10^7$	Форстеритовые огнеупоры и стеатитовая керамика
Отходы обогащения асбеста	–	$3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ $Mg(OH)_2 (Mg, Fe)$ $(Cr, Fe, Al)_2O_4$	$n \cdot 10^9$	Стеатитовая керамика
Некондиционная хром-руда	Хромит, серпентин	$3MgO \cdot 2SiO_2 - 2H_2O$	$n \cdot 10^6$	ХФ ⁵⁾ -огнеупоры

Виды и источники вторичного сырья	Вещественный состав (основа)	Минеральный (фазовый) состав	Запасы (порядок), т	Возможное использование
Отходы обогащения талька	Тальк, магнезит, хлорит	$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \times \times 2\text{H}_2\text{O} \times \text{MgCO}_3$	$n \cdot 10^4$	Форстеритовые огнеупоры
Оливиновые концентраты от обогащения	Оливинит, кальцит	$(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$, CaCO_3	$n \cdot 10^4$	–
Шлаки углеродистого феррохрома	Форстерит, шпинель	$\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$, $\text{Mg}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$	$n \cdot 10^5$	ФШ ⁽⁶⁾ -огнеупоры
Цирконийсодержащие				
Бакоровые изделия из футеровок стекловаренных печей Лом изделий из МНЛЗ Лом изделий КМЦ ⁽⁴⁾	Бадделеит Корунд Стекло Бадделеит Корунд Муллит	ZrO_2 (мон.) Al_2O_3 ZrO_2 (мон.) ZrO_2 (куб.)	$n \cdot 10^5$	Бакор Шпинель ВГ-огнеупоры спец-керамика
Кремнеземистые				
Пыли кремнистых сплавов	Аморфный кремнезем	SiO_2	$n \cdot 10^5$	Кремнеземистые массы
Кварцевые отходы обогащения руд каолина, глины и др.	Кварц, глина	SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$n \cdot 10^4$	Монолитные футеровки
Пирофиллитовые отходы	Кварц, пирофиллит, пирит	SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$, FeS_2	$n \cdot 10^6$	–
Кварцево-сланцевые отходы	Кварц, мусковит	SiO_2 , $\text{K}_2(\text{OH})_2$ ($\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$)	$n \cdot 10^6$	–
Отходы формовочных земель (песков)	Кварц, кристобалит, стекло, железо	SiO_2 , Fe, Fe_3O_4	$n \cdot 10^4$	–
Известьсодержащие				
Пылеунос известковых и доломитообжиговых печей	Известь, периклаз, доломит	CaO , MgO , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	$n \cdot 10^4$	Известково-периклазовые огнеупоры
Доломитовые отвалы	Доломит, известняк	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ CaCO_3	$n \cdot 10^7$	–
Самораспадающиеся ферросплавные шлаки	Ортосиликаты кальция	$\gamma\text{-Ca}_2(\text{SiO}_4)$, $\text{Mg}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$	$n \cdot 10^5$	Известково-силикатные огнеупоры
Рафинировочные сталеплавильные шлаки	Алюминаты кальция	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	$n \cdot 10^4$	–
Электротермофосфорные шлаки	Волластони, анортит	CaSiO_3 , $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	$n \cdot 10^4$	Шлакообразующие смеси
Шламы бокситовые и нефелиновые	Силикаты кальция, кальцит, гематит, алюминаты	Ca_2SiO_4 , CaCO_3 , Fe_2O_3 , NaAlO_2	$n \cdot 10^6$	–
Известковые и доломитовые шламы	Гашеная известь, брусит	$\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$	$n \cdot 10^5$	Известково-периклазовые огнеупоры
Углеродсодержащие				
Лом оксидноуглеродистых огнеупоров	Графит, периклаз, корунд, шпинель	C, Mg, Al_2O_3 , MgAl_2O_4	$n \cdot 10^3$	Оксидноуглеродистые огнеупоры
Графитовая спель	Графит, железо, шлак	C, $\alpha\text{-Fe}$	$n \cdot 10^5$	Углеродсодержащие огнеупоры
Отходы графитации электродов	Графит, карборунд	C, SiC, SiO_2	$n \cdot 10^4$	Карбидкремниевые огнеупоры
Шламовый карборунд	Карбид кремния, железо	SiC, $\alpha\text{-Fe}$	$n \cdot 10^3$	–

Виды и источники вторичного сырья	Вещественный состав (основа)	Минеральный (фазовый) состав	Запасы (порядок), т	Возможное использование
Карборундовые капсулы	Карбид кремния, стекло	SiC, SiO ₂	n · 10 ²	Углеродсодержащие огнеупоры
Электродные огарки электролизеров	Графит, углерод	C _{кр} , C _{аморф}	n · 10 ²	

1) высокоглиноземистые; 2) шамотообжиговые печи; 3) вращающиеся печи для обжига глинозема; 4) корундомуллитациркониевые; 5) хромофорстеритовые; 6) форстеритошпинельные.

К числу магнезиально-силикатных отходов относятся: некондиционные хромовые руды Сарановского месторождения и нерудные продукты их обогащения, серпентиновые отходы обогащения талька и асбеста, циклонная пыль печей для обжига дунита, форстеритошпинельные ферросплавные шлаки и другие материалы. Суммарный годовой объем прироста таких отходов составляет 20 млн т, запасы в отвалах — более 4,5 млрд т, в том числе от добычи и обогащения асбеста — около 4,0 млрд т.

Алюмосиликатное техногенное сырье представлено большой группой каолин- и глиноземсодержащих материалов: высокоглиноземистые отходы катализаторов химической промышленности, вскрышные породы и отходы углеобогащения (каолин + уголь), пылеунос ТЭС и вращающихся печей для обжига глинозема и шамота, шламовые отходы электрокорунда абразивного производства, высокоглиноземистые ферросплавные алюмотермические шлаки, травильные алюминийсодержащие растворы предприятий цветной металлургии и синтеза органических соединений (фосфаты, алкоголяты алюминия и др.). Суммарный годовой прирост этих материалов в регионе составляет 500–600 млн т.

В группу техногенных высококремнеземистых материалов входят некондиционные и шламовые кварциты, микрокремнезем-дисперсная пыль от производства кристаллического кремния и кремнийсодержащих ферросплавов (до 98 % SiO₂), а также весьма крупномасштабные кварцитовые (некондиция) и кварцевые отходы огнеупорной и горнодобывающей промышленности и другие материалы.

Наиболее распространенными и тугоплавкими кальцийсодержащими материалами являются доломитовые и известняковые отвалы, самораспадающиеся ферросплавные рафинировочные шлаки, бокситовые («красные») и нефелиновые шламы, известково-алюминатные (алюмотермические) ферросплавные шлаки, пылеунос печей для обжига доломита и извести. Из группы углеродсодержащих отходов для огнеупорной промышленности представляют интерес графитовая спель доменного производства, графитовые и карбидокремниевые отходы металлургической, химической и керамической промышленности. Наиболее ценными являются отработанные оксидоуглеродистые футеровки.

Помимо традиционного использования неметаллических компонентов в качестве дешевого сырья для стройиндустрии технически и экономически эффективнее применение огнеупорных и тугоплавких техногенных материалов для производства огнеупоров, керамики, цементов и других более наукоемких и дорогих видов продукции. Именно при переработке техногенных образований в огнеупорной и керамической промышленности можно быстро получить экономический эффект и возврат вложенных средств.

Выводы. Предложен вариант химико-минеральной классификации техногенного минерального сырья, включающей 15 групп вторичных минеральных ресурсов, пригодных после дополнительной обработки для производства огнеупоров и керамики. Рассмотрены вторичные минеральные ресурсы преимущественно Уральского региона. Ориентировочные суммарные запасы данных сырьевых материалов в Уральском регионе превышают 140 млн т.

Список литературы

1. Перепелицын В. А., Юксеева И. В., Остряков Л. В. Техногенное сырье Урала для производства огнеупоров // Огнеупоры и техническая керамика. 2009. № 6. С. 50–54.

2. Перепелицын В. А., Рывтин В. М., Коротеев В. А. и др. Техногенное минеральное сырье Урала. Екатеринбург: УрО РАН, 2013. 332 с.
3. Перепелицын В. А., Рывтин В. М., Гильварг С. И. и др. Ферросплавные алюминотермические шлаки. Екатеринбург: Уральский рабочий, 2014. 368 с.
4. Перепелицын В. А., Табулович Ф. А. Минерально-сырьевая база Первоуральского динасового завода (ОАО «ДИНУР») и направления ее рационального использования // Минеральное сырье Урала. 2007. № 5/6 (13). С. 3–29.

УДК 669.054

ВОЗМОЖНОСТЬ ПЕРЕРАБОТКИ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПЫЛЕЙ

С. Р. Худояров, У. М. Холикулов

(Алмалыкский филиал НИТУ «МИСУС», г. Алмалык, Узбекистан, suleyman0677@yandex.ru)

Черная металлургия Республики Узбекистан представлена таким предприятием, как АО «Узметкомбинат». Основным источником сырья для выплавки стали является железосодержащий лом различного состава. Выплавку стали на предприятии осуществляют в дуговой сталеплавильной печи. При плавке образуется большое количество пыли, уносимой отходящими газами. В пылях сталеплавильных печей, кроме железосодержащих компонентов, содержится значительное количество цинка в виде оксида (ZnO до 17 %).

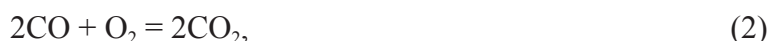
Металлолом является главным источником поступления в сталеплавильные агрегаты таких примесей, как цинк и свинец, попадающих в шихту с оцинкованным железом, латунными и бронзовыми деталями, оболочкой электрокабелей и т.п.

На состав выносимой пыли существенное влияние оказывает состав шихты. Это влияние особенно заметно при выплавке стали в дуговых сталеплавильных печах. Переработка такой пыли требует особого внимания. Во-первых, использовать их в качестве добавки в шихту нельзя, это ухудшит качество стали. Во-вторых, она не подлежит захоронению в земле, так как возможно «отравление» почвы, что запрещено в ряде стран. В-третьих, из такой пыли целесообразно извлекать содержащиеся в ней ценные, помимо железа, компоненты.

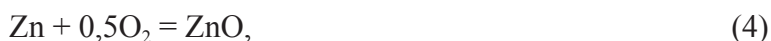
Проблема вовлечения в сталеплавильное производство пылей особенно остро стоит в настоящее время, когда предприятия черной металлургии республики испытывают дефицит в сырье. В настоящее время на складах АО «Узметкомбинат» уже накоплено 60 тыс. т и ежегодно образуется 10 тыс. т сталеплавильных пылей с содержанием ZnO до 17 %.

Одним из решений данной проблемы может стать уменьшение количества цинка, загружаемого в сталеплавильную печь вместе с сырьем.

Проведенными исследованиями было установлено, что отгонка цинка и восстановление оксидов железа возможно путем восстановительного обжига. В качестве восстановителя возможно использование бурого угля Ангрэнского месторождения. Восстановление оксида цинка, содержащегося в сталеплавильных пылях, можно описать следующими реакциями:



Первая реакция протекает в шихте при контакте соединений цинка с углеродом, а реакции (2) и (3) — в газовом пространстве печи над шихтой. Цинковые пары окисляются в газовом пространстве печи по реакции



затем уносятся газовым потоком в пылеуловительную систему.

Железо, присутствующее в сталеплавильных пылях в процессе вельцевания, также будет активно восстанавливаться из оксидных соединений до металла и восстанавливать цинк из оксида по реакции:



Железо при вельцевании сталеплавильных пылей будет способствовать повышению извлечения цинка в возгоны. Кроме того, за счет науглероживания железа при температуре 1150 °С при вельцевании будет образовываться чугуи. В результате вельцевания содержание цинка в пылях можно снизить до 0,1–1,0 % и получить твердый продукт, так называемый «клинкер», в котором основная часть железа будет находиться в металлической форме, что позволит без предварительной подготовки переплавить его в сталеплавильных печах. Второй продукт вельцевания — «вельц-окислы» с содержанием цинка 56–65 %, могут быть переработаны гидрометаллургическим способом с целью получения металлического цинка или реализованы в лакокрасочное производство.

Список литературы

1. Юсупходжаев А. А., Валиев Х. Р., Худояров С. Р., Магкаримов С. Т. Повышение эффективности сталеплавильного производства доизвлечением ценных компонентов из утилизируемых шлаков // Черные металлы. 2015. № 1. С. 19–22.
2. Seshadri Seetharaman Treatise on process metallurgy Industrial Processes. Elsevier Ltd, 2014. 1745 p.
3. Козлов П. А., Пovyшева Е. В., Золкина А. В., Воробьев А. Г. Современное состояние и перспективы использования вельц-процесса для извлечения цинка из пылей электродуговых печей // Цветные металлы. 2009. № 7. С. 36–40.

УДК 669.712

УТИЛИЗАЦИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА И ОТВАЛЬНОГО ШЛАМА ВЕТВИ СПЕКАНИЯ ПАВЛОДАРСКОГО АЛЮМИНИЕВОГО ЗАВОДА АО «АЛЮМИНИЙ КАЗАХСТАНА»

М. С. Досекеиов, М. С. Алмагамбетов, Н. З. Нургали

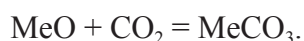
(ТОО «Научно-исследовательско-инжиниринговый центр ERG», г. Актюбе, Республика Казахстан, murat.dossekenov@erg.kz)

На сегодня промышленные предприятия являются одними из основных источников таких групп отходов, как газы, твердые отходы и стоки. Пыление, загрязнение почвы и сточных вод тяжелыми металлами, покрытие ими обширных плодородных площадей, экологические платежи для предприятий и их ежегодное повышение — вот некоторые отрицательные аспекты выбросов, сбросов, складирования и хранения отходов производства. Комплексный подход к решению таких проблем является хорошим подспорьем получения качественного товарного продукта с одновременной утилизацией некоторых видов отходов.

С целью определения возможности комплексной утилизации углекислого газа и отвальных шламов ветви спекания глинозема Павлодарского алюминиевого завода (ПАЗ) и получения из них качественных строительных изделий проведены исследования по автоклавной карбонизации шлама, сформованного в брикеты полусухим прессованием.

Основным отходом производства глинозема АО «Алюминий Казахстана» является отвальный шлаи ветви спекания, который в своем составе содержит оксиды кальция, кремния, алюминия, железа, титана, натрия и других элементов. Объем шламонакопителя превышает 60 млн т. Ежегодно образуется не менее 2 млн т отвального шлаи глиноземного производства, реализующего схему параллельного «Байер-спекания». Процесс спекания производится сжиганием топлива с образованием отходящих газов, в составе которых присутствует и углекислый газ.

В мировой практике известен ряд работ, в которых предлагается проводить процесс получения карбонатов из высокоосновных шлаков сталеплавильного производства [1, 2, 3]. Эта технология основана на получении карбонатов кальция или магния из компонентов сырья в среде углекислого газа по экзотермическим реакциям типа



С увеличением избыточного давления углекислого газа в системе $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$ сродство CaO к CO_2 растет [4]. При этом реакция карбонизации оксида кальция идет с выделением теплоты. По аналогичным реакциям идет и процесс карбонизации оксида магния. Содержание основных элементов в отвальном шламе было следующим, масс. %: 3,9–5,0 Al_2O_3 , 0,9–1,5 Na_2O , 27–32 Fe_2O_3 , 39–44 CaO , 19–21 SiO_2 , 1,8–2,5 TiO_2 , 0,8–1,0 CO_2 . Согласно данным минералогического анализа, в нем содержится, масс. %: 40,0–50,0 $\beta\text{-}2\text{Ca}_2\text{SiO}_4$, 21,0–25,0 магнетита, 11,0–13,0 алюможелезистого гидрограната, 4,0–6,0 перовскита, 3,0–5,0 трехкальциевого алюмината и 2,0–3,0 гидроалюмосиликата натрия. Гранулометрический состав исходных шламов представлен в таблице 1.

Таблица 1

Гранулометрический состав отвального шлама, %

+0,900 мм	0,900–0,630 мм	0,630–0,450 мм	0,450–0,315 мм	0,315–0,160 мм	0,160–0,100 мм	-0,100 мм
9,87	11,27	20,85	10,92	22,12	13,24	11,73

По фазовому составу отвальные шламы более чем на половину состоят из двухкальциевого силиката (белит), который, в свою очередь, активно подвергается карбонизации в твердом виде с получением карбонатов кальция. Теоретически при 100 % карбонизации на одну тонну шлама потребуется до 330 кг углекислого газа.

Для определения технологических параметров процесса автоклавной карбонизации брикетов из шламов ПАЗ были проведены 4 серии опытов. Формование осуществляли на лабораторном гидравлическом прессе ИП-50. Брикетки представляли собой кубики размером 50×50×35 мм. Карбонизацию проводили в автоклаве Berghoff BR-2000 с использованием углекислоты пищевой, содержание CO_2 не менее 99 %. Давление в процессе карбонизации в автоклаве поддерживали на уровне 1,0, 1,5 и 2,0 МПа, длительность выдержки при постоянном давлении составляла 10 часов.

Как видно из фракционного состава шлама, половина частиц крупнее 315 мкм. Поэтому в первую очередь подбирали усилие формования полусырой массы шлама. В таблице 2 представлены условия изготовления брикетов и результаты испытаний их на прочность при сжатии.

На рисунке 1 представлен внешний вид карбонизированных брикетов из шламов ПАЗ.

По результатам ранее проведенных опытов на шлаках рафинированного феррохрома, в которых реагирующего агента (CaO и MgO) больше, при давлении CO_2 , равном 1,0 МПа, и длительности выдержки 10 часов, средняя прочность составила 450 кг/см² [5].

На рисунке 2 представлена диаграмма средних значений прочности всех испытанных брикетов.

Таблица 2

Условия проведения исследований и результаты испытания карбонизированных брикетов из шламов ПАЗ

Номер серии опытов	Материал (измельченный/ исходный, %)	Усилие формования, кН/см ²	Добавка влаги сверх сухой массы, %	Давление CO_2 , МПа	Прочность при сжатии, кг/см ²
1	0/100	1,5	8	1,0	82
	0/100	3	8	1,0	145
	0/100	4	8	1,0	396
2	30/70	1,5	10	1,0	146
	30/70	3	10	1,0	230
3	30/70	1,5	10	1,5	161
	30/70	3	10	1,5	312
4	30/70	1,5	10	2,0	203
	30/70	3	10	2,0	372



Рис. 1. Брикеты из шламов после автоклавной карбонизации

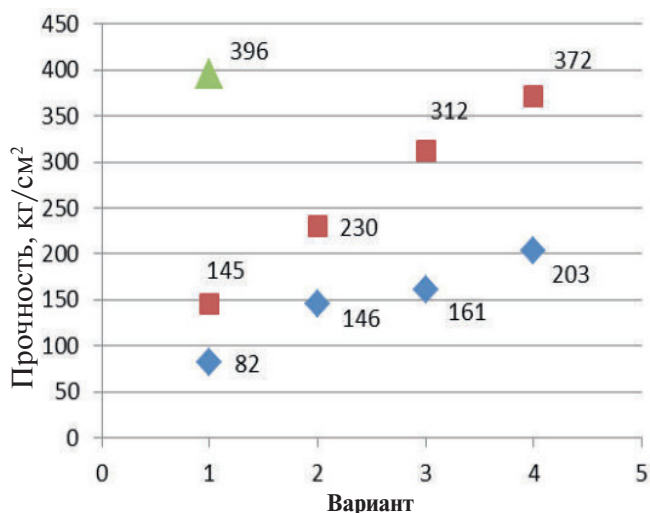


Рис. 2. Средние значения прочности на сжатие брикетов из шлама ПАЗ

Изначально определено влияние усилия формования сырых брикетов на последующую их прочность после карбонизации. Увеличение усилия формования с 1,5 до 4 кН/см² положительно сказалось на прочности карбонизированных брикетов. При этом было отмечено, что исходный грансостав шлама не оптимален, так как в сыром виде брикеты получались с пониженной прочностью. Повышение усилия формования сверх 4 кН/см² приводит к перепрессовке брикетов, а также повышенной удельной массе формуемого строительного изделия.

Следующие опыты проведены на брикетах, сформованных при усилие 1,5 и 3 кН/см². С целью улучшения показателей сырой прочности в состав шихты вводили 30 % по массе молотого до фракции –74 мкм шлама. Как видно из графика, с увеличением давления углекислого газа в автоклаве и подборе оптимального усилия формования происходит увеличение прочности брикетов.

Исходя из представленных данных можно сделать вывод, что из шламов ПАЗ при умеренных давлениях углекислого газа в автоклавах, а также оптимальном его грансоставе можно получать изделия с прочностью не менее 200 кг/см², что удовлетворяет, а в некоторых случаях превышает требования к кирпичам и камням керамическим по ГОСТ 530–2012. Увеличение давления СО₂ до 2,0 МПа при карбонизации изделий из шлама позволит получить более прочные строительные материалы, например, качественные ячеистые изделия с пониженной плотностью и высокой прочностью. Проведенные исследования показывают, что автоклавной карбонизацией сформованных строительных изделий возможно утилизировать отвальный шлак ветви спекания ПАЗ, а также часть отходящего газа при выделении из него углекислого газа с получением качественного продукта.

Список литературы

1. Johnson D.C. Accelerated carbonation of stainless steel slag // *Environmental Technology*. 2003. V. 25. Is. 6. P. 35–44.
2. Tsutsumi Naoto, Tanaka Makoto, Tasaki Tomoaki at al. Development of rapid stabilization process for steelmaking slag // *Nippon Steel Technical Report*. 2008. № 98. P. 99–109.
3. Huijgen Wouter J.J., Witkamp Geert-Jan, Comans Rob N.J. Mineral CO₂ Sequestration by Steel Slag Carbonation // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. Is. 24. P. 9676–9682.
4. Монастырев А.В. Производство извести. М.: Высшая школа. 1978. 1385 с.
5. Досекенов М.С., Бондаренко И.В., Рошин А.В. Исследование процесса карбонизации лежалого шлака рафинированного феррохрома с целью его утилизации // *Черная металлургия*. 2014. № 12. С. 68–71.

Секция 2

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

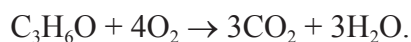
СИНТЕЗ И АТТЕСТАЦИЯ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ И ВОЗДУХА ОТ ВРЕДНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

А. А. Валеева^{1,2}, Е. А. Козлова³, И. Б. Дорошева^{1,2,4}, И. А. Вайнштейн², А. А. Ремпель^{1,2,4}
(1 — Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, *anibla_v@mail.ru*;
2 — НОЦ НАНОТЕХ, Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург;
3 — Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия;
4 — Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия)

В последнее время большой интерес привлекает диоксид титана TiO_2 для «зеленой химии» в качестве фотокатализаторов для удаления органических загрязнителей, возобновляемых источников энергии (солнечные батареи, фотоэлектрохимическое разложение воды) [1–9]. Основным недостатком TiO_2 с шириной запрещенной зоны более 3,1 эВ является его активность под действием только ближнего УФ-излучения, интенсивность которого составляет лишь несколько процентов в солнечном спектре [10]. Для устранения данного недостатка необходимо развивать подход, основанный на уменьшении ширины запрещенной зоны за счет создания структурных вакансий в кислородной подрешетке TiO_2 , что может существенно повысить его каталитическую активность. В связи с этим становится актуальным синтез активного под видимым светом фотокатализатора на основе нанотубулярной пленки TiO_2 с разной нестехиометрией.

Экспериментальная часть. Синтез нанотрубок TiO_2 был выполнен на установке Digma, состоящей из электрохимической ячейки, термостата и источника питания [11–12]. Для анодного окисления использована подложка из титановой фольги марки ВТ1-0 толщиной 100 мкм. Анодирование проводили в потенциостатическом режиме при напряжении 20 В с длительностью $t_A = 15, 30, 60, 120, 180$ и 360 мин. В качестве электролита использован раствор этиленгликоля со фторидом аммония концентрацией, равной 1 масс.%. Все используемые в работе химические реактивы имели квалификацию ЧДА.

Рентгеновские дифракционные исследования пленок были выполнены в $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ -излучении на автодифрактометре Shimadzu XRD-7000 с геометрией съемки по Брэггу-Брентано в режиме пошагового сканирования с $\Delta(2\theta) = 0,02^\circ$ в интервале углов 2θ от 10° до 100° с длительным временем экспозиции в каждой точке. Исследования поверхности и сколов синтезированных образцов выполнены на растровом электронном микроскопе (РЭМ) SIGMA VP (Carl Zeiss) в режиме высокого вакуума с использованием InLens детектора. Спектры диффузного отражения образцов были получены на UV-vis-спектрофотометре Lambda 35 (Perkin Elmer) с приставкой для диффузного отражения RSA-PE-20 (Labsphere). Измерение фотокаталитической активности катализаторов проведено в проточном реакторе с обнаружением реактантов реакции с помощью ИК-Фурье спектрометра. Освещение производили светодиодом, максимум длины волны испускания которого 450 нм, питание — током 1,0 А/30 В. Прочие реакционные условия были следующими: $T = 40^\circ\text{C}$, относительная влажность 20 %, концентрация ацетона 800 ppm (м.д.), скорость потока 60 мл/мин. Концентрации определены по площади полосы поглощения ацетона $1160\text{--}1265\text{ см}^{-1}$ и углекислого газа — $2200\text{--}2450\text{ см}^{-1}$. Скорость процесса фотокаталитического окисления вычислена по накоплению углекислого газа:



Результаты и обсуждение. Анализ пленок TiO_2 на титановой фольге показал, что морфология и свойства синтезированных нанотубулярных пленок зависят от продолжительности анодирования, морфологии титановой фольги, состава и температуры электролита, значений напряжения и тока в электрохимической ячейке и др. Анализ морфологии синтезированных пленок с помощью SEM при различной продолжительности анодирования позволил определить зависимости ее влияния на параметры нанотубулярных пленок диоксида титана (табл. 1). Кроме того, выполнена оценка коэффициента шероховатости H , величины твердой доли A и эффективной площади поверхности S по методике [13].

Параметры синтезированных образцов нанотубулярной пленки TiO₂

Параметры образцов	Продолжительность анодирования, мин.					
	15	30	60	120	180	360
Длина НТ (L , нм)	700	750	550	1000–2000	1300	1200
Внутренний диаметр НТ (D_{in} , нм)	27	33	33	38	38	39
Внешний диаметр (D_{out} , нм)	42	46.2	49.6	53.4	50.6	49.6
Толщина стенок НТ (w , нм)	7.5	6.6	8.3	7.7	6.3	5.3
Расстояние между НТ (y , нм)	7	9	9	8	8	9
Коэффициент шероховатости (H)	73	71	48	132	122	112
Эффективная площадь (S_{eff} , см ²)	229	223	151	415	383	352
Твердая доля (A)	0,39	0,31	0,36	0,34	0,29	0,25

Согласно экспериментальным данным, длина синтезированных трубок составляет от 550 до 2000 нм, значение внутреннего D_{in} диаметра нанотрубок меняется от 27 до 39 нм, внешнего D_{out} — от 42 до 53 нм. При увеличении продолжительности анодирования t_A твердая доля A нанотрубок уменьшается от 0,39 до 0,25. Стоит отметить, что в определенный момент времени, так называемый пороговый момент, рост оксидного слоя сильно замедляется, поскольку снижается плотность тока, а значит, растворение оксидного слоя происходит более интенсивно, чем окисление. Эффективная площадь $S_{eff} = 415 \text{ см}^2$ для выращенного массива максимальна при $t_A = 120$ мин., чему соответствует максимальная длина нанотрубки $L = 1000\text{--}2000$ нм.

На рентгенограмме фольги, полученной анодированием в течении 120 мин., в области малых углов наблюдали повышение сигнала в виде диффузного гало. Интенсивное диффузное гало (от 20 до 32 °) и отсутствие дифракционных пиков свидетельствуют о том, что нанотубулярная пленка диоксида титана является аморфной.

В таблице 2 приведены результаты измерений каталитической активности трех различных нанотубулярных пленок TiO₂, полученных анодированием в течении 120 мин. Каталитическая активность (табл. 2) варьируется в широких пределах от 2,9 до 5,2 нмоль/(мин·мг), что указывает на существенную роль морфологии и нестехиометрии полученных пленок.

Таблица 2

Каталитическая активность пленок с нанотубулярным слоем TiO₂ (анодирование в течение 120 мин.) в сравнении с диоксидом титана Degussa P25

Образец	Длина НТ, нм	Скорость окисления, нмоль/(мин·мг)
1	2000	5,2
2	1500	2,9
3	1000	5,1
TiO ₂ — Degussa P25	-	2,0

Нестехиометрия нанотубулярных пленок была изучена методом диффузного отражения. На спектре оптического диффузного отражения нанотубулярного слоя TiO₂ в видимой области спектра (около 450 нм) наблюдается широкий провал диффузного отражения, что свидетельствует о наличии нестехиометрии в аморфной пленке диоксида титана. Атомные дефекты в аморфной пленке приводят к образованию энергетических уровней в запрещенной зоне TiO₂, что, в свою очередь, приводит к поглощению видимого света с длиной волны около 450 нм. Это оказывает существенное влияние на каталитическую активность пленки в видимой области.

Анализ спектров диффузного отражения показал, что изменение структуры приводит к смене прямого перехода для кристаллического TiO₂ на непрямой аморфный TiO₂. Конвертация спектров оптического диффузного отражения нанотубулярного слоя TiO₂ с использованием функции Кубелка-Мунка для непрямого разрешенного перехода показала, что ширина

запрещенной щели исследуемого нанотубулярного слоя TiO_2 (анодирование в течение 120 мин.) равна $E_g = 3,3$ эВ.

Таким образом, созданы пленки с нанотубулярным слоем TiO_2 , морфология и нестехиометрия которых существенно зависят от условий синтеза. Оба эти параметра существенно влияют на активность образцов, которая лежит в пределах от 2,9 до 5,2 нмоль/(мин·мг). Большей активностью обладают нанотубулярные пленки, полученные в результате анодирования титана в течение 120 мин. Ширина запрещенной щели, определенная из спектра диффузного оптического отражения пленок, составляет 3,3 эВ. Обнаруженная повышенная фотокаталитическая активность пленки в видимом диапазоне света свидетельствует в пользу модели непрямого перехода в полупроводниковой нанотубулярной пленке.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 17–03–00702 и постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02. А03.21.0006

Список литературы

1. Higashimoto S., Suetsugu N., Azuma M., Ohue H., Sakata Y. Efficient and selective oxidation of benzylic alcohol by O_2 into corresponding aldehydes on a TiO_2 photocatalyst under visible light irradiation: Effect of phenyl-ring substitution on the photocatalytic activity // *Journal of Catalysis*. 2010. 276. P. 76–83.
2. Ремпель А. А. Гибридные наночастицы на основе сульфидов, карбидов, оксидов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2013. № 4. С. 857–869.
3. Ремпель А. А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // *Успехи химии*. 2007. № 76. С. 474–500.
4. Chen X., Mao S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications // *Chem. Rev.* 2007. 107. 2891–2959.
5. Utepova I. A., Trestova M. A., Chupakhin O. N., Charushin V. N. & Rempel A. A. Aerobic oxidative C-H/C-H coupling of azaromatics with indoles and pyrroles in the presence of TiO_2 as a photocatalyst // *Green Chemistry*. 2015. 17. 4401–4410.
6. Higashimoto S., Kitao N., Yoshida N., Sakura T., Azuma M., Ohue H., Sakata Y. Selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol and its derivatives into corresponding aldehydes by molecular oxygen on titanium dioxide under visible light irradiation // *J. of Catalysis*. 2009. 266. P. 279–285.
7. Li C.-J., Xu G.-R., Zhang B., Gong J. R. High selectivity in visible-light-driven partial photocatalytic oxidation of benzyl alcohol into benzaldehyde over single-crystalline rutile TiO_2 nanorods // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012. 115–116. 201–208.
8. Apiwong-ngarm K., Pongwan P., Burapat Inceesungvorn B., Phanichphant S., Wetchakun K., Wetchakun N. Photocatalytic activities of Fe-Cu/ TiO_2 on the mineralization of oxalic acid and formic acid under visible light irradiation // *Powder Technology*. 2014. 266. P. 447–455.
9. Kitano S., Hashimoto K., Kominami H. Photocatalytic mineralization of volatile organic compounds over commercial titanium (IV) oxide modified with rhodium (III) ion under visible light irradiation and correlation between physical properties and photocatalytic activity // *Catalysis Today*. 2011. 164. P. 404–409.
10. Carp O., Huisman C. L., Reller A. // *Progress in Solid State Chemistry*. 2004. V. 32. P. 33.
11. Valeeva A. A., Kozlova E. A., Vokhmintsev A. S., Kamalov R. V., Dorosheva I. B., Saraev A. A., Weinstein I. A., Rempel A. A. Nonstoichiometric titanium dioxide nanotubes with enhanced catalytic activity under visible light // *Scientific Reports — Nature*. 2018. V.8. Paper 9607–9617.
12. Вохминцев А. С., Вайнштейн И. А., Камалов Р. В., Дорошева И. Б. Мемристивный эффект в нанотубулярном слое анодированного диоксида титана // *Известия РАН. Серия физическая*. 2014. № 78. С. 1176–1179.
13. Alivov Y., Fan Z. A TiO_2 nanostructure transformation: from ordered nanotubes to nanoparticles // *Nanotechnology*. 2009. 20. P. 1.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ

В. П. Мешалкин^{1,2}, Н. С. Шулаев², В. В. Пряничникова², Н. А. Быковский², Р. Р. Кадыров²

(1 — НОЦ «МИ-ЛРТИ» РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия;

*2 — ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»,
г. Стерлитамак, Россия, nshulayev@rambler.ru)*

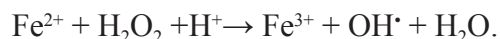
Ежегодно в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности образуется большое количество нефтесодержащих отходов. По данным Государственного доклада «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2017 году», на крупнейших нефтедобывающих предприятиях страны образовано порядка 10 млн т отходов, из них на нефтешламы приходится 945,8 тыс. т. [1]. Одним из видов образующихся отходов является грунт, загрязненный нефтью и нефтепродуктами. В зависимости от содержания нефтепродуктов он относится к III или IV классам опасности (умеренно опасные и малоопасные отходы). Площадь земель, загрязненных нефтедобывающими компаниями, в 2017 году составила более 3410 га [1]. Разработка и совершенствование методов переработки и очистки нефтезагрязненного грунта является актуальной проблемой.

Электрохимическая очистка нефтезагрязненного грунта является универсальным методом и представляет большой интерес прежде всего за счет возможности проведения обработки грунта по всей глубине загрязнения без экскавации и перевозки, а также возможности частичного изъятия загрязняющих компонентов и экологичности. Электрохимической очисткой или переработкой называется совокупность процессов, возникающих под действием электрического тока при относительно небольшой его плотности.

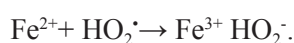
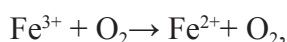
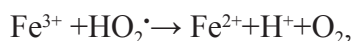
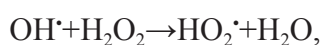
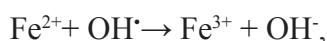
Электрокинетические реакции представляют собой перемещение частиц загрязняющих веществ в жидкой или твердой фазе по направлению к одному из электродов. Разделяют электроосмос, электрофорез, потенциал течения и потенциал седиментации. Преобладающими считаются электроосмос и электрофорез. При электрокинетическом переносе в случае большой концентрации загрязнения нефть, перемещаемая к катоду, может откачиваться из электродной скважины.

Под действием электрического тока в почве происходят и реакции окисления, которое делится на прямое и не прямое (косвенное). Прямое окисление загрязняющих веществ происходит за счет газообразных веществ, образующихся на аноде, таких как хлор, кислород и др., однако в почвах оно не играет ведущей роли.

При наличии в почве нефтепродуктов большее значение имеет не прямое окисление [2]. На катоде идет образование пероксида водорода H_2O_2 , который может как непосредственно участвовать в почвенных окислительно-восстановительных реакциях, так и превращаться в гидроксильный радикал (OH^\cdot). Образование последнего происходит в присутствии ионов железа (II):



В данном случае следует говорить о возникновении системы Фентона, которая включает целый ряд химических реакций с образованием радикалов [3]:



При окислении органических соединений наибольшей активностью будут обладать гидроксильные радикалы, которые в почвах в зависимости от условий могут окислять углеводороды в идеальном случае до углекислого газа и воды, а также до промежуточных продуктов окисления.

Возможность протекания указанных электроокислительных процессов в почвенной среде обусловлена во многом присутствием частиц, способных проводить электрический ток и выступающих в роли так называемых «микропроводников», на поверхности которых также идет образование радикалов [2]. К таким частицам относятся железосодержащие минералы, графит и некоторые другие. Таким образом, электроокислительные процессы могут идти не только на электродах, но и во всем объеме грунта между ними.

Указанные электроокислительные процессы, в отличие от кинетических, требуют иных условий, а именно более низких напряжения и плотности тока (ориентировочная плотность тока порядка 1 мА/см^2), и позволяют снижать концентрацию многих органических загрязнителей, однако требуют длительной обработки. Они носят название «advanced oxidation processes», а применительно к почвам — ElectroChemical GeoOxidation (ECGO) [4].

Возможно протекание в почве и других процессов, таких как электрокоагуляция, электрофлотация, а при высоких напряжениях и нагреве — испарение загрязняющих компонентов. Идентификация всех процессов, протекающих в почве под действием электрического тока, является крайне сложной ввиду разнообразия условий и естественных почвенных физико-химических и биологических процессов.

При изучении процесса электрохимической очистки нефтезагрязненного грунта в лабораторных условиях моделировались условия, подобные нефтяному разливу при добыче, а именно наличие, помимо нефтепродуктов, солевого раствора пластовых вод месторождения в количестве $408,9 \text{ г/кг}$, содержащих NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 , Na_2SO_4 , NaHCO_3 . Изучали различные уровни загрязнения суглинка, глины и песка нефтью, основную часть опытов проводили при содержаниях $1,1 \text{ г/кг}$ и $11,0 \text{ г/кг}$.

Загрязненный грунт помещался в ячейку из оргстекла, куда погружались графитовые электроды и подавался ток с различной плотностью ($40 < j < 350 \text{ А/м}^2$). Во всех случаях наблюдалась экспоненциальная зависимость снижения содержания нефтепродуктов в грунте от количества пропущенного заряда q [5]:

$$\frac{C(t)}{C_{\max}} = (1 - b)e^{-\alpha q} + b, \quad (1)$$

где $C(t)$ — концентрация нефтепродуктов в момент времени t , C_{\max} — начальная концентрация нефтепродуктов, α , b — коэффициенты, зависящие от типа почвы.

В частности, $\alpha \sim 3-5 \cdot 10^{-3} \text{ Кл}^{-1}$, а $b \sim 0,1-0,35$.

$$q = \int_0^t I(t) dt. \quad (2)$$

При пропускании через загрязненную почву электрического заряда, превышающего определенную величину, концентрация нефтепродуктов практически не меняется. Предельные удельные заряды электрообработки составляют для глины — $0,63 \cdot 10^7$, для суглинка — $0,93-0,96 \cdot 10^7$, для песка — $1,34 \cdot 10^7 \text{ Кл/кг}$ нефтепродуктов [6].

Сравнение эффективности процесса электрохимической очистки суглинка разной степени загрязнения представлено на рисунках 1 и 2.

Эффективность очистки варьируется в зависимости от типа грунта. Так, степень очистки от нефтепродуктов в глине составила примерно 84% , в суглинке — 76% , в песке — 69% . Большую интенсивность процесса в глине можно объяснить высокой дисперсностью среды, что является важным показателем для электрокинетических процессов. Кроме того, для реакций косвенного окисления нефтепродуктов необходимо присутствие в почве ионов Fe^{+2} , которые практически отсутствуют в песке, что значительно ограничивает протекание окислительно-восстановительных реакций.

Эффективным и экономичным является размещение катодов и анодов параллельными батареями, соединенными каждая своей шиной. В этом случае в межэлектродном пространстве создается электрическое поле, близкое к однородному, что позволяет снижать сопротивление среды. Удельное сопротивление грунтов зависит от степени загрязнения, влажности и типа почв. В реальных условиях сопротивление меняется в широких пределах в зависимости от времени года и погодных условий. Для почв с влажностью около 40% , содержащих более 1000 мг нефтепродуктов на кг , данная величина изменялась от $0,93 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ для песчаного грунта до $1,069 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ для чернозема.

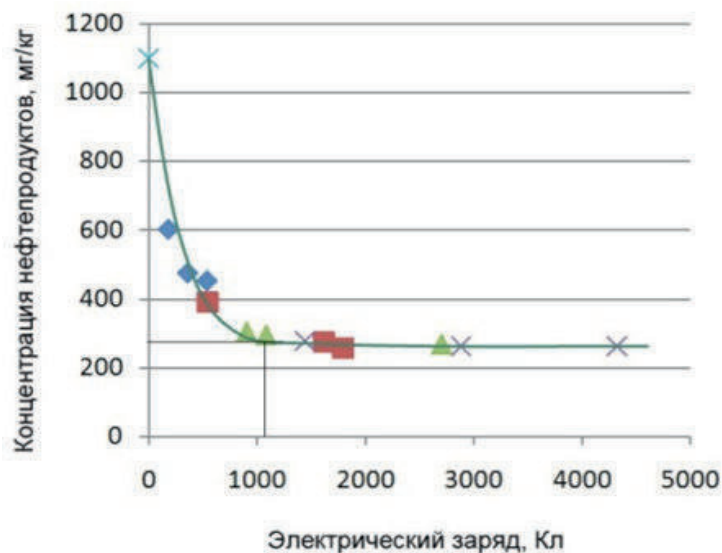


Рис. 1. Изменение содержания нефтепродуктов в результате пропускания электрического тока в суглинке с малым содержанием нефти

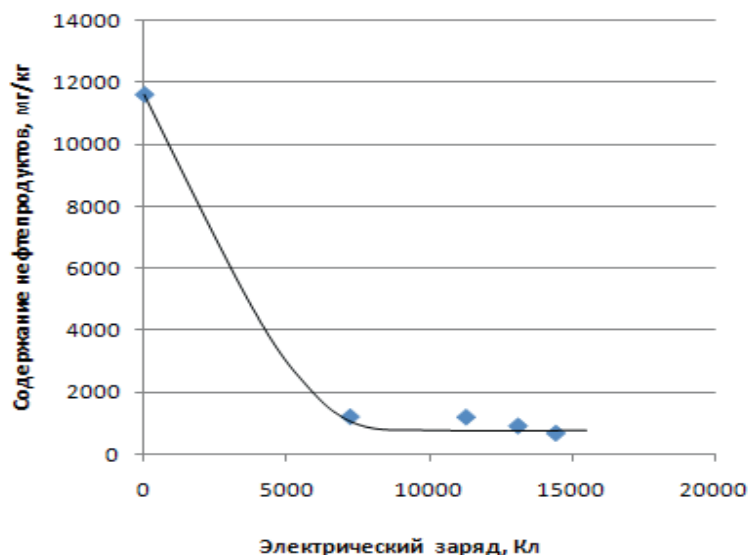


Рис. 2. Изменение содержания нефтепродуктов в результате пропускания электрического тока в сильно загрязненной суглинке

Плотность электрического тока, протекающего между электродами, определяется удельным сопротивлением грунта ρ и напряженностью электрического поля E :

$$j = \frac{1}{\rho} E. \quad (3)$$

Для определения напряженности электрического поля, создающегося электродами, воспользуемся первым уравнением Максвелла:

$$\int \vec{E} d\vec{S} = \frac{\sum q}{\epsilon \epsilon_0}, \quad (4)$$

где q — заряд, охватываемый замкнутой поверхностью вокруг электрода; ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость среды (грунта); $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$ — электрическая постоянная.

Интегрирование проводится по цилиндрической поверхности радиуса $R \leq r \leq L$, ось симметрии которой совпадает с осью симметрии положительного электрода (анода), а высота равна глубине погружения электрода.

Из симметрии силовых линий напряженности электрического поля следует

$$E \cdot 2\pi r H = \frac{\sigma \cdot 2\pi R H}{\varepsilon \varepsilon_0}, \quad (5)$$

где σ — поверхностная плотность заряда электрода; R — радиус электрода.

Из последнего уравнения следует

$$E = \frac{\sigma R}{\varepsilon \varepsilon_0 r}. \quad (6)$$

Выражая поверхностную плотность заряда σ через разность потенциалов между электродами, получим:

$$E = \frac{U}{r \ln \frac{L}{R}}. \quad (7)$$

Таким образом, плотность электрического тока в пространстве между электродами определится соотношением

$$j = \frac{U}{\rho r \ln \frac{L}{R}}, \quad (8)$$

а электрический ток от одного анода:

$$I = \int j ds \approx \frac{2\pi H}{\rho \ln \frac{L}{R}} U. \quad (9)$$

Из последнего соотношения видно, что при заданном напряжении между электродами сила тока с увеличением расстояния L уменьшается, а с увеличением глубины погружения — увеличивается.

«Элементарная» ячейка площадью $2L \times 2L$ содержит 5 анодных и 4 катодных электрода. Следовательно, для обработки участка почвы, загрязненной нефтепродуктами, площадью S потребуется $k = S/4L^2$ ячеек. В таком случае количество анодов составит $Z_A = 5k = 5S/4L^2$.

Суммарный ток между электродами принят по формуле

$$I_s = \frac{5\pi S H}{2L^2 \rho \ln \frac{L}{R}} U, \quad (10)$$

тогда энергопотребление составит

$$W_s = I_s U t, \quad (11)$$

где t — время обработки нефтезагрязненного участка, определяемое начальной концентрацией нефтепродуктов в почве [7].

Таким образом, технология электрохимической очистки нефтезагрязненного грунта наиболее целесообразна для глинистых и суглинистых грунтов. При проведении очистки песчаных почв желательно предварительно снижать содержание нефтепродуктов другими методами (например, использовать сорбенты) либо дополнительно вводить ионы Fe^{2+} в почву для интенсификации электрохимического окисления.

Выведенные зависимости позволяют проводить расчеты по определению числа электродов и напряжения между ними, продолжительности обработки при заданных площади и глубине загрязнения, свойствах загрязненного грунта и требуемой степени очистки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18–29–24041.

Список литературы

1. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2017 году».
2. Ferrarese E., Andreottola G. Application Of Electrochemical Techniques For The Remediation Of Soils Contaminated With Organic Pollutants // Proceedings of the Annual International Conference on Soils, Sediments, Water and Energy. 2010. Vol. 13. P. 343–372.
3. Желовицкая А. В., Ермолаева Е. А., Дресвянников А. Ф. Окисление органических соединений с помощью гидроксид-радикала, генерируемого в растворах химическим и электрохимическим методами // Вестник КТУ. 2008. С. 211–229.
4. Streche C., Cocarta D. M., Istrate I., Badea A. A. Decontamination of Petroleum-Contaminated Soils Using The Electrochemical Technique: Remediation Degree and Energy Consumption // Scientific Reports. 2018. 8. URL: <https://www.nature.com/articles/>.
5. Пряничникова В. В., Шулаев Н. С., Быковский Н. А., Кадыров Р. Р. Особенности электрохимической очистки различных типов почв от нефтепродуктов // Бултеровские сообщения. 2018. Т. 53. № 3. С. 124–129.

6. Pryanichnikova V.V., Shulaev N.S., Bykovsky N.A., Kadyrov R.R. The Electrochemical Method of Oil-Contaminated Soil Remediation // Key Engineering Materials. 2017. Vol. 743. P. 314–318.

7. Прянничникова В. В., Шулаев Н. С., Быковский Н. А., Кадыров Р. Р. Расчет электрических параметров при электрохимической очистке нефтезагрязненных грунтов // Фундаментальные исследования. 2018. № 12. С. 208–212.

УДК 669.1

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ УМЕНЬШЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА СВЯЗУЮЩЕГО ПРИ БРИКЕТИРОВАНИИ

Л. И. Полянский¹, Н. А. Бабайлов², Ю. Н. Логинов³, И. Л. Полянский¹

(1 — ООО «Снайдермаш», г. Екатеринбург, Россия, info@spidermash.ru;

2 — ФГБУН Институт машиноведения УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, n.a.babailov@urfu.ru; 3 — ФГАУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия, j.n.loginov@urfu.ru)

Целью работы является изучение физико-механических свойств сырых брикетов, полученных из хромового концентрата с жидким стеклом в качестве связующего материала, а также математическое описание этих свойств с помощью методологии планирования эксперимента, в частности проведение полного факторного эксперимента.

В настоящее время процесс брикетирования широко применяется как метод укрупнения (окускования) мелких и пылевидных материалов для их последующего переплава [1]. При этом в брикетном производстве применяются брикетирующие устройства различных типов, например, как валкового типа, так и плунжерного типа [2–9]. Актуальной задачей при этом является снижение себестоимости процесса брикетирования за счет включения в шихтовую смесь с водным раствором жидкого стекла (с содержанием до 6 %) 0,1 ÷ 0,5 % поверхностно-активных веществ (ПАВ). Прессование в этом случае ведется при высоких давлениях прессования, характерных для валкового брикетирования (до 150 МПа). В качестве ПАВ предложено использовать технические лигносульфонаты, нафталин, формальдегидные пластификаторы или карбоксилатные гиперпластификаторы и др.

Добавление перед прессованием в шихту с жидким стеклом добавок ПАВ приводит к образованию более тонких пленок на поверхности зерен прессуемого материала и обеспечивает более высокую смачиваемость поверхности зерен материала. В совокупности действие высокого давления и ПАВ обеспечивают получение высоких физико-механических свойств брикетов при малом расходе жидкого стекла. Добавление ПАВ в брикетируемую шихту ускоряет процесс смачивания и распределение жидкого стекла по поверхности частиц, т.е. уменьшает продолжительность смешивания.

В работе рассмотрены вопросы брикетирования отсевов хромового концентрата с жидким стеклом в качестве связующего и с добавками ПАВ до 0,5 %. В качестве ПАВ была использована жидкая сульфитно-спиртовая барда (ССБ), являющаяся отходом лесохимических производств, образующаяся при сульфитной варке древесной целлюлозы.

Базовый состав брикетируемой шихты: хромовый концентрат 97 %, жидкое стекло 3 %. Были определены следующие свойства брикетов: плотность, ударная прочность и прочность на сжатие. Прочность на сжатие определяли сжатием брикетов плоскими бойками, установленными на зажимах испытательной машины EDZ-20. Остаточная влажность определена с помощью анализатора влажности ЭВЛАС-2М (ошибка измерения не более ± 0,2 %).

Химический состав хромового концентрата (масс.%): Cr₂O₃ — 53,5 %; SiO₂ — 6,24 %; CaO — 0,12 %; MgO — 19,23 %; Al₂O₃ — 8,2 %; FeO — 11,46 %; S — 0,013 %; п.п.п. — 1,8 %.

Гранулометрический состав хромового концентрата в шихтовой смеси (содержание фракции), масс.%: более 1 мм — 53,5 %; более 0,4 мм — 6,24 %; более 0,2 мм — 0,12 %; более 0,063 мм — 19,23 %; менее 0,063 мм — 8,2 %.

Свойства жидкого стекла (содержание, масс.%): SiO₂ — 22,7÷28,0 %; Al₂O₃ и Fe₂O₃ — 0,3 %; CaO — 0,2 %; SO₃ — 0,2 %; Na₂O — 8÷11 %. Силикатный модуль — 2,7÷3,3 ед. Плотность — 1,32÷1,4 г/см³.

В работе определены свойства для сырых брикетов, т.е. сразу после их получения — без проведения операций старения или сушки. Эти свойства интересны технологу брикетного производства

с точки зрения обеспечения эффективности процесса за счет снижения объема возврата шихты. Увеличение возврата (облоя) происходит из-за низкой прочности и разрушения сырых брикетов при падении на склиз валкового пресса и на сборочный конвейер.

В работе были построены функции следующих показателей свойств брикетов: плотности, ударной прочности и прочности на сжатие, в зависимости от влажности, содержания ПАВ и давления прессования смеси для сырых брикетов:

$$\rho = \rho(x_1, x_2, x_3); \sigma_{уд} = \sigma_{уд}(x_1, x_2, x_3); \sigma_{сж} = \sigma_{сж}(x_1, x_2, x_3). \quad (1)$$

Условия экспериментов для определения физико-механических свойств брикетов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Условия эксперимента при определении физико-механических свойств брикетов

Фактор	Обозначение	Уровни		Среднее значение
Влажность $W, \%$	x_1	6	2	4
Содержание ПАВ, %	x_2	0,5	0,1	0,3
Давление прессования, МПа	x_3	150	100	125

Методология многофакторного эксперимента требует варьирования на двух уровнях (проведения 8 опытов). Здесь каждый опыт был проведен трижды, в случайном порядке. Следует отметить, что использование методики планирования экспериментов (полного факторного эксперимента — план 23) широко используется исследователями в различных отраслях промышленности, в том числе в металлургическом производстве. Эта методика позволяет получить математическую модель исследуемого объекта в виде уравнения множественной регрессии [10–12]:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^3 b_i X_i + \sum_{i>j} b_{ij} X_i X_j + b_{123} X_1 X_2 X_3, \quad (2)$$

где Y — определяемые в экспериментах свойства брикета; b_0 — свободный член; b_i, b_{ik}, b_{ikl} — коэффициенты уравнения множественной регрессии. Здесь факторы записаны в кодированной безразмерной форме. Значения вычисленных коэффициентов регрессии с учетом их значимости приведены в таблице 2.

Таблица 2

Значения коэффициентов регрессии

Свойства Y (сырой брикет)	Значение коэффициентов регрессии по уравнению (1)							
	b_0	b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{123}
Плотность $\rho, \%$	3,026	-0,061	0,217	-0,043	-0,022	0,023	незн.*	незн.
Ударная прочность $\sigma_{уд}, \%$	88,4	0,767	2,058	2,358	2,042	3,558	незн.	незн.
Прочность на сжатие $\sigma_{сж}, \text{Н/брикет}$	175,7	-5,708	-5,375	9,208	4,292	-4,375	незн.	4,375

* здесь и далее: незн. — незначимый коэффициент.

При построении моделей (1) проверена гипотеза однородности дисперсий с помощью критерия Кохрена. Проверка значимости коэффициентов регрессии выполнена по критерию Стьюдента, а адекватность математической модели — по F-критерию Фишера.

На рисунках 1–3 приведены зависимости физико-механических свойств, построенные по уравнению (1) на основе полученных коэффициентов регрессии для брикетов из хромового концентрата 97 % с жидким стеклом 3 % при давлении прессования 100 МПа.

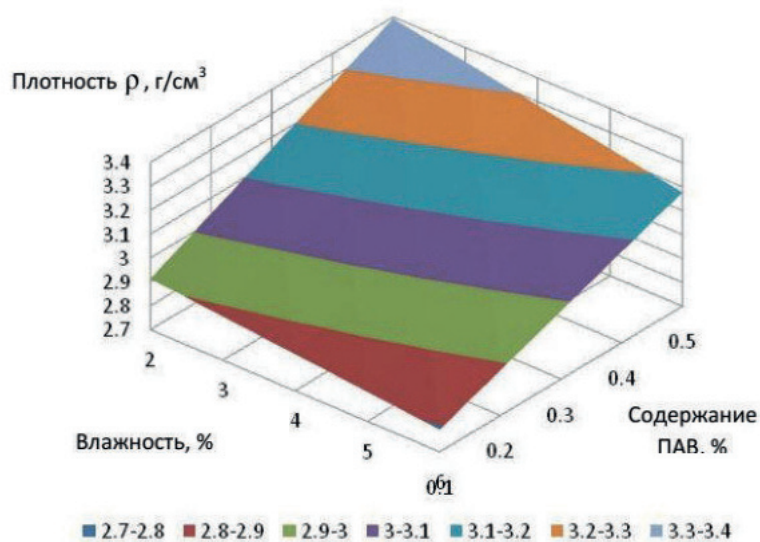


Рис. 1. Изменение плотности сырых брикетов в зависимости от содержания ПАВ и начальной влажности W

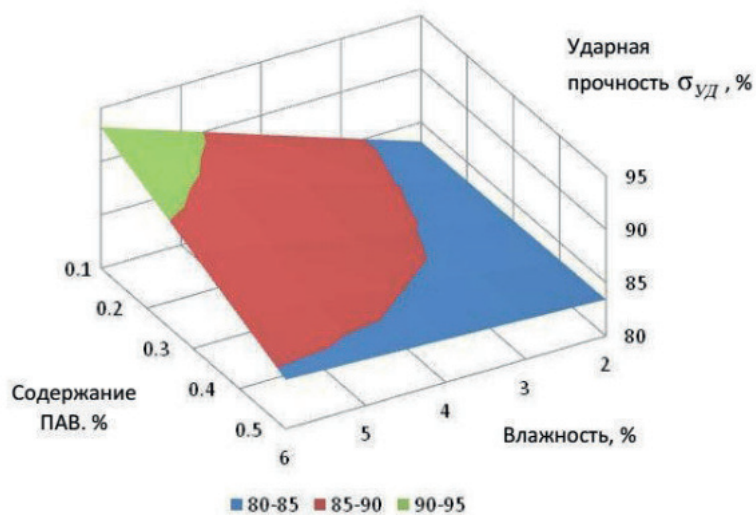


Рис. 2. Изменение ударной прочности $\sigma_{УД}$ сырых брикетов в зависимости от содержания ПАВ и начальной влажности W

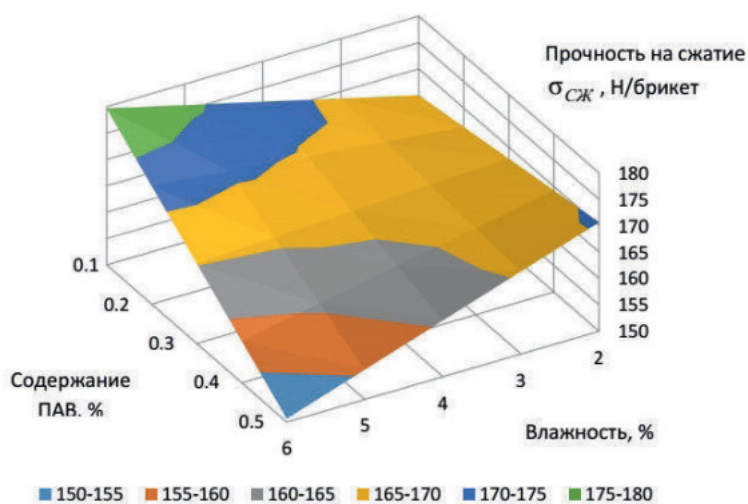


Рис. 3. Изменение прочности на сжатие $\sigma_{СЖ}$ сырых брикетов в зависимости от содержания ПАВ и начальной влажности W

Метод расчета уравнений регрессии полного факторного эксперимента для исследования технологических свойств широко используется исследователями, например, известна работа [13] по изучению свойств жидкостекольных формовочных и стержневых смесей. Использование MS Excel в данном случае дает возможность сокращения времени расчетов и построения графиков влияния факторов эксперимента на анализируемый показатель.

Из экспериментальных данных следует, что при содержании ПАВ в шихте менее 0,1 % они не оказывают влияния на качество смешивания и прочность брикетов. При содержании ПАВ в шихте в заявленном интервале физико-механические свойства (в том числе «сырая» и «сухая» прочность) брикетов достигают предела при равном содержании жидкого стекла. При содержании ПАВ в шихте более 0,5 % физико-механические свойства брикетов не повышаются, время смешивания не уменьшается, что отрицательно сказывается на себестоимости продукции.

Выводы. В работе изучены свойства сырых брикетов, полученных из хромового концентрата с жидким стеклом в качестве связующего материала. Показан достаточный уровень потребительских свойств получаемых брикетов при уменьшении количества связующего (за счет использования ПАВ). Математическое описание свойств брикетов выполнено на основе методологии планирования эксперимента.

Давление прессования выше 150 МПа для процесса брикетирования шихты с жидким стеклом применять нецелесообразно, так как это связано с разрушением частиц мелких кусочков материала, что снижает прочность брикета.

Работа выполнена в рамках бюджетной темы № 0391–2016–0001 (АААА-А18–118020790140–5) и при частичной финансовой поддержке по Постановлению № 211 Правительства РФ, контракт № 02. А03.21.0006.

Список литературы

1. Guigon P., Simon O., Saleh K. et al. // Handbook of Powder Technology. 2007. V. 11. P. 255–288.
2. Рывкин И. Ю., Еремин А. Я., Литвин Е. М., Бабанин В. И. Брикетирование мелкозернистых и тонкодисперсных материалов со связующим // Кокс и химия. 2000. № 10. С. 36–43.
3. Озеров С. С., Портов А. Б., Цемехман Л. Ш. Брикетирование мелкозернистых материалов // Цветные металлы. 2014. № 7. С. 26–31.
4. Loginov Y. N., Bourkine S. P., Babailov N. A. Cinematics and volume deformations during roll-press briquetting // Journal of Materials Processing Technology. 2001. V. 118. № 1–3. P. 151–157.
5. Бабанин В. И., Еремин А. Я., Бездежский Г. Н. Разработка и внедрение новой технологии брикетирования мелкофракционных материалов с жидким стеклом. Часть 1 // Metallurg. 2007. № 1. С. 68–71.
6. Бабанин В. И., Еремин А. Я., Бездежский Г. Н. Разработка и внедрение новой технологии брикетирования мелкофракционных материалов с жидким стеклом. Часть 2 // Metallurg. 2007. № 2. С. 71–76.
7. Бабайлов Н. А., Полянский Л. И., Логинов Ю. Н. Брикетирование отсева металлургической извести и параметры, позволяющие повысить эффективность процесса // Metallurg. 2016. № 6. С. 32–35.
8. Логинов Ю. Н., Бабайлов Н. А., Полянский Л. И. Влияние давления подпрессовки на распределение плотности металлургического брикета при валковом прессовании // Metallurg. 2017. № 10. С. 22–24.
9. Логинов Ю. Н., Буркин С. П., Бабайлов Н. А., Полянский Л. И. Механика валкового брикетирования сыпучих материалов. Екатеринбург: АМБ, 2011. 304 с.
10. Адлер Ю. П., Маркова Е. В., Грановский Ю. В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М.: Наука, 1976. 279 с.
11. Львовский Е. Н. Статистические методы построения эмпирических формул. М: Высшая школа, 1988. 239 с.
12. Спиринов Н. А., Лавров В. В. Методы планирования и обработки результатов инженерного эксперимента / под ред. Спирина Н. А. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2004. 257 с.
13. Дингилевский С. Д., Гуминский Ю. Ю. Методика использования MS Excel для расчета уравнений регрессии полного факторного эксперимента при исследовании свойств жидкостекольных смесей // Литье и металлургия. 2012. № 3 (67). С. 267–269.

СНИЖЕНИЕ ОТХОДОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ В АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ 3D-ПЕЧАТИ ЗА СЧЕТ ПОВЫШЕНИЯ ЦИКЛИЧНОСТИ ПРОЦЕССА

С. К. Грехов, Ю. Н. Логинов

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

Применение порошков в области металлургии в свое время привело к созданию практически безотходного производства. Методы порошковой металлургии позволяли дозировать порошок и использовать его ровно столько, сколько требовало изготовление детали [1].

Появление аддитивных технологий, основанных на применении порошков, в том числе титановых [2], на первый взгляд, обладает тем же преимуществом. При 3D-печати происходит послойный процесс формирования конструкции детали, а лишний порошок удаляется из рабочей зоны. Количество удаляемого порошка может оказаться довольно значительным. Особенно это заметно, если создается ячеистый материал малой плотности и/или малым модулем упругости [3]. Если плотность составляет 10 % от плотности компактного материала, то окажется, что как минимум 90 % порошка перейдет в отходы. В настоящее время стоимость порошка для аддитивных технологий намного превышает стоимость обычных металлических порошков из-за повышенных требований к форме и размерам частиц и их стабильности.

Целесообразно подвергать порошок многоциклового использованию. То есть остатки порошка после печати первого изделия использовать для печати второго и последующего изделий. Вопрос состоит в том, как повторное использование порошка влияет на физические и механические свойства изделия. Опасение вызывает тот факт, что во время печати частицы, окружающие объем, подвергаемый расплавлению, подвергаются тепловому воздействию, в результате может измениться их фазовый состав.

В статье [4] был рассмотрен характер видоизменения в результате селективного лазерного сплавления порошков сплавов: Inconel 718 (аналог: ХН45МВТЮБР ГОСТ 5632–2014) (Ni, Cr, Fe), Ti6Al4V (аналог: ВТ6) (Ti, Al, V), AlSi10Mg (аналог: АК9) (Al, Si, Mg) и Scalmalloy (Al, Mg, Sc). Любые изменения в морфологических, композиционных и реологических свойствах порошка могут напрямую влиять на сам процесс аддитивного производства (АП) и позволяют объяснить все наблюдаемые различия между четырьмя сплавами.

Выделен сплав с минимальной исходной плотностью на основе алюминия. Из-за низкой плотности повторное использование сплава вызывает существенное изменение текучести. Выявлено, что порошки AlSi10Mg и Inconel 718 демонстрируют наибольшее увеличение среднего размера частиц, особенно в результате большого количества циклов повторного использования. Структура Inconel 718 и AlSi10Mg показывает изменения уже после повторного использования, такие как удлинение частиц и их частичное сплавление между собой. При этом порошок титанового сплава Ti6Al4V, несмотря на то что использовался 11 раз, не претерпел изменений.

Содержание кислорода изменяется только для AlSi10Mg, что связано с поглощением загрязнений, испарением элементов и изменениями микроструктуры, наблюдаемыми на травленых поверхностях частицы. Inconel 718 и Ti6Al4V показывают изменения, которые остаются в пределах погрешности. В этом случае чистая атмосфера из аргона качественно защищает порошок от загрязнения. Scalmalloy порошок не показал никаких изменений за три цикла использования.

В статье [5] описано сравнение характеристик новых и использованных порошков Ti-6Al-4V и их влияния на результирующую микроструктуру, деформацию при растяжении и усталостное поведение образцов «laser-powder bed fusion» (L-PBF) Ti-6Al-4V. Сделаны выводы по поводу многоциклового использования этого порошка. В результате более узкого распределения размера частиц, а также более низкой когезии и межчастичного трения использованный порошок показал лучшую текучесть по сравнению с новым порошком. Улучшенная текучесть и меньшая сжимаемость используемого порошка могут привести к уменьшению внутренних пор. Многоциклового использование порошка оказало незначительное влияние на их микроструктуру, поскольку не было обнаружено различий в размере зерна и форме между наборами образцов, изготовленными из нового и использованного порошков. Влияние многоциклового использования порошка на усталостные характеристики образцов L-PBF Ti-6Al-4V, полученных из нового и использованного порошка в обработанной

поверхности, было существенным в режиме высоких циклов, причем образцы, изготовленные из использованного порошка, проявляют значительно более длительные усталостные нагрузки.

Средний эффективный размер дефекта, рассчитанный на основе подхода Мураками, оказался меньшим для образцов, изготовленных из использованного порошка, что может объяснить их более длительную усталостную прочность при высоких температурах по сравнению с образцами, изготовленными из нового порошка.

В статье [6] также проведено сравнение характеристик новых и использованных микроструктур порошка Ti-6Al-4V и полученных в результате объемных конечных продуктов, были получены следующие выводы. Микроструктура повторно использованного порошка значительно изменилась с увеличением времени повторного использования из-за термообработки в процессе электронно-лучевой плавки (ЕВМ). Неравновесная фаза исходного порошка переходила в равновесное состояние α с β -фазой.

Повторно использованный порошок оставался стабильным после повторного нагрева и повторного охлаждения в течение нескольких раз. Средняя микротвердость и модуль Юнга порошка Ti-6Al-4V могут быть увеличены количеством циклов повторного использования.

Таким образом, решение проблемы повторного использования металлического порошка в аддитивных технологиях 3D-печати не имеет однозначного решения. В ряде случаев повторное применение порошка приводит к ухудшению свойств изделия, в других случаях эти свойства могут быть даже улучшены. Скорее всего, по истечении некоторого времени будут сформулированы требования к продукции, которые позволят полностью использовать дорогостоящий металлический порошок с градуировкой самой продукции по сортам: первого сорта, второго сорта и т.д. Такое деление сейчас существует в любой отрасли. Это позволит создать полностью безотходное производство.

Список литературы

1. Логинов Ю. Н. Развитие методов математического моделирования пластической деформации металлических пористых сред // Научно-технические ведомости СПбГТУ. 2005. № 2 (40). С. 64–70.
2. Loginov Y. N., Stepanov S. I., Ryshkov N. M. and other. Effect of SLM parameters on the structure and properties of CP-Ti // AIP Conference Proceedings. 2018. V. 2053. P. 040052–1–040052–4.
3. Loginov Yu. N., Golodnov A. I., Stepanov S. I., Kovalev E. Yu. Determining the Young's modulus of a cellular titanium implant by FEM simulation // AIP Conference Proceedings. 2017. V. 1915 P. 030010–1–030010–4.
4. Cordova L., Campos M., Tinga T. Revealing the Effects of Powder Reuse for Selective Laser Melting by Powder Characterization // JOM. 2019. P. 1–11.
5. Carrion P. E. et al. Powder Recycling Effects on the Tensile and Fatigue Behavior of Additively Manufactured Ti-6Al-4V Parts // JOM. 2018. P. 1–11.
6. Wei C. et al. Microstructural and property evolution of Ti6Al4V powders with the number of usage in additive manufacturing by electron beam melting // Materials Letters. 2018. V. 221. P. 111–114.

УДК 621.3.035.45:66.061.3

ТЕРМОДИНАМИКА И КОЭФФИЦИЕНТЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ И АКТИНИДОВ В СИСТЕМЕ «ЖИДКИЙ МЕТАЛЛ — РАСПЛАВЛЕННАЯ СОЛЬ»

*В. В. Смоленский^{1,2}, А. В. Новоселова^{1,2}, П. Н. Мушников^{1,2}, А. Л. Бове^{1,2}, В. Н. Докутович¹
(1 — Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, smolenski.valeri@mail.ru; 2 — Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия)*

Пирохимическая технология разделения продуктов деления в системе «жидкий металл — расплавленная соль» является одним из перспективных методов переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) будущих инновационных замкнутых топливных циклов. Высокотемпературные способы переработки ОЯТ имеют существенные преимущества по сравнению с водной (гидрометаллургической) технологией. Это радикальное сокращение объемов радиоактивных отходов, технологическое обеспечение принципа нераспространения делящихся материалов и удешевление

процесса регенерации. Одним из наиболее проработанных и перспективных процессов является электрохимическая регенерация ОЯТ в хлоридных расплавах. Этот процесс предполагается использовать в опытно-промышленном комплексе регенерации плотного топлива реакторов на быстрых нейтронах. Цель переработки — отделение основных компонентов топлива от продуктов деления, главными из которых являются лантаноиды. Кроме того, они являются нейтронными ядами и поэтому должны быть отделены от минорных актинидов. Расплавленные соли обладают высокой радиационной стойкостью и поэтому могут быть использованы в качестве среды для переработки высокоактивного и маловыдержанного топлива. Знание электрохимических свойств лантаноидов и актинидов в расплавленных солях особенно важно для решения поставленной задачи.

Цель настоящего исследования состояла в том, чтобы на основании электрохимических и термодинамических данных оценить влияние природы жидкого металла на коэффициенты разделения актинидов и лантаноидов в системе «жидкий металл — расплавленная соль» при регенерации отработавшего ядерного топлива в широком интервале температур.

Опыты проводили в кварцевой трехэлектродной ячейке в атмосфере очищенного аргона с помощью электрохимического комплекса AUTOLAB PGSTAT 302N с программным обеспечением NOVA 1.11 в интервале температур 723–1173 К. Для работы использовали LiCl (Aldrich >99,99 %), KCl (99,9 % квалификация х.ч.), CsCl (99,9 % квалификация х.ч.), PrCl₃ (Aldrich >99,99 %), In (ИН-000) и Ga (99,99 % Гл-0).

Эксперименты осуществляли в гальванических ячейках для измерения условных стандартных потенциалов металлов и сплавов в интервале температур 723–1173 К относительно хлорного электрода сравнения:



Концентрацию урана и празеодима в расплаве определяли методом отбора проб из электролита. Для определения состава сплавов их растворяли в смеси азотной и хлористоводородной кислот. Полученные растворы анализировали атомно-эмиссионным спектрометрическим методом на приборе ICP-MS.

Значение условного стандартного электродного потенциала пары Pr³⁺/Pr определяли методом потенциометрии при нулевом токе. Методика эксперимента состояла в следующем. Инертный молибденовый электрод кратковременно поляризовали в расплаве заданного состава для выделения небольшого количества металла. После отключения поляризующего тока снимали зависимость «потенциал — время». Величина горизонтального плато на зависимости соответствовала квазиравновесному потенциалу пары Pr³⁺/Pr.

Значение условного стандартного электродного потенциала пары Pr³⁺/Pr определяли по уравнению Нернста (3):

$$E_{\text{Pr(III)/Pr}} = E_{\text{Pr(III)/Pr}}^* + \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{Pr(III)}}, \quad (3)$$

$$E_{\text{Pr(III)/Pr}}^* = E_{\text{Pr(III)/Pr}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln f_{\text{Pr(III)}}, \quad (4)$$

где — $E_{\text{Pr(III)/Pr}}$ равновесный электродный потенциал пары Pr(III)/Pr, В; — $E_{\text{Pr(III)/Pr}}^*$ условный стандартный электродный потенциал пары Pr(III)/Pr, В; $E_{\text{Pr(III)/Pr}}^{\circ}$ — стандартный электродный потенциал пары Pr(III)/Pr, $C_{\text{Pr(III)}}$ — концентрация ионов металла в расплаве в мольных долях; $f_{\text{Pr(III)}}$ — коэффициент активности ионов Pr(III) в расплаве.

Изменение условных стандартных электродных потенциалов пары Pr³⁺/Pr в зависимости от температуры рассчитывали с использованием программного обеспечения OriginPro 7.5. Полученная зависимость описывается следующим уравнением:

$$E_{\text{Pr(III)/Pr}}^* = -3,759 \pm 0,016 + (8,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} T \pm 0,011 \text{ В}. \quad (5)$$

Значение условного стандартного потенциала сплава определяли методом потенциометрии при нулевом токе. После приготовления сплава заданного состава снимали зависимость «потенциал — время» при разных температурах. Величина горизонтального плато при заданной температуре соответствовала квазиравновесному потенциалу сплава Pr-Ga-In или U-Ga-In. Значения условного стандартного потенциала сплава рассчитывали по уравнению:

$$E_{Me(сплав)} = E_{Me(сплав)}^{**} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Me(III)}}{x_{Me(сплав)}}, \quad (6)$$

где — $E_{Me(Сплав)}$ равновесный потенциал сплава, В; $E_{Me(Сплав)}^{**}$ — условный стандартный потенциал сплава, В; $C_{Me(III)}$ — концентрация ионов металла в расплаве в мольных долях; $x_{Me(Сплав)}$ — концентрация атомов металла в сплаве в мольных долях.

Изменение условных стандартных потенциалов сплавов в зависимости от температуры рассчитывали с использованием программного обеспечения OriginPro 7.5, которое позволяет рассчитать ошибки в определении коэффициентов уравнения и стандартное отклонение. Полученные зависимости описываются следующими выражениями:

$$E_{Pr(Ga-20 \text{ масс. \% In})}^{**} = -(2,920 \pm 0,025) + (7,86 \pm 0,30) \cdot 10^{-4}T \pm 0,016 \text{ В}, \quad (7)$$

$$E_{Pr(Ga-40 \text{ масс. \% In})}^{**} = -(2,956 \pm 0,009) + (6,08 \pm 0,09) \cdot 10^{-4}T \pm 0,008 \text{ В}, \quad (8)$$

$$E_{Pr(Ga-70 \text{ масс. \% In})}^{**} = -(3,009 \pm 0,042) + (6,14 \pm 0,46) \cdot 10^{-4}T \pm 0,023 \text{ В}, \quad (9)$$

$$E_{U(Ga-20 \text{ масс. \% In})}^{**} = -(2,501 \pm 0,006) + (5,26 \pm 0,11) \cdot 10^{-4}T \pm 0,007 \text{ В}, \quad (10)$$

$$E_{U(Ga-40 \text{ масс. \% In})}^{**} = -(2,553 \pm 0,005) + (3,61 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}T \pm 0,006 \text{ В}, \quad (11)$$

$$E_{U(Ga-70 \text{ масс. \% In})}^{**} = -(2,587 \pm 0,008) + (3,37 \pm 0,13) \cdot 10^{-4}T \pm 0,010 \text{ В}. \quad (12)$$

Коэффициенты активности α -Pr в жидких Ga-In биметаллических сплавах определяли по уравнению:

$$\lg \gamma_{Pr(Ga-In)} = \frac{3F}{2,3RT} (E_{Pr(III)/Pr}^{*} - E_{Pr(Ga-In)}^{**}). \quad (13)$$

Температурные зависимости коэффициентов активности α -Pr в Ga-In биметаллических сплавах разного состава описываются следующими выражениями:

$$\lg \gamma_{Pr(Ga-20 \text{ масс. \% In})} = 3,81 - \frac{12759}{T} \pm 0,11, \quad (14)$$

$$\lg \gamma_{Pr(Ga-40 \text{ масс. \% In})} = 3,94 - \frac{12190}{T} \pm 0,07, \quad (15)$$

$$\lg \gamma_{Pr(Ga-70 \text{ масс. \% In})} = 3,74 - \frac{11300}{T} \pm 0,14. \quad (16)$$

Эффективность электрохимического разделения металлов во время их осаждения на катоде характеризуется величиной коэффициента разделения (Θ), который равен:

$$\Theta = \frac{C_{Ln(III)} x_U}{C_{U(III)} x_{Ln}}, \quad (17)$$

где x_U , x_{Ln} — атомные мольные доли урана и празеодима в сплаве; $C_{U(III)}$, $C_{Pr(III)}$ — ионные мольные доли U(III), Pr(III) в электролите.

Выражение для расчета коэффициента разделения пары U/Pr в расплаве 3LiCl-2KCl на жидких Ga-In электродах рассчитывали по уравнению:

$$\lg \Theta = \frac{3F(E_2^{**} - E_1^{**})}{2,303RT}, \quad (18)$$

где E_1^{**} — условный стандартный потенциал празеодима в жидкометаллическом сплаве, В; E_2^{**} — условный стандартный потенциал урана в жидкометаллическом сплаве, В.

Используя температурные зависимости условных стандартных потенциалов сплавов (уравнения 7–12) по формуле (18) были рассчитаны коэффициенты разделения пары U/Pr в жидкометаллических сплавах разного состава. Полученные результаты представлены в виде следующих уравнений:

$$\lg \theta_{U/Pr(Ga-20\text{мас.}\%In)} = -3,94 + \frac{6346}{T} \pm 0,02, \quad (19)$$

$$\lg \theta_{U/Pr(Ga-40\text{мас.}\%In)} = -3,74 + \frac{6104}{T} \pm 0,02, \quad (20)$$

$$\lg \theta_{U/Pr(Ga-70\text{мас.}\%In)} = -4,19 + \frac{6392}{T} \pm 0,02. \quad (21)$$

Анализируя полученные результаты по разделению актинидов и лантаноидов, можно сделать вывод о перспективности использования биметаллических сплавов на основе галлия вместо кадмия в новых инновационных технологиях в качестве катодных материалов при электрохимической переработке отработавшего ядерного топлива в галогенидных расплавах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17–03–00694.

УДК 662.73

ПОДАВЛЕНИЕ ОКСИДОВ СЕРЫ И АЗОТА В ПРОДУКТАХ СГОРАНИЯ СМЕСЕВЫХ ТОПЛИВ НА ОСНОВЕ БУРЫХ УГЛЕЙ И ДРЕВЕСИНЫ

Г. В. Кузнецов, С. А. Янковский

(Томский политехнический университет, г. Томск, Россия, marisha@tpu.ru, jankovsky@tpu.ru)

Достаточно хорошо известны многочисленные попытки [1] разработки технологий сжигания угля с добавлением (как правило, в пределах 10–15 %) биомассы различного происхождения (чаще всего измельченная древесина) в топках разных котлоагрегатов. Но по итогам выполнения испытаний на более чем 230 тепловых электростанциях государств, расположенных в Европе, Америке и Азии, только на 17 станциях (по состоянию на 2015 г.) отработаны такие технологии [2]. Скорее всего, такой не самый масштабный результат является следствием неоднозначности процессов взаимодействия продуктов сгорания углей и биомассы. Не все измельченные угли устойчиво горят с разными видами диспергированной биомассы, и не при всех сочетаниях концентраций компонентов в системе «уголь — биомасса» достигается положительный эффект их совместного сжигания — существенное снижение содержания оксидов азота и серы, а также летучей золы в продуктах сгорания таких смесевых топлив. Известные результаты экспериментальных исследований процессов термического разложения и горения смесей измельченных углей и биомассы [3] недостаточны для выводов о механизме подавления (или неподавления) оксидов азота и серы, например, при сжигании таких смесей.

Цель работы — экспериментальное исследование основных закономерностей процессов совместного термического разложения смесей измельченных бурых углей и древесины с определением характеристик процесса, достаточных для формирования гипотезы о механизме секвестирования оксидов азота и серы в условиях горения таких смесевых топлив.

Базовой гипотезой при планировании экспериментальных исследований принято предположение о возможном взаимодействии в процессе термического разложения и горения газообразных и твердых продуктов пиролиза угольной и древесной компоненты.

Все исследования проведены с использованием классического плана многофакторного эксперимента. Для обоснования достоверности результатов измерений для каждой смеси в идентичных условиях проводили не менее трех опытов. После их завершения рассчитывали среднеквадратические отклонения значений, которые во всем диапазоне изменения варьирования значимых факторов

не превышали 3–4 %. Эксперименты проведены в терморегулируемой камере сгорания, обеспечивающей нагрев среды до температуры 1000 °С при отсутствии направленного движения воздуха.

Подготовка навесок смесевых топлив выполнена для разных концентраций древесины и угля, составы которых представлены в таблице 1. Навески частиц угля и древесины в массовом соотношении 1:1 помещали в оцинкованный барабан планетарной мельницы Pulverisette 6 с шарообразными (металл — сталь) мелющими телами диаметром 5 мм. Процесс смешения осуществлялся при скорости вращения 500 об/мин в течении семи минут. В экспериментальных исследованиях использовали бурый уголь марки 2Б (месторождение «Бородинское») и бурый уголь марки 3Б (месторождение «Балахтинское»). Размер частиц составлял не более 80 мкм. Второй компонентой были отходы производства пиломатериалов (сосна) ООО «Дзержинский ЛПК», г. Томск (размер частиц менее 200 мкм). Экспериментально определены элементные составы углей и древесины исследовавшихся топлив с применением анализатора элементного состава Euro EA 3000 (на горючую массу). Результаты анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты элементного и теоретического анализа состава исходных топливных компонент (теплота сгорания, влажность, зольность и выход летучих исследуемых топливных навесок)

Топливо (древесина / уголь_марка),%	Теплота сгорания, Q, МДж/кг	Технический анализ,%			Элементный анализ,% на daf			
		W ^a	A ^d	V ^{daf}	C	H	N	O+S _{opr}
100 / 0	21,73	5,35	0,29	80,25	53,3	6,9	-	39,8
0 / 100_2Б	23,72	5,55	7,42	43,39	68,35	5,62	1,83	24,20
10 / 90_2Б	23,68	12,29	4,68	47,93	-	-	-	-
25 / 75_2Б	23,44	10,45	4,53	51,7	-	-	-	-
50 / 50_2Б	23,35	10,29	3,82	66,17	-	-	-	-
0 / 100_3Б	25,79	5,41	3,45	40,09	71,23	6,12	1,95	20,70
10 / 90_3Б	23,91	8,82	3,2	44,89	-	-	-	-
25 / 75_3Б	23,83	14,21	3,11	47,41	-	-	-	-
50 / 50_3Б	23,75	12,87	2,75	54,75	-	-	-	-

Результаты технического анализа показывают, что при полном сжигании всех образцов смесевых топлив на основе бурого угля марки 3Б твердых продуктов пиролиза образуется больше, чем следует из традиционных представлений (сумма золы древесины и угля при их заданных концентрациях в смеси). Установленный эффект обусловлен, очевидно, процессами выпадения в зольный остаток продуктов взаимодействия газообразных и твердых компонентов процессов термического разложения. Таким взаимодействием, наиболее вероятно, является адсорбирование древесным углем (образующемся при пиролизе исходной древесины) оксидов серы и азота. Условия для образования древесного угля в смеси двух исходных компонент благоприятные. Кислород внешнего воздуха в зону пиролиза обеих компонент поступить не может, так как ему препятствуют газообразные продукты термического разложения исходных компонент (угля и древесины), интенсивно поставляемые в окружающие частицы этих конденсированных веществ слои внешней среды, в интервале времени до полного завершения процесса пиролиза угольной компоненты смесевое топлива.

Экспериментальные исследования пиролиза группы смесевых топлив проведены на установке Netzsch STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Germany), позволяющей выполнять термический анализ в интервалах температур 25–1300 °С при скоростях нагревания от 0,1 до 100 °С/мин. Оценка влияния доли древесины в смесевых твердых топливах с углями разных марок на состав летучих веществ выполнена при исследовании термического разложения этих топлив с применением квадрупольного масс-спектрометра QMS403 C Aeolos [4].

Результаты исследования термического разложения навесок основных компонент топлив, а также смесевых топлив в соотношении уголь / древесина от 10 % до 50 % представлены на рисунках 1 и 2. На рисунке 1 представлены результаты термогравиметрии смесевых топлив на основе угля марки 2Б и древесины.

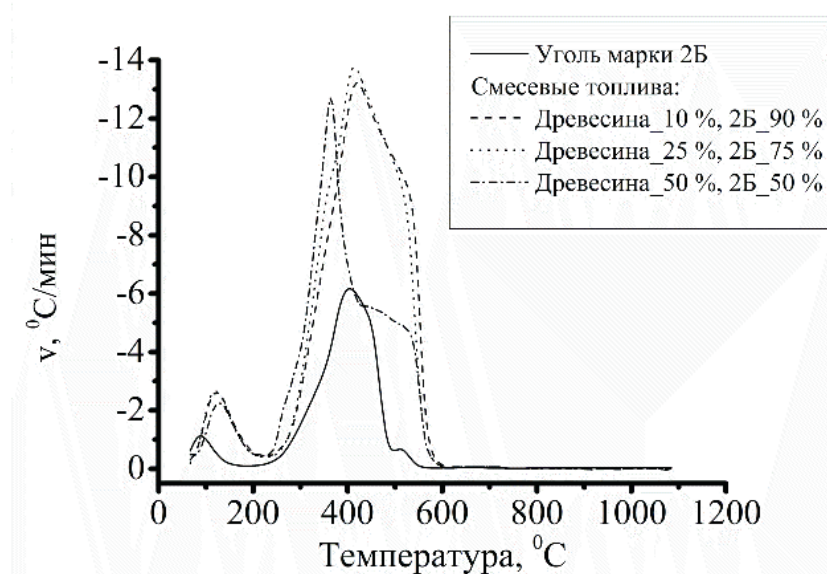


Рис. 1. Зависимость скорости термического разложения смесевых топлив на основе угля марки 2Б и древесины от температуры

Приведенные термограммы позволяют сделать вывод, что увеличение концентрации древесины в смесевом топливе от 10 % до 50 % приводит к снижению времени полного термического разложения до 8,3 % по отношению к углю. Процесс разложения топлива завершается при температуре ≈ 600 °С. Последнее обусловлено увеличением массы летучих веществ (по сравнению с углем) при нагреве смесей топлив с более низкими температурами начала термического разложения древесины.

Установлены отличия термогравиметрических кривых двух смесевых топлив на основе бурых углей 2Б и 3Б. Характерным для последнего является существенное уменьшение интервала температур, в котором происходит пиролиз смесевого топлива (по сравнению с однородным углем). Процесс термического разложения однородного угля марки 3Б заканчивается при температуре ≈ 758 °С. При доле древесины 10 % в смесевом топливе процесс полного термического разложения смесевого топлива завершается при температуре ≈ 587 °С. С увеличением доли древесины до 25 % процесс термического разложения смесевого топлива также завершается при температуре менее 595 °С. В этом случае биомасса выступает в роли своеобразного интенсификатора пиролиза бурого угля марки 3Б. При дальнейшем увеличении доли древесины (более 25 %) снижение порога начала термического разложения смесевых топлив не зафиксировано. Установленные закономерности дают основания для вывода о высокой степени взаимодействия продуктов термического разложения смесевых топлив на основе угля марки 3Б и древесной биомассы при интенсивном нагреве. Важным при этом является то, что у смесевых топлив на основе бурого угля марки 2Б такой эффект не зарегистрирован. Можно сделать вывод, что древесина как инициирующая добавка действует селективно (не для любого угля).

Проведен термогравиметрический анализ группы смесевых топлив на основе углей марок 2Б, 3Б и древесины. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что увеличение доли древесины от 10 % до 50 % приводит к снижению температуры начала термического разложения смесевого топлива на основе углей марки 3Б на 15,3 %, максимальная скорость реакции термического разложения увеличивается при этом в 1,9 раза. При одинаковых условиях для смесевых топлив (с разными концентрациями древесины) на основе угля марки 2Б начальная температура термического разложения снижается незначительно. Рост максимальной скорости реакции термического разложения топлив составил 2,2 раза (рис. 3). Период полного термического разложения у смесевых топлив на основе бурого угля марки 3Б снижается до 23,4 %, чего нельзя сказать о смесевых топливах на основе угля марки 2Б.

Результаты проведенных экспериментов позволяют сделать вывод, что увеличение массовой доли древесины в смесевых топливах на основе достаточно типичных бурых углей способствует

снижению начальных температур термического разложения топлив на основе угля марки 3Б, увеличению максимальной скорости реакции этого процесса, «смещению» «температурного» пика, соответствующего максимуму скорости пиролиза углей, в область более низких температур.

Результаты экспериментального анализа концентраций основных антропогенных газов в продуктах термического разложения смесевых топлив на основе углей марок 2Б и 3Б представлены на рисунке 2. Из приведенных данных следует, что увеличение доли древесины до 50 % в смесевом топливе приводит к снижению выделения основных антропогенных оксидов: на основе угля марки 2Б — NO_x на 30,2 %, CO₂ на 22,1 %, SO₂ на 37,2 %; на основе угля марки 3Б — NO_x на 26,1 %, CO₂ на 51,61 %, SO₂ на 62,2 %.

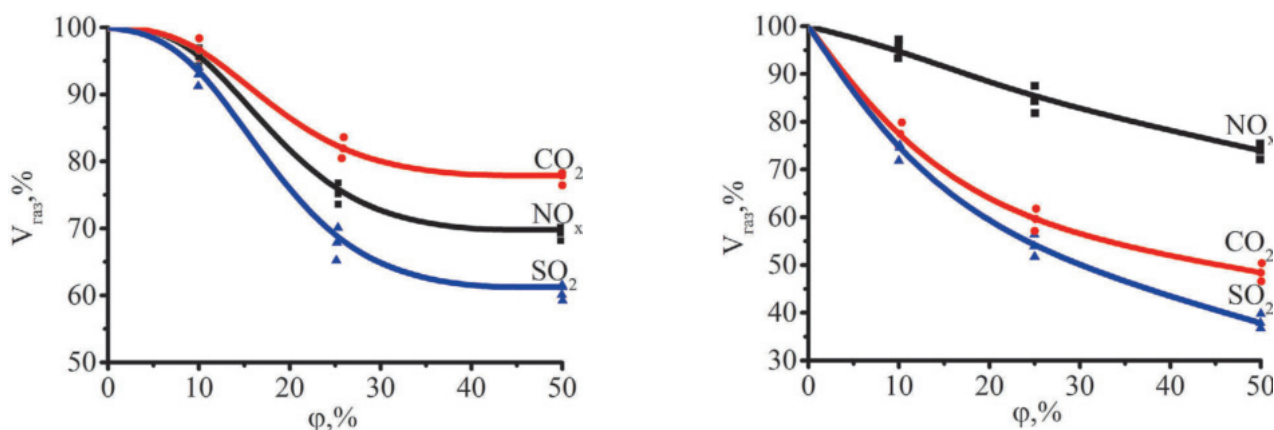
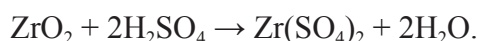
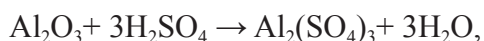
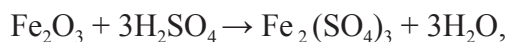


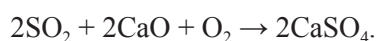
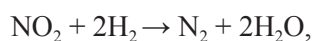
Рис. 2. Концентрации основных вредных чужунов при термическом разложении смесевых топлив на основе углей марок 2Б (а), 3Б (б), где φ — доля древесины в топливе

Полученные результаты показывают возможность существенного (до 62 %) снижения негативного воздействия тепловых электрических станций на окружающую среду при использовании смесевых топлив на основе углей и древесины. На основании полученных результатов сформулирована гипотеза по механизму снижения доли антропогенных газов в продуктах сгорания смесевых твердых топлив. Снижение концентрации оксидов углерода происходит за счет того, что древесина является углерод-нейтральной компонентой. Биомасса выделяет столько же углерода, сколько было поглощено при формировании древесины. Кроме этого, снижение количества оксидов серы происходит за счет их взаимодействия с парами воды (в результате образуется серная кислота) и последующих реакций с металлами и их оксидами, содержащимися в углях, при высоких температурах с серной кислотой:



При этом образуются соли (сульфаты), которые являются частью золы, и пары воды, которые могут участвовать в дальнейшем в реакциях окисления углерода с образованием CO_nH₂. Водород же, в свою очередь, может взаимодействовать с оксидами серы с образованием серной кислоты и т.д.

В последние годы установлена [9] возможность протекания (при температурах более 900 °C) реакций:



Эти реакции также приводят к секвестированию оксидов серы и азота при их взаимодействии с водородом или кислородом.

Установленные в проведенных экспериментах закономерности иллюстрируют синергетический эффект от сжигания смесевых топлив и необходимость детального изучения стадий формирования не только углей, являющихся основой таких топлив, но и непосредственно самого смесевого топлива. В этом случае может быть достигнут максимальный положительный эффект применения топлив на основе углей и древесины.

Список литературы

1. Pis J.J., de la Puente G., Fuente E., Moran A., Rubiera F. A study of the selfheating of fresh and oxidized coals by differential thermal analysis // *Thermochim Acta*. 1996. V. 279. P. 93–101.
2. Harsono S.S., Grundman P., Lau L.H., Hansen A., Salleh M.A.M., Meyer-Aurich A. Energy balances, greenhouse gas emissions and economics of biochar production from palm oil empty fruit bunches // *Resources, Conservation and Recycling*. 2013. V. 77. P. 108–115.
3. Growing Power — Advanced solutions for bioenergy technology from Finland, Tekes & VTT Processes & Teonsana Oy. Lahti, 2002. 34 p.
4. Wannapeera J., Fungtammasan B., Worasuwanarak N. // *J Anal Appl Pyrol*. 2011. V. 92. P. 99.
5. Zhao B., Su Y., Liu D., Zhang H., Liu W., Cui G. SO₂/NO_x emissions and ash formation from algae biomass combustion: Process characteristics and mechanisms // *Energy*. 2016. V. 113. P. 821–830.

УДК 541.13

О ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТВАЛЬНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЖЕЛЕЗО-СУРЬМЯНЫХ ШТЕЙНОВ

О. Н. Мустяца

(Национальный транспортный университет, г. Киев, Украина, oleg.mustyatsa@gmail.com)

Изучение электрохимических и электрофизических свойств расплавов сульфидов привлекает ученых и практиков-металлургов в первую очередь тем, что исходным сырьем для промышленного получения таких металлов, как сурьма, висмут, медь, никель, кобальт, свинец, олово, цинк, являются сульфидные и сульфидно-оксидные полиметаллические руды. Кроме того, одной из важнейших и актуальных проблем металлургической промышленности является проблема переработки отвальных штейнов (ОШ), которые представляют собой сплавы сульфидов различных металлов и, накапливаясь, образуют целые полигоны экологически опасных веществ. При длительном хранении ОШ на воздухе происходит изменение его фазового состава. Наиболее вероятными процессами, способствующими этому, являются гидратация, карбонизация и гидролиз компонентов ОШ под воздействием атмосферной влаги и углекислоты.

Во многих технологических схемах сырье специально плавится на штейн, в который извлекается основная часть металла. В других переработка сульфидных руд и концентратов пирометаллургическими методами сопровождается образованием штейнов как балластных продуктов, в которые переходит часть выплавляемого металла. Богатую металлом часть штейна возвращают в процесс, и таким образом он циркулирует по замкнутому кругу. Обедненную металлом часть штейна отправляют в отвал. Как результат — существенно снижается доля извлекаемого металла, и, соответственно, растет его цена. Отсюда представляется актуальным изучение физико-химических свойств ОШ с целью выбора наиболее эффективного метода их утилизации. Железо-сурьмяный ОШ пирометаллургического метода получения сурьмы содержит (масс.%): до 7 % Sb, 55 % Fe и 30 % S. Количество образующегося штейна достаточно велико и составляет 20–25 % от массы концентрата, подлежащего переработке.

Целью исследования является изучение физико-химических свойств расплавов ОШ Кадамджайского сурьмяного комбината, в которых по технологическому регламенту накапливаются в сульфидной форме железо и сурьма, с последующей, в случае достижения оптимальных выходов металла по току и хорошего его извлечения, пироэлектрохимической переработкой их на товарные продукты.

Исходя из теоретических представлений А. А. Великанова с сотрудниками [1] о полифункциональности проводимости, расплавленные сульфидные системы требуют особого подхода при рассмотрении вопросов, касающихся их электрохимической переработки на металл. В частности, согласно теоретическим представлениям, привести такие ионно-электронные расплавы (полифункциональные проводники — ПФП) к состоянию, при котором возможен их электролиз с высокими показателями, можно повышением полярности связей введением типично ионных веществ (гетерополярных добавок — ГД). Учитывая, что ПФП имеет существенно более узкую ширину запрещенной зоны, чем ионный проводник-добавка, можно предположить, что сущность влияния добавки заключается в увеличении ширины запрещенной зоны ПФП. Соотношение между ионным вкладом и количеством ГД рассмотрено в работе [2] на примере конкретной системы $Sb_2S_3-Na_2S$, в которой с увеличением содержания Na_2S (ГД) электропроводность (κ) закономерно уменьшается. Это связывается с частичным преобразованием химических связей в сульфиде цветного металла под влиянием ГД, сопровождающимся увеличением числа носителей ионной природы. В ряде случаев, когда электролитическое разложение индивидуального вещества практически невозможно, введением ГД можно изменить соотношение вкладов в пользу ионного, и электролиз систем становится эффективным [2].

Отвальные железо-сурьмяные штейны (ОШ) осадительно-восстановительной плавки сурьмяных концентратов, согласно нашим исследованиям, имеют удельную плотность в пределах 4–5 г/см³. Химический состав штейнов по основным компонентам иллюстрирует таблица 1. Основной масс.% приходится на железо, сурьма в штейне находится в виде $NaSbO_2$ и $NaSbS_2$.

Таблица 1

Усредненный состав пирометаллургического отвального штейна (ОШ)

Элементы, которые определялись	Sb _{общ.}	Fe	S _{общ.}
Содержание, масс.%	5,72	36,69	23,33

Присутствие в ОШ сульфида железа, обладающего высокой проводимостью, заведомо обуславливает невозможность электрохимической переработки их расплавов. Поэтому предварительно для выяснения природы проводимости расплава индивидуального ОШ была исследована его электропроводность (κ). В качестве исходного ОШ использовали промышленный штейн осадительно-восстановительной плавки Терексайского флотоконцентрата металлургического цеха Кадамджайского комбината. Для определения значений κ расплавов использован четырех-электродный метод на постоянном токе. Значения электропроводности индивидуального ОШ представлены на рисунке 1. В интервале температур 986–1158 °С величина κ ОШ изменяется в пределах 250,83–248,70 См/см и имеет незначительный отрицательный температурный коэффициент, что свидетельствует о значительном неионном вкладе в проводимость ОШ, который обусловлен присутствием высокопроводящего сульфида железа (см. табл. 1).

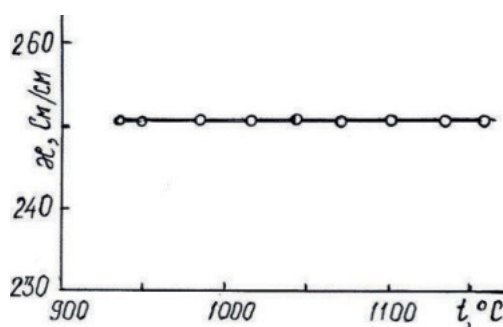


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности индивидуального ОШ

Для трансформации природы проводимости ОШ использован в качестве ГД сульфид натрия. Приготовлено 6 образцов (табл. 2) системы ОШ — Na_2S из расчета 30–80 мол.% Na_2S относительно FeS , содержащегося в ОШ. Перед сплавлением ОШ подвергали сушке в вакуумном шкафу над хло-

ридом кальция. Сульфид натрия готовили обезвоживанием реактивного препарата квалификации «ч.д.а.», нагреванием в вакууме с последующей длительной сушкой в вакуумном шкафу над оксидом фосфора (V) при 200 °С. Рассчитанные количества исходных веществ тщательно перемешивали в сухом боксе, переносили в стеклоуглеродные тигли, помещали в кварцевые реакторы, которые вакуумировали, заполняли инертным газом и нагревали до плавления реагентов. В расплавленном состоянии образцы выдерживали в течение одного часа, затем охлаждали.

Таблица 2

Состав образцов системы ОШ — сульфид натрия

№ образца	Масс.% Na ₂ S	Мол.% относительно FeS
1	15,90	30
2	21,45	40
3	27,16	50
4	32,96	60
5	38,95	70
6	45,07	80

Измерения электропроводности полученных образцов проводили в интервале температур 700–900 °С (рис. 2). Температурная зависимость электропроводности расплавленного ОШ и высокие ее значения дают основания предположить, что исследуемая система является ПФ с преобладанием носителей электронной природы. Согласно [1, 2], в проводимости ОШ основную роль играют полупроводниковый и металлический вклады, то есть в значительной степени имеем дело с вырожденным полупроводником. Отсюда априори следует, что в индивидуальном виде расплав ОШ не может быть разложен электролизом с положительными результатами.

Анализ температурных зависимостей электропроводности системы ОШ — Na₂S показывает, что высокие значения α индивидуального ОШ удается снизить внесением ГД. При этом вид зависимости $\alpha - t$ становится характерным для проводников с преобладающим ионным вкладом в проводимость. Увеличение содержания ГД в расплаве сопровождается понижением α , которая проходит через минимум для состава с 60 мол.% Na₂S, после чего α незначительно возрастает. Очевидно, при данном соотношении компонентов достигнуто максимальное подавление электронной составляющей, и эта область составов является наиболее благоприятной для электролиза.

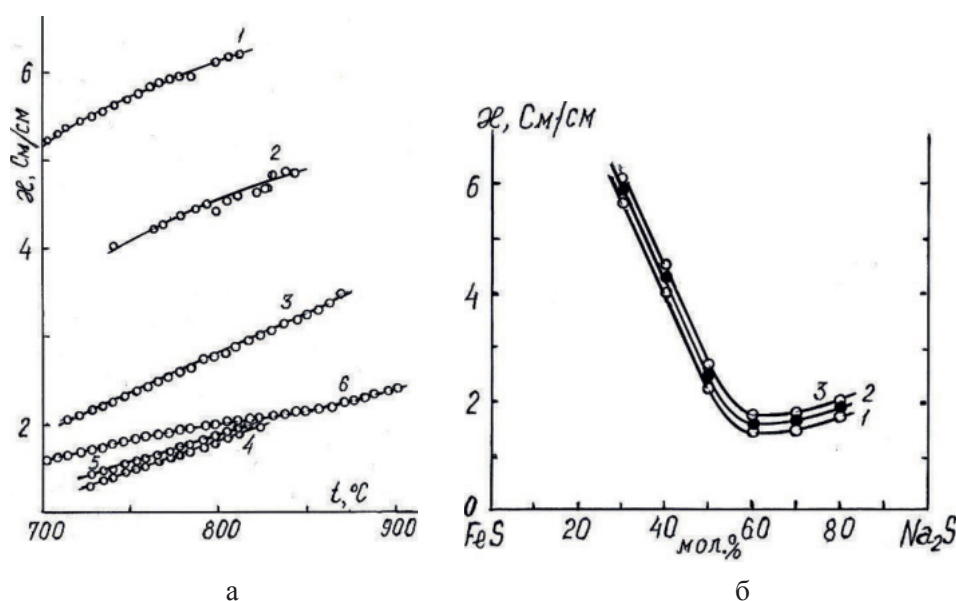


Рис. 2. Политермы (а) и изотермы (б) электропроводности расплавов системы ОШ — Na₂S при 30 (1); 40 (2); 50 (3); 60 (4); 70 (5); 80 (6) мол.% Na₂S, для 740 (1); 766 (2); 792 (3) °С

Поляризационные характеристики образцов определены методом Леблана в алундовых пробирках, в инертной среде. Площадь графитовых электродов составляла 0,125 см². Результаты исследования представлены в таблице 3 и на рисунке 3. На I–V зависимостях для составов с 60 и 70 мол.% Na₂S фиксируются четкие изломы. Это свидетельствует о том, что существенную роль в проводимости данных расплавов играет ионный механизм переноса зарядов. При более высоких температурах на поляризационных кривых проявляется по одному излому, который следует связывать с разложением Na₂S. При более низких температурах на кривых наблюдается 2 излома, первый из которых связан с выделением металлической сурьмы. И, наконец, при самых низких температурах на I–V зависимостях появляется уже 3 излома; второй из них, скорее всего, обусловлен разложением FeS.

Таблица 3

Поляризационные характеристики расплавов системы ОШ — Na₂S в зависимости от состава и температуры при межэлектродном расстоянии 2 см

Температура, °С	Напряжение разложения		
	E ₁ , В	E ₂ , В	E ₃ , В
Поляризационные характеристики для расплава ОШ — Na ₂ S (образец № 4)			
901	-	-	1,68
869	0,56	1,74	-
837	0,67	1,76	-
805	0,40	0,80	1,98
Поляризационные характеристики для расплава ОШ — Na ₂ S (образец № 5)			
901	-	-	1,95
869	0,22	1,86	-
837	0,30	1,86	-
805	0,36	1,06	1,92
773	0,42	1,08	2,24

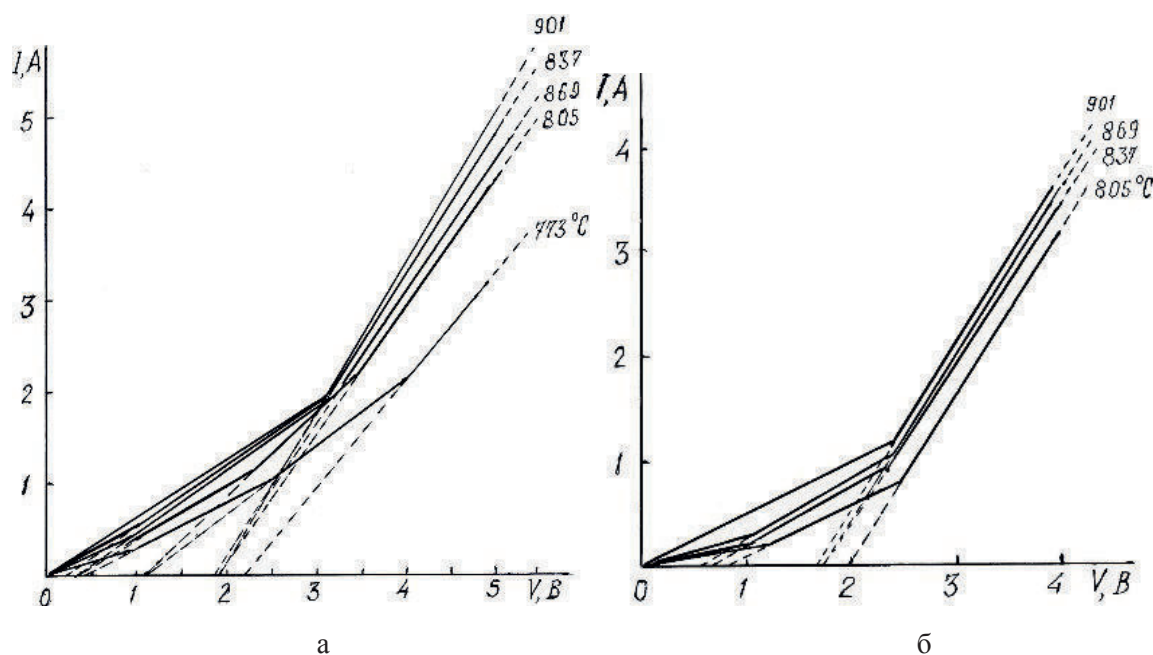


Рис. 3. Поляризационные характеристики расплавов ОШ с 60 мол.% Na₂S (а) и 70 мол.% Na₂S (б) относительно FeS

Для электролиза расплавов системы ОШ — Na_2S , в соответствии с полученными данными по электропроводности и поляризации, выбраны составы, содержащие 60 и 70 мол.% Na_2S по отношению к FeS , находящиеся в области электрохимической эффективности [2]. Электролиз осуществляли при температурах 770–840 °С. В различных опытах на клеммы электролизной ванны подавали напряжение от 1,5 до 6 вольт. Плотность катодного тока варьировали в пределах 0,3–7 А/см². Продолжительность электролиза — 4–8 часов. Во всех опытах наблюдалось расслоение расплавов. Химический анализ показал, что прикатодный слой обогащается сульфидом сурьмы, прианодный — сульфидом натрия. На стенках реактора конденсировались пары серы. Ни в одном из опытов существенных количеств металла обнаружить не удалось.

Необходимо отметить тот факт, что отсутствие металлической сурьмы в прикатодном пространстве еще не говорит о частичном подавлении электронного вклада. О наличии электрохимических изменений в системе свидетельствуют выделение серы, которая оседает на стенках электролизера, а также постоянное изменение силы тока в цепи. Очевидно, в данной многокомпонентной системе деполяризационные явления превалируют над поляризационными. Образующийся металл, способен растворяться в расплаве и взаимодействовать с жидкими продуктами, что сопровождается сильными конвекционными потоками.

Выводы. Электропроводность расплава промышленного ОШ характерна для ПФП с преобладающим полупроводниковым механизмом проводимости. Введение ГД в расплав ОШ сопровождается подавлением электронной составляющей проводимости и снижением α в системе до величин, характерных ионным расплавам. Вольт-амперные характеристики для составов системы с 60 и 70 мол.% Na_2S свидетельствуют о поляризации в расплавах. Электролиз расплавов ОШ — Na_2S сопровождается выделением на аноде серы. Для окончательной оценки возможности применения электрохимической переработки расплавов ОШ на металлическую сурьму рекомендуется выполнить предварительный экономический расчет всего технологического процесса.

Список литературы

1. Великанов А. А. Электрохимическое исследование халькогенидных расплавов: дис. ... д-ра хим. наук. Киев: ИОНХ АН УССР, 1971. 40 с.
2. Мустяца О. Н. Исследование электрохимических и электрофизических свойств расплавов халькогенидов мышьяка, сурьмы и висмута: дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИОНХ АН УССР, 1970. 133 с.

УДК 622.765.06

НОВЫЕ ПОДХОДЫ В ФОРМИРОВАНИИ МОДИФИЦИРОВАННОГО СОБИРАТЕЛЯ

А. А. Муханова, Н. К. Тусунбаев, Л. В. Семушкина

(Satbayev University, АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, Казахстан, ainura-muhanova@mail.ru)

Основой экономики Казахстана является горно-металлургический комплекс, который играет важную, а по ряду отраслей стратегическую роль не только в Казахстане, но и в мире.

В технологии получения цветных металлов основной операцией, определяющей степень их извлечения, является флотационное обогащение. Используемые в технологическом цикле флотореагенты производятся за рубежом, что усиливает импортную зависимость государства. Поэтому разработка способов получения новых флотореагентов на основе отечественного сырья является актуальной задачей, которая усиливается в свете снижения запасов кондиционного сырья.

Нефть казахстанских месторождений характеризуется специфическими физико-химическими свойствами, такими как высокое содержание парафинистых фракций, серосодержащих соединений, смол и асфальтенов. В последние годы заметно вырос интерес к гетероорганическим соединениям нефти в плане их использования при флотации полиметаллических руд [1–2].

Эмульгированные аполярные реагенты особенно полезны при флотации шламистых минералов. Новые и эффективные методы с применением механического и особенно ультразвукового эмульгирования обеспечивают получение тонкодисперсных, однородных по гранулометрическому составу и стабильных эмульсий, использование которых при флотации в качестве собирателей позволяет снизить до минимума их расход. Однако использование нефти в процессе флотации в качестве аполярных собирателей удорожает процесс обогащения в целом. В этой связи необходимо изыскание дешевых органических соединений, добавление которых к нефти способствовало бы снижению ее расхода без ущерба качества флотационных свойств полученной композиции. В ходе предварительных исследований нами было показано, что такими дешевыми органическими соединениями могут быть печное и дизельное топливо.

Кумкольские нефти легкие, малосернистые, малопарафинистые и легкозастывающие. По ИК-спектрам установлено, что в исследуемых образцах преобладают парафиновые структуры нормального и изостроения. Отмечено наличие нафтеновых и ароматических структур. Эти соединения содержатся в значительно меньших количествах, чем парафиновые. Карбонильная группа отсутствует, нефть не окислена.

В составе нефти Кумкольского месторождения, как было указано выше, присутствуют сернистые соединения, которые являются природными эмульгаторами и оказывают влияние на стабильность получаемых для флотационного обогащения эмульсий.

По данным физико-химических исследований установлено, что в состав печного топлива в основном входят алифатические углеводороды, в гораздо меньшем количестве — ароматические соединения, в то время как в составе дизельного топлива, по сравнению с печным, преобладают ароматические соединения.

Для дальнейших исследований были выбраны дизельное топливо и нефть Кумкольского месторождения, и на их основе сформированы смеси для получения флотореагентов (табл. 1).

Получение эмульсий аполярных реагентов проводили следующим образом: в цилиндр с пробкой наливали 50 мл воды и 1 мл исходного реагента. Энергично перемешивали на ультразвуковом диспергаторе «УЗДН-А1200Т» фирмы «НПП «Укрросприбор». Предварительно установлено, что оптимальное время воздействия ультразвука — 6 минут. Сразу же после получения эмульсии 100 мл ее переливали из стакана в пробирку для определения времени расслоения на две фазы. Результаты экспериментов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Экспериментальные результаты определения устойчивости эмульсии

№ п/п	Соотношение компонентов	Время расслоения, сутки
1	Модифицированный реагент 1:1 (нефть+дизельное топливо)	3
2	Модифицированный реагент 1:2 (нефть+ дизельное топливо)	1
3	Модифицированный реагент 2:1 (нефть+ дизельное топливо)	6

Из полученных данных следует, что наибольшее время расслоения смеси наблюдается для эмульсии № 3, состоящей из одной части дизельного топлива и двух частей нефти, т.е. данная эмульсия наиболее стойкая. Однако с точки зрения производства данный промежуток достаточно продолжителен, более приемлема смесь № 1. Наименее стойкая смесь № 2.

Поверхностное натяжение эмульсий на основе смеси нефти Кумкольского месторождения и дизельного при разных значениях рН определяли методом Вильгельми [5]. Из полученных данных (табл. 2) следует, что поверхностное натяжение эмульсий на основе нефти и дизельного топлива, взятых в соотношении 2:1, ниже по сравнению с 1:2 и 1:1 при всех значениях рН. С увеличением концентрации модифицированных флотореагентов в эмульсии увеличивается и поверхностное натяжение, а с увеличением значений рН — наоборот, снижается. Последнее можно объяснить тем, что молекулы исследуемых эмульсий теряют активность из-за ухудшения их диссоциации в щелочной среде.

Значение величины поверхностного натяжения

№ п/п	Значение pH среды	Концентрация эмульсий, С%	Соотношение смеси нефти и дизельного топлива, σ , мН/м		
			1:1	1:2	2:1
1	pH — 6,0	0,5	56	51	48
		1,0	68	63,5	60
		1,5	67	63,5	65
2	pH — 8,0	0,5	55	52	42
		1,0	69	66	58
		1,5	70	63	62
3	pH — 10,0	0,5	54	58	48
		1,0	68	66	63
		1,5	69	68	67

Таким образом, результаты измерения поверхностного натяжения показали, что наибольшей поверхностной активностью на границе жидкость — газ обладает эмульсия с соотношением реагентов 1:1 и концентрацией 1 % при pH, равном 8,0.

Проведены укрупненно-лабораторные испытания технологии селекции коллективного медно-молибденового концентрата с применением модифицированного реагента МФ. Технологическая схема испытаний включала измельчение исходной руды до крупности 65 % класса $-0,074$ мм, коллективную флотацию с получением грубого медно-молибденового концентрата, десорбцию, доизмельчение коллективного медно-молибденового концентрата до 95 % класса $-0,074$ мм, селекцию коллективного концентрата. Результаты флотации в замкнутом цикле в сравнении с базовой технологией представлены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты флотации медно-молибденовой руды в замкнутом цикле

Наименование продуктов	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %		Примечание
		Mo	Cu	Mo	Cu	
Cu концентрат	0,23	0,6	20,0	5,53	63,25	Базовая технология (с керосином)
Mo концентрат	0,056	35,0	5,0	78,50	3,85	
Хвосты	99,714	0,004	0,024	15,97	32,90	
Исходная руда	100	0,025	0,073	100	100	
Cu концентрат	0,22	0,53	21,0	4,96	63,23	Модифицированный флотореагент (дизельное топливо: нефть = 1:1) — 125 г/т
Mo концентрат	0,054	35,8	3,6	82,31	2,66	
Хвосты	99,726	0,003	0,025	12,73	34,11	
Исходная руда	100	0,023	0,073	100	100	

Анализ полученных данных показывает, что в процессе переработки медно-молибденовой руды с применением модифицированного реагента получен медный концентрат с содержанием меди 21,0 % при извлечении 63,23 % и молибденовый концентрат с содержанием молибдена 35,8 % при извлечении 82,31 %.

Таким образом, применение модифицированного реагента позволяет повысить извлечение молибдена в молибденовый концентрат на 3,8 % без потери качества концентрата.

Список литературы

1. Crozier Ronuland D. Plant reagents // Mining Mag. 1984. V. 151. № 3. P. 202–223.
2. Кузина З. П. Интенсификация флотации свинцово-цинковых руд с применением гетероорганических соединений нефти в качестве дополнительного собирателя: дис. ... канд. техн. наук. Красноярск, 1999. 152 с.
3. Berkova O. N., Levkovskaya G. G. and Mirskova A. N. Effective reagents for collective flotation of copper-molybdenum ores // Journal of Mining Science. 1997. Vol. 33. № 3. P. 265–268.

4. Карнаухов С. Н., Плясовица С. С., Вилкова Н. В. Технология переработки молибденсодержащих руд // Горный журнал. 2011. № 8/9. С. 55–61.
5. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / под. ред. Ю. Г. Фролова, А. С. Гродского. М.: Химия, 1986. 216 с.
6. Тусупбаев Н. К., Семушкина Л. В., Турысбеков Д. К. и др. Усовершенствование технологии селекции медно-молибденового концентрата с применением модифицированных реагентов // КИМС. 2012. № 3. С. 15–24.

УДК 669.294.48

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ОКСИДНО-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТАНТАЛ

Л. Ю. Удоева, В. М. Чумарев, Л. И. Галкова, С. Н. Тюшняков

(Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, lyuud@yandex.ru)

Отходы, содержащие тантал, весьма разнообразны. Среди них можно выделить кеки, образующиеся после вскрытия рудного сырья, не относящегося к танталовому (например, вольфрамовые концентраты), но имеющего в составе тантал, а также кеки после гидрохимического извлечения рения из сложной сборки сырья, представленной танталсодержащими сплавами, керамикой, карбидными композициями, интерметаллидами и др. В другую группу отходов следует включить бракованные и амортизированные танталовые конденсаторы, лом жаропрочных сплавов на основе железа (Fe-Ta-Si и др.) и никеля (сплавы типа ЖС), сверхпроводящие материалы (СПМ) на основе сплава Nb-Ti (НТ-47), Nb₃Sn, имеющие в конструкции «барьеры» из тантала.

Кеки от вскрытия вольфрамитовых концентратов (масс. %: 3–5 WO₃, 30–35 Fe₂O₃, 30–40 MnO, 0,2–0,4 Ta, 0,5–0,8 Nb, 0,005–0,015 Sc, 10–15 SiO₂, 4–6 Al₂O₃, 4–6 CaO) длительное время накапливались в отвалах Кировградского завода твердых сплавов (КЗТС). К 1990 г. в отвалах находилось более 150 т тантала, 400 т ниобия и 7–9 т скандия. Они были учтены ГКЗ СССР как резервный стратегический запас танталового сырья. Низкие концентрации в кеках фосфора (≤0,1 %) и серы (≤0,05 %) сделали их привлекательными для непосредственного использования в производстве ферросплавов. Очевидно, поэтому после приватизации КЗТС и снятия торговых ограничений кеки были реализованы для использования в качестве марганецсодержащего сырья, естественно, с полной потерей Nb, Ta, Sc.

Для переработки и утилизации кеков, образующихся при вскрытии вольфрамитовых, тюрнитовых и шеелитовых концентратов, ранее были разработаны технологические схемы, использующие приемы гидро- и пирометаллургии, а также их сочетание [1–7]. По заключению авторов [1–4], химический и фазовый состав вольфрамитовых кеков благоприятен для гидрохимических методов извлечения Mn, Fe и Sc, а также концентрирования Ta и Nb во вторичных кеках, пригодных для последующей переработки на Ta-Nb концентраты. Изучение возможности применения методов пирометаллургии в технологических схемах переработки вольфрамитовых кеков не дало обнадеживающих результатов [4–6], но и не позволило сделать заключение о принципиальной нецелесообразности их использования для извлечения, например, тантала и ниобия.

Сведений о технологиях извлечения тантала и других редких тугоплавких элементов из кеков, образующихся после выщелачивания наиболее ценного металла — рения — из сложной сборки оксидно-металлического сырья, в доступных источниках информации нами не обнаружено. Достаточно много публикаций отечественных и зарубежных авторов относится к разработкам технологий извлечения редких тугоплавких элементов из металлоотходов жаропрочных ренийсодержащих сплавов на никелевой основе [8–14], в меньшей мере — из лома танталовых, ниобиевых конденсаторов, отходов производства металлических сверхпроводников [15–17].

В настоящей работе изложены результаты технологического опробования ранее не изученных Ta-W кеков, образующихся после кислотного выщелачивания рения из оксидно-металлических отходов, содержащих цветные и редкие тугоплавкие металлы.

Проба Ta-W кека, принятого к исследованию, представляла собой влажный неоднородный дисперсный порошок серого цвета с крупными частицами светло-бежевого, темно-серого и черного цвета, включениями с металлическим блеском, единичными осколками стекла и керамики.

Кек имел резкий запах органических реагентов и влажность 23,5 %. При распульповании раствор давал кислую реакцию.

Химический состав Та-В кека и отдельных его фракций представлен в таблицах 1 и 2, данные которых свидетельствуют о химической неоднородности и неравномерном распределении элементов по фракциям крупности: около 99 % вольфрама и тантала находится в тонких классах (–0,5 мм), а соединения циркония и алюминия равномерно распределены по всем фракциям. Следовательно, предварительный отсев крупных частиц, доля которых составляет 10,2 % (кл. + 0,5 мм), позволит снизить содержания циркония и алюминия в исходном материале на 30,0 % и 21,0 % соответственно. При этом потери вольфрама и тантала не превысят 1,2 %.

Таблица 1

Химический состав Та-В кека

Образец	Содержание, масс.%												
	Ta	W	Zr	Al	Mo	Ti	Ni	Fe	Co	Cr	Si	Hf	Re
1	11,63	11,37	5,82	15,61	4,01	1,90	2,34	1,67	1,18	2,06	1,26	0,37	<0,009
2	15,39	11,75	5,56	н/о*	н/о	1,85	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
3	13,55	13,94	2,64	14,76	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
4	15,18	14,82	9,61	10,5	3,47	2,28	1,81	0,58	0,62	1,88	1,25	0,58	<0,009

*н/о — не определяли

Таблица 2

Химический состав фракций Та-В кека и распределение (ε) основных элементов

Фракция, мм	Выход фракции, %	Содержание (масс.%) и распределение элементов (%)							
		Ta		W		Zr		Al	
		масс.%	ε, %	масс.%	ε, %	масс.%	ε, %	масс.%	ε, %
Сухой кек	100	11,63	100	11,37	100	5,82	100	15,61	100
+0,5	10,2	1,53	1,11	1,53	1,12	6,55	30	27,11	21,1
–0,5 +0,2	28,8	13,05	26,9	12,02	25,2	2,65	34	16,05	34,9
–0,2 +0,1	26,6	14,56	27,5	13,55	26,1	1,80	22	14,11	28,3
–0,1+0	34,4	18,15	44,5	19,05	47,5	0,91	14	6,0	15,8

По данным рентгенофазового анализа пробы кека, тантал и вольфрам находятся в форме оксидов (Ta_2O_5 , TaO_2 , WO_3) и карбидов $(Ta, W)C$, содержащих титан (рис. 1). Алюминий и цирконий присутствуют в виде оксидов ZrO_2 , Al_2O_3 (корунд) и керамики переменного состава — $Zr_xAl_yO_z$, доля которой составляет около 30 % масс. Содержание металлической фазы — сплава $Cr_{0,4}Ni_{0,6}$ — около 8–10 %.

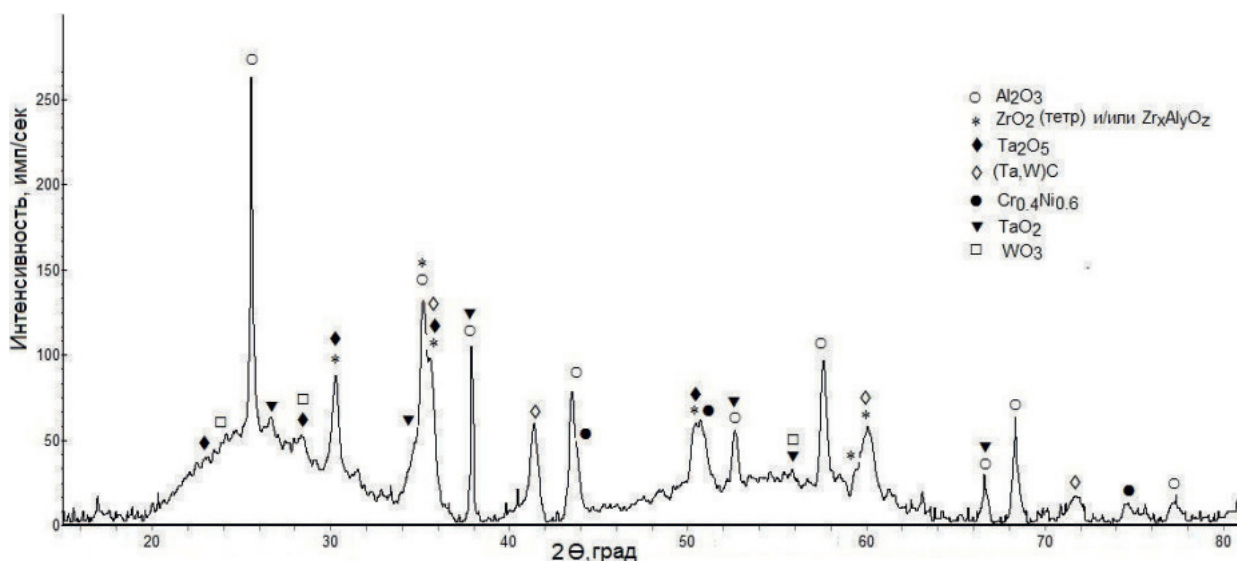


Рис. 1. Дифрактограмма кека

Судя по результатам рентгеноспектрального микроанализа пробы кека (рис. 2, табл. 3), крупные зерна 1, 2 и 6 состоят из ZrO_2 -содержащей керамики $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ с включениями интерметаллида $ZrAl_3$. Плотные частицы (зерна 3–5), очевидно, являются корундом и частично окисленным сплавом Ta-W с включениями сложных карбидов. Таким образом, результаты изучения вещественного состава кека показали, что Ta, W находятся и в оксидной, и в карбидной, и в металлической фазах. Выявленные неоднородность химического состава и многообразие форм нахождения ценных компонентов создают определенные трудности в разработке способов разложения Ta-W кека и технологической схемы его переработки в целом.

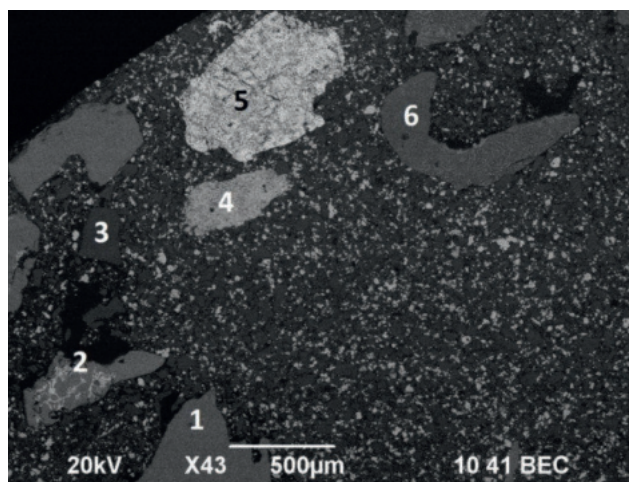


Рис. 2. Участок шлифа крупной фракции Ta-W кека

Таблица 3

Элементный состав зерен кека (фракция +0,5 мм) по данным РСМА

Зерно №	Содержание, масс.%											Основные фазы
	Al	Zr	O	Ti	C	Si	Hf	Ta	Mo	W	Cr	
1	46,4	53,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$ZrAl_3$
	40,1	39,5	20,4	—	—	—	—	—	—	—	—	$Al_{0,75}Zr_{0,25}O_{1,64}$
2	21,5	45,1	21,5	—	—	—	—	—	—	—	—	$Al_{0,7}Zr_{0,3}O_{1,6}$
	9,3	32,7	17,2	—	—	35,7	—	—	—	—	—	ZrO_2+SiO_2
3	71,9	—	28,2	—	—	—	—	—	—	—	—	Al_2O_3+Al
4	—	—	7,7	5,8	—	2,4	5,8	35,2	4,7	37,0	1,5	$Ta_2O_5, WO_3, \text{сплав (Ta, W)}$
	—	—	5,8	9,1	—	0,6	5,5	38,2	3,6	35,2	2,3	$Ta(W)O_2$
5	—	—	7,8	5,3	—	1,5	6,8	37,9	5,2	35,3	0,2	$Ta_2O_5, WO_3, \text{сплав (Ta, W)}$
	1,4	—	13,1	2,8	37,1	0,7	3,5	19,0	2,1	20,3	—	$(W, Ta, Ti)C+C$
6	31,7	49,3	18,7	—	—	—	—	—	—	—	—	$Al_{0,7}Zr_{0,3}O_{1,6}$
	72,6	—	27,9	—	—	—	—	—	—	—	—	Al_2O_3+Al

Исходя из особенностей состава Ta-W кека, протестирована принципиальная технологическая схема его переработки, включающая следующие операции:

- сушка и измельчение исходного материала до крупности — 0,1 мм;
- обработка исходного кека или щелочного кека минеральными кислотами для разложения металлической фазы (Fe, Ni, Cr, Co);
- спекание или сплавление исходного кека или твердого остатка его кислотного выщелачивания со смесями солей натрия или калия;
- водно-щелочное выщелачивание спека или плава;
- очистка щелочного раствора от примесей;
- осаждение вольфрамата кальция;
- кислотная обработка кека щелочного выщелачивания;

— осаждение танталового продукта.

В качестве основного критерия оценки технологической эффективности схемы принято приемлемое извлечение тантала и вольфрама. На пробе кека проверено 22 варианта схем, различающихся последовательностью стадий отделения железа и цветных металлов (Ni, Co, Cr), условиями щелочного вскрытия кека (спекание или плавление) и солевым составом щелочных смесей (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaNO_3 , Na_2SO_4 , K_2SO_4), выбором применяемых кислот (HCl, HF, H_2SO_4 , HNO_3) и варьированием режимных параметров (температура, отношение Ж: Т, продолжительность) соответствующих стадий обработки кека и рядом других параметров используемых технологических процессов.

Сравнительный анализ результатов экспериментальной проверки указанных вариантов вскрытия Та-В кека позволил сделать следующие выводы:

1. Приемлемое извлечение вольфрама в раствор и отделение его от остальных компонентов (Та, Zr, Al, Si) достигается путем окислительного спекания измельченного кека с кальцинированной содой и солями-окислителями — сульфатом или нитратом натрия, с последующим выщелачиванием полученного спека водой.

2. Использование приемов спекания, щелочного и кислотного выщелачивания не позволяет получить достаточно чистый танталовый продукт, поскольку не обеспечивает полного удаления циркония, алюминия и кремния.

3. Исследование твердых продуктов всех стадий переработки по опробованной принципиальной схеме указывает на наличие в сырье упорных (тугоплавких, кислотостойких и т.д.) составляющих, которые проявляют химическую инертность к использованным средствам разложения. Методом РФА в щелочных и кислотных остатках, а также в продуктах фторирования обнаружена не вскрытая керамика в виде простых и сложных оксидов Zr, Al и Si (табл. 4). Этот факт является ключевым в понимании причины проблематичности разложения Та-В кека и выделения достаточно чистых целевых продуктов — вольфрамата кальция и танталата натрия.

4. На основании полученных результатов к дальнейшей проработке предложена технологическая схема, более полно учитывающая особенность фазового состава Та-В кека и распределение элементов по классам крупности. Прежде всего, схему переработки рекомендуется дополнить операцией классификации исходного кека, позволяющей снизить нагрузку по цирконию и алюминию на стадиях вскрытия, переработки пульпы и растворов.

Таблица 4

Результаты РФА продуктов основных стадий переработки

Продукт	Фазовый состав	
Исходный Та-В кек	Ta_2O_5 , WO_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 , сплав Ni-Cr-(Ti, W, Ta), W(Ta, Ti)C, керамика (Al, Zr) O_2	
Остаток выщелачивания исходного кека смесью $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ (кек 1)	Ta_2O_5 , WO_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 , W(Ta, Ti)C, (Al, Zr) O_2	
Спек кека 1 с $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	NaTaO_3 , Na_2WO_3 , ZrO_2 , NaAlO_2 , Al_2O_3 , (Al, Zr) O_2	
Остаток выщелачивания спека водой (кек 2)	NaTaO_3 , ZrO_2 , Al_2O_3 , (Al, Zr) O_2	
Вольфрамовый продукт	CaWO_4 , CaMoO_4	
Остаток выщелачивания кека 2 соляной или серной кислотой (кек 3)	NaTaO_3 , ZrO_2 , Al_2O_3 , (Al, Zr) O_2	
Остаток выщелачивания кека 2 смесью плавиковой и серной кислот (кек 3)	Ta_2O_5 , (Al, Zr) O_2 , Al_2O_3	
Крупные частицы (+0,5мм) кека 3	белые	Al_2O_3 — основа, (Al, Zr) O_2 , SiO_2
	темно-серые	Al_2O_3 , (Al, Zr) O_2 , Ta_2O_5
Остаток водного выщелачивания спека исходного кека с K_2CO_3 (кек 4)	KTaO_3 , ZrO_2 , Al_2O_3 , (Al, Zr) O_2 , $\text{Cr}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}$	
Остаток водного выщелачивания спека «сухого» фторирования кека 4	KTaO_3 , ZrO_2 , Al_2O_3	

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18–29–24051_мк).

Список литературы

1. Зеликман А. Н., Ракова Н. Н., Борисова Н. А. К вопросу комплексной переработки вольфрамитовых концентратов // Цветные металлы. 1993. № 7. С. 44–47.
2. Палант А. А., Петрова В. А., Априамов Р. А., Тагиров Р. К. Переработка отходов гидрометаллургического производства вольфрама // Цветные металлы. 1995. № 4. С. 66–69.
3. Деревянкин В. А., Чернышов В. Б., Пельц А. Д. Вольфрам // Известия вузов. Горный журнал. 1996. № 3–4. С. 77–93.
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. Зеликман А. Н., Ракова Н. Н., Борисова Н. А. Аллюминотермическое восстановление отвалов вольфрамового производства // Цветные металлы. 1996. № 11. С. 44–46.
6. Вишкарев А. Ф., Ракова Н. Н., Ахундова Е. Б. Восстановительная плавка смешанных отвалов вольфрамового производства // Цветные металлы. 1997. № 2. С. 49–51.
7. Чумарев В. М. Извлечение олова и вольфрама из кеков вскрытия вольфрамовых концентратов // Цветные металлы. 1998. № 9. С. 61–64.
8. Lutz L. J., Parker S. A., Stephenson J. B. Recycling of contaminated superalloy scrap via electrochemical processing // TMS Annual Meeting. 1993. P. 1211–1220.
9. Satya Prasad V. V., Sambasiva Rao A., Prakash U., Ramakrishna Rao V., Krishna Rao P., Krishn Gupt M. Recycling of Superalloy Scrap through Electro Slag Remelting // ISIJ International. 1996. Vol. 36, № 12. P. 1459–1464.
10. 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.
11. Петрова А. М., Касиков А. Г., Громов П. Б., Калинин В. Т. Извлечение рения из отходов сложнолегированных жаропрочных сплавов на основе никеля // Цветные металлы. 2011. № 11. С. 39–43.
12. Чернышова О. В., Дробот Д. В. Варианты электрохимической переработки ренийсодержащего жаропрочного сплава // Химическая технология. 2017. № 1. С. 36–42.
13. Палант А. А. Химическое обогащение танталовых концентратов, получаемых при переработке карбидных отходов твердых сплавов // Металлы. 2008. № 4. С. 43–45.
14. Байконуров Е. Г., Усольцева Г. А., Чернышова О. В., Дробот Д. В. Влияние технологических параметров на процесс электрохимической переработки ренийсодержащего жаропрочного сплава // Цветные металлы. 2017. № 86. С. 56–60.
15. Чумарев В. М. Переработка медь-ниобийсодержащих металлоотходов // Цветные металлы. 1998. № 7. С. 58–61.
16. Чумарев В. М., Березко В. В., Штин А. А., Федоров В. Д., Ануфриев И. И. Технология переработки вторичного танталового сырья // Цветные металлы. 2006. № 3. С. 52–54.
17. Колобов Г. А., Панов В. С., Ракова Н. Н. Технологии вторичных тугоплавких редких металлов // Известия вузов. Цветная металлургия. 2014. № 1. С. 41–45.

УДК 622.7: 666.7

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОТХОДОВ УГЛЕБОГАЩЕНИЯ С ЦЕЛЬЮ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИХ В КАЧЕСТВЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

Н. Ю. Свечникова, В. Н. Петухов, О. В. Куклина, С. В. Юдина, А. С. Пузина,

Т. Н. Ахметзянов, Я. В. Гаврюшина

*(ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова»,
г. Магнитогорск, Россия, natasha-svechnikova@yandex.ru)*

Проблемы вовлечения отходов производства в качестве вторичного сырья в хозяйственный оборот в целях замещения природных сырьевых материалов являются актуальными и требуют неотложного решения [1, 2]. Доля отходов флотации угольной мелочи (марки Ж, КС, ОС и КО) в общей схеме обогащения обогатительной фабрики ООО «ММК-УГОЛЬ» Кемеровской области составляет 17 % от общего объема отходов, ежегодно в отвалы вывозятся до 2,0 млн т ценного материала. Учитывая внутренние потребности обогатительной фабрики в доступных энергоисточниках,

а также острую потребность региона в дешевых строительных материалах, в работе были изучены физико-химические свойства отходов флотации обогатительной фабрики с целью использования их в качестве сырья для сжигания в установках с кипящим слоем и топливной добавки для производства керамического кирпича.

Технический анализ отходов флотационного отделения ООО «ММК-УГОЛЬ» показал, что содержание серы в них составляет 0,50–0,64 %, они имеют повышенную влажность 19,7–20,0 %, что приводит к их слеживанию и комкованию, выход летучих веществ составляет 16,6–16,8 %. Они имеют зольность 49,2–68,9 % и, следовательно, высокое содержание органической массы, что приводит к горению таких отходов в групповых отвалах.

Полуколичественным методом на энергодисперсионном рентгеновском спектрометре ARL QUANT'X были определены основные минерализующие компоненты отходов флотации, %: кварц 26,8–46,3, оксиды алюминия 8,9–11,1, кальция 1,3–3,9 и железа 2,2–3,9 [3–6]. Ситовый анализ отходов показал, что частицы распределены неравномерно и по зольности они неоднородны, причем наибольшая зольность наблюдается у класса –0,008 мм.

Термоаналитическое исследование провели на синхронном термическом анализаторе STA 449 NETZSCH в динамическом режиме со скоростью нагрева 10 °/мин в потоке воздуха 30 см³/мин в интервале температур 30–1000 °С. Определили низшую теплоту сгорания углесодержащего материала, изменение массы при прокаливании (ИМПП), изменение и скорость изменения массы образца (кривые ТГ и ДТГ), тепловой эффект процесса (кривая ДСК), температуры начала, конца и максимального развития термических эффектов. На рисунке 1 представлена кривая теплового эффекта (ДСК) отходов углеобогащения.

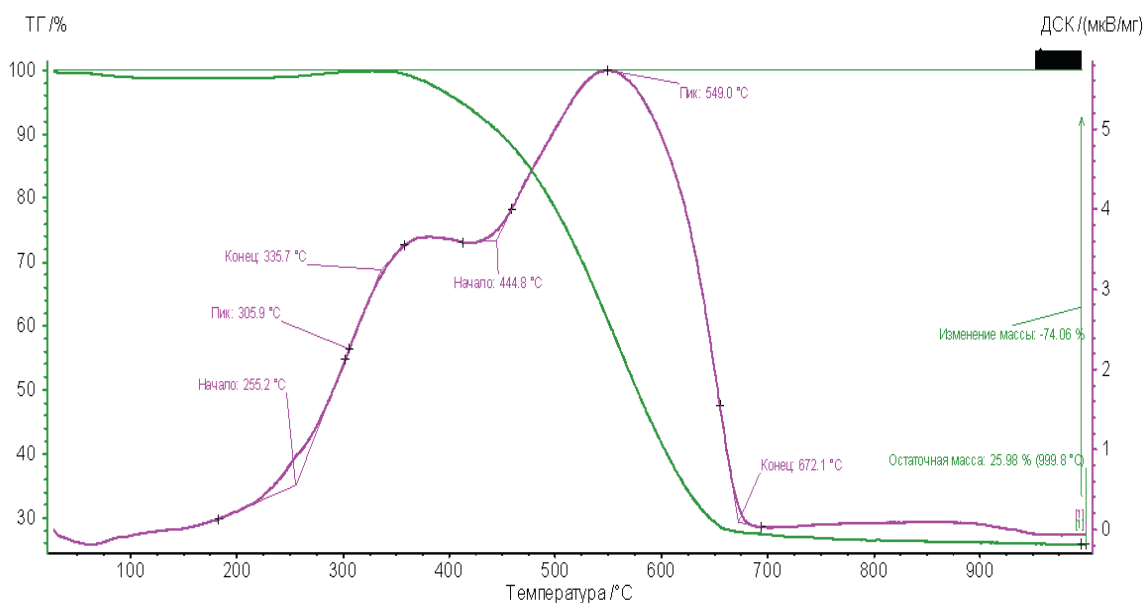


Рис. 1. Кривая ДСК отходов углеобогащения

На кривой ДСК зафиксировано два экзотермических эффекта: один в интервале температур 300–400 °С, другой — 400–700 °С. Значительная потеря массы (ТГ) свидетельствует о протекании процесса горения угольного материала. Отличительная особенность термоокислительной деструкции органического вещества углей состоит в последовательно-параллельном протекании процессов низкотемпературного горения ароматического ядра топлива и отщепления периферийных соединений основных структурных единиц органической массы угля с образованием H₂O, CO₂, частично СО. Первый низкотемпературный экзотермический эффект соответствует горению ароматических составляющих, второй — более насыщенных углеводородов органической массы угля.

Термогравиметрические кривые, отражающие потерю массы при нагреве углей в среде воздуха, представлены на рисунке 2. Наибольшая потеря массы наблюдается в диапазоне температур 450–600 °С, что составляет порядка 65–67 % от всей массы органической составляющей угля. Максимальная скорость выгорания, определенная по кривой ДТГ, соответствует температуре

540–563 °С. Низшая теплота сгорания исследуемых отходов составила 15,9 МДж/кг, что позволяет использовать их в качестве топлива.

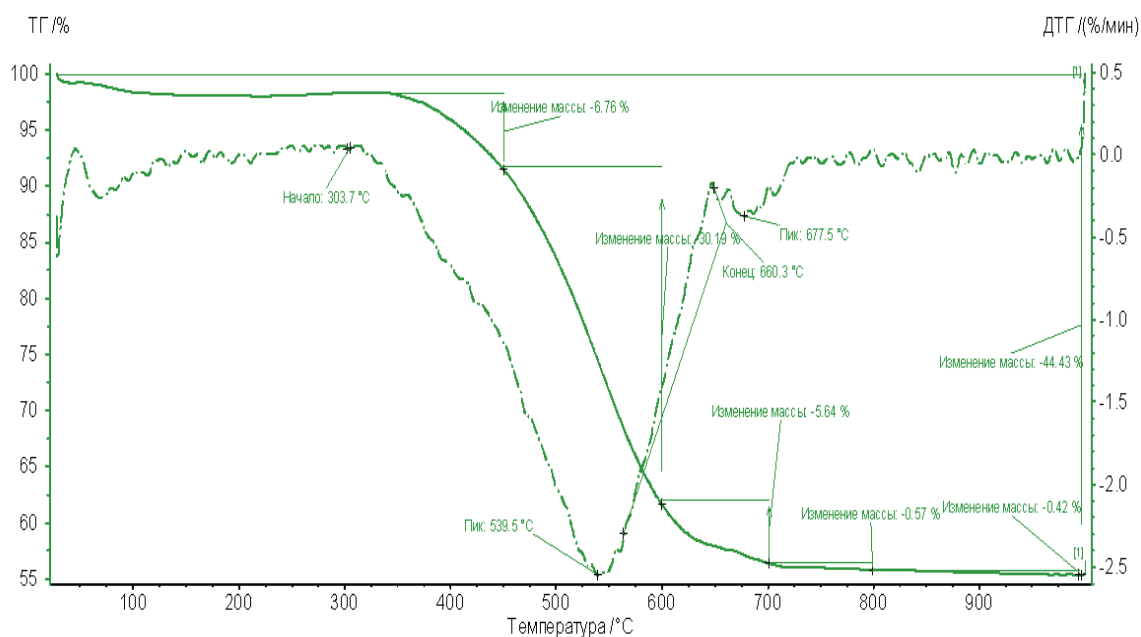


Рис. 2. Кривые ТГ и ДТГ непрерывного нагрева отходов

Предлагается вовлечение отходов углеобогащения в процесс сушки угольных концентратов на обогатительной фабрике в установке низкотемпературного кипящего слоя. Технологическая схема установки позволяет использовать высокосольный уголь и поддерживать заданную мощность установки за счет регулирования таких параметров, как температура воздуха, гранулометрический состав, зольность и влажность сырья.

Сравнительный анализ сырья для производства строительных материалов с отходами флотации ООО «ММК-УГОЛЬ» показал, что, учитывая содержание в минеральной части отходов менее 15 % Al_2O_3 и углерода более 15 %, последние нельзя применять в качестве основного компонента шихты для получения керамических изделий. Однако отходы можно использовать как топливосодержащую добавку в глиняную шихту. Они имеют высокую удельную поверхность $56,8 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$, обладают высокой дисперсностью, размокаемостью, способностью к набуханию, а преобладающее количество глинистого вещества делает их пластичным материалом [6, 7].

Условный силикатный модуль (n_y) составил:

$$n_y = \frac{SiO_2}{1,77Al_2O_3} = 1,7.$$

Алюможелезистый модуль (k):

$$k = \frac{Al_2O_3 + Fe_2O_3}{SiO_2} = 0,4.$$

В таблице 1 приведены сравнительные характеристики сырья топливосодержащей добавки для производства строительных материалов и отходов флотации.

Таблица 1

Сравнительные показатели топливосодержащей добавки и отходов флотации ООО «ММК-УГОЛЬ»

Показатели	Топливосодержащая добавка	Отходы флотации ООО «ММК-УГОЛЬ»»
$Al_2O_3, \%$	≤ 15	8,9–11,1
Содержание С, %	≥ 15	17,7–48,4
Содержание S, %	Наименьшее	0,5

Таким образом, в работе определен вещественный состав конкретных отходов флотационного отделения ООО «ММК-УГОЛЬ» и предложен вариант их эффективного применения в качестве товарного продукта — топливосодержащей добавки. Это позволит заменить дефицитное строительное сырье дешевым и более доступным в связи с возрастающей потребностью строительного комплекса в новых, эффективных и экономически выгодных строительных материалах.

Вовлечение отходов углеобогащения в процесс сушки концентрата на ООО «ММК-УГОЛЬ» в установке НТКС позволит не только увеличить резерв топлива, но и снизить эксплуатационные затраты на содержание отстойников, а также сократить нерациональное отчуждение земельных ресурсов, а при эффективной системе очистки дымовых выбросов — обеспечить снижение загрязнений окружающей среды.

Список литературы

1. Шпирт М. Л. Безотходные технологии. Утилизация отходов добычи и переработки твердых горючих ископаемых. М., Недра, 1986. 120 с.
2. Shpirt M. Ya., Rainbow A. K. M. Ecological problems caused by coal mining and processing with suggestions for remediation. Millpress Rotterdam Netherlands, 2006. 162 p.
3. Петухов В. Н., Свечникова Н. Ю., Юдина С. В. и др. Использование отходов флотации угля для энергетических целей в условиях ОАО «ЦОФ» «Беловская» // Кокс и химия. 2016. № 5. С. 38–41.
4. Svechnikova N. Yu., Petukhov V. N., Yudina S. V. a.s.o. Utilization of coal-flotation wastes at ОАО TSOB Belovskaya // Coke and Chemistry. 2016. Т. 59. № 5. С. 200–203.
5. Свечникова Н. Ю., Юдина С. В., Мамедалина Н. И. Анализ отходов флотационного обогащения углей // Теория и технология металлургического производства. Магнитогорск: ГТУ им. Г. И. Носова, 2015. Вып. 1 (16). С. 19–21.
6. Свечникова Н. Ю., Игуменшева Е. А., Коновницына Н. С., Кухаренко О. Г. Комплексное использование отходов углеобогащения // Новые решения в области упрочняющих технологий: взгляд молодых специалистов: сб. Т. 2. Курск: ЮЗТУ, 2016. С. 261–265.
7. Лавриненко А. А., Свечникова Н. Ю., Коновницына Н. С. и др. Использование отходов флотации битуминозных отходов флотации битуминозных углей в производстве керамического кирпича // Химия твердого топлива. 2018. № 6. С. 64–68.

УДК 622.7

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ ИЗ ВОДЫ СОРЬИНСКОГО ХВОСТОХРАНИЛИЩА

А. Б. Лебедь¹, Р. И. Верходанов¹, З. А. Лебедь¹, А. А. Метелев², М. Н. Морозов², В. А. Кузнецов²

(1 — НЧОУ ВО «ТУ УГМК», г. Верхняя Пышма, Россия, a.lebed@tu-ugmk.com;

2 — ОАО «Святогор», г. Красноуральск, Россия, mtn@svg.ru)

Большой объем оборотных вод Сорьинского хвостохранилища (до 1300 м³/ч) даже при низком содержании меди (5,2–16,4 мг/дм³) предопределяет интерес к ее извлечению в пригодные для металлургической переработки концентраты. Из-за высокого содержания в воде Fe⁺³, Ca, Mg и ее больших объемов сорбционные технологии не обеспечивают достаточной эффективности извлечения. По причине низкого содержания меди также низка эффективность извлечения меди методами цементации и гальванокоагуляции [1–3].

С этой точки зрения перспективным направлением может быть реагентное осаждение меди в форме сульфидов [4–9]. В качестве сульфидизатора для осаждения использовали раствор серы в гидроксиде натрия. Исходными реагентами были приняты товарная жидкая щелочь (содержание NaOH 700 г/дм³) и техническая сера. Использование концентрированной щелочи позволило проводить операцию растворения при 115–120 °С, что выше температуры плавления серы. Устойчивые растворы получены при весовом соотношении NaOH: S = 1:1 и концентрации серы 350 г/дм³.

В лабораторных и укрупненно-лабораторных условиях установили оптимальный расход сульфидизатора, который составил 110 % от стехиометрии на образование Cu₂S, а извлечение меди в осадок по раствору более 90,0 % при высокой селективности по отношению к Zn и Fe (табл. 1).

Результаты лабораторных и укрупненно-лабораторных испытаний

Расход сульфидирующего реагента, %	Остаточное содержание элементов после осаждения, г/дм ³			
	Cu	Zn	As	Fe
Исходная вода	0,0052	0,052	0,018	0,044
110	< 0,0002	0,032	< 0,002	0,035
130	< 0,0002	0,027	< 0,002	0,034
150	< 0,0002	0,019	< 0,002	0,034
Укрупненные лабораторные испытания 110	0,0005	0,05	0,012	0,037

Опытно-промышленные испытания по селективному осаждению меди из воды Сорьинского хвостохранилища были проведены на установке, базирующейся на стальном реакторе емкостью 1,2 м³ с механическим перемешиванием. Всего переработано 10,0 м³ воды (табл. 2).

Таблица 2

Результаты промышленных испытаний

Наименование	Ед. изм.	Cu	Fe	Zn
Исходная вода	мг/дм ³	5,85	59,58	64,83
Осветленная вода	мг/дм ³	0,31	56,72	59,73
Осадок	%	8,94	10,36	0,37

Проведена оценка электрокинетического потенциала образующихся сульфидных частиц. В результате проведенных замеров было установлено, что образующиеся частицы имеют достаточно высокий отрицательный заряд в диапазоне 80 ÷ 100 мВ. В то же время установлена высокая скорость отстаивания — более 50 % за 15 минут (рис. 1). Это позволяет рекомендовать для сгущения горизонтальные отстойники.

Расширенный анализ (спектрометр рентгенофлуоресцентный SPECTRO XEPOS) состава осадка, полученного в ходе опытно-промышленных испытаний, показал, что основными элементами являются, %: сера 58,4; кислород 16,2; медь 8,9; железо 5,7; кальций 4,7 и мышьяк 3,8. Суммарная доля примесных элементов не превышает 2,3 %. Анализ крупности частиц выполнен на лазерном анализаторе HELOS/SYMPATEC. По данным гранулометрического анализа осадок на 90,0 % состоит из частиц размером до 68,9 мкм. Доля фракции менее 1,0 мкм составляет 0,38 %. Медианный размер частиц определен равным 26,2 мкм, а средний размер 28,9 мкм. Средний коэффициент сферичности составил 0,567, а симметричность — 0,873.



Рис. 1. Зависимость скорости отстаивания от времени

По результатам проведенных исследований предложена технологическая схема извлечения меди из оборотных растворов Сорьинского хвостохранилища (рис. 2).

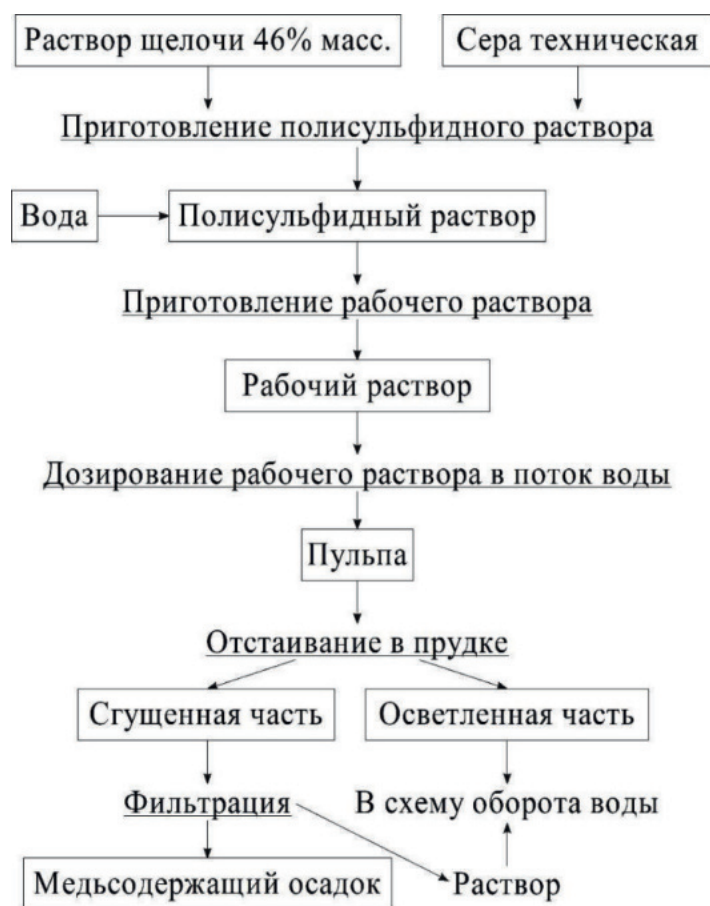


Рис. 2. Технологическая схема операции очистки от меди

Осаждение сульфидов является наиболее эффективным процессом для очистки вод от ионов тяжелых металлов. Одним из основных преимуществ использования сульфидирования является то, что растворимость сульфидов металлов значительно ниже, чем гидроксидов, а образующиеся сульфидные осадки не являются амфотерными. Следовательно, процесс осаждения сульфида может обеспечить высокую степень удаления металла в широком диапазоне pH по сравнению с осаждением гидроксидов. Металл-сульфидные пульпы также имеют лучшие характеристики сгущения и обезвоживания, чем соответствующие гидроксидные. В качестве дальнейшего продолжения работ по данной тематике возможно применение кондиционирования продукта с получением концентрата с повышенным содержанием меди и возвратом серы на операцию сульфидирования. Предварительным ориентировочным расчетом экономической эффективности разработанной технологии определен срок окупаемости в 4,5 года.

Список литературы

1. 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.
2. Вурдова Н. Г., Фомичев В. Т. Электродиализ природных и сточных вод. М.: АСВ, 2001. 144 с.
3. Чантурия В. А., Соложенкин П. М. Гальванохимические методы очистки техногенных вод. Теория и практика. М.: Академкнига, 2005. 204 с.
4. Lewis A. E. Review of metal sulphide precipitation // Hydrometallurgy. 2010. № 2. P. 222–234.
5. Халезов Б. Д., Ватолин Н. А., Овчинникова Л. А., Павличенко Г. А. Исследования извлечения сульфидов меди и цинка из медно-цинковых серноокислых растворов // ГИАБ. 2005. № 1. С. 261–265.

6. Wang L. P., Chen Y. J. Sequential Precipitation of Iron, Copper, and Zinc from Wastewater for Metal Recovery // Journal of Environmental Engineering. 2019. № 1. P. 1–11.
7. Wang L. P., Ponou J., Matsuo S. et al. Selective Precipitation of Copper and Zinc over Iron from Acid Mine Drainage by Neutralization and Sulfidization for Recovery // Society of Materials Engineering for Resources for Japan. 2014. № 2. P. 136–140.
8. Халезов Б. Д. Исследования и разработка технологии кучного выщелачивания медных и медноцинковых руд: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.02. Екатеринбург, 2009. 53 с.
9. Özverdi, A., Erdem, M. Cu, Cd and Pb adsorption from aqueous solutions by pyrite and synthetic iron sulphide // J. Hazard. Mater. 2006. 137. P. 626–632.

УДК 691.168

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТРАБОТАННОЙ ФОРМОВОЧНОЙ СМЕСИ В СОСТАВЕ ГОРЯЧЕГО ПЕСЧАНОГО ПЛОТНОГО АСФАЛЬТОБЕТОНА

К. Ю. Тюрюханов¹, К. Г. Пугин^{1,2}

(1 — ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь, Россия, Turichanov.k.u@list.ru; 2 — ФГБОУ ВО «Пермский государственный аграрно-технологический университет им. акад. Д. Н. Прянишникова», г. Пермь, Россия, 123zzz@rambler.ru)

В настоящее время на предприятиях Российской Федерации образуются большие объемы техногенных отходов, в связи с чем остро встает вопрос их утилизации. Стоит отметить, что в ряде зарубежных стран уделяется особое внимание этому вопросу, учеными рассматривается возможность использования техногенных материалов в строительной отрасли. Китай является лидером по переработке и изготовлению металлических изделий, в ходе которых образуются побочные техногенные продукты. Дефицит площадей для размещения отработанного формовочного песка и других побочных техногенных материалов дал толчок к созданию и расширению номенклатуры строительных композиционных материалов за счет включения в их состав техногенного сырья [1].

В Индии присутствует существенный дефицит кондиционных каменных минеральных материалов, что создает трудности при строительстве промышленных и гражданских зданий и сооружений. Однако имеются большие запасы отработанного формовочного песка, которым возможно замещение мелкого минерального заполнителя в составе бетонных смесей, что значительно снижает расход природного неминерального сырья. Лабораторные испытания бетонных кубиков проводили при наборе прочности после 7, 28, 56, 90 суток с замещением отработанной формовочной смесью (ОФС) мелкого минерального заполнителя на 20, 25 и 30 %. Лучший результат по прочностным и водонепроницаемым характеристикам достигнут при содержании ОФС в количестве 30 % [2, 3].

В Бразилии при возникшей угрозе экологического дисбаланса и нехватке строительных материалов, соответствующих требованиям национальных стандартов, были предложены составы бетона, удовлетворяющие требованию по показателю предела прочности при сжатии не менее 25 МПа. В одной из разработок бразильских ученых проведен подбор щебеночно-мастичного асфальтобетона и блоков для мощения с использованием в качестве мелкого минерального заполнителя отработанной формовочной смеси [4, 5].

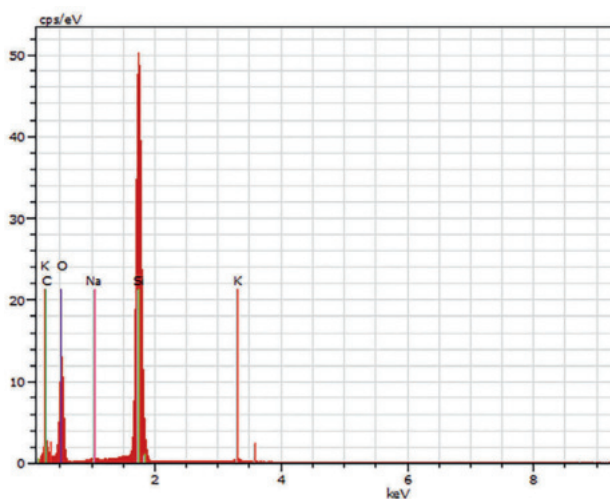
В Мексике и Италии отработанная формовочная смесь нашла широкое применение в составе цементобетона [6, 7]. В США ежегодно образуется от 10 до 16 млн т отработанного литейного песка, из которых 15–28 % всего объема повторно используют, а остальной захоранивают. Увеличить объемы переработки побочных продуктов сталелитейной отрасли можно за счет замещения мелкого заполнителя в портландцементе, кроме того, добавление ОФС возможно в природный песок при возведении конструктивных слоев дорожной одежды [8].

Одним из неизученных и недооцененных отходов сталелитейной промышленности в России является отработанная формовочная смесь. Основу ОФС составляет кварцевый песок с содержанием оксида кремния (SiO_2) от 95 до 97 %, что характеризует данный материал по происхождению как кислую горную породу. Все минеральные материалы, используемые при проектировании зернового состава асфальтобетона, делятся на несколько типов по содержанию кремнезема (SiO_2): ультраосновные $\text{SiO}_2 < 40$ %; основные SiO_2 от 40 до 52 %; средние SiO_2 от 52 до 65 %; кислые $\text{SiO}_2 > 65$ %. По мнению ученых, стоявших у истоков изучения и создания композиционных орга-

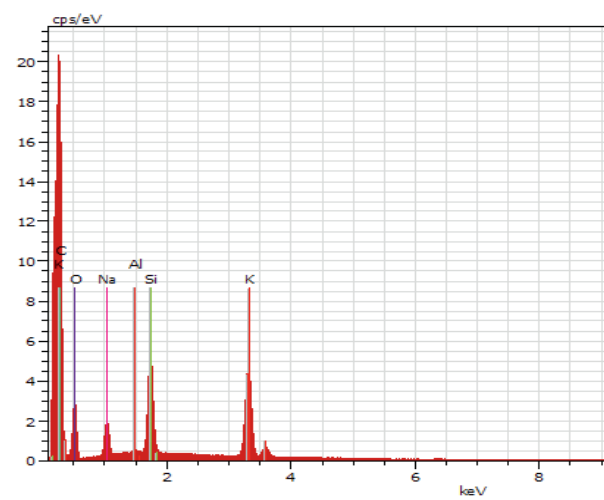
номинеральных материалов, лучшее сцепление битума с каменными материалами имеет место для основных карбонатных горных пород. Химический и гранулометрический составы ОФС представлены в работах [9, 10]. Однако ранее полученные данные не раскрывают в полной мере ресурсный потенциал ОФС, таким образом, необходимо произвести ряд испытаний для научного обоснования и расширения номенклатуры строительных и дорожно-строительных материалов. Для подтверждения практического использования техногенного материала в составе асфальтобетона необходимо выполнить следующие сравнительные испытания:

- определение геометрической формы, элементного состава;
- определение битумоемкости;
- определение сцепления битума с каменными материалами;
- испытание асфальтобетонных образцов с применением в качестве мелкого минерального заполнителя используется ОФС.

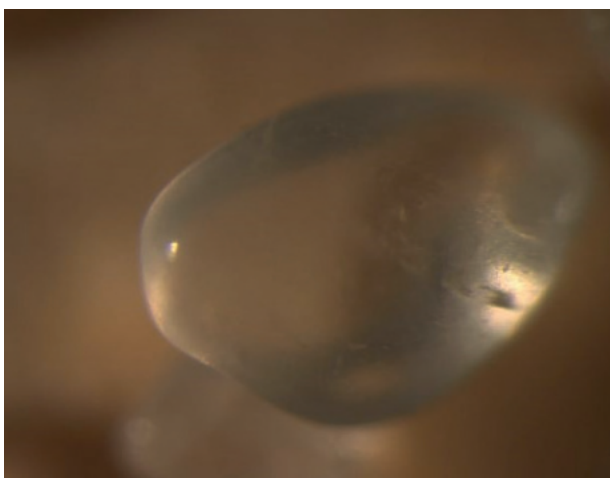
1. В ряде работ рассматривается влияние геометрической формы и химического состава минеральных материалов для создания прочной битумной пленки на поверхности частиц, которая, в свою очередь, является важным звеном при структурообразовании прочного, воспринимающего все расчетные нагрузки каркаса минерального остова [11–13]. Рассматриваемая форма и элементный состав частиц ОФС представлены на рисунке 1. Элементный состав поверхности кварцевого песка состоит из следующих химических элементов, %: 49,1 O; 0,6 Na; 49,4 Si; 0,9 др. Стоит отметить, что при технологических процессах (взаимодействии с формальдегидом, затвердителем и высоких температурах) поверхность кварцевого песка претерпевает модификацию, а элементный состав поверхности ОФС изменяется и состоит из следующих химических элементов, %: 53,5 C; 28,6 O; 2,3 Na; 3,4 Si; 12,3 др.



а



б



в



г

Рис. 1. Поверхность частиц (б, г) кварцевого песка и элементный состав (а, в) до (а, б) и после использования (в, г) в литейной форме

Установлено, что частицы кварцевого песка характеризуются стекловидной, хорошо окатанной сферичной формой, тогда как частицы ОФС имеют форму развитую, шероховатую, с большим количеством дефектов, образованных при механическом воздействии на материал, по геометрической форме приближен к кубовидной.

2. Для подтверждения мнения об увеличении удельной поверхности произведены сравнительные испытания кварцевого песка и ОФС методом определения битумоемкости согласно ГОСТ 52129–2003. Сущность метода состоит в определении количества масла, смешанного с мелким минеральным материалом до получения необходимой консистенции. Показатель битумоемкости характеризует способность минерального материала адсорбировать на себе часть вяжущего. Битумоемкость ОФС составляет 50 %, а кварцевого песка — 38,1 %. Установлено, что битумоемкость ОФС выше, чем у кварцевого песка. Это дает право утверждать, что при взаимодействии с битумом частицы ОФС обладают лучшей адгезией по сравнению с кварцевым песком.

3. Для доказательства лучшей адгезии битума с частицами ОФС произведены сравнительные испытания на соответствие ГОСТ 11508–74. Сущность метода заключается в определении способности вязкого битума удерживаться на предварительно покрытой им поверхности песка при воздействии воды. Выявлено (рис. 2), что частицы ОФС обладают лучшими сцепными характеристиками по сравнению с кварцевым песком. Это связано в первую очередь с тем, что после модификации поверхности кислотность материала ОФС уменьшилась, создав на поверхности частиц прочную водонерастворимую пленку битума.

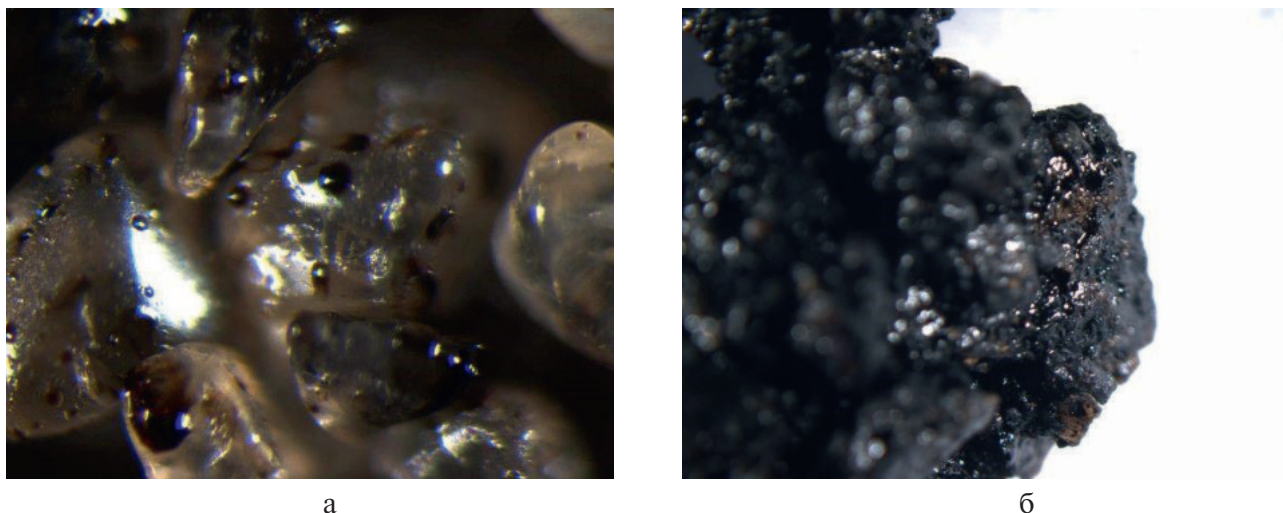


Рис. 2. Результаты сравнительного испытания по сцеплению битума с каменным материалом: кварцевый песок после кипячения (а), ОФС после кипячения (б)

4. Был выполнен подбор зернового состава горячего песчаного плотного асфальтобетона типа Г марки II, где в качестве мелкого минерального заполнителя использована ОФС. Зерновой состав смеси: песок из отсева дробления щебня карьера «Белый камень» — 75 %, ОФС — 20 %, минеральный порошок — 5 %, битум БНД 90/130 сверх 100 % минеральной части — 6,0 %. Физико-механические характеристики представлены в таблице 1. Такие характеристики, как предел прочности при сжатии при 20 °С, 50 °С, 0 °С, соответствуют требованиям ГОСТ 9128–2013 и равны 3,87, 1,89, 6,38 соответственно.

Таблица 1

Физико-механические показатели песчаного плотного асфальтобетона типа Г марки II

Показатели	По ГОСТ 9128–2013	Тип Г марка II
Средняя плотность	—	2,40
Пористость минеральной части	Не более 22	17,82
Остаточная пористость	2,5–5,0	4,00
Водостойкость, не менее	0,90	1,00

Физико-механические характеристики асфальтобетона удовлетворяют требованиям ГОСТ, что предполагает возможное использование ОФС в составе асфальтобетонной смеси типа Г марки П.

Список литературы

1. Iqbal M. F., Liu Q. F., Azim I. Experimental study on the utilization of waste foundry sand as embankment and structural fill // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering Is. 2019. Sci. Eng. 474012042.
2. Gurumoorthy N., Arunachalam K. Durability Studies on Concrete Containing Treated Used Foundry Sand // Construction and Building Materials Is. 2019. V. 201. P. 651–661.
3. Sarumathi K., Elavenil S., Vinoth A. S. Use of waste foundry sand with multiscale modeling in concrete // Asian Journal of Civil Engineering. Is. 2019. V. 20. P. 163–170.
4. Martins M. A. D. B., Barros R. M., Silva G., Santos I. F. S. D. Study on waste foundry exhaust sand, WFES, as a partial substitute of fine aggregates in conventional concrete // Sustainable Cities and Society. 2019. V. 45. P. 187–196.
5. Dyer P. P. O. L., de Lima M. G., Klinsky L. M. G. at al. Environmental characterization of Foundry Waste Sand (WFS) in hot mix asphalt (HMA) mixtures // Construction and Building Materials. 2018. V. 171. P. 474–484.
6. Pasetto M., Baldo N. Experimental analysis of hydraulically bound mixtures made with waste foundry sand and steel slag // Materials and Structures. 2015. V. 48. P. 2489–2503.
7. Vázquez-Rodríguez F. J., Valadez-Ramos J., Puente-Ornelas R. at al. Nonferrous waste foundry sand and milling fly ash as alternative low mechanical strength materials for construction industry: Effect on mortars at early ages. Revista Romana de Materiale // Romanian Journal of Materials. Is. 3. 2018. V. 48. P. 338–345.
8. Torres A., Bartlett L., Pilgrim C. Effect of foundry waste on the mechanical properties of Portland Cement Concrete // Construction and Building Materials. 2017. V. 135. P. 674–681.
9. Тюрюханов К. Ю., Пугин К. Г. Особенности взаимодействия битума с отработанной формовочной смесью // Роль опорного вуза в развитии транспортно-энергетического комплекса Саратовской области (ТРАНСЭНЕРГОКОМ-2018): сб. тр. конф. 2018. С. 414–416.
10. Пугин К. Г., Агапитов Д. А., Тюрюханов К. Ю. Исследование гранулометрического состава отработанного формовочного песка // Методы проектирования и оптимизации технологических процессов: сб. тр. конф. 2017. С. 45–47.
11. Иноземцев С. С., Королев Е. В. Выбор минерального носителя наноразмерной добавки для асфальтобетона // Вестник МГСУ. 2014. № 3. С. 158–167.
12. Ядыкина В. В., Траутвайн А. И. Влияние активности наполнителей из техногенного кремнеземсодержащего сырья на прочность цементных систем // Фундаментальные исследования. 2015. № 5–1. С. 174–179.
13. Кочнев В. И., Котлярский Э. В. Технологические свойства асфальтобетонных смесей // Промышленное и гражданское строительство. 2015. № 12. С. 14–18.

УДК 542.61:547.235:546.65

ВЛИЯНИЕ СЕРНОЙ И ФОСФОРНОЙ КИСЛОТ НА ЭКСТРАКЦИЮ РЗМ ГИДРАЗИДАМИ А-РАЗВЕТВЛЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

А. В. Радусhev, В. А. Никитина, А. В. Харитонова
(Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь, Россия, avradu@mail.ru)

Редкоземельные металлы (РЗМ) являются остроредким и стратегическим сырьем для современной промышленности. По величине запасов отечественная сырьевая база РЗМ занимает одно из ведущих мест в мире. Особенностью доступных сырьевых источников является низкое содержание РЗМ и сложный химико-минералогический состав [1]. Современное состояние производства РЗМ в России проанализировано в обзоре «Прошлое и будущее редкоземельного производства в России» [2].

Перспективными источниками средних и тяжелых РЗМ в России являются экстракционная фосфорная кислота (0,1–0,17 % РЗМ), а также фосфогипс (0,4–0,6 % РЗМ). Объемы данных потенциальных источников по РЗМ исчисляются тысячами тонн в год. Из фосфогипса в водную фазу РЗМ можно извлечь действием растворов серной кислоты [3]. Известные экстрагенты для извлечения РЗМ в среде фосфорной и серной кислот малоэффективны [4].

В качестве модели для экстракции РЗМ были выбраны нитраты La (III), Ce (III), Sm (III), Y (III), Er (III), Yb (III). В качестве экстрагента использовали ГД1519 — гидразид изокилот с радикалами С1519. В ходе предварительных исследований в сернокислых и фосфорнокислых средах из пяти производных гидразина и α -разветвленных кислот фракций С10 и С15–19 гидразид ГД1519 показал наибольшую экстракционную способность.

В делительную воронку объемом 25 см³ вносили по 0,5 см³ растворов нитратов РЗМ, содержащих по 10–15 мг/см³ Ln (III). Добавляли расчетное количество серной и фосфорной кислот и дистиллированной воды до объема 10 см³. Затем приливали 10 см³ 0,5 моль/дм³ раствора ГД1519 в керосине и энергично встряхивали 5 минут. После расслаивания в течение 5 мин. водную фазу отделяли и определяли в ней остаточное содержание РЗМ при помощи атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой на спектрометре PRODIGY7 компании Teledyne Leeman Labs.

Степень извлечения ($E\%$) определяли по методу «введено — найдено»:

$$E = \frac{A-B}{A} * 100\%,$$

где A — исходное количество РЗМ в водной фазе, мг; B — количество РЗМ в водной фазе после экстракции, мг.

Первоначально исследовали влияние концентрации серной кислоты на экстракцию РЗМ с помощью ГД1519. Из полученных результатов (рис. 1) следует, что La, Sm и Ce экстрагируются значительно лучше Y, Er и Yb во всем изученном диапазоне кислотности; например, в 0,5 моль/дм³ H₂SO₄ коэффициент разделения пары Sm и Er составляет 2,9.

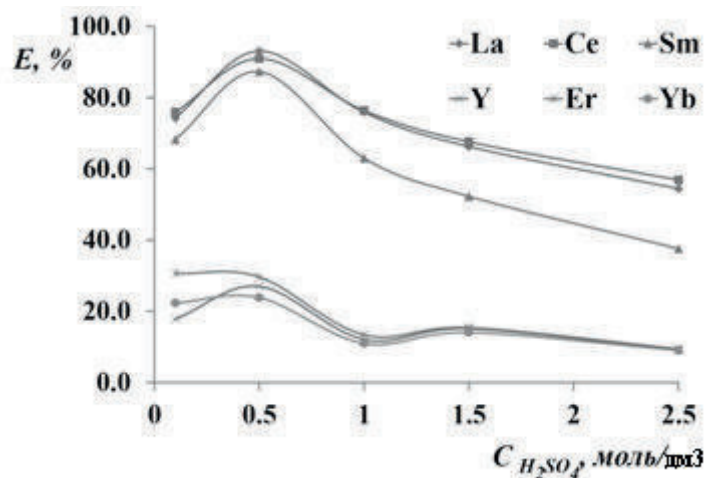


Рис. 1. Изменение степени извлечения РЗМ ($E, \%$) от концентрации H₂SO₄ в водной фазе. Содержание в 10 см³ водной фазы, мг: La — 5,5; Ce — 7,8; Sm — 6,4; Y — 8,4; Er — 8,5; Yb — 8,7

Затем была проведена экстракция в среде фосфорной кислоты. Выяснено, что при содержании в водной фазе более 1 моль/дм³ фосфорной кислоты образуется устойчивая эмульсия. При наличии, помимо фосфорной, серной кислоты эмульсия не образуется, и фазы хорошо расслаиваются. Поэтому за начальную точку при экстракции РЗМ из смеси серной и фосфорной кислот был принят раствор, содержащий 0,2 моль/дм³ H₂SO₄. Результаты приведены на рисунке 2, из которого следует, что при фиксированном содержании H₂SO₄ введение до 1 моль/дм³ H₃PO₄ значительно увеличивает экстракцию La, Sm и Ce (до 84–97 %), в то время как извлечение Y, Er и Yb снижается. С ростом содержания H₃PO₄ до 2 моль/дм³ экстракция всех исследуемых РЗМ резко падает, а затем снова возрастает, достигая меньшего максимума (17–32 %) при содержании H₃PO₄ 3 моль/дм³. Такой ход кривых можно объяснить изменением механизма экстракции Ln с ростом содержания фосфат-ионов.

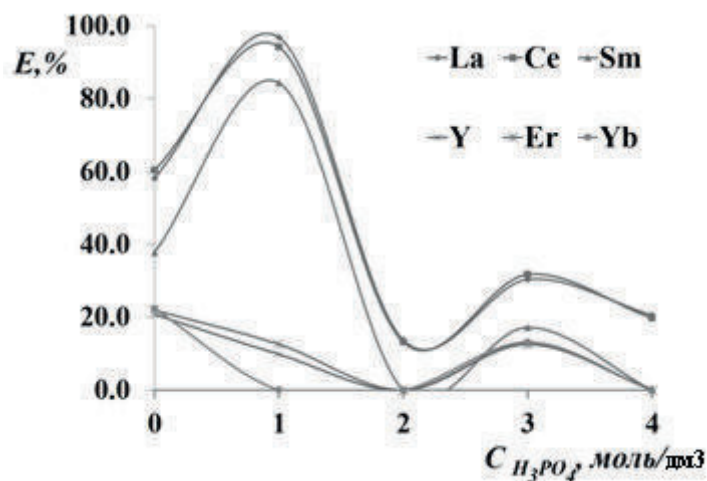


Рис. 2. Изменение степени извлечения РЗМ (E, %) от концентрации H₃PO₄ в водной фазе при наличии 0,2 моль/дм³ серной кислоты. Содержание в 10 см³ водной фазы, мг: La — 5,2; Ce — 7,2; Sm — 8,1; Y — 7,7; Er — 7,8; Yb — 7,9

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

Список литературы

1. Мелентьев Г. Б. Редкоземельные приоритеты России. [Информационно-аналитический электронный ресурс]. URL: <http://rareearth.ru/ru/pub/20150820/1578.html>
2. Косынкин В. Д., Трубаков Ю. М., Сарычев Г. А. Прошлое и будущее редкоземельного производства в России. URL: esa-conference.ru/w-content/uploads/files/pdf.-c.1-14.
3. Пат. 2416654 РФ. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса / Зоц Н. В., Глущенко Ю. Г., Шестаков С. В. и др. Заявл. 10.11.2009; опубл. 20.04.2011, Бюл. № 11.
4. Белова В. В. Тенденции развития экстракционных процессов извлечения и разделения редкоземельных элементов // Химическая технология. 2016. Т. 17, № 5. С. 228–240.

УДК 666.913

СОСТАВ, СВОЙСТВА И НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОДУКТА ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОГИПСА

Ф. Л. Капустин, Н. А. Митюшов, С. В. Беднягин

(ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия, f.l.kapustin@urfu.ru)

Фосфогипс — крупнотоннажный отход производства минеральных удобрений. В настоящее время только в отвалах промышленных предприятий России накоплено около 200 млн т фосфогипса (ФГ), и ежегодно объем его складирования увеличивается на 10–15 млн т. Отвалы ФГ занимают значительные площади земли, они загрязняют воздух и почву, попадают в водоносные слои вредными растворимыми соединениями фтора, фосфора и другими примесями.

Фосфогипс содержит от 80 до 98 % двухводного гипса и может быть отнесен к гипсовому сырью. Однако ФГ содержит значительное количество растворимых и малорастворимых в воде примесей, которые могут существенно влиять на качество гипсовых вяжущих и строительных изделий. Так, с ростом в ФГ количества фосфатов и фторидов температура дегидратации CaSO₄·2H₂O до полуводного сульфата кальция снижается от 140 до 110 °С. Повышенное содержание фосфорной кислоты и фосфатов замедляют гидратацию, схватывание, твердение гипсовых вяжущих и цементов, понижают прочность искусственного камня [1–3]. Замедляют твердение гипсовых вяжущих также редкоземельные металлы (РЗМ), например стронций и церий, содержащиеся в ФГ в количестве

до 0,5 %. В отвалах ФГ крупнейших российских предприятий содержится около 100000 т РЗМ. Их выделение может существенно изменить положение с редкоземельными элементами не только в России, но и в мировой экономике.

Основным сырьем для производства гипсовых материалов и изделий являются природные гипсовый камень и ангидрит, а также гипсосодержащие отходы ряда производств (ФГ, фторангидрит, титаногипс, борогипс и др.). В мировой практике только потребление природного гипса составляет более 110 млн т в год. Однако агрегатное состояние, состав и свойства ФГ существенно отличаются от природного гипсового сырья, что осложняет его промышленную переработку в строительную продукцию. Высокая влажность и содержание нежелательных примесей требуют дополнительных технологических операций — сушку и нейтрализацию ФГ. Для получения ФГ с составом и свойствами, аналогичными природному гипсу, разложение фосфорного сырья необходимо проводить по способам, предложенным компаниями Nissan Chemical (Япония) и Central-Prayon (Франция), что позволяет перерабатывать его в строительные материалы по экономически выгодным и технически эффективным технологиям [4].

Другим возможным способом кондиционирования ФГ могут быть технологии извлечения РЗМ выщелачиванием, обеспечивающие получение в качестве попутного продукта двухводный сульфат кальция, «очищенный» от водорастворимых веществ и редкоземельных соединений. Специалистами УрФУ разработана комплексная технология переработки ФГ, включающая извлечение РЗМ, нейтрализацию пульпы известью и обезвоживание, получение продукта, пригодного для использования в производстве гипсовых вяжущих и портландцемента [5, 6].

В целом технология извлечения РЗМ включает сорбционное выщелачивание, десорбцию РЗМ из ионита, конверсию ионита, осаждение РЗМ из раствора в виде карбонатов, осаждение мела из регенерационного раствора перед возвратом. Химический состав ФГ, обогащенного таким образом, близок природному гипсовому камню, что расширяет направления и упрощает технологии его переработки в строительные материалы.

Данная технология извлечения РЗМ из отвального ФГ ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод» (Свердловская область) была отработана на опытно-промышленной установке. В течение двух месяцев было переработано более 40 т ФГ, из которого получено более 100 кг коллективного концентрата чистотой 97–99 % по оксидам РЗМ. После извлечения РЗМ продукт переработки ФГ представлял рыхлую комковидную массу со средней влажностью 31 %, которая имеет светло-серый цвет, в сухом — белый и следующий зерновой состав, %: более 40 мм — 8,4; 20–40 мм — 16,8; 10–20 мм — 17,5; менее 10 мм — 57,4. Максимальный размер куска 100 мм. Истинная плотность ФГ — 2,26 г/см³, насыпная плотность в сухом состоянии — 630 кг/м³. Удельная поверхность сухого порошка составляет 321 м²/кг, гранулометрический состав порошка, масс. %: 0,082–0,125 мм — 4,21; 0,060–0,082 — 20,40; 0,040–0,060 — 26,81; 0,019–0,040 — 14,90; 0,010–0,019 — 11,37; 0,004–0,010 — 13,29; 0,001–0,004 — 7,56; менее 0,001 — 1,46; рН водной вытяжки — 5,95. Продукт переработки ФГ имеет следующий химический состав, %: 20,73 Δm_{прк}; 0,87 SiO₂; 0,93 Al₂O₃; 0,20 Fe₂O₃; 31,00 CaO; 0,034 MgO; 44,27 SO₃; 0,10 K₂O; 0,42 Na₂O; 0,45 P₂O₅_{общ}; 0,016 P₂O₅_{фракт}; 0,009 PbO; 0,003 CuO; 0,001 ZnO; 0,983 прочие.

Рентгенофазовый анализ показал, что продукт переработки ФГ представлен двухводным гипсом, а также незначительным количеством кварца. Дифференциально-термическим анализом установлено, что процесс дегидратации ФГ начинается при температуре 125 °С и завершается при 273 °С, имеет ярко выраженный двойной эндотермический эффект дегидратации двухводного гипса. Первый эндоэффект с максимумом при 180,8 °С характеризует образование полуводного гипса, второй — с максимумом при 205,6 °С связан с образованием растворимого ангидрита. Экзотермический эффект при 444 °С обусловлен полиморфным переходом растворимого ангидрита в нерастворимый. По величине потери массы рассчитано содержание двухводного гипса в продукте переработки ФГ, которое составило 94,6 % (на сухое вещество). По данному показателю ФГ соответствует 1 сорту гипсового сырья (ГОСТ 4013–82).

Кристаллооптическими исследованиями установлено, что продукт переработки ФГ состоит на 98–99 % из кристаллов двухводного гипса, имеющих призматическую и таблитчатую форму с четкими кристаллографическими очертаниями (рис.). Кристаллы слабо связаны между собой, разрушение их агрегатов идет по точкам соприкосновения зерен гипса и сопровождается, при гидромеханической обработке, лишь частичным раскалыванием самих кристаллов. Их ограничение

полностью отвечает принадлежности гипса к планаксиальному виду симметрии моноклинной сингонии.

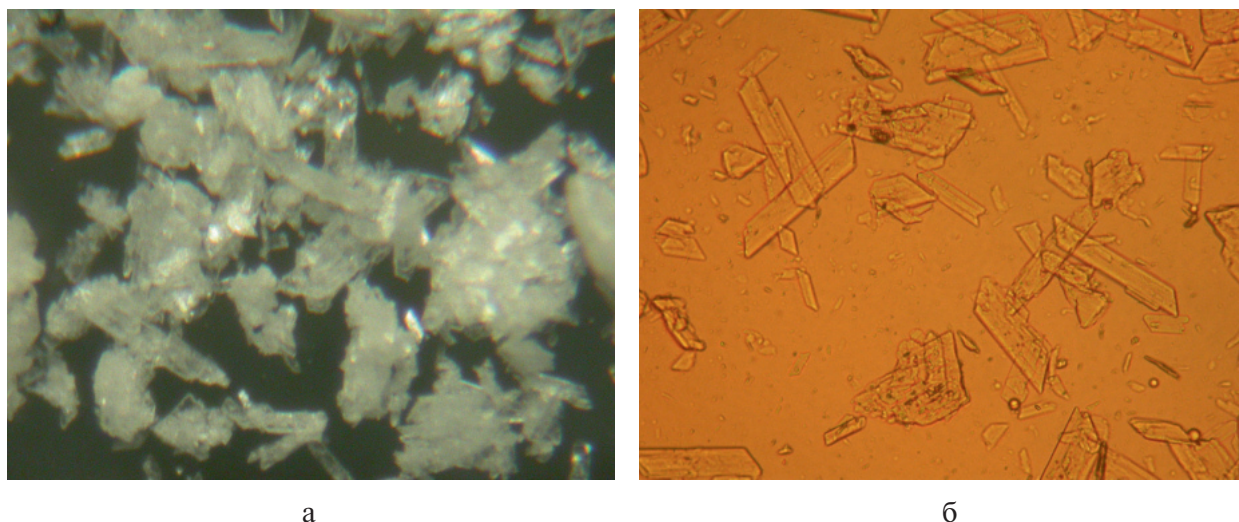


Рис. Структура продукта переработки ФГ под бинокулярным микроскопом (а) и микроскопом проходящего света (б)

Размер кристаллов двухводного гипса варьирует преимущественно от 20×6 до 350×110 мкм с преобладанием частиц длиной 40–60 мкм и толщиной 15–20 мкм. Отсюда можно заключить, что скорости роста двухводного гипса при наработке в реакторе ФГ различаются по кристаллографическим направлениям в 5–6 раз. Кристаллы дигидрата сульфата кальция обладают нормальными для него показателями светопреломления: $n_g = 1,520$, $n_p = 1,529$. Таким образом, по сравнению с исходным ФГ продукт его переработки характеризуется меньшей кислотностью и содержанием вредных примесей, большей дисперсностью и неоднородностью по размеру кристаллов двухводного гипса. Отсутствие фторидов в нем благоприятно скажется на последующей переработке данного продукта в гипсовые вяжущие и цементы.

С целью изучения возможности получения из продукта переработки ФГ гипсового вяжущего определен оптимальный температурно-временной режим тепловой обработки. Исследовано влияние дисперсности, вида и количества химических и минеральных добавок на физико-механические свойства β -полуhydrата сульфата кальция. Для получения гипсового вяжущего марки не менее Г-5 β -полуhydrат рекомендуется размалывать до удельной поверхности 800–1000 м²/кг, а с добавкой 0,2–0,3 % суперпластификатора Melflux 4930F – до 700–800 м²/кг. Высокое тепловыделение при гидратации указывает на большую активность фосфогипсового вяжущего по сравнению с вяжущим из природного сырья. Значение теплоты гидратации во многом зависит от удельной поверхности, размеров кристаллов и характера кристалличности полуhydrата, а также от характеристик сырьевых материалов и особенностей их термической обработки [7]. Чем выше удельная поверхность, меньше размер кристаллов и больше тепловое давление образования полуhydrата, тем выше значение теплоты его гидратации и реакционная способность гипсового вяжущего.

Выпущена опытная партия фосфогипсового вяжущего, свойства которого соответствуют требованиям ГОСТ 125–79, марка Г-7 Б III (нормально твердеющий, тонкого помола). Разработан состав композиционного гипсового вяжущего марки Г-10, получаемого совместным помолом 90 % β -полуhydrата из ФГ, 10 % известняка и 0,2–0,3 суперпластификатора.

Окомкование ФГ способствует более широкому использованию его в производстве цемента [8, 9]. Исследовано влияние вида и количества минеральной добавки на гранулируемость и физико-механические свойства гранулированного и прессованного продукта переработки ФГ. Для получения искусственного гипсового камня продукт переработки ФГ рекомендуется гранулировать с добавкой 20–30 % обожженного ФГ, обеспечивающей получение гранул с прочностью, достаточной для транспортирования и последующей переработки. При хранении гранулированного ФГ в воде не образуется щелочных стоков, его прочность существенно не снижается, по содержанию двухводного гипса относится к гипсовому сырью 1 сорта по ГОСТ 4013–82. Физико-механические

свойства портландцементов с добавкой гранулированного искусственного камня из ФГ удовлетворяют требованиям ГОСТ 31108–2016.

Таким образом, в результате проведенных исследований определены состав, структура и свойства продукта переработки ФГ после извлечения РЗМ, установлена возможность его использования для получения низкотемпературного и композиционного гипсовых вяжущих, регулирования схватывания портландцемента.

Список литературы

1. Пашенко А. А., Сербин В. П., Старчевская Е. А. Вяжущие материалы. Киев: Вища школа, 1985. 440 с.
2. Пьячев В. А., Капустин Ф. Л. Производство и свойства клинкерных цементов. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2008. 322 с.
3. Сулименко Л. М. Технология минеральных вяжущих материалов и изделий на их основе. М.: Высшая школа, 2000. 303 с.
4. Мещеряков Ю. Г., Федоров С. В. Промышленная переработка фосфогипса. СПб.: Стройиздат-СПб, 2007. 104 с.
5. Пат. 2473708 Российская Федерация, МПК С22В/00. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса / Рычков В. Н., Кириллов Е. В., Смирнов А. Л. и др. Опубл. 27.01.2013, Бюл. № 3. 6 с.
6. Нечаев И. Ю., Кириллов Е. В., Капустин Ф. Л., Абдулазизов Б. В. Разработка экономически эффективных способов переработки фосфогипса // Тр. конгресса «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». Екатеринбург: УрО РАН, 2014. С. 498–501.
7. Новак С., Фишер Х.-Б., Сопов В. П., Ушеров-Маршак А. В. Тепловыделение при гидратации фаз полу-гидрата сульфата кальция // Строительные материалы. 2008. № 8. С. 10–12.
8. Сучков В. П., Мещеряков Ю. Г., Колев Н. А., Федоров С. В. Производство гранулированного фосфогипса для цементной промышленности и строительных изделий // Строительные материалы. 2009. № 5. С. 58–63.
9. Михеенков М. А. Особенности технологии производства искусственного гипсового камня на основе фосфогипса // Цемент и его применение. 2009. № 1. С. 112–114.

УДК 66.061.3:66.084.8:544.653:546.221:547.279:547.567:547.652

РАЗРАБОТКА НОВЫХ СПОСОБОВ УТИЛИЗАЦИИ СЕРНИСТЫХ ОТХОДОВ ИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В РАЗЛИЧНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ СЕРЫ

*Н. Т. Берберова, Н. А. Пивоварова, В. Н. Стороженко, Е. В. Шинкарь, И. В. Смолянинов
(ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», г. Астрахань,
Астраханская область, Россия, berberova@astu.org)*

Ужесточение экологических требований по содержанию серосодержащих соединений в нефтепродуктах, в частности сероводорода и низкомолекулярных алкантиолов (RSH), вызывает острую необходимость разработки новых и энергоэффективных путей их утилизации. Существующие методы удаления сернистых отходов являются ресурсо- и энергоемкими. Реализация данных подходов не приводит к получению практически полезных серосодержащих соединений, а в ряде случаев указанные отходы сжигаются или сбрасываются в атмосферу. Особенно негативное воздействие на окружающую среду характерно для процессов переработки углеводородного сырья с низким содержанием серы и сероводорода.

В настоящий момент отсутствуют методы, направленные на использование отходов (H_2S и RSH) как ключевых реагентов в синтезе различных соединений серы. В рамках исследования впервые предлагается применять многоплановый подход к облагораживанию легких углеводородных фракций и дистиллятных остаточных нефтепродуктов (мазута) с последующей их утилизацией в практически полезные серосодержащие соединения (рис. 1).

В последнее время к перспективным способам сероочистки относят экстракционные процессы. На данном этапе исследований нами изучена экстракция различных серосодержащих соединений, встречающихся в нефтяном и конденсатном сырье, с использованием растворов на основе N-метилпирролидона. На примере модельной смеси показана селективность растворителя по отношению к различным классам органических соединений серы: тиолы, моно-, ди- и трисульфиды. Наиболь-



Рис. 1. Схема утилизации извлекаемых сернистых отходов

шее средство растворитель проявляет по отношению к ароматическим сернистым соединениям. Степень извлечения (α , %) увеличивается при переходе от моно- к ди- и трисульфидам. В случае алифатических тиолов наблюдается снижение степени извлечения при увеличении длины углеводородной группы (табл. 1).

Таблица 1

Степень извлечения органических соединений серы при одноступенчатой экстракции из модельной смеси

Соединение	α , % масс.	Соединение	α , % масс.
$(C_6H_5)_2S_3$	98,0	$C_5H_{11}SH$	71,6
C_4H_4S	83,5	$C_6H_{11}SH$	70,3
C_6H_5SH	81,0	C_5H_9SH	69,6
C_3H_7SH	76,9	$C_6H_{13}SH$	68,7
$(C_6H_{11})_2S_3$	75,9	$(C_4H_9S)_2$	60,2
$C_6H_5CH_2SH$	75,5	$C_7H_{15}SH$	66,2
C_4H_9SH	73,4	$(C_4H_9)_2S$	48,6

Для легких бензиновых фракций НК-90 и НК-120 установлены оптимальные параметры проведения экстракции смесями на основе N-метилпирролидона с использованием соразтворителей (вода, диметилкарбонат, глицерин, фенол): температура — 35 °С, кратность растворитель — сырье 1:1. В ряду рассмотренных сочетаний растворителей наибольшую эффективность по отношению к сернистым соединениям показала смесь, содержащая 5 % масс. диметилкарбоната. В то же время наибольший выход рафината при умеренном содержании общей серы наблюдался для обводненного растворителя (5 % масс.). В этом случае проведение многоступенчатой экстракции сернистых компонентов из бензиновых фракций позволило снизить содержание органических соединений серы в 7–10 раз (0,0187 и 0,006 % масс.).

Для интенсификации процесса извлечения растворенных сероводорода и низкомолекулярных тиолов из мазута предложено использовать ультразвуковую и магнитную обработку. На поток мазута при температуре 60–80 °С воздействовали ультразвуком с частотой 20–60 кГц и/или постоянным магнитным полем с индукцией 0,05–0,3 Тл. При волновых низкоэнергетических воздействиях изменяется структура нефтяных дисперсных систем, в результате чего повышается эффективность выделения H_2S и RSH (рис. 2).

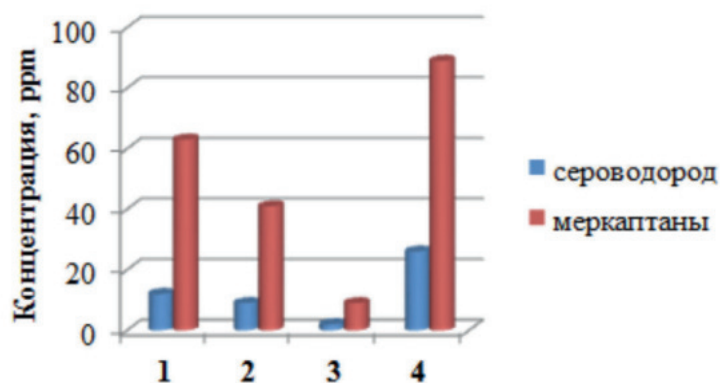
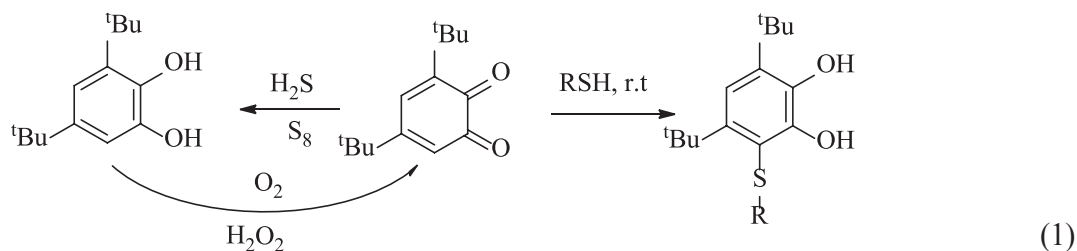


Рис. 2. Зависимость концентрации сернистых компонентов, извлекаемых из мазута, от типа физического воздействия: 1 – ультразвук, 2 – постоянное магнитное поле, 3 – сочетание ультразвука и магнитного поля; 4 – до обработки

Наиболее перспективным подходом является комбинирование ультразвукового и магнитного воздействия, так как содержание сероводорода и меркаптанов в мазуте уменьшается в 9–10 раз по сравнению с данными, полученными до обработки.

В результате применения различных способов извлечения H_2S и RSH из углеводородных смесей образуется раствор данных компонентов в *N*-метилпирролидоне или их смесь в газообразном состоянии. В первом случае предлагается направлять концентрат, выделенный из экстракта селективной очистки, для использования в химическом синтезе биологически активных тиоэфиров [1], содержащих пирокатехиновый фрагмент (схема 1).



Взаимодействие низкомолекулярных тиолов с мягким органическим окислителем — 3,5-ди-трет-бутил-о-бензохиноном приводит к тиоэфирам с выходом до 94 %, а в результате его реакции с сероводородом образуется сера. Пространственно-затрудненный пирокатехин легко регенерируется кислородом воздуха, что позволяет применять его многократно.

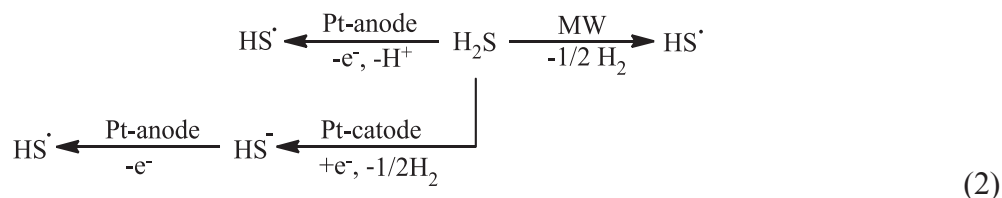
Вторым вариантом дальнейшего использования смеси кислых компонентов является химическая адсорбция H_2S и RSH на силикагеле, модифицированном полиядерным пивалатом или ацетатом цинка (II). В рамках исследования проведен анализ влияния ультразвукового воздействия различной продолжительности на диффузию карбоксилатов цинка (II) в пористую структуру носителя, и изучен процесс сероочистки модельной смеси (изооктан + сероводород). Методами фотометрии и пламенной атомно-адсорбционной спектроскопии установлено, что ультразвуковое воздействие способствует повышению скорости диффузии пивалата цинка (II) в $\approx 1,5$ раза по сравнению с ацетатом цинка (II). Концентрация сероводорода (100 ppm) в изооктане, контролируемая методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии, после адсорбционной очистки уменьшилась до 25 ppm. Полученные экспериментальные данные подтверждали квантово-химическими расчетами (метод функционала плотности в базе 6–31G(d)/V3LYP) тепловых эффектов (ΔH) различных направлений реакций пивалатов металлов (d-элементов) с метантиолом (H_2S), которые свидетельствуют об отсутствии энергетической затрудненности превращений ($\Delta H = -176 - (-361)$ кДж/моль). Расчеты показали, что в результате взаимодействия комплексов с H_2S и RSH возможно получение сульфида или тиолатов цинка, которые могут использоваться как потенциальные противоклещевые средства в различных областях промышленности или сельского хозяйства [2].

Альтернативным способом применения извлеченных газообразных отходов — сероводорода и тиолов является их электрохимическая или микроволновая активация в органических растворителях. Данный подход перспективен с позиций экологической безопасности синтеза и низких энергозатрат на проведение реакций.

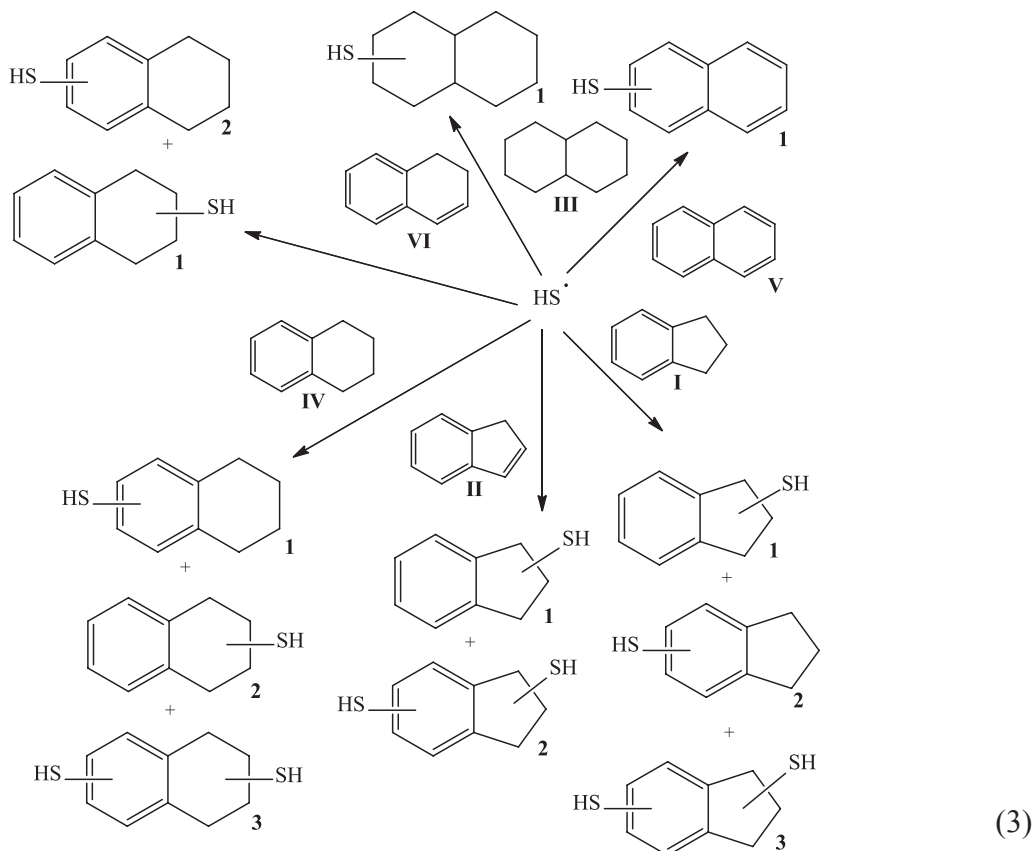
В работе изучена возможность утилизации H_2S в практически полезные тиопроизводные углеводородов (RH): индана I, индена II, декалина III, тетралина IV, нафталина V и 1,2-дигидронафталина VI. Функционализация выбранных соединений с участием H_2S протекает, как правило, в достаточно жестких условиях фотолиза, термолиза или радиолиза. Каталитические способы функционализации RH осложняются необходимостью использования дорогостоящих металлосодержащих катализаторов, наличием стадий отделения и регенерации катализатора. Нами разработаны эффективные способы редокс- и микроволновой активации H_2S , извлекаемого из мазута, в реакциях с RH (I–VI).

Актуальность вовлечения H_2S в органический синтез на основе RH (I–VI) определяется результатами компьютерного прогнозирования потенциальной биологической активности продуктов тиолирования исходных соединений с помощью программы PASS. Расчеты с высокой вероятностью свидетельствуют о возможности применения продуктов SH-функционализации RH (I–VI) в качестве мукомембранных протекторов, стимуляторов функции почек и препаратов для лечения фобических расстройств.

Ранее нами был успешно проведен электро- и микроволновой синтез органических производных серы на основе H_2S и ароматических соединений, циклоалканов C_5 - C_8 и циклоалкенов [3–5]. В работе предложены два способа редокс-активации H_2S в реакциях с соединениями I–VI: анодная и катодная. Одноэлектронное окисление H_2S до нестабильного катион-радикала ведет к образованию тиильного радикала. Катодная активация H_2S до тиильного радикала характеризуется минимизацией побочного превращения реагента в неорганические сульфаны (H_2S_n , $n=2-8$) и серу. При действии микроволн на H_2S тиильный радикал генерируется в результате гомолиза S-H связи (схема 2).



В зависимости от строения RH возможны два типа реакций: присоединения тиильного радикала по кратной связи (II, VI) и замещения атома водорода в ароматическом кольце (I, IV, V) или алициклическом (I, III, IV) фрагменте (схема 3).



В результате проведенных реакций получены преимущественно тиопроизводные соединения I–VI, выход (24–78 %) которых варьируется в зависимости от способа активации реагента, продолжительности синтеза и строения углеводородов. В условиях анодной активации H_2S для соединений I, II, VI, VI возможно образование продуктов их дегидроароматизации. В качестве вторичных продуктов превращений образующихся тиолов были получены соответствующие дисульфиды.

Таким образом, разработан экологически безопасный процесс очистки углеводородных сред от токсичных и коррозионно-активных отходов — сероводорода и низкомолекулярных тиолов. Предложены новые подходы к утилизации сернистых компонентов, основанные на энерго- и ресурсосберегающих физических воздействиях: ультразвук, магнитная обработка, электрический ток и микроволновое облучение. Подтверждена высокая эффективность использования мягких органических окислителей, обеспечивающих утилизацию тиолов до биологически активных тиоэфиров. Установлена целесообразность применения комбинированного действия ультразвука и магнитной обработки для сероочистки мазута. Наряду с абсорбционной очисткой легких углеводородных фракций путем экстракции N-метилпирролидоном показана перспективность использования метода химической адсорбции сернистых компонентов на силикагеле, промотированном карбоксилатами цинка (II). Предложенные способы редокс- и микроволновой активации сероводорода позволили использовать его в синтезе практически полезных органических производных серы, реализуемом в мягких условиях. Данный вариант утилизации токсичного H_2S является альтернативным известным на сегодняшний момент процессам химической технологии, в которых сероводород рассматривают в качестве нежелательной примеси или сырья для получения серы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18–29–24001).

Список литературы

1. Smolyaninov I., Pitikova O., Korchagina E., Berberova N., Poddel'sky A., Luzhnova S., Electrochemical behavior and anti/prooxidant activity of thioethers with redox-active catechol moiety // *Monatsh. Chem.* 2018, V. 149 (10). 1813.
2. Labiadh H., Lahbib K., Hidouri S., Touil S., Ben Chaabane T., Insight of ZnS nanoparticles contribution in different biological uses // *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine.* 2016. V.9 (8). 757.
3. Берберова Н. Т. Сероводород и алкантиолы в синтезе биологически активных органических соединений серы / Н. Т. Берберова, Е. В. Шинкарь, И. В. Смолянинов, А. В. Охлобыстина. Ростов н/Д.: Изд-во ЮНЦ РАН, 2016. 260 с.
4. Берберова Н. Т., Шинкарь Е. В., Смолянинов И. В., Кузьмин В. В., Швецова А. В., Седики Д. Б. 3,6-Ди-трет-бутил-о-семихинолятные комплексы Cr(III), In(III) как редокс-медиаторы окисления сероводорода в реакциях с циклоалканами // *Координационная химия.* 2017. Т. 43 (9). С. 540.
5. Берберова Н. Т., Шинкарь Е. В., Смолянинов И. В., Швецова А. В., Седики Д. Б. Электросинтез биологически активных дициклоалкил и трисульфидов с участием редокс-системы H_2S-S_8 // *Известия РАН. Серия химическая.* 2018. Т. 67 (1). С. 108.

УДК 546.881.5:542.942.7:542.61

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВАНАДИЯ (V) АМИНАМИ

Л. Д. Курбатова¹, О. В. Корякова², М. С. Валова²

(1 — Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, Россия, kurbatova@ihim.uran.ru; 2 — Институт органического синтеза Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, Россия, ir@ios.uran.ru)

Анализ существующих технологий извлечения ванадия показывает, что ни одна из них в полной мере не отвечает современным требованиям по качеству продукта, полноте извлечения металлов, экологической чистоте производства. Экономически и экологически целесообразная переработка ванадийсодержащего сырья может быть осуществлена лишь на основе всесторонних физико-химических исследований всех стадий пиро- и гидрометаллургических процессов.

На стадии гидрометаллургической переработки ванадийсодержащего сырья наиболее эффективным методом извлечения ванадия из технологических растворов является экстракция. Экстракция

является одним из самых перспективных методов получения высокочистых соединений ванадия. Экстракционные процессы имеют ряд преимуществ перед методами сорбции, осаждения и другими процессами очистки и разделения. Они отличаются высокой производительностью, легко автоматизируются, дают возможность создавать непрерывные технологические схемы, что позволяет разрабатывать экологически чистые процессы. В мировой практике ванадий обычно экстрагируют из кислых растворов. Так, нейтральные экстрагенты (трибутилфосфат, спирты) извлекают ванадий в степени окисления пять из концентрированных растворов хлороводородной кислоты. Однако их применение недостаточно эффективно, поскольку в концентрированных растворах хлороводородной кислоты возможна соэкстракция хлороводородной кислоты и восстановление ванадия (V) до ванадия (IV). Это приводит к уменьшению степени извлечения ванадия (V).

Ди-2-этилгексилфосфорная кислота является катионообменным экстрагентом и в технологии обычно применяется только для экстракции ванадия в степени окисления четыре [1–2]. Но ее использование для извлечения ванадия (IV) также связано с определенными трудностями. В технологических растворах ванадий обычно находится в степени окисления пять, и для его извлечения ди-2-этилгексилфосфорной кислотой в технологической схеме необходима предварительная стадия восстановления ванадия (V) до ванадия (IV). Кроме того, ванадий (IV) может окисляться кислородом воздуха, поэтому для уменьшения потерь в окружающую среду при экстракции ванадия (IV) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой необходима инертная или восстановительная атмосфера. Следует отметить, что экстракция ванадия (IV) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой проходит с невысоким коэффициентом распределения ($K_{p(VIV)} = 6–8$). Поэтому для извлечения ванадия (IV) требуется не менее шести ступеней экстракции. Исходя из этого, нахождение доступного экстрагента, позволяющего осуществлять процесс экстракции ванадия с высокими коэффициентами распределения, является актуальной задачей. В данной работе приведены результаты исследования экстракции ванадия (V) из слабокислых растворов амином фенольного типа N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- β , β дигидроксиэтиламином (НБЭА).

Исследована экстракция ванадия (V) амином фенольного типа N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- β , β дигидроксиэтиламином. Изучено влияние на экстракцию ванадия (V) различных факторов: pH среды, концентрации ванадия (V), концентрации экстрагента, температуры, типа растворителя. Проведенные исследования показали, что экстракцию ванадия (V) амином фенольного типа следует проводить в слабокислой области. Как следует из проведенного ранее исследования ионного состояния ванадия (V) в зависимости от его концентрации и pH раствора, он существует в виде дипротонированного декаванадат-аниона $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ [3]. Для подтверждения этого вывода было проведено исследование водного раствора ванадия (V), из которого проводили экстракцию, методом ЯМР спектроскопии. В спектрах ЯМР ^{51}V обнаружены три линии –420, –510 и –590 м.д., что, согласно [4], свидетельствует о существовании ванадия (V) в слабокислом растворе в виде дипротонированного декаванадат-аниона $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$. Это позволяет предположить, что в слабокислой области амин фенольного типа экстрагирует ванадий (V) в анионной форме в виде дипротонированного декаванадат-аниона $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$. В спектре ^{51}V ЯМР органической фазы наблюдается уширение линий и высокочастотный сдвиг в область –491 и –521 м.д., что указывает на образование комплексного соединения ванадия (V) с N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- β , β дигидроксиэтиламином. Исследование экстрагируемого комплексного соединения ванадия (V) с амином было проведено методами инфракрасной и электронной спектроскопии.

В инфракрасных спектрах экстрактов ванадия (V) НБЭА обнаружены полосы валентных колебаний свободных ванадий-кислородных связей при 960 см^{-1} и мостиковых связей V–O–V при 750 и 590 см^{-1} , которые, согласно [5], могут относиться к колебаниям V–O связей в декаванадат-анионе. Кроме того, при экстракции ванадия (V) в слабокислой среде (pH=3,6) происходит изменение формы и перераспределение интенсивностей полос N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- β , β дигидроксиэтиламином, относящихся к колебаниям O–H и C–N связей в области $1020–1100$, $1255–1262\text{ см}^{-1}$, а также к колебаниям бензольного кольца: усиливаются полосы 1514 и 1609 , и уменьшается полоса 1495 см^{-1} . По-видимому, происходит образование комплекса декаванадат-аниона с НБЭА не только путем взаимодействия ванадия с азотом и кислородом гидроксильных групп, но и с электронной системой бензольного кольца. Следует отметить, что в области валентных колебаний O–H связей образуется широкое поглощение в интервале $3590–2300\text{ см}^{-1}$, а также появляется слабая полоса при 1720 см^{-1} , что может указывать на образование сильной водородной связи. При уменьшении pH до 2,97 происходит почти полное исчезновение полосы 1495 см^{-1} и дальнейшее изменение формы

полос 1262 и 1070 см^{-1} , что может свидетельствовать об образовании более прочного комплекса ванадия (V) с амином фенольного типа.

Для определения количества молекул экстрагента, которые входят в состав экстрагируемого комплекса, исследована экстракция ванадия в зависимости от концентрации экстрагента при постоянном значении pH и концентрации ванадия (V) в растворе. Анализ зависимости коэффициента распределения ванадия (V) от концентрации экстрагента показывает, что тангенс угла наклона логарифмической зависимости коэффициента распределения от концентрации экстрагента соответствует четырем. На основании этих данных, а также того факта, что ванадий (V) в слабых растворах находится в виде дипротонированного декаванадат-аниона $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ [4], а его извлечение амином происходит с образованием комплекса, в состав которого входит дипротонированный декаванадат-анион $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ и четыре молекулы экстрагента.

Исследование устойчивости экстрагируемого комплекса ванадия (V) амином было проведено с использованием электронной и инфракрасной спектроскопии. В электронном спектре экстрагируемого комплекса ванадия (V) с НБЭА не обнаружены полосы, характерные для оксокатиона ванадия (IV) в области 600–700 нм [1]. Экстрагируемый комплекс ванадия (V) с амином устойчив более месяца и не подвергается восстановлению. Полученные результаты подтверждаются и методом инфракрасной спектроскопии. Анализ инфракрасных спектров экстрактов ванадия (V) амином фенольного типа показывает, что с течением времени в органической фазе не происходит восстановления ванадия. В инфракрасных спектрах свежеприготовленного экстракта ванадия (V) НБЭА, а также в спектрах образца, приготовленного более месяца назад, нами обнаружены полосы валентных колебаний свободных ванадий-кислородных связей при 960 см^{-1} и мостиковых связей V-O-V при 750 и 590 см^{-1} , которые, как показано выше [5], относятся к колебаниям V-O связей в декаванадат-анионе. Полос, характерных для оксокатиона ванадия (IV), в области 1000 нм [6] нами не обнаружено. Проведенные исследования показывают, что экстрагируемый комплекс ванадия (V) с амином устойчив более месяца и не подвергается восстановлению, что имеет большое значение для технологии, особенно при выборе режимов экстракции и реэкстракции.

Изучение влияния температуры на экстракцию амином фенольного типа проводили при высокой концентрации ванадия (V) в исходном растворе. Исследования показали, что увеличение температуры до 50 °С и понижение температуры до нуля не приводит к изменению коэффициента распределения ванадия (V) амином фенольного типа. По-видимому, температура не оказывает влияния на экстракцию ванадия (V) амином фенольного типа. Исходя из этого, экстракцию проводили при температуре 25 °С.

Известно, что соли аминов в малополярных и неполярных растворителях обладают ограниченной растворимостью [7]. Для увеличения растворимости солей аминов применяют их сольватацию полярными растворителями. Обычно в качестве сольбилизирующей добавки к аминам используют спирты. В связи с этим нами в качестве сольбилизирующей добавки был использован октанол.

Проведенные исследования экстракции ванадия (V) амином фенольного типа показали, что в оптимальных условиях амин фенольного типа экстрагирует ванадий (V) с высокими коэффициентами распределения ($\lg D \geq 2$). При этом образуется устойчивый комплекс ванадия (V) с амином, что позволяет рекомендовать N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- β , β дигидроксиэтиламин в качестве эффективного экстрагента ванадия из слабых растворов.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН.

Список литературы

1. Kurbatova L. D., Slepukhin P. A., Kurbatov D. I., Zabolotskaya E. V. Extraction of vanadium (IV) by di-2-ethylhexylphosphoric acid // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 2012. № 9(187). P. 1032–1037.
2. Хярсинг И. В., Филиппов А. П. Образование комплексов ванадия (IV) с сульфат-ионами в кислой водной среде // Журнал неорганической химии. 1988. № 4(33). С. 900–904.
3. Ивакин А. А., Курбатова Л. Д., Кручинина М. В., Медведева Н. И. Потенциометрическое изучение ионных равновесий ванадия (V) // Журнал неорганической химии. 1986. № 2(31). С. 388–392.
4. Федотов М. А. Ядерный магнитный резонанс в неорганической и координационной химии (растворы и жидкости). М.: Физматлит, 2009. С. 329.

5. Kurbatova L. D., Koryakova O. V., Valova M. S., Yanchenko M. Y. Examination of Extraction of Vanadium(V) by Trioctylamine from Sulfuric Solutions // Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie. 2015. V. 641, Iss. 3–4. P. 617–621.
6. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1969. 412 с.
7. Шмидт В. С. Экстракция аминами. М.: Атомиздат, 1970. 312 с.

УДК 665.6

РАЗРАБОТКА ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНОЙ ТЕХНИКИ И ТЕХНОЛОГИИ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОЙ СВЧ-ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЕШЛАМОВ

Р. И. Саитов¹, Р. Г. Абдеев¹, М. А. Фатыхов², Э. Р. Абдеев¹, А. Ф. Хасанова²

(1 — Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия, air@bgutmo.ru; 2 — Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, г. Уфа, Россия, khasanova.ai@yandex.ru)

В нефтяной промышленности ежегодно образуется до 25 млн кубометров твердых и жидких отходов, которые накапливаются в 5000 буровых шламовых амбарах. В отрасли ежегодно ликвидируется лишь 10 % шламовых амбаров. Нефтедержащие отходы загрязняют поверхностные и подземные воды, почвенный и растительный покровы, атмосферный воздух. Применяемые в настоящее время наиболее распространенные способы переработки нефтешламов (химические, биологические, термические, физико-химические, фильтрация и отстаивание, центрифугирование) 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 труднорасслаиваемых высоковязких нефтешламов. Кроме того, они не могут использоваться в условиях нефтеперерабатывающих заводов, которые являются одним из источников нефтешламов, переработка которых в технологическом потоке, т.е. «на месте», могла бы существенно снизить объемы образующихся отходов [1].

Нами разрабатывается технология переработки нефтешламов на основе новых высокоэффективных методов и оборудования, которые обеспечат безопасность для окружающей среды и здоровья людей, а также исключат вышеперечисленные недостатки существующих технологий. В настоящее время одной из перспективных технологий в нефтедобывающей и перерабатывающей отраслях считается сверхвысокочастотная обработка углеводородных соединений для снижения вязкости при транспортировке, разделение устойчивых эмульсий при первичной переработке нефти, утилизации буровых нефтешламовых отходов и отходов нефтехимического производства [2, 3].

Параметры СВЧ-обработки в последней стадии приходится исследовать экспериментально, но выбирать частоту, мощность генератора, время воздействия необходимо хотя бы приблизительными расчетами, поскольку, во-первых, разновидностей нефти и нефтешламов насчитывается несколько сотен, во-вторых, СВЧ-генераторы выпускаются только для нескольких фиксированных частот, самые доступные из которых 2,4 ГГц, что, кстати, и объясняет огульное применение их в экспериментах. При этом разделение фаз эмульсии происходит в основном за счет нагрева. Основной целью нашей работы является разработка энергоресурсоэффективных низкотемпературных технологий экологически безопасной СВЧ-переработки нефтешламовых отходов. Для этого необходимо определить оптимальные режимы СВЧ-воздействия. При определенных допущениях, используя энергетические соотношения, эту задачу в первом приближении можно решить. Для этого нами предложена простейшая модель определения минимальной напряженности СВЧ-поля, от которой зависит мощность воздействия генератора. Резонансная частота молекул воды известна [4]. Однако, учитывая малую глубину проникновения СВЧ-волны, необходимо исследовать также частоты, близкие к резонансной, при которых эффект разделения существенно не снижается. Для этого воспользуемся выражением

$$\mu_{\Sigma} = \alpha_e E,$$

где μ_{Σ} — суммарный дипольный момент молекул воды и связей типа водород — углерод, кислород — углерод, присутствующих в водонефтяной и нефтеводяной эмульсиях, Кл м; α_e — электронная поляризуемость атомов, м³; E — напряженность электрического поля, В/м.

Откуда $E = \mu\Sigma / \alpha_c$. Поскольку параметры $\mu\Sigma$ и α_c разные для разных молекул и связей, выбираем максимальное значение $\mu\Sigma_{\max} = 11,12 \cdot 10^{-30}$ и минимальное $\alpha_{\min} = 0,48 \cdot 10^{-30}$ из присутствующих в водонефтяной и нефтеводяной эмульсиях, что определит минимально необходимую для разрушения эмульсии напряженность электрического поля, равную 100 В/м, при наихудших условиях. Это верхняя оценка E . Теперь оценим температуру нагрева при нормальных условиях при полученном значении E , используя разработанную нами модель нагрева многокомпонентных смесей [5]:

$$T(r) = T_0 + S_0 \sum_{i=1}^n k_i F_{ei} \frac{e^{-2\alpha_i r} (\exp(4\alpha_i^2 a_i^2 t) - 1)}{2\lambda_{ami} \alpha_i}.$$

Вычислительный эксперимент проводился для частоты СВЧ-генератора 10 ГГц, начальной температуры эмульсии 20 °С, содержания воды в эмульсии 40 %, $E=100$ В/м. Из графика (рис. 1) видно, что температура эмульсии на поверхности поднялась на 2,4 °С за 1 с. Необходимо отметить, что модель отображает идеальный случай, когда обработка осуществляется электромагнитным воздействием при нормальном падении плоской электромагнитной волны на границу нефтешлама с постоянными электрофизическими параметрами. Обеспечить такие условия при нагреве, соответственно больших мощностях генератора нереально. Другое дело при низкотемпературной обработке, когда эффективное время воздействия может составлять наносекунды, что практически снимает ограничение на скорость потока нефтешлама. Обеспечить попадание подавляющей части эмульсии в СВЧ-поле хотя бы на несколько наносекунд не составляет труда. При этом температура от действия СВЧ-энергии практически не повысится.

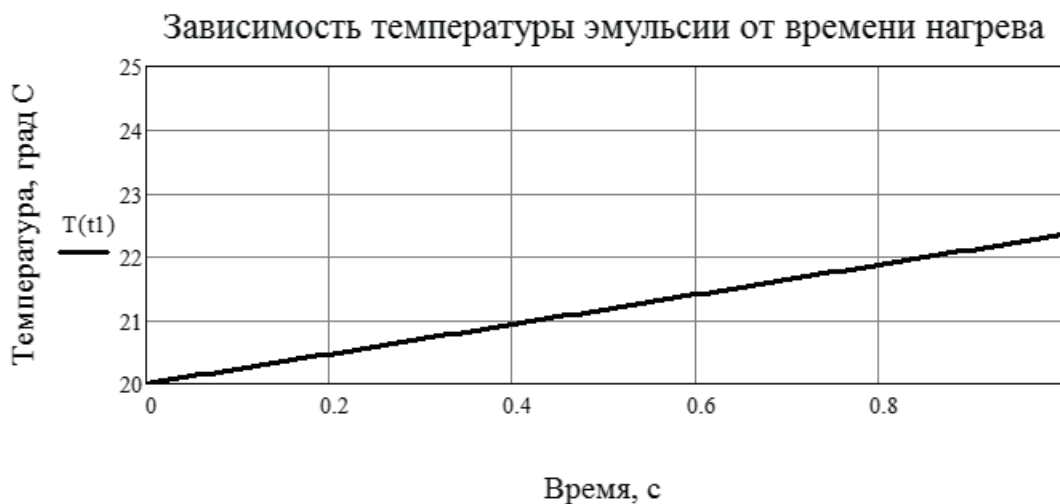


Рис. 1. Зависимость температуры поверхности эмульсии от продолжительности нагрева

Таким образом, низкотемпературное разделение эмульсии возможно за счет разрыва химических связей под воздействием электромагнитного поля, а не нагрева. Отметим, что при прочих равных условиях, если напряженность поля повысить в 100 раз, поверхность нагреется до 600 °С за 3 минуты, что недопустимо по соображениям безопасности и возможности коксования нефтешлама. Кроме того, нагрев в потоке также становится проблематичным, так как для нагрева только поверхности до 60 °С необходимо около 30 с, и это при мощности 50 кВт ($E = 10000$ В/м) и в условиях, приближенных к идеальным. В действительности противоречия между требованиями равномерного нагрева по объему и обеспечения необходимой скорости потока непреодолимы. Следовательно, разделение фаз эмульсии путем СВЧ-разогрева имеет свои существенные, скорее даже неустранимые, недостатки.

Закключение. Таким образом, низкотемпературное разделение эмульсии позволит устранить недостатки существующих методов, таких как сжигание «полезных» углеводородов, образование в больших объемах углекислого газа и других токсичных газов, низкая производительность, невозможность использования при низких температурах, неприменимость для труднорасслаиваемых 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. Чертес К. Л., Назаров В. Д., Назаров М. В. и др. Технология переработки нефтешламов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2013. № 6. С. 35–39.
2. Ковалева Л. А., Зинатуллин Р. Р., Миннигалимов Р. З. Исследование разрушения водонефтяных эмульсий высокочастотным электромагнитным полем // Труды института механики Уфимского научного центра РАН. 2008. Т. 6. С. 101–106.
3. Цао Бо. Исследование воздействия микроволнового излучения на свойства высоковязких нефтей с целью повышения эффективности их транспортировки: дис. ... канд. техн. наук. М., 2017. 124 с.
4. Дебай П. Полярные молекулы. М.-Л.: ГНТИ, 1931. 247 с.
5. Сайтов Р. И., Хасанова А. Ф., Абдеев Р. Г. и др. Математическая модель процесса электромагнитного нагрева многофазного многокомпонентного пласта тяжелой нефти // Вестник Академии наук Республики Башкортостан. 2018. Т. 29, № 4 (92). С. 73–79.

УДК 669

ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОЭКСТРАКЦИИ ЦИНКА ИЗ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ВТОРИЧНОГО ЦИНКСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

А. А. Кийко, О. Б. Колмачихина, Ю. И. Топоркова

(Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия, o.b.kolmachikhina@urfu.ru)

С каждым годом содержание цинка в добываемой руде снижается, а подготовка руд к металлургическому производству остается дорогостоящей операцией из-за роста цен на энергоресурсы. Поэтому необходимо искать новые источники для производства чистого цинка, например, вторичное цинксодержащее сырье. Основу вторичного цинкового сырья составляют отходы производства товарной продукции из цинка или различных цинксодержащих материалов. Одним из таких источников являются пыли электродуговых печей (ЭДП) (табл. 1), образующиеся на предприятиях черной металлургии в результате плавки оцинкованного лома [1].

Таблица 1

Состав пыли ЭДП

Название	Zn	Fe	Ca	Pb	Mn	Mg	Cl	Na	K	Al
Содержание, %	23,37	26,31	2,22	1,2	2,2	1,27	9,89	0,94	0,16	0,32

В пылях ЭДП содержится около 15–40 % цинка, что в десятки раз больше, чем содержание Zn в исходной руде (1–4 %). Также отсутствует необходимость в дополнительной подготовке сырья к металлургическому производству. На данный момент перерабатывают примерно 50 % пылей ЭДП, а остальные захоранивают или складировуют. В связи с постоянными изменениями и ужесточением экологических нормативов вывоз, захоронение и складирование цинксодержащих отходов требует значительных площадей, существенных затрат на защиту окружающей среды, обслуживание складов и последующую рекультивацию земель. В то же время сложность переработки подобного вторичного сырья заключается в его неоднородном химическом и фазовом составе, что, в свою очередь, затрудняет выбор способов переработки и параметров процессов. Кроме того,

присутствие большого количества железа усложняет переработку пылей ЭДП традиционными способами получения цинка. Существуют проблемы очистки сульфатных растворов от железа и утилизации твердых остатков, вдобавок сернокислые растворы не обеспечивают полного и селективного выщелачивания цинка. Наряду с вышеперечисленным переработку затрудняет наличие в исходном сырье значительного количества труднорастворимого феррита цинка, что приводит к низкому извлечению цинка в раствор. Поэтому пыли ЭДП предварительно подвергают переработке в вельц-печах для разрушения феррита цинка и получения вельц-возгонов [2]. На данный момент существуют пирометаллургические и гидрометаллургические способы переработки пылей ЭДП, но не существует способа получения цинка высокого качества в промышленном масштабе. Пирометаллургическими методами перерабатывают большое количество пылей ЭДП, но при этом производят только неочищенный черновой оксид цинка, соответственно, требуются дополнительные операции (чаще всего гидрометаллургические) для получения качественной товарной продукции [3].

В настоящее время одним из перспективных вариантов переработки вторичных цинкосодержащих материалов является аммиачно-хлоридное выщелачивание, так называемый EZINEX-процесс [4]. Данный метод обеспечивает селективное извлечение цинка в раствор и концентрирование железа в кеке (рис. 1). Схема включает в себя три основных этапа: выщелачивание исходного сырья; очистку полученного раствора от вредных примесей; электроэкстракцию цинка из очищенного раствора.



Рис. 1. Принципиальная технологическая схема EZINEX-процесса

Целью экспериментов является изучение электроэкстракции, в результате которой необходимо получить катодный цинк высокой чистоты. Важную роль в процессе электроэкстракции металлов из аммиачно-хлоридных растворов играет подбор материалов для изготовления анодов и катодов. Необходимы материалы, стойкие в подобных растворах: анод не должен разрушаться в процессе электроэкстракции, а катод должен обеспечивать хорошее качество осадка и легкую сдирку.

В качестве исходного раствора для опытов использовали раствор после выщелачивания вельц-возгонов, содержащий 35–40 г/дм³ цинка. Исходный состав вельц-возгонов представлен в таблице 2.

Содержание основных компонентов вельц-возгонов

Наименование	Zn	Cl	Pb	K	Fe	Cu	Mn	Прочие
Содержание, %	58,57	9,16	6,33	4,01	0,63	0,11	0,07	21,10

Для проведения экспериментов использовали лабораторную установку (рис. 2). Эксперименты проводили без нагрева, при постоянном перемешивании электролита.

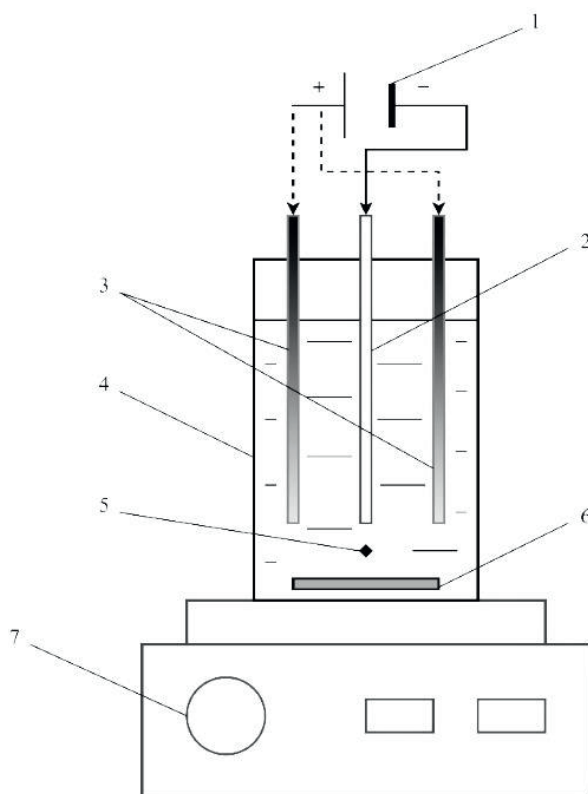


Рис. 2. Установка для электроэкстракции цинка из аммиачно-хлоридных растворов:

1 — источник тока; 2 — катод; 3 — аноды, 4 — корпус электрохимической ячейки, 5 — аммиачно-хлоридный раствор; 6 — магнитная мешалка, 7 — регулятор скорости мешалки

В опытах использовали два различных анода: традиционный свинцово-серебряный (Pb+1 % Ag) и графитовый. Катод изготовили из титановой пластины. Условия проведенных опытов представлены в таблице 2, фотографии полученных катодных осадков — на рисунке 3.

Условия экспериментов по электроосаждению цинка из растворов

№ п/п	Zn, г/дм ³	Сила тока, А	Напряжение, В	Плотность тока, А/м ²	Время, мин	Материал катода	Материал анода
1	35–40	0,9	2,98	250	120	Ti	Pb + Ag
2	35–40	0,9	2,84	250	120	Ti	Графит
3	25–30	0,9	2,93	250	120	Ti	Графит
4	25–30	0,36	2,61	100	120	Ti	Графит
5	>25	0,36	2,64	100	120	Ti	Графит

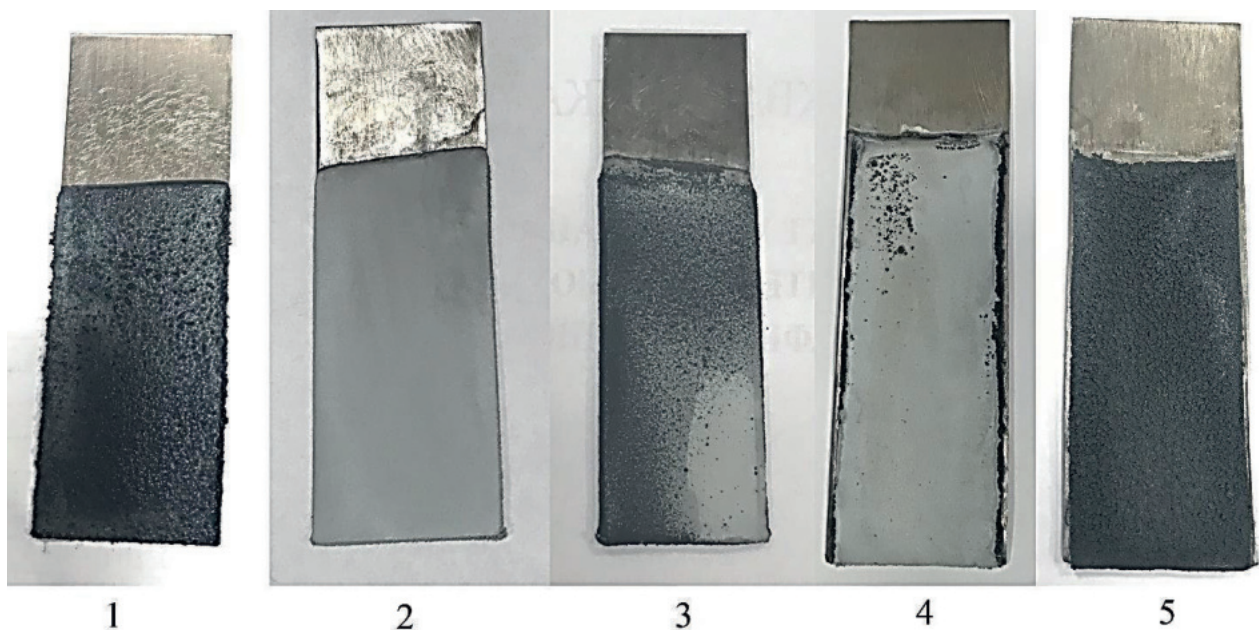


Рис. 3. Изображение катодных осадков (1–5 в соответствии с табл. 2)

Как показали опыты, использование традиционного (свинцово-серебряного) анода практически невозможно из-за его разрушения в ходе электролиза, в результате чего происходит загрязнение раствора и катодного цинка. При использовании графитового анода не происходит загрязнение растворов и получаемого катодного цинка. В опыте 2 был получен ровный, светлый цинковый осадок, без дендритов на рабочей поверхности катода, но на торцах дендриты присутствовали. Опыты 3 и 4 являются продолжениями опыта 2 при более низких концентрациях цинка. При снижении концентрации ионов цинка в растворе примерно до $20\text{--}25\text{ г/дм}^3$ начинается образование рыхлого цинкового осадка темного цвета. В опыте 5 использовался раствор с концентрацией цинка менее 25 г/дм^3 , в результате на катоде был получен порошкообразный темный осадок.

Таким образом, главной проблемой выделения цинка из растворов остается подбор условий электроэкстракции, состава раствора и используемых электродов, которые позволили бы получить компактный цинк высших марок. Уменьшение концентрации цинка в растворе ведет к получению рыхлого осадка, это наблюдается уже при концентрации менее 25 г/дм^3 , следовательно, снижение концентрации цинка в растворе ниже этого значения недопустимо. При концентрациях цинка $35\text{--}40\text{ г/дм}^3$ и плотностях тока 100 А/м^2 и 250 А/м^2 был получен компактный цинковый осадок, однако пределов плотностей тока, при которых осадок в аммиачно-хлоридных растворах будет плотным, не было достигнуто.

Направления дальнейших исследований — поиск альтернативных материалов для катода и анода, обеспечение циркуляции раствора для поддержания постоянной концентрации цинка в растворе, изучение влияния температуры, pH и ПАВ на качество получения катодного осадка.

Список литературы

1. Leushin I. O., Subbotin A. Yu Recycling of galvanized steel scrap for use in cast iron melting in induction melting facilities // CIS Iron and Steel Review. 2015. № 1. P. 19–22.
2. Исследования и разработка технологии по удалению примесей из вельц-окси, полученной после переработки пылей электродуговых печей (ЭДП): сб. докл. «Металлургия-интехэко-2011». [Электронный ресурс]. URL: <https://studfiles.net/preview/6214767/page:14/> (дата обращения: 12.12.2018).
3. Якорнов С. А., Паньшин А. М., Козлов П. А., Ивакин Д. А. Современное состояние технологий выщелачивания пылей черной металлургии и продуктов их пирометаллургической переработки // Цветные металлы. 2017. № 5. С. 37–42.
4. Olper M., Maccagni M. Zn Production from Zinc Bearing Secondary Materials: The Combined Indutec // Ezinex Process. Proc. of the 3 th European Metallurgical Conference «EMC2005». 2005. V. 2. P. 491–500.

СЕЛЕКЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ РАСТВОРЕНИИ ОТХОДОВ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ В РАСТВОРАХ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

С. А. Красиков, Е. М. Жилина, А. С. Русских, Т. В. Осинкина

(ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия, sankr@mail.ru)

Редкие металлы в большой степени определяют развитие таких важных областей, как электровакуумная техника, полупроводниковая электроника, атомная энергетика, авиа- и ракетостроение, а также производство специальных сталей, жаропрочных и антикоррозионных сплавов. К числу особенно востребованных можно отнести редкие тугоплавкие переходные металлы, которые образуют сплавы с формированием интерметаллических соединений и твердых растворов, характеризующихся высоким межмолекулярным сцеплением атомов в кристаллах. Высокие темпы развития перечисленных отраслей техники определяют непрерывно возрастающий спрос на редкие металлы, что предусматривает дальнейшее расширение их выпуска. Решение данной проблемы может быть реализовано путем максимального использования вторичного сырья, что в значительной мере позволит снизить дефицит редких металлов на российском рынке. Из наиболее значимых видов вторичного сырья следует отметить металлические отходы (например, от никелевых сплавов, используемых для изготовления лопаток газотурбинных двигателей), содержащие W, Nb, Ta, Re. Одним из перспективных направлений в технологии переработки таких отходов являются процессы, основанные на электрохимических подходах [1], позволяющих осуществлять разделение металлов.

Селекция металлов с использованием метода электролиза позволяет перерабатывать отходы многокомпонентных металлических сплавов, отличающихся высокой прочностью. При удачном подборе электролита, температуры, условий перемешивания и электрических параметров электрохимическое растворение сплавов позволяет переводить ценные редкие и цветные металлы из отходов в раствор и шлам с перспективой дальнейшей переработки этих продуктов [1–4]. Сравнительно невысокая производительность способа в данном случае не имеет принципиального значения из-за относительно небольшого объема отходов.

В данной работе выполнено термодинамическое моделирование взаимодействия минеральных кислот, используемых в электрохимических процессах, с никелевым сплавом, содержащим, масс. %: 5,0 Cr; 9,3 Co; 1,1 Mo; 8,5 W; 6,0 Al; 4,0 Ta; 1,6 Nb; 4,0 Re; 57,4 Ni.

Моделирование выполняли для качественной оценки взаимодействия сплава с растворами серной, соляной и азотной кислот при использовании программного пакета HSC Chemistry 8 [5], работа которого основана на принципе минимизации свободной энергии всей системы. Ранее этот подход был успешно апробирован при исследовании фазообразования для взаимодействия алюминия с многокомпонентными оксидными системами [6–7]. Расчеты выполняли для интервала температур 20–100 °С и давления 1 атм для сплавов массой 40 г. Концентрацию кислот в растворах с объемом 200 см³ изменяли от 50 до 150 г/дм³.

Как видно из рисунка 1, при растворении сплава в растворе серной кислоты с концентрацией 50 г/дм³ преимущественно в твердую фазу (шлам) будет переходить металлический никель. При увеличении температуры более 60 °С наблюдается резкое снижение количества переходящих в шлам сложных и простых оксидных соединений кобальта, вольфрама и хрома. Концентрация Ta₂O₅ и Nb₂O₅ с ростом температуры практически не изменяется. При увеличении концентрации H₂SO₄ до 100 и 150 г/дм³ наблюдается переход в раствор никеля и, соответственно, уменьшение его количества в шламе, выявленные тенденции по переходу в шлам других элементов в целом сохраняются.

Данные термодинамического моделирования нашли подтверждение в экспериментах по анодному растворению сплава в сернокислых растворах [8]. По результатам рентгенофазового анализа шлама было выявлено (рис. 2), что наибольшая интенсивность пиков дифрактограмм соответствовала твердому раствору вольфрама в никеле. Также обнаружены оксидные фазы тантала.

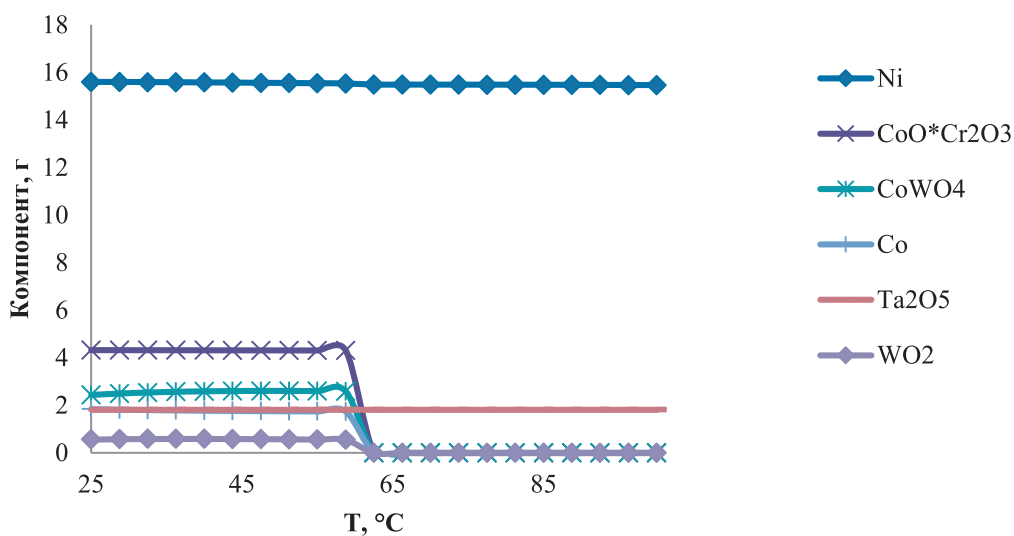


Рис. 1. Влияние температуры на переход в шлам компонентов при растворении никелевого сплава в растворе серной кислоты с концентрацией 50 г/дм³

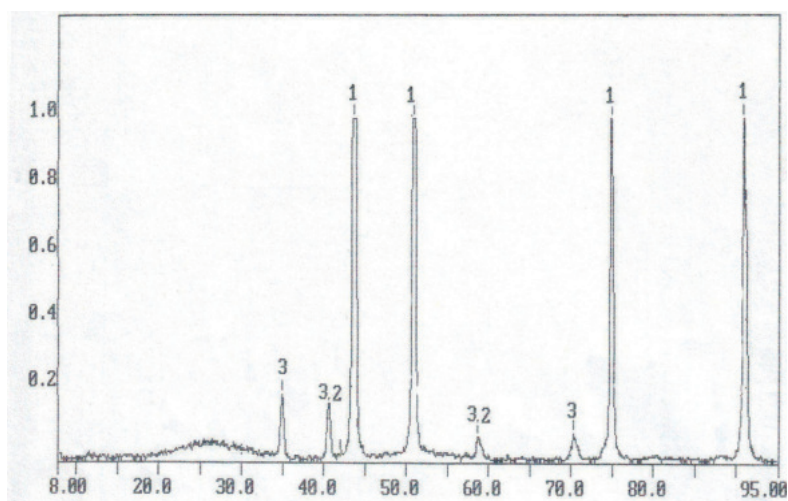


Рис. 2. Результаты рентгенофазового анализа шлама: 1 — Ni_{0.92}W_{0.08}; 2 — Mo; 3 — TaO

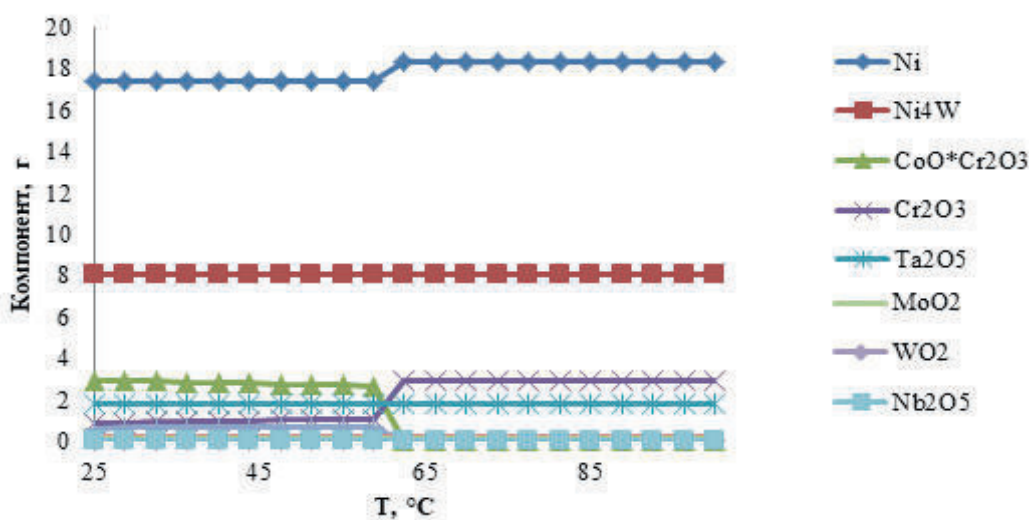


Рис. 3. Влияние температуры на переход в шлам компонентов при растворении никелевого сплава в растворе соляной кислоты с концентрацией 50 г/дм³

Использование в качестве электролита соляной кислоты с концентрацией 50 г/дм³ показало (рис. 3), что здесь также в шлам преимущественно переходит никель в виде чистого металла или соединения Ni₄W; концентрация оксидов Ta₂O₅, Nb₂O₅, MoO₂ и WO₂ с ростом температуры практически не изменяется. При увеличении температуры более 60 °С наблюдается резкое снижение количества переходящего в шлам сложного оксидного соединения CoO*Cr₂O₃ и увеличение количества оксида хрома (III). При использовании соляной кислоты с концентрацией 100 и 150 г/дм³ количество выделяемого в твердую фазу никеля значительно уменьшается. Содержание в шламе Ni₄W по-прежнему высокое и не изменяется. Для других элементов с увеличением концентрации HCl до 100 и 150 г/дм³ изменений в их поведении не замечено.

При использовании в качестве электролита водного раствора азотной кислоты концентрацией 50 г/дм³ (рис. 4) содержание в шламе сложных оксидов кобальта, вольфрама, алюминия и хрома с ростом температуры более 60 °С резко уменьшается. Такая же тенденция наблюдается и для оксидного соединения NiMoO₄. Количество Ta₂O₅ и Nb₂O₅ с ростом температуры не изменяется. При повышении концентрации HNO₃ до 150 г/дм³ никель переходит в твердую фазу как в форме NiMoO₄, так и NiO*WO₃. Кобальт в большей степени переходит в раствор.

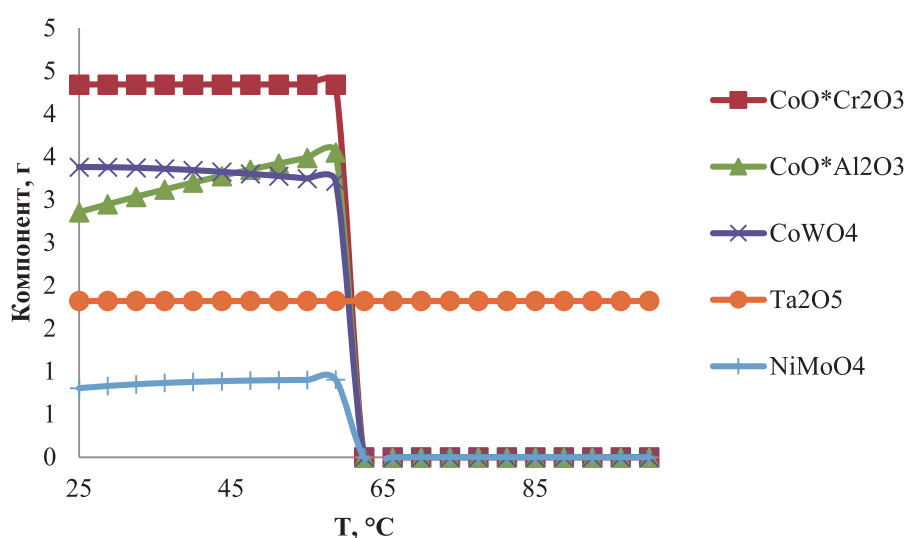


Рис. 4. Влияние температуры на переход в шлам компонентов при растворении никелевого сплава в растворе азотной кислоты с концентрацией 50 г/дм³

Таким образом, термодинамическое моделирование показало, что при растворении жаропрочного никелевого сплава в растворах минеральных кислот тугоплавкие редкие элементы переходят в шлам преимущественно в оксидной форме. Никель переходит в шлам как в виде металла, так и более устойчивого к действию кислот соединения Ni₄W. Увеличение температуры более 60 °С и концентрации кислот от 50 до 150 г/дм³ не отражается на преимущественном распределении в шлам пентоксидов тантала и ниобия и способствует переходу в раствор цветных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН по проекту № 18–5–3–37 Комплексной программы Уральского отделения РАН с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

Список литературы

1. Палант А.А., Павловский В.А. Физико-химические и технологические основы электрохимической переработки отходов металлического вольфрама // Технология металлов. 2003. № 11. С. 3–7.
2. Касиков А.Г., Петрова А.М. Рециклинг рения из отходов жаропрочных и специальных сплавов // Технология металлов. 2010. № 2. С. 2–12.
3. Палант А.А., Брюквин В.А., Грачева О.М. Электрохимическая переработка отходов сплавов вольфрам-рений под действием переменного тока промышленной частоты // Электроталлургия. 2005. № 5. С. 31–34.
4. Палант А.А., Левчук О.М., Брюквин В.А. и др. Комплексная электрохимическая переработка металлических отходов ренийсодержащего жаропрочного никелевого сплава в сернокислых электролитах // Электроталлургия. 2010. № 7. С. 29–33.

5. HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with extensive Thermochemical Database. Outotec Research Oy Information Service, Finland. URL: <http://www.outotec.com/hsc>
6. Жилина Е. М., Красиков С. А., Агафонов С. Н. и др. Термодинамические и кинетические особенности совместного алюминотермического восстановления титана и циркония из оксидов // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 45. № 1. С. 130–135.
7. Жилина Е. М., Агафонов С. Н., Русских А. С. и др. Взаимодействие алюминия с многокомпонентной оксидной системой, содержащей цирконий, титан, кремний, железо // Бутлеровские сообщения. 2017. Т. 51. № 7. С. 55–60.
8. Жилина Е. М., Красиков С. А., Гордеева А. С. и др. Исследование возможности получения редкометалльного шлама из отходов жаропрочных никелевых сплавов // Бутлеровские сообщения. 2018. Т. 55. № 9. С. 82–85.

УДК 547.244:547.561

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ФЕНОЛОВ ИЗ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ ШУБАРКОЛЬСКОГО РАЗРЕЗА

А. Т. Ордабаева, М. Г. Мейрамов, В. А. Хрупов

*(ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», г. Караганда, Казахстан,
aigul_serik_kz@mail.ru)*

Сланцевая смола содержит 82–84 % углерода, 9,5–10,5 % водорода и 5,5–6,5 % кислорода. Благодаря этому из сланцевой смолы можно получать ряд продуктов, производство которых на основе нефтяного сырья невозможно или в настоящее время экономически нецелесообразно. По изложенным причинам основным направлением термической переработки горючих сланцев является извлечение максимального количества смолы. Твердый остаток полукоксования в данном случае имеет большую зольность (65–80 %) и как топливо практического интереса не представляет [1]. Смола, получаемая при переработке горючего сланца в генераторных печах, содержит до 20–25 % фенолов [2].

Смола, полученная из сланца Шубаркольского разреза, относится к первичной, не подвергшейся термической обработке. В отличие от смол высокотемпературного коксования она характеризуется высоким содержанием кислородсодержащих соединений, в основном фенолов и непредельных соединений. Смола полукоксования практически не содержит ароматических незамещенных соединений. Содержащийся в смоле водород входит преимущественно в состав алифатических группировок (заместителей) ароматических и непредельных соединений. Смола состоит из большого количества соединений, ряд из которых присутствует в небольших количествах.

Целью данной работы является извлечение фенолов из сланцевой смолы с использованием экстрагентов на основе водных растворов технического этанола концентрацией 70 %.

Обесфеноливание, как правило, подвергают низкокипящие (выкипающие до 300 °С) фракции смол. Это бензино-лигроиновая и керосиновая фракции первичных смол, фенольная, нафталиновая и поглотительная фракции каменноугольной смолы, фракция 60–240 °С гидрогенизата бурых углей [3]. Для извлечения фенолов применяют экстракцию полярными растворителями, чаще всего метанолом и его водными растворами, а также экстракцию щелочью, с их переводом в феноляты. Последний способ обеспечивает наиболее полное и селективное извлечение фенолов, но связан с необратимым расходом больших количеств достаточно дорогой щелочи. Используемая в промышленности каустификация содовых растворов, получаемых после разложения фенолятов, влечет за собой значительные расходы и образование больших объемов сточных вод [4]. Учитывая сложности, связанные с применением метанола (высокая токсичность), нами проведены исследования с заменой его этанолом в процессе обесфеноливания сланцевой смолы. Экстракция водными растворами спиртов удобна более простой регенерацией растворителя и в ряде случаев предпочтительна, несмотря на более высокую степень извлечения фенолов щелочным методом.

В целях изучения возможности извлечения фенолов непосредственно из сланцевой смолы нами проведена работа по их экстракции с использованием экстрагентов на основе водных растворов технического этанола концентрацией 70 %. Элементный состав и физические свойства сланцевой смолы приведены в таблице 1. По данным хромато-масс-спектрометрического (ХМС) анализа,

исходная сланцевая смола содержит 28,29 % суммарных фенолов, а после экстракции 70 %-м раствором спирта — 8,76 %. По результатам лабораторных испытаний установлено, что лучшие экстракционные свойства проявляет 70 %-й водный этанол сланцевой смолой в соотношении 1:1.

Таблица 1

Физические свойства сланцевой смолы

Показатели	Сланцевая смола
Плотность при 20 °С, кг/дм ³	0,973
Вязкость при 80 °С, Па*с	4,3
Зольность, %	0,04
Содержание серы, %	0,36
Содержание фенолов, %	21,21
Теплота сгорания на сухую массу (Q ^d), МДж/кг	38,82
Температура застывания, °С	-2
Температура вспышки в открытом тигле, °С	112
Элементный состав, % масс.	2
C	83,60
H	8,97
N	0,10
S	0,36
O	6,97
Фракционный состав, % масс.	
до 200 °С	17,5
200–360 °С	47,5
пек свыше 360 °С	35,0
Групповой состав обесфеноленной смолы, %	
- углеводороды	44,0
в т. ч. арены	23,7
нейтральные кислородсодержащие соединения	56,0

По хроматограммам (рис.) определен состав сланцевой смолы, а также продукта после ее очистки от фенола (табл. 2).

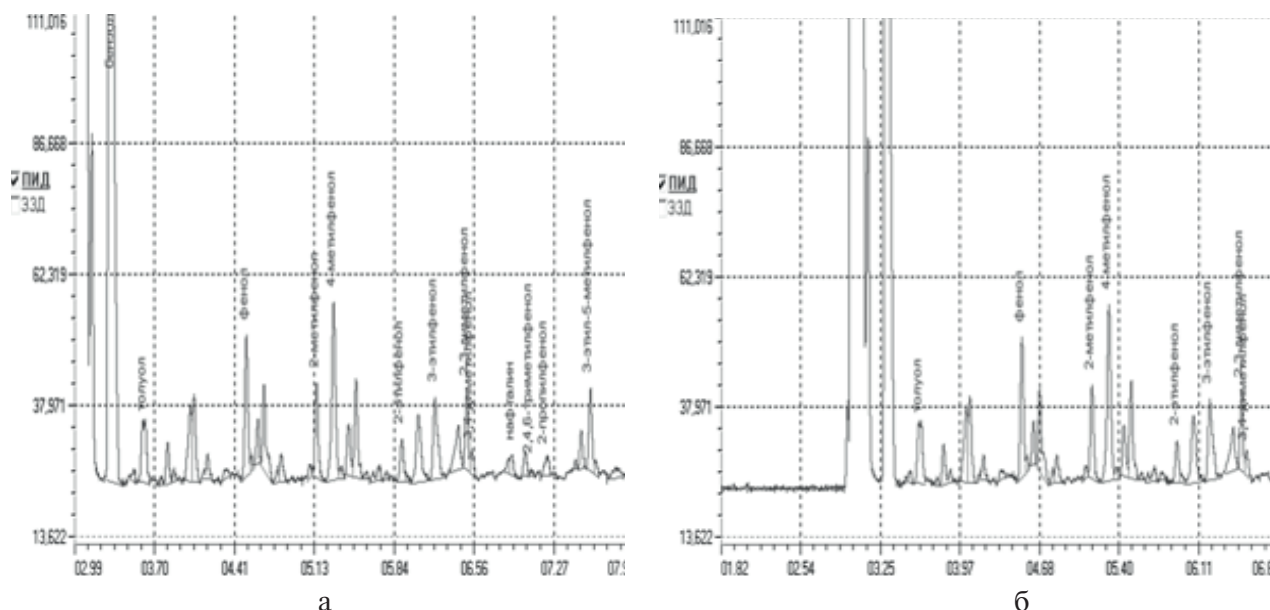


Рис. Хроматограммы исходной сланцевой смолы (а) и после экстракционной очистки от фенолов (б)

Состав основных фенолов исходной сланцевой смолы и после ее экстракционной очистки

Компонент	Время, мин.	Концентрация, %	
		Исходная смола	После экстракции
Фенол	4,52	4,63	1,39
2-метилфенол	5,15	3,31	0,99
3-метилфенол	5,30	7,45	2,23
2-этилфенол	5,91	1,60	0,48
3-этилфенол	6,20	4,22	1,26
2,3-диметилфенол	6,49	2,46	0,74
2-этил-4-метилфенол	6,53	0,84	0,25
2,4,6-триметилфенол	7,06	0,21	0,06
2-пропилфенол	7,20	1,00	0,30
3-этил-5-метилфенол	7,59	2,77	0,83
Групповой состав:			
Фенолы		28,29	8,76

Как следует из полученных данных, после экстракции этанолом содержание фенолов в составе смолы уменьшается до 8,76 %. Надо отметить, что количественное содержание фенолов является одним из сдерживающих факторов промышленного использования сланцевой смолы, но в то же время раскрывает перспективы для их извлечения с целью применения в химической промышленности. После удаления фенолов сланцевая смола может быть использована как углеводородный материал для дальнейшей переработки в моторное или котельное топливо [5].

Фенолы используются в промышленности для получения фенолформальдегидных смол, которые применяются в производстве фенопластов. Большие количества фенола перерабатывают в циклогексанол, необходимый для производства синтетического волокна. Смесь крезолов используют для получения крезолформальдегидных смол. Чистые крезолы применяют для синтеза красителей, медицинских препаратов, антисептических веществ, антиоксидантов [6].

Список литературы

1. Жубанов К. А. Глубокая переработка углеводородного сырья — перспектива развития нефтехимической отрасли // Промышленность Казахстана. 2001. № 4. С. 60–63.
2. Мусина Г. Н., Байкенов М. И., Хрупов В. А. Переработка каменноугольной смолы, полученной из углей Шубаркольского разреза // Вестник КарГУ. 2006. Т. 44, № 4. С. 43–46.
3. Молчанов И. В., Корнильева В. Ф. Легкая смола высокоскоростного пиролиза бурых углей как сырье для получения растворителей электроизоляционных лаков // Химия твердого топлива. 1988. № 5. С. 43–45.
4. Чистяков А. Н. Химия и технология переработки каменноугольных смол. Челябинск: Металлургия, 1990. С. 10.
5. Малолетнев А. С., Гольмалиев М. А. Получение товарных фенолов при гидрогенизации углей Канско-Ачинского бассейна // Химия твердого топлива. 2007. № 3. С. 21–29.
6. Костюк В. А., Славинская И. И. Обезфеноливание гидрогенизата бурых углей в непрерывном противотоке // Химия твердого топлива. 1987. № 2. С. 78–82.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ШЛАМОВ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ. ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ

*А. И. Волков¹, У. А. Кологрива¹, А. И. Ковалев¹, Д. Л. Вайнштейн¹, П. С. Чижов², И. Ф. Серегина²
(1 — ГНЦ ФГУП «ЦНИИЧермет им. И. П. Бардина», г. Москва, Россия, rhenium@list.ru;
2 — Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия)*

Ванадий считается одним из перспективных легирующих металлов для получения стали с высокими механическими и эксплуатационными свойствами. Основным ванадиевым сырьем служат титаномагнетитовые руды. Действующая технология производства феррованадия включает четыре передела: получение ванадиевого чугуна, передел чугуна на стальной полупродукт и конвертерный шлак, получение технического пентаоксида ванадия химическим переделом ванадиевого шлака, электропечная или внепечная плавка феррованадия [1–3].

Основными отходами производства пентаоксида ванадия являются отвальные шламы, образующиеся после выщелачивания ванадия из обожженной шихты [4]. Выход отвальных шламов составляет примерно 80 % от количества перерабатываемой шихты в случае использования натрий-содержащей добавки и примерно 95 % в случае переработки шлака с известняком. В АО «ЕВРАЗ Ванадий Тула» ежегодно образуется около 80 тыс. т шламов гидрометаллургического производства пентаоксида ванадия, а общее количество шламов, накопленных в шламохранилищах, составляет более 2 млн т [5]. В АО «Чусовской металлургический завод» ежегодно образуется более 20 тыс. т твердых ванадийсодержащих отходов производства пентаоксида ванадия [6], которые в настоящее время не перерабатываются и направляются в шламохранилища.

Образующиеся отходы содержат ценные металлы, но занимают большие площади и могут вызывать экологические проблемы. Серьезную экологическую угрозу представляют растворимые соединения ванадия и хрома, если последний содержится в степени окисления +6. Ранее нами проведено изучение подвижных форм элементов в образцах обожженного ванадиевого шлака и шлама с использованием методов хроматографии и селективного растворения [8]. По данным рентгенофазового анализа, ванадий и марганец в шламе находятся в виде оксидов трехвалентных элементов — карелианита и биксбиита. Однако высокая степень извлечения ванадия раствором гидрохлорида гидроксиламина позволяет утверждать, что в шламе присутствуют растворимые соединения V (IV) и V (V). При использовании различных растворителей при комнатной температуре степень перехода ванадия из шлама в раствор составила 3–17 %. Таким образом, потенциально может возникнуть экологическая проблема длительного хранения ванадиевых шламов.

Обзор научной литературы показывает, что, несмотря на важность проблемы переработки отвальных ванадиевых шламов, ей уделяется недостаточно внимания. Известные методы переработки ванадиевого шлама можно разделить на два типа: гидрометаллургические [4, 6] с получением ванадиевого концентрата и пирометаллургические [7, 10–12] с получением чугуна, лигатуры, стальной заготовки. В ОАО «ЕВРАЗ Ванадий Тула» отвальные шламы используют для подшихтовки к богатым ванадием золам теплоэлектростанций в периоды их переработки, а также добавляют к конвертерным шлакам, содержащим 17–20 % V₂O₅ и CaO менее 3 %. Такая добавка позволяет утилизировать ванадий отвальных шламов и оказывает положительное влияние прежде всего на технологический процесс окислительного обжига, предотвращая образование спеков [4, 9].

Недостатком описанных пирометаллургических технологий переработки шламов является получение полупродукта с высоким содержанием серы, фосфора, титана, хрома и других примесей из-за высоких содержаний этих элементов в исходном сырье, а также выбросы соединений серы во время переработки. Это обстоятельство ограничивает область применения получаемых полупродуктов. В концентратах, полученных гидрометаллургическими методами, наблюдается высокое содержание фосфора.

Извлечение ванадия из шлаков зависит при прочих равных условиях от минерального состава и структуры шлака. Состав сырья, условия плавки, скорость охлаждения шлака влияют на состав отдельных фаз и на степень перехода ванадия при обжиге в водорастворимую форму. Заметно влияет на показатели извлечения ванадия микроструктура ванадиевого шлака (фазовый состав, крупность, расположение шпинелидных зерен и т.д.). Вследствие высокой электрохимической активности

и лабильности соединений ванадия в растворе одновременно могут существовать пары V (III) — V (IV), V (IV) — V (V), а в твердых образцах возможно существование трех и более форм. Поэтому предпочтительнее использовать методы, не требующие растворения пробы. В ранних работах для этих целей использовали в основном химические методы (окислительно-восстановительное титрование, перевод в комплексные соединения, электрохимические методы), а современные физические методы (ЭПР, ИК-спектроскопия) отнесены к методам обнаружения. С тех пор произошел качественный скачок в развитии физических методов исследования. В работе [13] нами с помощью рентгеноспектрального и метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы образцы исходного и обожженного ванадиевого шлака. В шлаке содержание ванадия в пересчете на оксиды составило 12 % V_2O_5 , 7 % VO_2 и 4 % V_2O_3 , в обожженном шлаке (огарке) 17 % VO_2 и 2 % V_2O_3 . Фазовый состав ванадиевого шлака приведен в работе [8], более подробное изучение форм соединений элементов в этом материале в литературе не обнаружено.

Для разработки физико-химических основ комплексной технологии переработки шламов гидрометаллургического производства пентаоксида ванадия необходимо знать, в виде каких соединений ванадий находится в отвальном шлаке и на какой стадии переработки они образовались, из-за чего ванадий полностью не извлекается в раствор. В работе исследовано поведение ванадия в существующей технологической цепочке (с изучением промежуточных продуктов технологического передела) с помощью комплекса современных аналитических методов (РФЭС, рентгеновская дифракция, РЭМ, РФА, термогравиметрия).

Проведены исследования четырнадцати образцов ванадиевого шлака производства ЕВРАЗ НТМК. Установлено, что в образцах ванадиевого шлака основной фазой является шпинель $(Ti, V, Fe, Cr, Mn)_3O_4$, содержание которой составляет от 28,8 до 52,4 %. Кроме этого, ванадий представлен соединениями в виде ванадата хрома $CrVO_4$ (0,50–2,50 %) и диоксида ванадия VO_2 (0,13–2,70 %). Таким образом, ванадий в образцах находится в виде соединений V^{3+} , V^{4+} , V^{5+} . Силикатная часть шлака представлена фаялитом Fe_2SiO_4 (4,8–15,9 %) и кристобалитом SiO_2 (0,10–1,30 %), в одном из образцов содержится 5 % муллита $Al_{4,59}Si_{1,41}O_{9,70}$. Во всех образцах присутствует металлическое железо (0,30–2,01 %). Кроме того, в некоторых образцах идентифицирован смешанный оксид $FeMnO_3$ (1,5 %, структура биксбиита), оксид марганца MnO (0,40–1,19 %), гематит Fe_2O_3 (1,90 %), псевдобрукит Fe_2TiO_5 (0,59 %). Содержание аморфной фазы составляет 28,0–56,3 %.

Анализ образцов методом РФЭС подтвердил наличие ванадия в трех степенях окисления, причем содержание ванадия в определенной степени окисления меняется для разных образцов почти в 2 раза. Кроме того, по результатам РФЭС дана оценка содержания элементов в степени окисления $2+$ и $3+$.

Исследовано десять образцов ванадиевого шлака производства «ЕВРАЗ Ванадий Тула», а также полученных в лабораторных условиях из ванадиевого шлака. Основными фазами в ванадиевом шлаке являются гематит Fe_2O_3 (30,6–41,9 %), бассанит $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ (16,0–25,4 %), твердый раствор типа псевдобрукита-армоколита Fe_2TiO_5 , $(Fe_{0,5}Mg_{0,5})Ti_2O_5$, $(Fe, Mg)_2(Ti, V)O_5$ (13,5–23,5 %, структура меняется для разных образцов). Силикатная часть представлена гроссуляром $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ (0,7–2,6 %, в некоторых образцах отсутствует) и кварцем SiO_2 (2,8–6,0 %). Марганец, помимо шпинели, представлен в виде двух минералов: рамсделлит MnO_2 (0,8–3,5 %) и пирохроит $Mn(OH)_2$ (1,5–2,0 %). В шлаке также присутствуют рутил TiO_2 (1,0–2,5 %) и шпинель $(Ti, V, Fe, Cr, Mn)_3O_4$ (1,0–4,4 %). Содержание аморфной фазы в разных образцах шлака составило 1–29 %.

В результате сопоставления результатов анализа, выполненного разными методами, показано, что с увеличением содержания фаялита в шлаке возрастает содержание Me^{3+} , а в шлаке увеличивается общее содержание SiO_2 , которое не коррелировало с содержанием кварца. В то же время происходит заметное снижение значения параметра элементарной ячейки шпинели a (с 0,8492 нм до 0,8471 нм) в шлаке и (с 0,8457 нм до 0,8428 нм) в шлаке, что свидетельствует об изменении ее химического состава. Снижение содержания V^{3+} сопровождается увеличением содержания диоксида ванадия VO_2 . Увеличение соотношения Me^{3+}/Me^{2+} в шлаке сопровождается также снижением остаточного содержания ванадия и шпинели в шлаке. При увеличении содержания V^{3+} в шлаке уменьшается содержание общего ванадия и шпинели в отвальном шлаке, при этом также снижается содержание общего титана в шлаке. На основе наблюдений сделано предположение об увеличении образования нерастворимых соединений ванадия при увеличении содержания титана в шлаке и шлаке, это сопровождается увеличением содержания V^{4+} и V^{5+} в шлаке, но в то же время уменьшается соотношение Me^{3+}/Me^{2+} в шлаке.

Список литературы

1. Лякишев Н. П., Слотвинский-Сидак Н. П., Плинер Ю. Л., Лаппо С. И. Ванадий в черной металлургии. М.: Металлургия, 1983. 192 с.
2. Barolin H. Oxidation of vanadium slag. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1982.
3. Moskalyk R. R., Alfantazi A. M. Processing of vanadium: a review // Miner. Eng. 2003. Vol. 16. № 9. P. 793.
4. Кологриева У. А., Серегин А. Н., Почтарев А. Н. Разработка серноокислотной технологии переработки шламов гидрометаллургического производства пентаоксида ванадия // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2015. № 4. С. 63–67.
5. Выговская И. В. Разработка физико-химических основ и технологии утилизации техногенных ванадий-содержащих отходов в известково-серноокислотном производстве пентаоксида диванадия: дис. ... канд. техн. наук. Тула, 2002. 208 с.
6. Кудрявский Ю. П., Трапезников Ю. Ф., Стрелков В. В. и др. Гидрометаллургическая переработка ванадийсодержащих отходов // Цветная металлургия. 2000. № 1. С. 25–29.
7. Junyi Xiang, Qingyun Huang, Wei Lv. et al. Recovery of tailings from the vanadium extraction process by carbothermic reduction method: Thermodynamic, experimental and hazardous potential assessment // Journal of Hazardous Materials. 2018. Vol. 357. P. 128–137.
8. Zhdanov P. A., Seregina I. F., Bol'shov M. A. et al. Determination of forms of element occurrence in samples of vanadium slag and slime // Inorganic Materials. 2016. Vol. 52. № 14. P. 1431–1439.
9. Рабинович Е., Гринберг Е. Области применения ванадия // Национальная металлургия. 2002. № 2. С. 33–36.
10. Зубарев А. Г., Волков В. С. Разработка малоотходной технологии феррованадиевого производства // Сталь. 1986. № 2. С. 50–51.
11. Кудрявский Ю. П., Потеха С. И., Трапезников Ю. Ф. и др. Хлорная технология переработки ванадийсодержащих отходов с получением товарных продуктов // Цветная металлургия. 2000. № 8. С. 24–26.
12. Кудрявский Ю. П., Трапезников Ю. Ф., Стрелков В. В. и др. Пирометаллургическая технология переработки ванадийсодержащих отходов // Цветная металлургия. 2000. № 5–6. С. 39–40.
13. Zhdanov P. A., Seregina I. F., Osipov K. B. et al. Seregin Determination of the Mode of Occurrence of V, Fe, and Mn in Slags and Charge of Vanadium Production by X-Ray Spectroscopy // Inorganic Materials. 2017. Vol. 53. № 14. P. 1399–1404.

УДК 622.772:669.054

КОНТАКТНАЯ И БЕСКОНТАКТНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЧАСТИЦ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ХЛОРИНАЦИИ

М. Ю. Киселев¹, Ю. П. Морозов², А. С. Шевченко²

(1 — АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Свердловская область, Россия, mihkis@rambler.ru;

2 — ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет», г. Екатеринбург, Россия)

К перспективным способам извлечения металлов из сульфидных руд относятся различные виды хлоринации, в частности электрохимическая хлоринация (ЭХХ), которая заключается в получении растворяющих агентов путем электролиза растворов хлористого натрия, соляной кислоты или их смесей [1–3].

При электрохимической хлоринации пульпы происходит поляризация сульфидных частиц, которая выражается в изменении структуры двойного электрического слоя и величины потенциала поверхности [4]. Возможны варианты контактной и бесконтактной поляризации электропроводных частиц. Контактная поляризация частиц происходит при непосредственном соприкосновении частиц с токоподводящим электродом. При этом частицы приобретают заряд, одноименный со знаком контактирующего электрода. При контактной поляризации электропроводных частиц в пульпе определяющее значение для возбуждения электрохимических реакций на поверхности частиц имеет сопротивление контакта между частицей и токоподводящим электродом ($R_{\text{кон}}$). Чем меньше $R_{\text{кон}}$, тем выше ток через частицу и тем выше скорость протекания возбуждаемых на ее поверхности электрохимических реакций.

Для частиц в жидкой фазе пульпы контактное сопротивление обусловлено сопротивлением туннельного перехода электронов через пленку электролита, разделяющую частицу и токоподводящий электрод. Контактное сопротивление в данном случае определяется по формуле [5, 6]:

$$R_{\text{кон}} = \left[\frac{2 \cdot 10^{-5}}{\pi \cdot a} \right] \exp(1,92 \cdot 10^8 S_0), \text{ Ом}, \quad (1)$$

где a — радиус частицы, м; S_0 — толщина пленки электролита, м.

Результаты расчетов контактного сопротивления между токоподводящим электродом и электропроводной частицей, обусловленного туннельным переходом электронов, приведены в таблице 1. Из приведенных данных следует, что чем больше будет размер частиц и меньше будет толщина пленки, тем ниже контактное сопротивление.

Таблица 1

Контактное сопротивление туннельного перехода электронов через пленку электролита

Радиус частицы, мкм	Контактное сопротивление $R_{\text{кон}}$, Ом		
	Толщина пленки электролита, мкм		
	0,1	0,01	0,001
1000	1388 527,2	0,04	0,008
500	2777 054,5	0,09	0,015
100	1388 527,3	0,43	0,077
10	13885 272,7	4,34	0,718

Толщина пленки электролита S_0 для обеспечения туннельного перехода электронов и контактной поляризации частиц в пульпе должна быть порядка 0,01 мкм и ниже.

В случае, когда электропроводные частицы будут плотно прижаты к токоподводящему электроду и друг к другу, реализуется так называемый «каркасный» механизм контактной поляризации. В этом случае все электропроводные частицы приобретают знак заряда токоподводящего электрода, и на их поверхности протекают электрохимические реакции. В случае анодной поляризации частиц в «каркасном» электроде скорость растворения электропроводных частиц резко возрастает.

Другой механизм контактной поляризации частиц реализуется в так называемом «суспензионном» электроде [7, 8], когда частицы при перемешивании суспензии контактируют с токоподводящим электродом, заряжаются от него и при контакте с другими частицами передают им заряд.

Процессы электрохимической хлоринации могут быть реализованы при бесконтактной поляризации электропроводных частиц, когда подвод электрического тока к частице и отвод от нее осуществляется в виде ионов. Частицы в данном случае поляризуются биполярно. Поверхность частицы, направленная к аноду, поляризуется катодно, а поверхность частицы, направленная к катоду, поляризуется анодно. На катодной стороне частицы возбуждаются катодные, а на анодной — анодные электрохимические реакции. Величина электрического тока, а следовательно, плотность тока на анодной и катодной сторонах биполярных частиц, кроме сопротивления самой частицы, будут определяться сопротивлением торможения разряду ионов на анодной и катодной сторонах частицы (R_r).

Сопротивление R_r исследовано экспериментально в электрохимической ячейке, общий вид которой приведен на рисунке. Электрохимическая ячейка состоит из корпуса 1, установленных в него на расстоянии 600 мм друг от друга токоподводящих анода 2 и катода 3, модельной частицы, состоящей из медных пластин 4, подсоединенных к амперметру 5 и разделенных изолирующей прокладкой 6. Ширина корпуса 1 и токоподводящих электродов составляла 26 мм. Модельные частицы выполнены шести типоразмеров разной ширины, перекрывающих поперечное сечение электролита на 100; 93,25; 87,5; 75,0; 50,0; 25,0; 12,5 %.

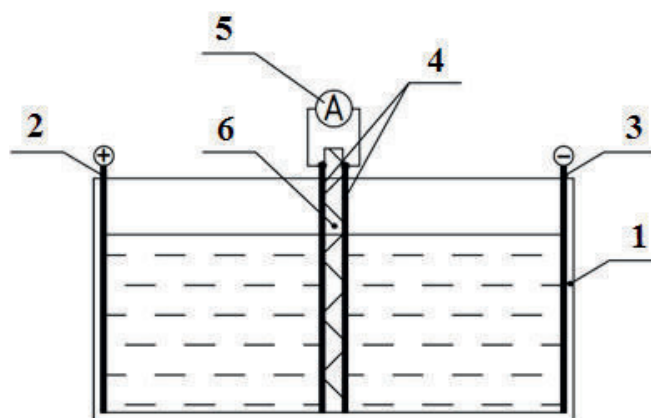


Рис. Электрохимическая ячейка с модельной частицей:

1 — корпус; 2 — токоподводящий анод; 3 — токоподводящий катод; 4 — медные пластины модельной частицы; 5 — амперметр; 6 — изолирующая прокладка

Исследование электрических параметров электрохимической системы проводили следующим образом. В электрохимическую ячейку заливали раствор NaCl концентрацией 50 г/дм³ объемом 650 см³, от источника постоянного тока подавали напряжение (U) на электроды 2 и 3, устанавливали ток (J) через электрохимическую систему 0,1 А, фиксировали напряжение на электродах и рассчитывали общее сопротивление цепи ($R_{\text{общ}}$) при отсутствии в электрохимической ячейке модельной частицы и при установке в нее поочередно каждой из модельных частиц. Поскольку сопротивление составляет незначительную величину, сопротивление R_{τ} для модельной частицы, полностью перекрывающей поперечное сечение электролита, определено разницей между сопротивлением системы с модельной частицей и без нее.

Для случаев, когда модельная частица перекрывает поперечное сечение электролита частично, R_{τ} определили согласно закону Ома по снижению площади модельных частиц. Для заданных условий рассчитаны значения разности потенциалов (ΔU) на пластинах модельных частиц путем умножения (R_{τ}) на ток (J_{τ}), проходящий через модельную частицу. Анализ результатов (табл. 2) показывает, что увеличение степени перекрытия поперечного сечения электролита модельной частицей приводит к увеличению общего сопротивления системы $R_{\text{общ}}$ и росту доли электрического тока через модельную частицу J_{τ} по отношению к $J_{\text{общ}}$. В заданных условиях разность потенциалов на пластинах модельной частицы $\Delta U = 0,64$ В. При полном перекрытии сечения электролита наблюдается скачок ΔU до 1,6 В.

Таблица 2

Электрические параметры электрохимической системы в режимах без модельных частиц и с модельными частицами

Степень перекрытия электролита, %	Ток через модельную частицу (J_{τ}), А	Сопротивление, Ом		Разность потенциалов на частицах, ΔU , В
		$R_{\text{общ}}$	R_{τ}	
0	-	100	-	-
12,5	0,005	101	128	0,64
25	0,01	102	64	0,64
50	0,02	104	32	0,64
75	0,027	110	24	0,64
87,5	0,032	113	20	0,64
93,75	0,035	114,5	18	0,64
100	0,1	116	16	1,6

Сравнительный анализ контактной и бесконтактной поляризации частиц показывает, что с точки зрения анодного растворения частиц сульфидных минералов предпочтительной является анодная контактная поляризация частиц, при которой на всей поверхности сульфидной частицы возбуждаются анодные окислительные процессы. При этом предпочтительными для растворения сульфидных минералов и золота являются режимы анодной поляризации, при которых протекают реакции образования молекулярного хлора. При этом для увеличения скорости растворения золота рекомендуется подкисление раствора соляной кислотой.

Наиболее эффективно процессы растворения сульфидных минералов и благородных металлов будут проходить при образовании растворяющих агентов (молекулярного хлора, хлорноватистой кислоты, хлорного железа) непосредственно на поверхности частиц при их анодной контактной поляризации.

Выявленные закономерности поляризации частиц сульфидных минералов раскрывают возможности совершенствования технологии и техники электрохимической хлоринации за счет реализации анодной контактной поляризации электропроводных частиц с возбуждением реакций образования хлорсодержащих растворяющих агентов непосредственно на поверхности этих частиц.

Список литературы

1. Космухамбетов А. Р. Научные основы оксигидрохлоринационных электромембранных процессов и их применение в гидрометаллургии цветных, редких и благородных металлов: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Алматы, 2006. 40 с.
2. Лобко С. В., Кузас Е. А., Набойченко С. С., Воинов В. Н. Электрохлорирование вторичного сырья, содержащего благородные металлы, с использованием объемного токопровода // Цветные металлы. 2017. № 3. С. 45–49.
3. Киселев М. Ю. Исследование закономерностей и разработка технологии извлечения золота электрохимической хлоринацией из золотосодержащих сульфидных продуктов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 2012. 21 с.
4. Скорчеллетти В. В. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1974. 568 с.
5. Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. М.: Мир, 1981. 576 с.
6. Holman R. Electric contacts. Stockholm: Cebres, 1946. 398 p.
7. Лосев А. В., Петрий О. А. Суспензионные и псевдооживленные электроды // Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1979. Т. 14. С. 120–167.
8. Письмен Л. М. Макрокинетика электрохимических реакций на суспендированном электроде. 1. Кинетические уравнения и предельные режимы // Электрохимия. 1973. Т. 9. № 8. С. 1199–1203.

УДК 669.334.92

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПОДОТВАЛЬНЫХ ВОД

С. А. Взородов, А. М. Ключников

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

Подотвальные и шахтные воды предприятий, занимающихся добычей медно-цинковых колчеданных руд — важный ресурс для извлечения меди и цинка в Уральском регионе. Традиционно данные воды направляют на станции нейтрализации, где производят осаждение цветных и черных металлов с регенерацией воды для промышленных нужд. В то же время представляется целесообразной организацией очистки воды от примесей с попутным получением товарных продуктов, содержащих цветные металлы. Цель работы — оценка возможности выделения из подотвальных вод концентратов меди и цинка. В качестве объекта исследований взяты кислые подотвальные воды АО «Сафьяновская медь». По данным аналитической лаборатории ОАО «Уралмеханобр», исходный раствор имел следующий состав, г/дм³: 0,168 Cu; 1,71 Zn; 1,65 K; 0,05 Na; 4,20 Mg; 0,84 Al; 0,23 Fe(III); 0,21 Mn; 0,60 Ca. Показатель рН раствора — 2,8–2,9.

В работе рассмотрено удаление меди и цинка из растворов в виде труднорастворимых соединений. Извлечение меди проводили цементацией металлическим железом по схеме [1]:



Была поставлена задача получить медный концентрат, отвечающий марке КМ7 (ГОСТ Р 52998–2008) с минимальным содержанием меди 15 %.

Цинковый концентрат по ГОСТ 5492–2012 должен содержать не менее 45 % цинка. В то же время в работах [2, 3] показана возможность рентабельной переработки вельцеванием продуктов при содержании в них цинка на уровне 15–20 %. Для выделения цинковых осадков использовали широкий спектр доступных реагентов-осадителей: гидросульфид натрия, гидроксид натрия, соду и известь. Предполагаемые процессы осаждения протекают по реакциям [4]:



Проведена оценка двух способов цементации меди. Первый предполагает ведение процесса в лабораторном реакторе-агитаторе вместимостью 2 дм³ при подаче железного порошка марки ПЖР 200 крупностью минус 200 мкм, второй — цементацию на отсадочной машине железным скрапом, загруженным на решета. Предполагалось, что при подаче кислой воды на пульсирующие решета, загруженные скрапом, будет происходить цементация и последующая очистка поверхности скрапа. При этом медь будет частично собираться в сборнике концентрата и выноситься вместе с обезмеженной водой в виде тонкого шлама. Для цементации использовали лабораторную отсадочную машину с подвижными решетами марки МОД-0,02 СКЛ. Реагент-цементатор — железный скрап с удельной поверхностью 0,2–0,6 м²/кг.

Для варианта цементации железным порошком изучено влияние расхода реагента и продолжительности процесса на показатели извлечения меди в целевой продукт. Установлено, что оптимальная продолжительность цементации составляет 0,5 ч, оптимальный расход железа — 1,5 г/дм³ (рис. 1). При этом обеспечено получение растворов с содержанием меди 5–10 мг/дм³, извлечение меди в концентрат достигает 94–97 %.

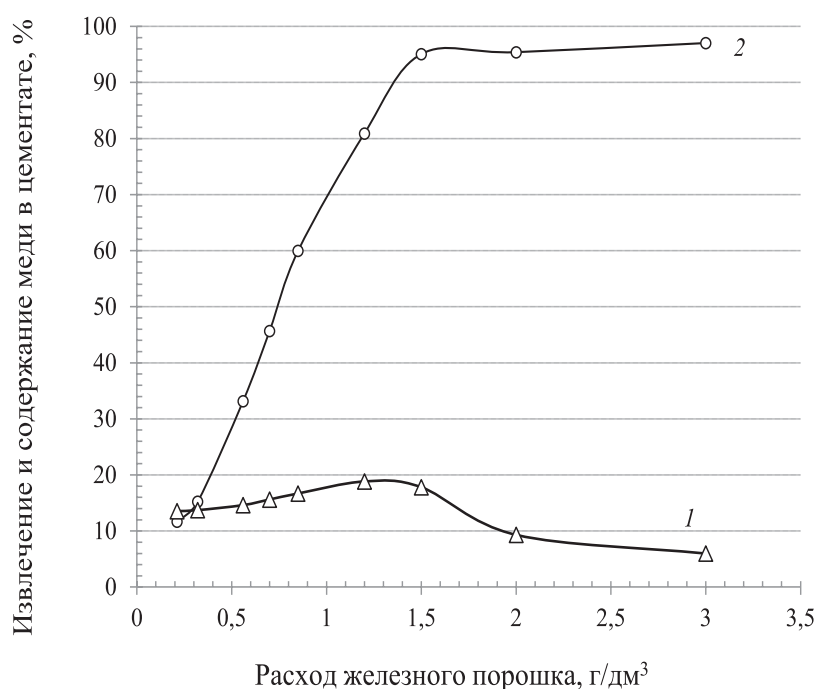


Рис. 1. Влияние расхода железного порошка на содержание (1) и извлечение (2) меди в цементат

При ведении цементации на отсадочной машине подобраны условия работы, обеспечивающие стабильное получение минимального содержания меди в маточном растворе в течение долгого времени. Изучено влияние скорости подачи раствора, массы загрузки скрапа и частоты пульсаций камер на показатели процесса. В найденном оптимальном режиме переработано около 350 дм³ исходного раствора. Содержание меди в маточном растворе осаждения не удалось опустить ниже 30 мг/дм³ (соответствует извлечению около 82 %).

Методом рентгеноструктурного анализа (дифрактометр XRD7000 Shimadzu) определен фазовый состав промытых водой цементатов, полученных в оптимальных режимах. Полученные данные (табл.) объясняют причину низкой эффективности использования отсадочной машины. Очевидно, что более высокое извлечение достигается при избытке железа в системе, что легко регулируется вводом железного порошка в пульпу. В отсадочной машине цементат отделяется от скрапа и выносится потоком. В результате в цементной меди, полученной на отсадочной машине, содержание избыточного металлического железа меньше, чем при использовании железного порошка в реакторе.

Таблица

Фазовый состав цементной меди, %

Компонент	Способ цементации	
	Порошком в реакторе	Скрапом в отсадочной машине
Железо металлическое	36	5
Медь металлическая	18	27
Основные сульфаты алюминия	27	53
Купрошпинель	8	4
Гетит	5	5
Бассанит	4	4
Вюстит	2	2

Цементат в значительной степени разубожен непрореагировавшим железом, а также осаждающимися сульфатами алюминия и кальция (бассанит), удаление которых при промывке не происходит. Для цементации характерен повышенный удельный расход железа на химические реакции, составляющий не менее 7,0–7,5 кг на 1 кг меди. Это связано с протеканием побочных процессов в соответствии со стехиометрией реакций:



Для извлечения цинка использован раствор после цементационной очистки от меди следующего состава: г/дм³: 0,01 Cu; 0,05 Fe(III); 1,30 Fe(II); 1,8 Zn; 1,5 K; 0,05 Na; 3,98 Mg; 0,60 Al; 0,18 Mn; 0,64 Ca. При осаждении цинка гидросульфидом натрия получен осадок с содержанием цинка до 51 % при извлечении из раствора 99 %. Однако вопросы обезвоживания осадка решить не удалось: при фильтрации под давлением на лабораторной установке Labox 25 при давлении закачки до 1,6 МПа пульпа совершенно не задерживается на всех испытанных тканях. Это объясняется дисперсностью осадка, крупность которого, оцененная с использованием лазерного анализатора гранулометрического состава Helos, составляла 90 % класса минус 2 мкм. Поэтому осаждение сульфида цинка не рекомендовано по техническим соображениям.

На рисунках 2 и 3 приведены результаты осаждения цинка 10 %-ми растворами гидроксида натрия и соды и 10 %-й суспензией извести. При осаждении содой и гидроксидом натрия удалось получить осадки с содержанием цинка 14–16 %. Удельные расходы на 1 кг цинка составили: Na₂CO₃—17,7 кг, NaOH — 7 кг. В случае использования CaO максимальное содержание цинка в осадке составило 6,3 % при удельном расходе реагента 5,1–5,3 кг.

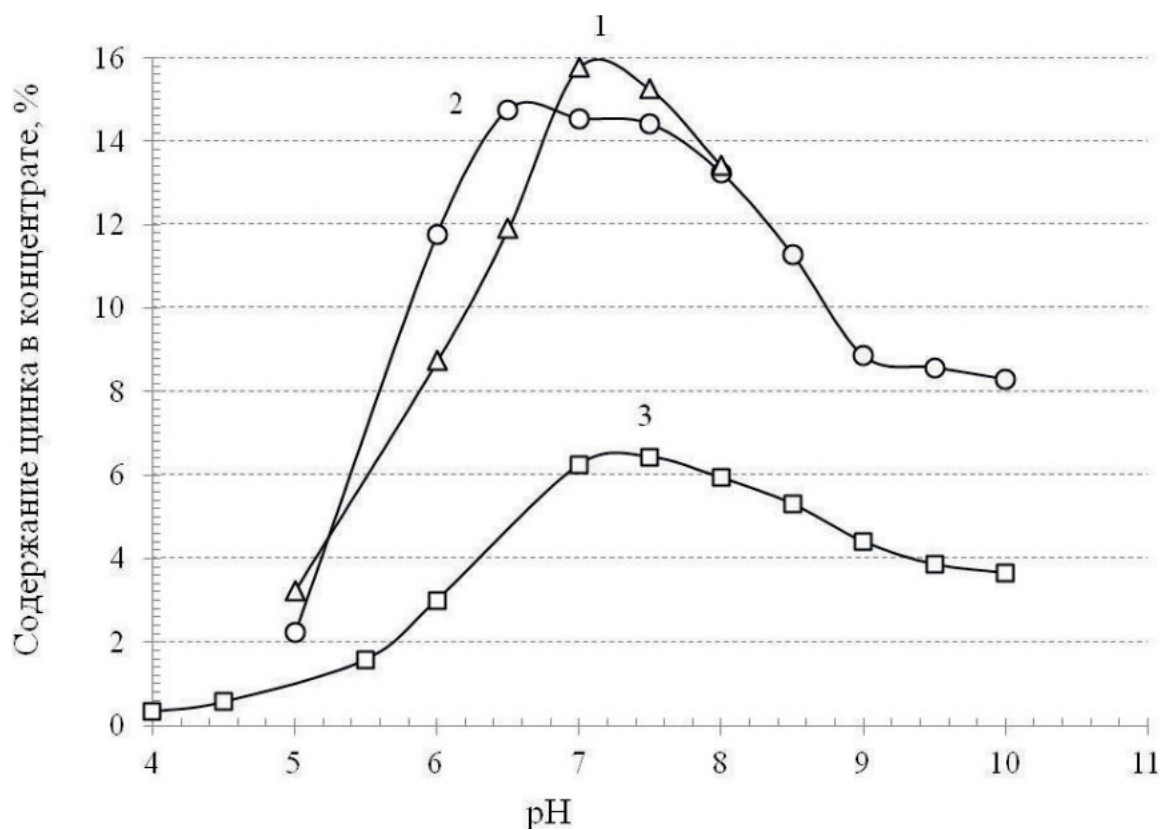


Рис. 2. Содержание цинка в концентрате при осаждении с использованием Na_2CO_3 (1), NaOH (2) и CaO (3)

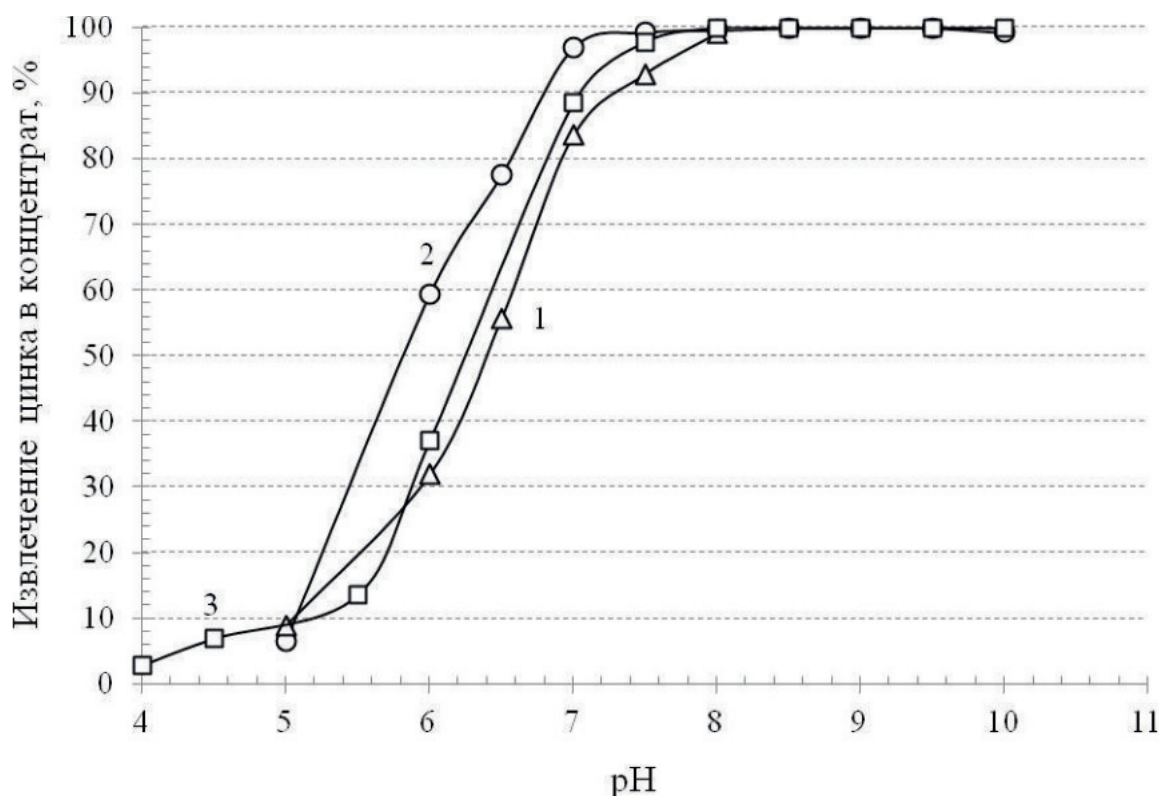


Рис. 3. Извлечение цинка в концентрат при осаждении с использованием Na_2CO_3 (1), NaOH (2) и CaO (3)

На основании технико-экономических соображений установлена целесообразность осаждения цинка известью. Процесс известкования рекомендуется вести в две стадии. Первоначально при pH 5,0–5,5 проводится очистка раствора от алюминия с получением отвального кека. Далее при pH 7,5–8,5 из раствора выделяют известково-цинковый продукт, содержащий 15–21 % цинка при

извлечении 80–87 %. Полученные гидратные осадки хорошо фильтруются, удельная производительность фильтрации под вакуумом составила 0,7–0,8 т/(м²·ч). После фильтрации и сушки осадки могут быть утилизированы в цинковом производстве. Обесцинкованную воду рекомендуется обрабатывать известью до достижения рН 9,5–10,5 и после отстаивания в прудках-отстойниках направлять в оборот на технологические нужды. Показано, что указанный интервал рН является оптимальным для глубокой очистки от примесей цветных металлов. Очищенная вода характеризуется следующим составом, мг/дм³: 0,05 Zn; 0,01 Cu; 0,02 Al; <0,02 Fe; 0,05 Mn.

Таким образом, показано, что при наличии дешевого источника железа выделение меди из подотвальных вод целесообразно проводить в виде медного цементата. Наиболее экономичным способом выделения цинка из обезмеженного раствора является осаждение известью. Маточный раствор после выделения цинка рекомендуется направлять на действующие установки водоочистки. Нейтрализация до рН 10–10,5 обеспечит максимальную степень очистки воды от меди, цинка и марганца.

Список литературы

1. Алкацев М. И. Процессы цементации в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1981. 116 с.
2. Дюбанов В. Г., Козлов П. А., Брюквин В. А. и др. Концепция вовлечения в производство металлического цинка цинксодержащих металлургических отходов // Тр. конгресса «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов». Екатеринбург: УИПЦ, 2012. С. 372–376.
3. Якорнов С. А., Панышин А. М., Козлов П. А., Ивакин Д. А. Современное состояние переработки пылей электродуговых печей в России и за рубежом // Тр. конгресса «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». Екатеринбург: Уральский рабочий, 2017. С. 64–70.
4. Кляйн С. Э., Козлов П. А., Набойченко С. С. Извлечение цинка из рудного сырья: учебник для вузов. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2009. 492 с.

УДК 669.054.83

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ТВЕРДОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРАСНОГО ШЛАМА В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФАТА НАТРИЯ

*Зиновеев Д. В.¹, Грудинский П. И.¹, Семенов А. Ф.¹, Дюбанов В. Г.¹, Петелин А. Л.²
(1 — Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, ZinoveevIMET@yandex.ru; 2 — НИТУ МИСЦ, г. Москва, Россия, alexander-petelin@yandex.ru)*

По оценкам [1], в России накоплено около 600 млн т красных шламов — отходов производства глинозема по методу Байера, и ежегодно их количество увеличивается еще на 5–8 млн т. Эти отходы содержат значительные количества железа, алюминия, титана, кальция, кремния, скандия и иттрия. В настоящее время в РФ вовлекается в переработку незначительное количество от общего объема накопленных красных шламов.

Активный поиск направлений рециклинга красных шламов стимулирует не только возможность расширения ресурсной базы производства присутствующих в них металлов, но и стремление преодолеть ряд экологических проблем, связанных с их хранением. В красном шламе наряду с ценными компонентами содержится ряд токсичных примесей на основе натрия, хрома, мышьяка, что потенциально опасно из-за возможности их попадания в окружающую среду [2].

Основной компонент красного шлама — железо, содержание которого в нем может достигать 40 % и более. Известны попытки извлечь железо из красного шлама методами восстановительной плавки [3–5], выщелачивания [6], прямой сепарации в магнитном поле высокой напряженности [7]. Магнитная сепарация после твердофазного карботермического восстановления красного шлама может быть более перспективным методом извлечения железа. В этом способе гематит и гетит, являющиеся основными железосодержащими минералами в красном шламе, восстанавливаются углеродсодержащими материалами до магнетита при 600–800 °С [8] или металлического железа [9] при температурах выше 1100 °С. Основными недостатками такого подхода являются низкая степень перехода восстановленного железа в концентрат после магнитной сепарации и невысокое содержание в нем железа, что связано с затруднениями при отделении восстановленных магнитных фаз из-за их слишком малых размеров. Как показали дальнейшие исследования в работах [10–12],

использование присадок карбонатов и сульфатов натрия в ходе восстановления красного шлама до металлического железа при 1050–1150 °С способствует увеличению степени перехода железа в концентрат до 90–95 %. В результате может быть получен товарный продукт, содержащий 90–95 % Fe со степенью металлизации более 90 %. Эти результаты были достигнуты благодаря значительному укрупнению зерен железа в ходе карботермического восстановления в присутствии солей натрия.

В настоящей работе было изучено влияние присадок сульфата натрия на восстановление железосодержащих фаз и рост зерен железа в ходе твердофазного карботермического восстановления красного шлама и сделано предположение о механизме его влияния на рост зерен восстанавливаемого железа.

Для экспериментов использовали красный шлам Уральского алюминиевого завода, из которого путем предварительной обработки известковым молоком была удалена щелочь. Как видно из таблицы, в шламе содержится более 35 % железа в пересчете на гематит, а также значительное количество титана и алюминия, которые могут быть извлечены из шлама после отделения железа гидрометаллургическими методами [12]. Основными железосодержащими минералами красного шлама, по данным рентгенофазового и мессбауэровского анализов, являются гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и гетит ($\alpha\text{-FeOOH}$), также возможно присутствие небольшого количества псевдобрукита (Fe_2TiO_5).

Таблица

Химический состав красного шлама, %

Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Na_2O	TiO_2	MgO	P	S
36,9	11,8	8,71	23,8	0,27	3,54	1,01	0,42	0,14

С целью изучения влияния присадок сульфата натрия на процесс восстановления железа и рост его зерен при карботермическом восстановлении обесщелоченного красного шлама была проведена серия опытов. Красный шлам с присадками Na_2SO_4 в количестве 10 и 20 % и без присадок нагревали в муфельной печи до температур 1000–1200 °С в смеси с углеродом на воздухе и выдерживали в течение двух часов. Полученные образцы исследовали мессбауэровским, рентгеновским, оптическим и электронно-микроскопическим методами (более подробно методики проведения экспериментов и анализа результатов изложены в работе [13]).

Исследования образцов мессбауэровским методом показали, что наибольшее количество металлического железа (около 65 %) получено в образце красного шлама, восстановленном без сульфата натрия при температуре 1100 °С. Было показано, что присадки сульфата натрия к шламу практически не влияют на степень металлизации железа при этой температуре. При этом в образце без присадок не обнаружено зерен восстановленного железа, размеры которых превышали 40 мкм. Присадка сульфата натрия приводила к значительному укрупнению зерен восстановленного железа, а доля зерен размером более 40 мкм при температуре 1100 °С и присадке 10 % сульфата натрия превышала 62 %. Увеличение количества присадок сульфата натрия до 20 % приводило к снижению доли зерен восстановленного железа размером более 40 мкм до 11,8 %. На рисунке представлены микрофотографии образцов, полученные после восстановления красного шлама без присадок и с присадкой 10 % Na_2SO_4 при 1100 °С, которые наглядно показывают разницу в размерах зерен металлического железа.

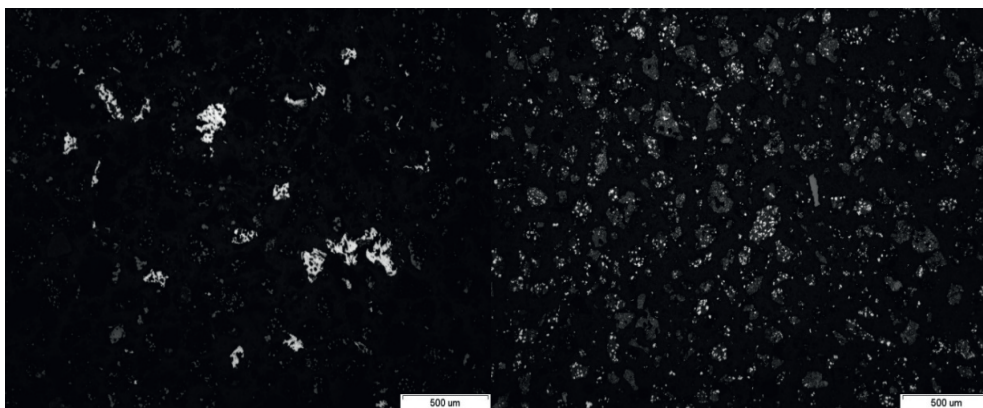


Рис. Микрофотографии образцов, полученных при восстановлении красного шлама без присадок и с присадкой 10 % Na_2SO_4 при 1100 °С

С ростом температуры выдержки до 1150 °С размер зерен восстановленного железа также возрастал, но содержание металлического железа снижалось более чем в 3 раза — с 65 % до 23 % для опытов без присадок и до 21 % для опытов с присадками сульфата натрия. Полученные результаты свидетельствуют о значительном влиянии присадок сульфата натрия на рост зерен железа в процессе твердофазного карботермического восстановления красного шлама, что положительно влияет на магнитную сепарацию восстановленного железа. При этом с ростом количества присадок и температуры выдержки степень восстановления железа снижается.

В основном влияние присадок сульфата натрия на рост зерен железа при твердофазном восстановлении различных материалов связывают со снижением температуры плавления шихты за счет реакции оксида натрия с минералами пустой породы и образованием легкоплавких фаз [14, 15]. Появление жидкой фазы приводит к агломерации частиц восстановленного железа за счет ускорения процесса диффузии и транспорта мелких частиц к крупным. При этом чрезмерное количество жидкой фазы может привести к снижению эффективности восстановления оксидов железа за счет снижения диффузии монооксида углерода в жидкой фазе [16]. Различные исследователи [17, 18] отмечают возможность образования легкоплавкой эвтектики в системе Fe-S, которая имеет низкую температуру плавления и снижает поверхностное натяжение частиц металлического железа, что также способствует их агломерации. С другой стороны, это явление негативно сказывается на степени металлизации, так как образование FeS происходит до восстановления FeO за счет реакции между вюститом и сульфидом натрия. Образующийся на поверхности частиц вюстита сульфид железа препятствует его взаимодействию с восстановительным газом, что может привести к снижению степени металлизации. Исследования микроструктуры восстановленного красного шлама с присадками сульфата натрия при 1100 °С на электронном микроскопе показали, что в образце присутствуют зерна FeS небольших размеров. Таким образом, недостаточную степень металлизации образца при 1100 °С можно объяснить образованием FeS, а резкое снижение количества металлического железа при температуре 1150 °С — появлением чрезмерного количества жидкой фазы. Избежать негативного влияния сульфата натрия на степень восстановления железа возможно за счет подбора оптимального количества его присадки.

Проведенные исследования показали перспективность использования метода твердофазного карботермического восстановления красного шлама в присутствии сульфата натрия для извлечения железа. Установлено, что присадки сульфата натрия в количестве 10 % значительно ускоряют рост зерен восстанавливаемого железа, но снижают степень его восстановления при температурах выше 1100 °С.

Оптимизация количества вводимого сульфата натрия, температуры и времени выдержки позволит разработать эффективную технологию твердофазного карботермического восстановления и извлечения железа из красных шламов

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18–29–24186.

Список литературы

1. Ошуркова И. Поставили на красное. [Электронный ресурс] Российская газета — Экономика УРФО. 2018. № 9 (7472). 17 января. URL: <https://rg.ru/2018/01/17/reg-urfo/kitajcy-postroi-at-na-urale-zavod-po-pererabotke-opasnyh-othodov.html> (дата обращения: 18.03.2019).
2. Anton A., Rekasi M., Uzinger N. et al. Modelling the Potential Effects of the Hungarian Red Mud Disaster on Soil Properties // Water, Air, & Soil Pollution. 2012. V. 223. P. 5175–5188.
3. Raspopov N. A., Korneev V. P., Averin V. V. et al. Reduction of iron oxides during the pyrometallurgical processing of red mud // Russian Metallurgy (Metally). 2013. № 1. P. 33–37.
4. Kaussen F., Friedrich B. Reductive Smelting of Red Mud for Iron Recovery // Chemie Ingenieur Technik. 2015. V. 87. № 11. P. 1535–1542.
5. Balomnenos E., Kastritis D., Pnias D. et al. The enxal bauxite residue treatment process: industrial scale pilot plant results // Light Metals 2014. Hoboken, Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc. 2014. P. 143–147.
6. Yang Y., Wang X. W., Wang M. G. et al. Recovery of iron from red mud by selective leach with oxalic acid // Hydrometallurgy. 2015. V. 157. P. 239–245.

7. Fofana M., Kmet S., Yakabsky S. et al. Treatment of red mud from alumina production by high-intensity magnetic separation // *Magnetic and Electrical Separation*. 1995. V. 6. P. 243–251.
8. Liu Y., Zhao B., Yang T. Recycling of iron from red mud by magnetic separation after co-roasting with pyrite // *Thermochimica Acta*. 2014. V. 588. P. 11–15.
9. Cardenia C., Balomenos E., Paniais D. Iron Recovery from Bauxite Residue Through Reductive Roasting and Wet Magnetic Separation // *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2018. P. 1–11.
10. Chun T.J., Zhu D.Q., Pan J. et al. Preparation of metallic iron powder from red mud by sodium salt roasting and magnetic separation // *Canadian Metallurgical Quarterly*. 2014. V. 53. № 2. P. 183–189.
11. Zhu D.Q., Chun T.J., Pan J. et al. Recovery of iron from high-iron red mud by reduction roasting with adding sodium salt // *Journal of Iron and Steel Research Int.* 2012. V. 19. P. 1–5.
12. Li G.H., Liu M.X., Rao M.J. Stepwise extraction of valuable components from red mud based on reductive roasting with sodium salts // *Journal of Hazardous Materials*. 2014. V. 280. P. 774–780.
13. Грудинский П. И., Дюбанов В. Г., Зиновьев Д. В., Железный М. В. Исследование процессов твердофазного восстановления и роста зерен железа в красном шламе в присутствии солей щелочных металлов // *Металлы*. 2018. № 6. С. 1–8.
14. Gao E.X., Sun T.C., Liu Z.G., Geng C., Xu C.Y. Effect of Sodium Sulfate on Direct Reduction of Beach Titanomagnetite for Separation of Iron and Titanium // *Journal of Iron and Steel Research International*. 2016. V. 23. № 5. P. 428–433.
15. Li G.H., Shi T.M., Pao M.J. et al. Beneficiation of nickeliferous laterite by reduction roasting in the presence of sodium sulfate // *Minerals Engineering*. 2012. V. 32. P. 19–26.
16. Zhang Y., Li H., Yu X. Recovery of iron from cyanide tailings with reduction roasting-water leaching followed by magnetic separation // *Journal of Hazardous Materials*. 2012. V. 213–214. P. 167–174.
17. Liu Z.G. Sun T.C., Wang X.P. et al. Generation process of FeS and its inhibition mechanism on iron mineral reduction in selective direct reduction of laterite nickel ore // *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 2015. V. 22, Iss. 9. P. 901–906.
18. Jiang M. Sun T.C., Liu Z.G. et al. Mechanism of sodium sulfate in promoting selective reduction of nickel laterite ore during reduction roasting process // *International Journal of Mineral Processing*. 2013. V. 123. P. 32–38.

УДК 661.8*051.1:66.094.3–926.217

ОКИСЛЕНИЕ КАК МЕТОД ИЗМЕНЕНИЯ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ПИРРОТИНОВОМ КОНЦЕНТРАТЕ

Е. Н. Селиванов, Р. И. Гуляева, С. М. Пикалов, А. М. Ключников

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

Пирротиновые концентраты от обогащения сульфидных медно-никелевых руд представляют собой техногенные образования со значительным содержанием цветных и драгоценных металлов. Несмотря на актуальность проблемы извлечения ценных металлов и утилизации полупродуктов производства [1, 2], в настоящее время не решен вопрос эффективной переработки пирротиновых концентратов. Одним из вариантов, позволяющих изменить формы нахождения металлов и предложить новые способы обогащения малоникелистых пирротиновых концентратов, может быть их обжиг в окислительной среде [3]. Цель работы — уточнение механизма и кинетики окисления малоникелистого пирротинового концентрата на воздухе.

Для исследования взят предварительно обезвоженный малоникелистый пирротиновый концентрат, содержащий, %: 55,60 Fe; 32,75 S; 0,88 Ni; 0,076 Cu; 0,017 Co; 4,91 SiO₂; 1,69 CaO; 1,33 Al₂O₃. Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных материалов и продуктов окисления выполнен на дифрактометре XRD7000 Shimadzu Maxima (Cu K_α-излучение, монохроматор на выходящем пучке). Основной фазовой составляющей концентрата, согласно данным РФА, является пирротин Fe_{1-x}S, наряду с небольшим количеством пентландита — (Fe, Ni)₉S₈ и магнетита — Fe₃O₄. Для оценки распределения частиц концентрата по размеру проведен седиментационный анализ с использованием анализатора частиц CAMSIZER-XT. Из данных анализа следует (рис. 1), что концентрат состоит из частиц размером менее 85 мкм, в том числе 90 % из них имеют размер до 60 мкм [4].

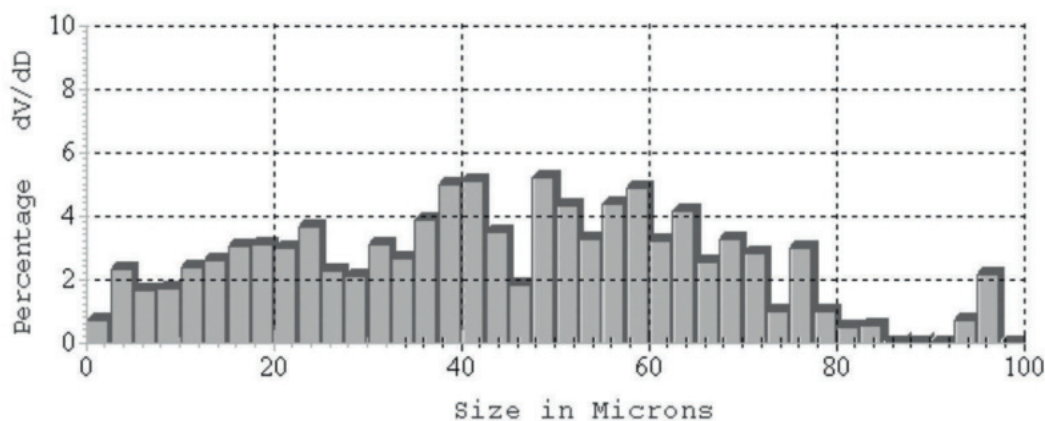


Рис. 1. Результаты седиментационного анализа пирротинового концентрата

Микроструктура и элементный состав фаз концентрата установлен методом рентгеновского спектрального микроанализа (РСМА) на автоэмиссионном электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU, оборудованном рентгеновским энергодисперсионным анализатором Oxford Instruments INCA Energy 350 X-max 80. Результаты электронной микроскопии и рентгеновского спектрального микроанализа показали (рис. 2, табл. 1), что частицы концентрата состоят из крупных зерен нестехиометрических пирротинов переменного состава $(\text{Fe}, \text{Ni})_{1-x}\text{S}$. В некоторых частицах пирротин практически не содержит никель ($\text{Fe}_{0.85}\text{S}$ — $\text{Fe}_{0.88}\text{S}$), в других — содержание никеля находится в пределах до 1,1 % ($\text{Fe}_{0.86}\text{Ni}_{0.02}\text{S}$). Сопутствующий пирротину пентландит в некоторых частицах обогащен никелем и близок по составу к формуле $\text{Fe}_4\text{Ni}_5\text{S}_8$. Кроме сульфидов концентрат содержит в незначительном количестве пироксены, кальцит, ангидрит, магнетит и кварц.

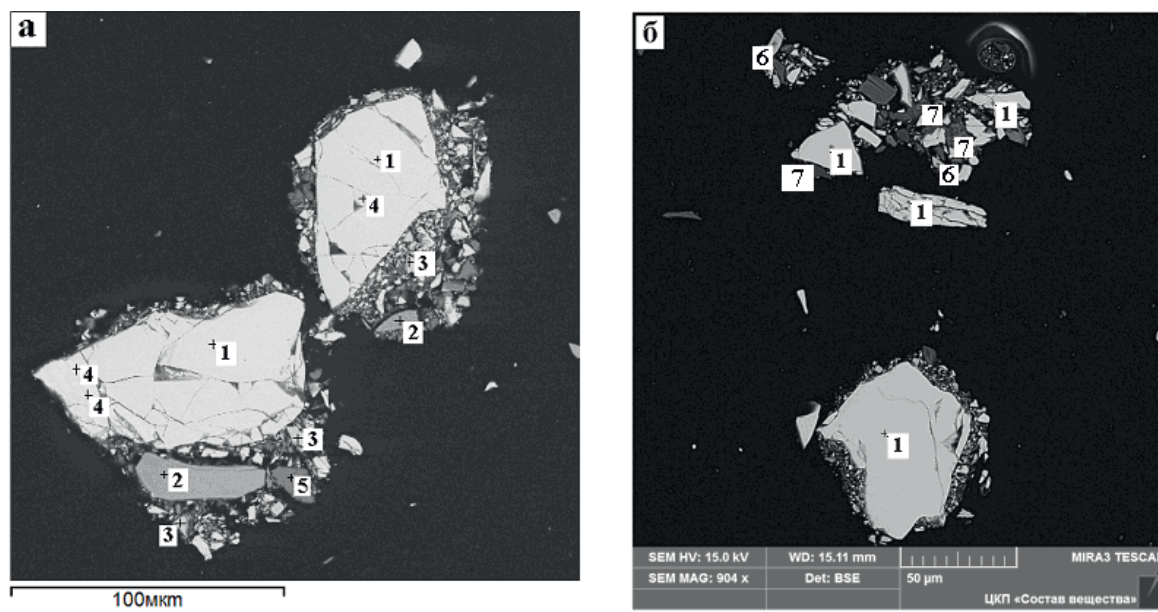


Рис. 2. Микроструктура частиц пирротинового концентрата и точки локального зондирования

Для оценки реакционных свойств пирротинового концентрата использован термоанализатор NETZSCH STA 449C Jupiter, сопряженный с квадрупольным масс-спектрометром QMS403C Aeolos. Опыты по окислению концентрата (образец 9,5 мг) проведены в условиях непрерывного нагрева образцов до 1000 °С с различными скоростями в токе (50 см³/мин) воздуха. Анализ газов, образующихся в ходе окисления, выполнен в режиме заданных массовых чисел. Расчет кинетических параметров окисления концентрата выполнен с использованием программного комплекса NETZSCH Thermokinetics 3.0 [5].

При нагреве пирротинового концентрата со скоростью 20 °С/мин до 245 °С в потоке воздуха выявлено небольшое (на 0,44 %) уменьшение массы образца и последующее ее повышение (на 0,31 %) в интервале температур 245–463 °С (рис. 3). На линии теплового потока (ДСК) при 320 °С уста-

новлен слабый эндотермический эффект, характерный для фазового перехода природного пирротина [6]. Дальнейший нагрев до 700 °С сопровождался значительным снижением массы (на 10,58 %), экзотермическим эффектом с началом/максимумом при 445/614 °С и выделением диоксида серы (выше 400 °С). В интервале температур от 700 до 1000 °С наклон кривой ТГ существенно уменьшился, а изменение массы составило 1,35 %.

Таблица 1

Состав фаз в точках локального зондирования (по рис. 2)

№ тчк	Содержание, % масс.								Минералы
	O	Mg	Al	Si	Ca	S	Fe	Ni	
1	–	–	–	–	–	39,4–40,9	58,6–60,6	<1,1	Пирротин (Fe, Ni) _{1-x} S
2	36,1–35,6	1,3–0,9	2,3–3,0	20,5–22,4	2,7–3,4	1,1–1,6	30,9–35,3	–	Пироксен (Fe, Mg, Ca) ₂ Si ₂ O ₆
3	27,4–28,7	–	<0,6	–	–	–	69,4–72,0	–	Магнетит Fe ₃ O ₄
4	–	–	–	–	–	32,8–36,0	29,1–39,6	24,3–38,1	Пентландит (Fe, Ni) ₉ S ₈
5	51,3	0,4	–	–	45,9	–	1,0	–	Кальцит CaCO ₃
6	29,1–31,6	–	<2,1	–	–	–	67,7–68,4	–	Гематит Fe ₂ O ₃
7	42,8–47,5	<0,5	<0,5	<1,0	29,6	21,6–22,1	0,8–4,0	–	Ангидрит CaSO ₄

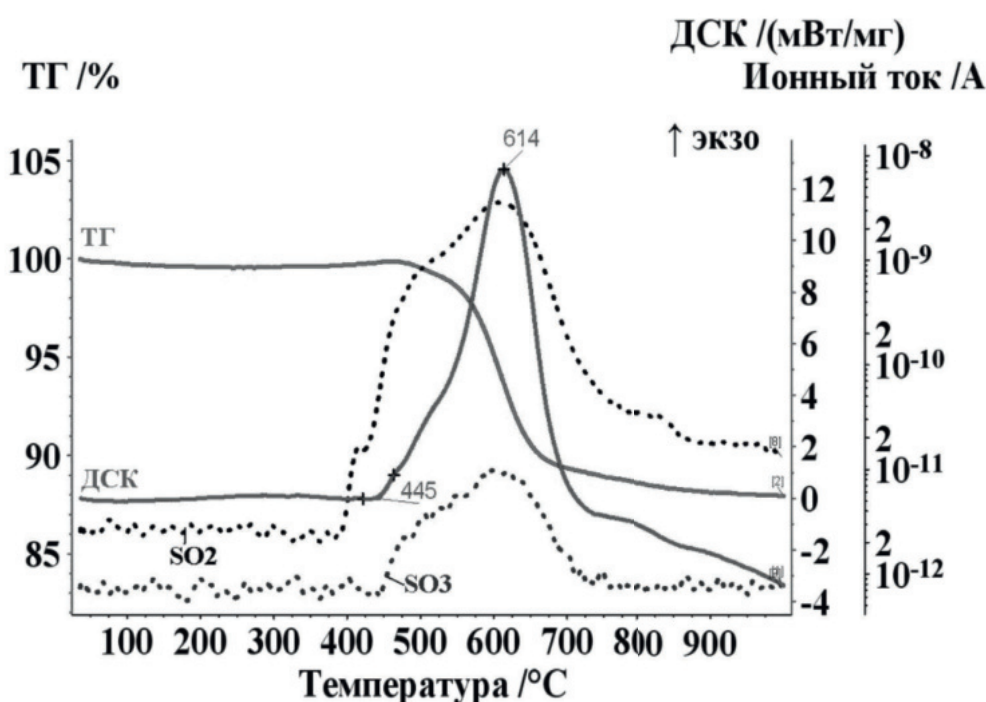


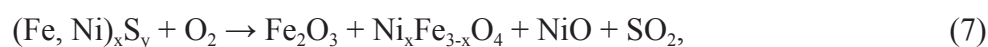
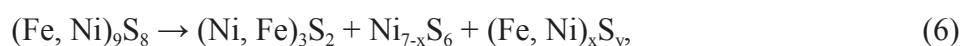
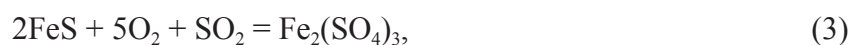
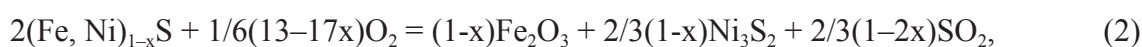
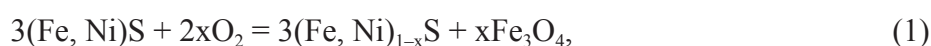
Рис. 3. Изменение массы (ТГ), теплового потока (ДСК) и масс-спектрометрические данные газов при нагреве (20 °С/мин) пирротинового концентрата в потоке воздуха

Результаты высокотемпературной рентгенографии (табл. 2) при нагреве пирротинового концентрата в атмосфере воздуха показали, что фаза пирротина присутствует вплоть до 500 °С. Начиная с 280 °С незначительно возрастает доля магнетита, а свыше 360 °С — гематита. Нагрев до 560 °С привел к образованию Fe₂O₃, NiFe₂O₄ и небольшого количества Fe₃O₄. Кварц, содержащийся в концентрате, сохранился в неизменном виде.

Данные термогравиметрического и рентгенофазового анализов концентрата при нагреве в потоке воздуха до заданной температуры

Т _{кон} , °С	ТГ, %	Фазовый состав продуктов
20	–	(Fe, Ni) _{1-x} S, Fe ₃ O ₄ , Fe ₄ Ni ₃ S ₈ , CaSO ₄ (сл.)
500	-0,20	(Fe, Ni) ₇ S ₈ , Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , FeS ₂ (сл.), CaSO ₄ (сл.)
600	-5,83	Fe ₂ O ₃ , NiFe ₂ O ₄ , Ni ₃ S ₂ (сл.)
1000	-11,15	Fe ₂ O ₃ , NiFe ₂ O ₄ , NiO (сл.)

Основные реакции, протекающие при нагреве пирротинов и пентландита, представили в виде



Данные изменения массы при нагреве пирротинового концентрата в интервале температур 430–1000 °С со скоростями 2,5, 5, 10 и 20 °С/мин положены в основу расчета кинетических параметров процесса окисления и определения реакционной модели. Использование метода линейной регрессии показало, что при описании экспериментальных данных как одностадийного процесса лучшую сходимость ($r^2 = 0,9987$) обеспечивает модель автокатализа СнВ [7]. Методом нелинейной регрессии установлено, что последовательная двухстадийная модель с лимитирующими стадиями автокатализа (СнВ) и поверхностной диффузией (D2) описывает процесс с большим коэффициентом корреляции $r^2 = 0,9995$ (рис. 4). Расчетные значения кинетических параметров окисления сульфидных составляющих пирротинового концентрата по использованным моделям представлены в таблице 3. Кинетические уравнения, описывающие модели автокатализа и поверхностной диффузии, имеют вид [7]

$$d\alpha/d\tau = (1 - \alpha)^n (1 + K_{cat} \alpha), \quad (9)$$

$$f(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{-1}, \quad (10)$$

где α — степень превращения, принятая как отношение фиксируемого и максимального изменения масс, τ — продолжительность, n — порядок реакции, K_{cat} — константа автокаталитической реакции.

Таким образом, окисление пирротина при непрерывном нагреве на воздухе протекает с первоначальным незначительным изменением его состава и образованием магнетита без выделения диоксида серы. Дальнейший нагрев приводит к автокаталитическому окислению пирротина с образованием гематита и диоксида серы с последующим диффузионным торможением процесса. При окислении малоникелистого пирротинового концентрата никель в основном переходит в форму оксида.

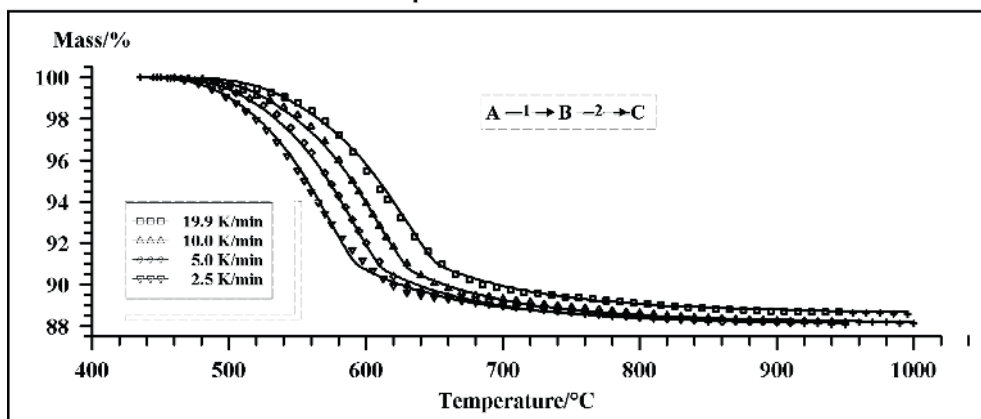


Рис. 4. Изменение массы при нагреве пирротинового концентрата на воздухе: точки — экспериментальные данные, линии — расчет по двухстадийной модели СпВ — D2

Таблица 3

Кинетические параметры окисления концентрата воздухом

Параметр	Одностадийный процесс, СпВ	Двухстадийный процесс	
		1 стадия, СпВ	2 стадия, D2
E_a , кДж/моль	231,1±6,0	262,2±12,3	215,0±9,3
$\log A$, с ⁻¹	11,75±0,39	14,53±0,85	10,28±0,55
n	3,30±0,10	4,11±0,19	-
$\log K_{cat}$, с ⁻¹	0,2643	-3,82	-
Полнота реакции	-	0,42	0,68
r^2	0,9987	0,9995	

Полученные данные полезны при пояснении процессов окисления сульфидных концентратов, формирования в ходе окислительно-восстановительных реакций фаз, обогащенных цветными металлами, как научной основы новых технологий, сочетающих пирометаллургическую обработку сырья с последующим обогащением.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН с использованием оборудования центра коллективного пользования «Урал-М».

Список литературы

1. Данилов М. П., Кожанов А. Л., Огарков А. В., Шетинин Н. С. Разработка технологии термического обогащения малоникелистого пирротинового концентрата // Цветные металлы. 2004. № 11. С. 25–28.
2. Нафталъ М. Н., Шестакова Р. Д., Петров А. Ф. и др. Разработка эффективной технологии автоклавной переработки сульфидных концентратов с высоким содержанием пирротина // Цветные металлы. 2003. № 8–9. С. 38–42.
3. Яценко В. Н., Портов А. Б., Ерцева Л. Н., Цемехман Л. Ш. Особенности кинетики и механизма окисления пирротина газовыми смесями, содержащими кислород // Цветные металлы. 2004. № 12. С. 46–51.
4. Гуляева Р. И., Селиванов Е. Н., Удоева Л. Ю. и др. Фазовый состав и формы нахождения металлов в никель-пирротинных продуктах обогащения медно-никелевых руд // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: сб. тр. конф. Екатеринбург: Форт Диалог-Исеть, 2011. С. 326–329.
5. Opffermann J. NETZSCH Thermokinetics 3. Version 2006.08. URL: www.therm-soft.com.
6. Селиванов Е. Н., Гуляева Р. И., Вершинин А. Д. Термическое расширение и фазовые превращения природного пирротина // Неорганические материалы. 2008. Т. 44, № 4. С. 508–511.
7. Vyazovkin S., Burnham A. K., Criado J. M. et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data // Thermochimica Acta. 2011. V. 520. P. 1–19.

К ПРОБЛЕМЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА В ОТХОДАХ БАРИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Р. Э. Хабибулина, К. Д. Наумов, В. Г. Лобанов, В. А. Вальнев
(ФГАОУ ВО «УрФУ им. первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия,
naumov.konstantin@urfu.ru)

Золото — благородный металл, который имеет большое значение в жизни человека. В земной коре золото присутствует исключительно в элементном виде. В минеральном рудном сырье может находиться в свободном состоянии, такое золото извлекают с использованием гравитационных методов. Но чаще мелкие частицы золота вкраплены в кварц или в сульфидные минералы [1–4]. Такое сырье перерабатывают металлургическими методами.

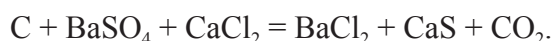
В последние годы особое внимание специалистов привлекает так называемое сверхтонкое, микроскопическое золото, также преимущественно вкрапленное в структуру минерала-носителя. Таким носителем может быть кварц, сульфиды, а также органическое вещество, например угли, углистые сланцы, торф. Размер тонковкрапленных золотинок не превышает 10 мкм; при крупности менее 0,1 мкм золото принято называть нанозолото или коллоидное золото [5–6]. Известны попытки промышленного извлечения такого золота из угля и дымовых газов [7–10].

Физические свойства «нанозолотинок» существенно отличаются от привычного, «нормального» золота. Известно, что коллоидное золото в течение длительного времени может находиться во взвешенном состоянии в жидкой водной фазе и в шлаковых расплавах [11], проходит через любые фильтрующие материалы, при повышении температуры легко возгоняется [12]. Особые свойства золота не только существенно затрудняют его извлечение, но и не позволяют корректно оценивать содержание металла как в исходном сырье, так и в технологических продуктах.

Достоверная оценка истинного содержания золота в минеральном сырье — важная и сложная задача. Известно и на практике применяется несколько способов аналитического определения золота в сырье. Самый распространенный метод — это пробирная плавка, которая заключается в плавлении навески руды или концентрата с флюсами (сода, бура, щелочь), обеспечивающими получение жидкого шлака [13, 14]. В шихту вводят оксид свинца и восстановитель; при температурах выше 900–1000 °С происходит восстановление свинца, который коллектирует золото и оседает на дно тигля. После отделения благородных металлов от свинца взвешиванием или спектральными методами определяют массу и рассчитывают содержание в исходной пробе. Данный метод позволяет достоверно определить как сам факт наличия золота, так и оценить его содержание. Вместе с тем при неверно выбранном составе шихты и неудачных условиях используемых операций определение будет неполным. Имеются многочисленные публикации, свидетельствующие о потерях золота при анализе с отходящими газами и шлаком при плавке [15].

Альтернативой весовому методу как заключительной стадии пробирного анализа является атомно-адсорбционное определение золота в растворе, получаемом при растворении исходной навески или промежуточного продукта плавки. Современные приборы позволяют корректно определять золото при концентрации менее 0,1 мг/дм³. Метод основан на распылении исследуемой пробы сжатым воздухом в пламени горелки, при этом ионы определяемого металла атомизируются. «Атомное облако» просвечивается пучком света от специальной лампы, излучающей свет определенной длины волны. Поглощение этого излучения возбужденными атомами, пропорциональное концентрации металла в аликвоте, регистрирует фотоумножитель. Как и пробирная плавка, атомно-адсорбционный анализ может сопровождаться систематическими ошибками разного рода. Если пробирный анализ чаще всего характеризуется недоопределением, то атомная адсорбция может дать отклонение как в сторону недоопределения, так и результат, в десятки раз превышающий истинное содержание. Причины получения завышенных результатов являются предметом специальных исследований.

Объектом экспериментов в данной работе был хвостовой шлак одного из химических заводов, на котором баритовый концентрат сплавляют с хлористым кальцием в присутствии угля:



Спек выщелачивают в воде, раствор BaCl_2 отфильтровывают и перерабатывают с получением товарной продукции, а нерастворенный остаток складывают в отвалы. Шлам состоит преимущественно из двухводного сульфата кальция, гидроксида кальция, непрореагировавших BaSO_4 и углерода. По предварительным данным, шлам может содержать золото, вносимое в процесс исходными компонентами. Разложение проб в растворах «царской водки» и последующее атомно-адсорбционное определение позволяло получить результаты от 1 до 4 г золота в 1 т шлама. При использовании пробирного анализа в традиционных режимах фиксируются примерно те же показатели. Поскольку основными составляющими шлама являются тугоплавкие и термоустойчивые соединения CaSO_4 , BaSO_4 , то получение жидких шлаков затруднено. Данное обстоятельство явилось основанием сомнений в достоверности результатов предварительных анализов.

Допускается, что вскрытие проб шлама «царской водкой» не обеспечивает полный перевод золота в жидкую фазу. Причины недоступности золота воздействию «царской водки» изучаются. В качестве альтернативы проверили эффективность спекания навески с пероксидом натрия, последующего разложения спека в кислых растворах и атомно-адсорбционное определение золота в конечном растворе [16]. В соответствии с рекомендованными в данном и в других источниках [8] методами для анализа подобного золотосодержащего сырья навески массой 1 г смешивали с 1 г пероксида натрия и спекали при температуре 700 °С на протяжении 1 часа. Полученные спекы охлаждали, измельчали и выщелачивали кислым раствором. Растворы после необходимого разбавления анализировали на спектрометре Analytik Jena novAA 300. Выборочные результаты анализов, полученных с использованием методики, приведены в таблице.

Таблица

Результаты анализа шлама по методике спекания

Опыт	Масса навески, г	Объем р-ра, см ³	Расчетное кажущееся содержание Au в исходном шламе, г/т
1	10	250	226,8
2	1	50	265,5
3	2	70	271,0
4	1	23	230,0
5	1	33	286,8

Кажущееся содержание золота в десятки раз превышает результаты, полученные традиционными методами. Важно, что данные параллельных опытов сильно зависели от условий проведения и имели большое расхождение. Вместе с тем упаривание указанных растворов с высоким содержанием золота и пробирный анализ полученных при этом осадков показал меньшие результаты, чем при прямом анализе растворов, однако существенно более высокие, чем непосредственный пробирный анализ исходного шлама. Эти цифры — от 10 до 20 г/т — могут быть расценены как близкие к фактическим показателям. В этой связи возникает проблема выявления истоков погрешности. Уточняющие исследования показали, что причинами получения «псевдовысоких» результатов при анализе растворов кислотного растворения спеков являются несколько факторов и прежде всего большой фон ионов Na^+ , Ba^{+2} и Ca^{+2} , характеристические линии спектра которых накладываются на спектр золота, тем самым вносят погрешность. Кроме того, при весьма высоких содержаниях этих солей на форсунке горелки откладываются кристаллизующиеся осадки, что приводит к уменьшению интенсивности пламени или искажению его формы и вносит дополнительные ошибки. Дополнительное разбавление исследуемых аликвот не коррелировалось с получаемыми результатами. Представляло интерес выяснить количественное влияние характеристики фона щелочных металлов, прежде всего тех, которые присутствуют в растворах разложения спеков — Na и Ba на результаты атомно-адсорбционного золота. В этих ситуациях рекомендуется использовать метод добавок.

В раствор, приготовленный из стандартного образца (ГСО 8429–2003) и используемый в качестве калибрующего, с содержанием золота 1,07 мг/дм³, вводили катионы Na^+ в форме соли NaCl «хч» до концентраций 0,8; 2,4 и 4 г/дм³. При необходимости рН аликвоты корректировали соляной кислотой («хч»). Данные анализа сопоставляли с истинным содержанием золота и рассчитывали

погрешность, результаты приведены на рисунке. В другой серии опытов оценили влияние ионов Ba^{2+} , при этом использовали реактив $BaCl_2$ («хч»).

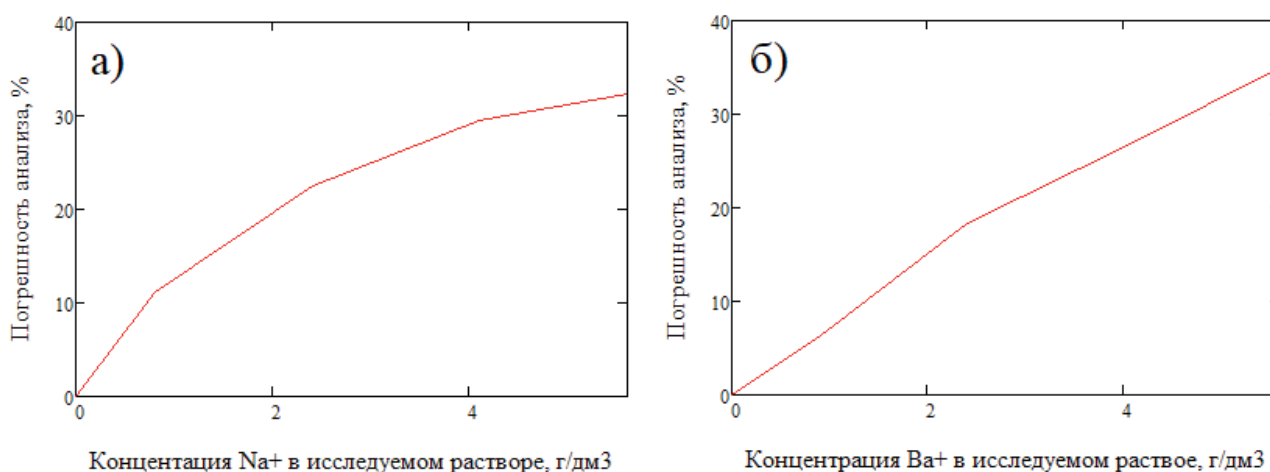


Рис. Влияние концентрации Na^+ (а) и Ba^{2+} (б) на результаты определения золота в растворе при его исходном содержании $1,07 \text{ мг/дм}^3$ и $pH = 2,7$

Выполнено аналитическое исследование раствора, фон которого включал одновременно натрий, барий и кальций. Полученные результаты в десятки раз превышали истинное содержание золота. Отсутствие воспроизводимости, обусловленное, помимо прочего, неконтролируемостью pH , не позволяет принимать их во внимание, но подтверждает предположение о причинах высокого содержания золота в растворах выщелачивания спеков.

Выводы. Истинное содержание золота в шламе химического производства существенно превышает показатели, получаемые при использовании традиционных методов анализа. Причинами получения высоких «кажущихся» показателей атомно-адсорбционного определения золота в растворах является фон щелочных металлов. Наибольшую погрешность при атомно-адсорбционном анализе золотосодержащих растворов вносит барий.

Список литературы

1. Котляр Ю. А. *Металлургия благородных металлов*: в 2 кн. М.: Руда и Металлы, 2005. 432 с.
2. Масленицкий И. Н. *Металлургия благородных металлов*. М.: Metallurgy, 1987. 366 с.
3. Бредихин В. Н. *Благородные металлы*. Донецк: ДонНТУ, 2009. 525 с.
4. Adams M. D. *Advances in gold ore processing*. Boston: Elsevier, 2005. 1028 p.
5. Савицкий Е. М. *Благородные металлы*. М.: Metallurgy, 1984. 592 с.
6. Середин В. В. Распределение и условия формирования благороднометалльного оруднения в угленосных впадинах // *Геология рудных месторождений*. 2007. Т. 49. № 1. С. 3–36.
7. Кузьминых В. М., Сорокин А. П., Рождествина В. И., Чурсина Л. А. Формы нахождения и перераспределения золота по фазам при горении углей // *Матер. междунар. совещ. «Инновационные процессы в технологиях комплексной экологически безопасной переработки минерального и нетрадиционного сырья (Плаксинские чтения — 2009)»*. Новосибирск, 2009. С. 274.
8. Патент РФ 2245931. Способ определения содержания золота в золотосодержащем сырье / Кузьминых В. М., Чурсина Л. А. Заявл. 12.07.2012; опублик. 20.02.2014, Бюл. № 4.
9. Патент РФ 93803. Установка для извлечения золота из дымовых газов / Кузьминых В. М., Сорокин А. П., Лебедев А. Н. и др. Заявл. 20.07.2009; опублик. 10.05.2010, Бюл. № 1.
10. Патент РФ 155764. Устройство для извлечения золота из дымовых газов при сгорании природных углей / Кузьминых В. М., Сорокин А. П., Борисов В. Н., Чурсина Л. А. Заявл. 16.03.2015; опублик. 20.10.2015, Бюл. № 29.
11. Швецов В. А. *Пробирный анализ при разведке золоторудных месторождений*: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Иркутск, 2006. 24 с.
12. Меретуков М. А. Наногеохимия и наноминералогия золота // *Горный журнал*. 2013. № 10. С. 13–19.

13. Барышников И. Ф. Пробоотбирание и анализ благородных металлов: справочное руководство для лабораторий. М.: Metallurgia, 1968. 398 с.
14. Патент РФ 2288288. Способ пробирного определения золота в рудах и продуктах их переработки / Серебряный Б. Л., Макаров Ю. Б., Симакова Л. Г. и др. Заявл. 25.05.2005; опубл. 27.11.200, Бюл. № 33.
15. Жуков И. А. Пробирный анализ. Методы определения благородных металлов в сухих сыпучих пробах. Иркутск: ИрГТУ, 2000. 82 с.
16. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия, 1984. 432 с.

УДК 661.645.3:628.349

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ВЫВОДА МЫШЬЯКА ИЗ КИСЛЫХ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ В ФОРМЕ ТРИСУЛЬФИДА МЫШЬЯКА

А. А. Гребнева, И. Л. Субботина, К. Л. Тимофеев, Г. И. Мальцев

(АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Свердловская область, Россия, A.Grebneva@elem.ru)

Перерабатываемые на металлургических предприятиях сырьевые материалы во многих случаях содержат мышьяк в качестве примеси. Высокотоксичные соединения мышьяка обнаружены практически на всех стадиях металлургической переработки, в том числе в промышленных отходах (отработанных растворах, сточных водах, твердых продуктах), которые могут представлять серьезную экологическую опасность. Требования экологического надзора, международные конвенции и стандарты предписывают металлургическим предприятиям производить продукцию по определенным технологиям, отвечающим экологическим требованиям [1]. В связи с этим для металлургических производств является особенно актуальной проблема поиска новых рациональных путей вывода мышьяка из технологических процессов, его утилизации, экологически безопасного и экономически эффективного обращения с мышьяксодержащими отходами.

Настоящее исследование является частью реализуемой в настоящее время комплексной программы научно-исследовательских работ по организации вывода мышьяка из технологических процессов металлургических предприятий ООО «УГМК-Холдинг» [2]. Цель исследования — разработка технологии раздельной переработки мышьяксодержащих промрастворов с выводом мышьяка в форме сульфидного осадка (трисульфид мышьяка As_2S_3).

На практике имеется несколько видов промрастворов, содержащих мышьяк. На первом этапе объектом исследования служили сернокислые мышьяксодержащие отработанные растворы. В дальнейшем предполагается проводить работы по извлечению мышьяка из щелочных и сульфидно-щелочных отработанных растворов.

Известно, что мышьяк может быть удален из растворов методами химического осаждения в форме триоксида мышьяка, трисульфида мышьяка или в виде его соединений с кальцием (арсениты и арсенаты кальция), с марганцем (арсенат марганца) или с железом (арсенат железа). Обзор отечественных и зарубежных литературных источников по переработке кислых мышьяксодержащих растворов позволяет сделать вывод, что наиболее перспективным является вывод мышьяка из технологических процессов в виде сульфидов [3–8]. Обезвреживание технологических и сбросных растворов сульфидными реагентами (сульфид натрия и др.) выгодно отличается от других способов низкими растворимостью и токсичностью осадка сульфида мышьяка, который не требует дорогостоящих полигонов для захоронения. При высокой концентрации в нем мышьяка объем отхода сокращается более чем в 10 раз по сравнению с продуктами других технологий [4].

Небольшой выход осадка позволяет осуществлять его обработку путем компактирования и капсулирования с получением малоопасного отхода. Кроме того, полученный трисульфид мышьяка может быть подвергнут обработке для получения триоксида мышьяка [5], что открывает перспективу вывода мышьяка в виде товарного продукта.

В проведенных лабораторных экспериментах в качестве исходного использовали сернокислый мышьяксодержащий отработанный раствор, состав которого приведен в таблице 1.

**Результаты анализа растворов до и после обработки раствором Na₂S
(концентрация Na₂S 100 г/дм³, расход 189 см³/дм³)**

Наименование	Исходный кислый раствор, г/дм ³	Раствор после вывода мышьяка (фильтрат), г/дм ³
As	12,8*	6,02
As(III)	2,09	–
As(V)	11,31	–
Se	1,3	0,1
Te	0,13	0,014
H ₂ SO ₄	85,65	40,84
Na	88,9	84,9
Na ₂ S	–	< 0,5
Cu	0,016	< 0,004
Fe	0,018	0,0082
Ca	0,13	0,16
Mg	0,11	0,08
K	0,38	0,35
Sb	0,028	0,017
Sn	< 0,01	< 0,01

* Атомно-абсорбционная спектрометрия

Для связывания мышьяка в сульфид исходный раствор обрабатывали раствором сульфида натрия (100 г/дм³Na₂S). Лабораторная установка (рис) обеспечивала дозирование сульфидного реагента (раствор Na₂S) вглубь раствора, механическое перемешивание реакционной смеси трехлопастной мешалкой (300 об/мин), ограничение попадания выделяющегося газа (H₂S) в атмосферу за счет изоляции реакционного стакана двойной полиэтиленовой пленкой, отвод газа из стакана в склянку Дрекселя, заполненную 10 %-м раствором Na₂CO₃ через перистальтический насос.

Полученный осадок сульфида мышьяка желтого цвета отделили путем фильтрации через бумажный фильтр «синяя лента» на вакуум-фильтре. При расходе раствора Na₂S, равном 189 см³ на 1 дм³ исходного кислого раствора, остаточное содержание мышьяка в фильтрате составило 6,02 г/дм³ (табл. 1), что показало целесообразность увеличения расхода Na₂S.

Поскольку мышьяк в исходном кислом растворе содержится преимущественно в форме As (V), для получения трисульфида мышьяка провели предварительное восстановление As (V) до As (III), используя раствор пиросульфита натрия (концентрация Na₂S₂O₅ 325 г/дм³) с расходами 110,4 и 220,8 см³/дм³. Из раствора после восстановления мышьяк осаждали сульфидом натрия (100 г/дм³ Na₂S, расход 230,4 см³/дм³).

Результаты экспериментов, представленные в таблице 2, свидетельствуют о том, что расход раствора пиросульфита натрия (325 г/дм³ Na₂S₂O₅), равный 220,8 см³/дм³, позволяет перевести до 97 % мышьяка в трехвалентное состояние As (III). При последующем осаждении мышьяка из раствора после восстановления с помощью сульфида натрия (100 г/дм³ Na₂S, расход 230,4 см³/дм³) порядка 95 % As переходит в осадок трисульфида мышьяка.

Проведен укрупненный лабораторный эксперимент, где исходный кислый раствор был обработан раствором пиросульфита натрия (расход 220,8 см³/дм³) с последующей обработкой раствором сульфида натрия (расход 230,4 см³/дм³). Получен осадок трисульфида мышьяка, содержащий 42,58 % мышьяка и 46,87 % серы. Состав осадка представлен в таблице 3, составы растворов — в таблице 2. Выход осадка ~25,7 кг (по сухому) в пересчете на 1 м³ исходного мышьяксодержащего раствора.

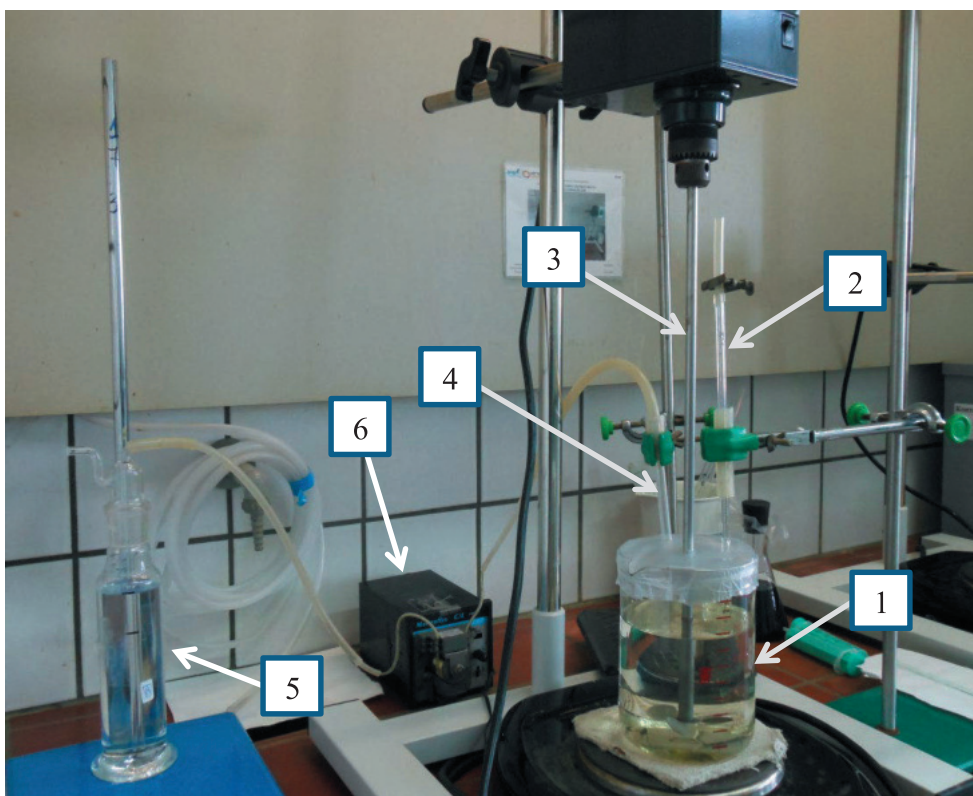


Рис. Лабораторная установка для осаждения сульфида мышьяка:
 1 — реакционный стакан, изолированный полиэтиленовой пленкой;
 2 — трубка для дозирования реагента вглубь исходного раствора; 3 — механическая мешалка;
 4 — трубка для отвода выделяющегося газа; 5 — склянка Дрекслея (с 10 %-м раствором Na_2CO_3);
 6 — перистальтический насос для откачки газа из реакционного стакана

Таблица 2

Составы продуктов в экспериментах по выводу мышьяка из кислого раствора
 путем обработки пиросульфитом и сульфидом натрия

Наименование	As (III), г/дм ³	As (V), г/дм ³	As, г/дм ³	H ₂ SO ₄ , г/дм ³	Se, г/дм ³	Na, г/дм ³	Na ₂ S, г/дм ³
Исходный раствор							
Исходный кислый раствор	2,09	11,31	12,8	85,65	1,3	88,9	—
Обработка пиросульфитом натрия (расход 110,4 см ³ /дм ³)							
Фильтрат раствора после обработки	9,85	1,95	11,80*	68,35	—	—	—
Обработка пиросульфитом натрия (расход 220,8 см ³ /дм ³) и сульфидом натрия (расход 230,4 см ³ /дм ³)							
Фильтрат раствора после обработки пиросульфитом натрия	8,43	0,69	9,49	47,04	1,04	—	—
Раствор после осаждения сульфида мышьяка	—	—	< 0,01	2,37	0,097	89,8	< 1
Укрупненный эксперимент: обработка пиросульфитом натрия (расход 220,8 см ³ /дм ³) и сульфидом натрия (расход 230,4 см ³ /дм ³)							
Фильтрат раствора после обработки пиросульфитом натрия	9,69	0,31	10,0	45,65	1,0	—	—
Фильтрат после обработки сульфидом натрия **	—	—	0,56	5,57	0,095	82,6	<1

* Расчет по сумме As(III) и As(V).

** Прочие примеси в фильтрате после обработки сульфидом натрия: Te — 0,0079; Fe — 0,0094; Cu < 0,0005; Sb < 0,004; Sn < 0,01; K — 0,236; Ca — 0,12; Mg — 0,069.

Результаты анализа осадка мышьяксо­держащего раствора в укрупненном эксперименте, %

As	S	Se	Te	Fe	Cu	Sb	Sn	Na	K	Ca	Mg
42,58	46,87	4,11	0,021	0,019	0,005	0,085	<0,1	0,37	0,012	<0,02	0,0035

Заключение

1. Переработка кислых мышьяк­содержащих растворов с использованием сульфидных реагентов обеспечивает формирование труднорастворимого малотоксичного осадка сульфида мышьяка, при этом объем твердых отходов существенно меньше в сравнении с другими технологиями вывода мышьяка из растворов.

2. В лабораторных исследованиях определены условия вывода мышьяка из кислых мышьяк­содержащих промрастворов в форме трисульфида мышьяка путем восстановления пятивалентного мышьяка As (V) до трехвалентного As (III) раствором пиросульфита натрия с последующей обработкой раствором сульфида натрия для осаждения As (III) в трисульфид.

3. Направление дальнейших исследований — вывод мышьяка в форме трисульфида из щелочных мышьяк­содержащих растворов, в том числе оценка возможности совместной переработки щелочных и кислых растворов, содержащих мышьяк.

Список литературы

1. Мельницкий К. Накопленных отходов предприятиям хватит на десятки лет. URL: <https://66.ru/news/hitech/197319/>
2. Сайт ООО «УГМК-Холдинг». URL: <https://www.ugmk.com/activity/ecology/obshchaya-informatsiya-o-snizhenii-vozdeystviya-na-okruzhayushchuyu-sredu/>
3. Nazari A. M., Radzinski R., Ghahreman A. Review of arsenic metallurgy: Treatment of arsenical minerals and the immobilization of arsenic // Hydrometallurgy. 2017. V. 174. P. 258–281.
4. Копылов Н. И., Каминский Ю. Д. Мышьяк / под ред. Г. А. Толстикова. Новосибирск: Сиб. университет, 2004. 367 с.
5. Ferron C. J., Piret, N. L. High purity arsenic trioxide production by hydrothermal treatment of arsenic sulphide ores and concentrates // Proceedings — European Metallurgical Conference, EMC. 2005. V. 2. P. 605–620.
6. Патент РФ № 2312820. Способ очистки растворов от мышьяка / О. Г. Передерий, М. С. Сладков, И. Б. Гурвич, Д. Д. Варгасов. Опубл.: 20.12.2007, Бюл. № 35.
7. Patent US № 7232554 B2. Process for recovering arsenic from acidic aqueous solution / J. M. Videla, J. B. Andina, H. G. Cisternas. Pub. Date: Jun. 20, 2002.
8. Li Guo, Yaguang Du, Qiushi Yi, Dunshun Li, Longwen Cao, Dongyun Du. Efficient removal of arsenic from «dirty acid» wastewater by using a novel immersed multi-start distributor for sulphide feeding // Separation and Purification Technology. 2015. V. 142. P. 209–214.

УДК 669.712

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО СОРБЕНТА МЫШЬЯКА ИЗ КРАСНОГО ШЛАМА ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА

*А. А. Шопперт, И. В. Логинова, Д. А. Рогожников
(УрФУ, г. Екатеринбург, Россия, a.a.shoppert@urfu.ru)*

Широко известна, особенно после катастрофы в Венгрии в 2010 г., проблема накопления и необходимости разработки способов переработки красного шлама глиноземного производства. Однако, несмотря на все попытки отечественных и зарубежных ученых, ежегодно более 100 млн т красного шлама по-прежнему сбрасывают в специально подготовленные для этого хранилища, занимающие огромные территории. Основным сдерживающим фактором является сложный химический состав красного шлама, содержание в нем радиоактивных и тяжелых цветных металлов, сложность его обогащения и значительные объемы. Поэтому необходимо проведение дополнительных исследований возможности его использования и извлечения из него ценных компонентов наиболее дешевыми и эффективными методами.

Полезным свойством красного шлама является его способность сорбировать вредные примеси из газовой и жидкой фазы: оксид серы, тяжелые цветные металлы и ионы слабых кислот, наиболее вредными из которых являются соединения мышьяка и сурьмы. Мышьяк является одним из наиболее опасных элементов, который может быть найден в природе в большом количестве соединений, особенно большой вред он наносит при попадании в источники питьевой воды. Поэтому не менее важной проблемой является постоянное увеличение содержания мышьяка в подземных и питьевых водах. Источниками мышьяка являются шахтные воды, стоки и отходы цветной металлургии, которая все чаще вовлекает низкокачественные мышьяксодержащие руды в переработку, использование пестицидов и естественное вымывание горных пород.

Ранее показано [1], что при переработке боксита сплавлением с каустической щелочью удается получить красный шлам с высоким содержанием железа, кроме того, в результате нового метода железо в красном шламе представлено в виде наночастиц маггемита [2], которые, согласно литературным данным [3], являются высокоэффективным сорбентом примесей из воды, включая мышьяк. Также показано [2], что за счет особых физико-химических свойств емкость красного шлама, полученного путем сплавления боксита со щелочью, по мышьяку увеличивается в десятки раз: 0,4 мг/г для красного шлама ветви Байера против 32 мг/г для красного шлама, полученного при сплавлении боксита со щелочью.

В данной работе проведено исследование по нахождению оптимальных параметров синтеза высокоэффективных сорбентов путем сплавления боксита, состав которого указан в таблице, с каустической щелочью при различных исходных параметрах с применением ортогонального плана эксперимента второго порядка. Варьируемыми параметрами являлись температура и продолжительность сплавления, а также массовое отношение каустической щелочи к бокситу. Эффективность полученного сорбента определяли проведением экспериментов по смешиванию и выдержке полученного красного шлама с раствором, содержащим 150 мг/дм³ мышьяка, при комнатной температуре в течение 24 часов на лабораторном шейкере.

Таблица

Химический состав боксита Среднего Тимана, масс. %

Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	CaO	CO ₂	MgO	ППП	μ _{Si}
51,00	28,00	4,44	2,84	0,62	0,60	0,33	11,15	11,49

Результаты экспериментов показаны на рисунках 1 и 2. Как видно по полученным данным, наибольшее влияние на емкость красного шлама по мышьяку оказывает массовое отношение NaOH к бокситу и продолжительность сплавления, что, по-видимому, связано с более полным протеканием взаимодействия каустической щелочи с гематитом боксита с образованием феррита натрия. Температура процесса спекания, в свою очередь, оказывает наименьшее влияние на емкость красного шлама, максимальная емкость при этом наблюдается при температуре 400 °С.

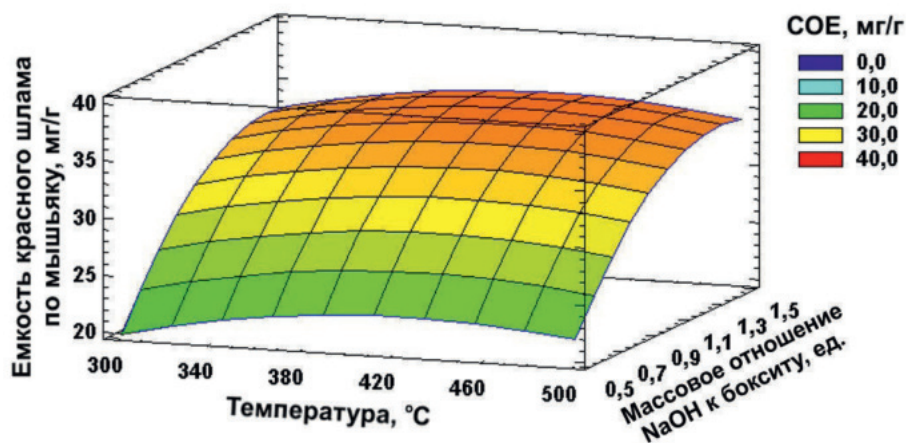


Рис. 1. Влияние температуры и массового отношения NaOH к бокситу на емкость получаемого красного шлама по мышьяку при продолжительности сплавления 90 минут

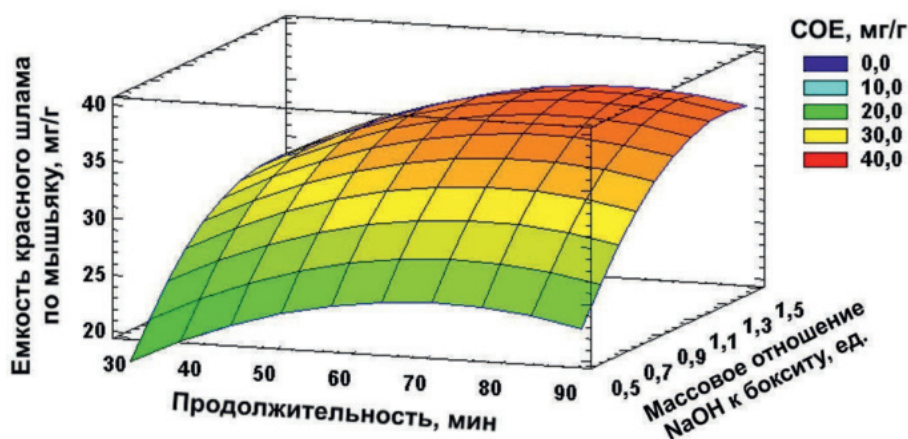


Рис. 2. Влияние продолжительности сплавления и массового отношения NaOH к бокситу на емкость получаемого красного шлама по мышьяку при температуре 400 °С

Таким образом, оптимальными параметрами синтеза сорбента, полученными в данном исследовании, являются температура 400 °С, массовое отношение NaOH к бокситу 1,5 единицы, продолжительность сплавления 70 минут. При данных параметрах удастся получить красный шлам с емкостью по мышьяку 37 мг/г, что сравнимо с искусственно полученными сорбентами на основе наночастиц маггемита [2].

Список литературы

1. Loginova I. V., Shoppert A. A., Chaikin L. I. Extraction of Rare-Earth Metals during the Systematic Processing of Diaspore-Boehmite Bauxites // Metallurgist. 2016. V. 60. P. 198–203.
2. Shoppert A. A., Loginova I. V., Rogozhnikov D. A. et al. Increased As Adsorption on Maghemite-Containing Red Mud Prepared by the Alkali Fusion-Leaching Method // Minerals. 2019. V. 9(1). P. 60.
3. Tuutijärvi T., Lub J., Sillanpää M., Chen G. As (V) adsorption on maghemite nanoparticles // Journal of Hazardous Materials. 2009. V. 166. P. 1415–1420.

УДК 666.913

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО ГИПСОАНГИДРИТА НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

А. А. Пономаренко

*(ФГАОУ ВО «УрФУ им. первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия,
a.a.ponomarenko@urfu.ru)*

На цементных заводах для регулирования сроков схватывания цемента применяется природный гипсовый или гипсоангидритовый камень, запасы и качество которого со временем неизбежно снижаются. Кроме того, в некоторых регионах месторождения гипсового камня отсутствуют, а его разработка, подготовка и транспортирование до цементных заводов требует значительных затрат. Результаты исследований [1–9] показывают, что для регулирования схватывания портландцемента могут быть использованы так называемые техногипсы (фосфогипс и др.), являющиеся побочными продуктами химической промышленности. На предприятиях по производству фтороводорода и стали ежегодно образуются сотни тысяч тонн фторангидрита (ФА) и металлургических шлаков, которые складываются на отвальные поля или в шламохранилища, загрязняя окружающую природную среду.

Известно, что одним из возможных способов решения проблемы переработки техногенных отходов в полезную продукцию и создания малоотходных технологий является комбинирование

и кооперирование различных производств [10]. Поэтому целью работы являлось исследование возможности использования сталерафинировочного шлака для улучшения технологических свойств ФА (кондиционирования), удовлетворяющих требованиям к гипсосодержащим материалам для производства портландцемента.

Исследовано три пробы ФА массой не менее 100 кг каждая, отобранных из вращающейся печи при 200–250 °С. Их химический и вещественный составы представлены в таблицах 1 и 2. Гранулометрический состав ФА проб 1 и 3 представлен фракцией 1–20 мм, а в пробе 2 содержится 48 % фракции 20–60 мм. Исследованием макроструктуры гранул ФА установлено, что в них преобладают в основном каналные и изометричные поры, расположенные хаотично. Длина каналных пор составляет от 188 до 1000 мкм, а их диаметр от 63 до 178 мкм. Количество изометричных пор следующее, %: 40–57 — менее 60 мкм, 35–45 — от 60 до 125 мкм, 5–10 — от 60 до 310 мкм, 3–5 — более 310 мкм. По данным электронной микроскопии фторангидрит имеет рыхло-зернистую достаточно однородную структуру, сложенную призматическими кристаллами ангидрита размером 1–4 мкм. При затворении водой фторангидрит медленно твердеет в ранние сроки, но к 28 суткам достигает прочности при сжатии 3–5 МПа.

Таблица 1

Химический состав проб ФА

Номер пробы	Количество, масс. %				
	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	F ⁻
1	0,30	38,08	2,00	57,24	0,54
2	0,08	37,13	2,90	56,56	1,00
3	0,03	38,20	1,78	58,08	0,50

Таблица 2

Вещественный состав ФА

Номер пробы по табл. 1	Количество, масс. %		
	CaSO ₄	H ₂ SO ₄	CaF ₂
1	91,14	4,46	1,22
2	90,00	6,08	2,30
3	92,54	3,83	1,18

Таким образом, ФА характеризуется относительно постоянным химическим составом, содержит в основном ангидрит и 3,8–6,0 % серной кислоты. ФА не удовлетворяет требованиям ГОСТ 4013 по содержанию CaSO₄·2H₂O (не менее 30 %), так как содержит более 90 % безводного CaSO₄, и поэтому не может быть использован в производстве портландцемента. Для кондиционирования ФА (повышения количества CaSO₄·2H₂O и нейтрализации H₂SO₄) использовали сталерафинировочный шлак с удельной поверхностью 270 м²/кг и содержащий 43,2 % 12CaO·7Al₂O₃; 31,5 % 2CaO·SiO₂; 5,9 % MgO; 18,0 % стекловидной фазы. При затворении водой наибольшую прочность шлаковый камень имеет при твердении на воздухе, наименьшую — во влажных условиях. Гранулы кислого ФА из печи постепенно увлажняли в смесителе и обрабатывали порошком шлака в количестве до 13 % на тарельчатом грануляторе в течение 60 мин. При увлажнении горячего ФА из печи процесс идет очень бурно с выделением пара, поэтому расход воды из-за частичного испарения составлял 23–25 %. Через равные промежутки времени в гранулах ФА после обработки шлаком определяли содержание H₂SO₄, CaF₂, CaSO₄·2H₂O, а также механическую прочность гранул при сжатии.

В основу данных исследований положена гипотеза о том, что при увлажнении и обработке гранулированного ФА из печи мелкодисперсным шлаком в результате его взаимодействия с серной кислотой на поверхности гранулы ФА образуется тонкий слой продуктов реакции, имеющий высокую адгезию, обеспечивающий повышенную прочность и водостойкость гранул для транспортирования и хранения ФА после кондиционирования на открытых площадках предприятий, производящих фтороводород, и цементных заводов. Результаты исследований по кондиционированию ФА представлены в таблице 3 и на рисунках 1–4.

Установлено, что коэффициент массопереноса серной кислоты в гранулах первой и третьей проб **ФА**, рассчитанный по методике [11–12], изменяется от $3,28 \cdot 10^{-4}$ до $1,31 \cdot 10^{-5}$ и от $3,59 \cdot 10^{-4}$ до $1,42 \cdot 10^{-5}$ м²/с соответственно. Для гранул второй пробы **ФА** коэффициент массопереноса серной кислоты составил от $7,81 \cdot 10^{-4}$ до $3,2 \cdot 10^{-9}$ м²/с (табл. 3).

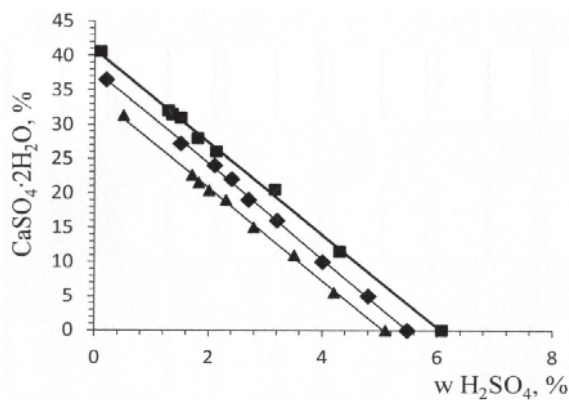
Таблица 3

Расчетные коэффициенты массопереноса и степень нейтрализации серной кислоты в гранулах **ФА при опудривании сталерафинировочным шлаком**

Номер пробы по табл. 1	Коэффициент массопереноса серной кислоты, м ² /с, в гранулах ФА размером, мм				Степень нейтрализации H ₂ SO ₄ , %
	1–5	5–20	20–40	40–60	
1	$3,28 \cdot 10^{-4}$	$1,31 \cdot 10^{-5}$	—	—	64,3
2	$7,81 \cdot 10^{-4}$	$3,93 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-9}$	$3,2 \cdot 10^{-9}$	51,6
3	$3,59 \cdot 10^{-4}$	$1,42 \cdot 10^{-5}$	—	—	55,2

Следовательно, в гранулах **ФА** размером от 1 до 20 мм активно протекает нейтрализация серной кислоты в результате взаимодействия с минералами шлака, что обеспечивает снижение ее содержания более чем наполовину. В крупных гранулах **ФА** размером 20–40 и 40–60 мм (вторая проба) массоперенос кислоты протекает медленно. После выдержки обработанных шлаком гранул **ФА** в воздушно-влажных условиях в течение 12 часов общее содержание кислоты в первой и третьей пробах уменьшилось с 4,5 до 0,2 % и с 3,83 до 0,5 % соответственно, а во второй пробе с 6,0 до 2,1 %. В то же время общее количество двухводного гипса, механическая прочность и коэффициент размягчения гранул **ФА** для первой и третьей проб составили 36,5 и 31,3 %; 77 и 65 Н/гранула; 0,82 и 0,78 соответственно. Что касается второй пробы **ФА**, то общее количество двухводного гипса составило 40,6 % (без учета гранул 20–60 мм), а прочность гранул (размером 14–15 мм) равна 80 Н/гранула, коэффициент размягчения — 0,81. Замечено, что степень нейтрализации и коэффициент массопереноса серной кислоты зависят от количества кислоты в гранулах и их открытой пористости, которая изменялась от 10,8 до 27,8 %. Таким образом, чем больше концентрация серной кислоты и количество открытых пор в **ФА**, тем интенсивнее кислота переносится на поверхность гранулы и нейтрализуется сталерафинировочным шлаком на ней, обеспечивая увеличение количества двухводного гипса и прочности гранул (рис. 1 и 2). При снижении концентрации кислоты в гранулах **ФА** и увеличении закрытой пористости коэффициент массопереноса снижается, замедляется нейтрализация серной кислоты шлаком и образование двухводного гипса, а прочность гранул не повышается. Таким образом, для ускорения нейтрализации серной кислоты критический размер гранул **ФА** должен составлять не более 20 мм. С увеличением размера гранул **ФА** от 20 до 60 мм возрастает закрытая пористость и снижается коэффициент массопереноса серной кислоты. Дробление крупных фракций **ФА** уменьшает длину диффузионного пути кислоты по капилляру, обеспечивая повышение степени ее нейтрализации и количества двухводного гипса в **ФА** до 95 и 45 % соответственно. Кроме того, было обнаружено, что количество CaF₂ в пробах гранулированного **ФА** в первые 10 мин. обработки шлаком увеличивается с 1,22 до 2,14, с 2,3 до 3,1 % и с 1,18 до 1,5 % соответственно, что указывает на наличие в исходном **ФА** следов фтористых соединений и их нейтрализацию кальцийсодержащими минералами шлака.

По результатам электронной микроскопии установлено, что поры гранул **ФА** после обработки шлаком и последующей 12 часов выдержки заполняются белым рыхлым веществом, предположительно двухводным гипсом (рис. 3 и 4). Гидратированная шлаковая оболочка включает крупные участки аморфной гидросиликатной фазы, окруженные мелкими зародышевыми кристаллогидратами (рис. 3, темная область). На изображении микроструктуры области контакта гидратированного шлака с гранулой **ФА** (рис. 4) видны плотно упакованные таблитчатые кристаллы двухводного гипса, эпитаксически связанные с игольчатыми кристаллами эттрингита и ромбоэдрическими кристаллами ангидрита. Такая структура обеспечивает высокую адгезию шлаковой оболочки к поверхности гранулы **ФА** и придает ей повышенную прочность и водостойкость, защищая от внешних факторов. Таким образом, проведенные исследования подтверждают высказанную гипотезу о взаимодействии шлака с серной кислотой на поверхности **ФА**, улучшающее потребительские и технологические свойства **ФА**.



▲ – проба 1; ■ – проба 2; ◆ – проба 3

Рис. 1. Влияние количества серной кислоты на содержание двухводного гипса в пробах гранул ФА

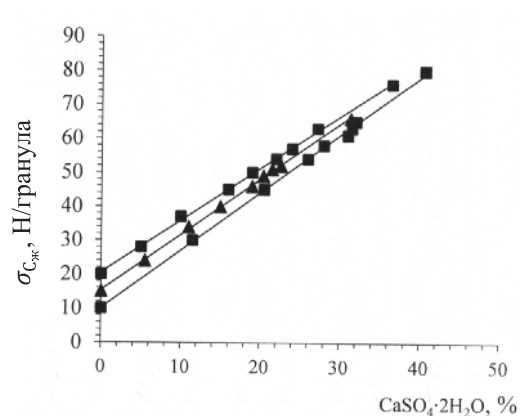


Рис. 2. Влияние количества двухводного гипса на прочность при сжатии гранул ФА

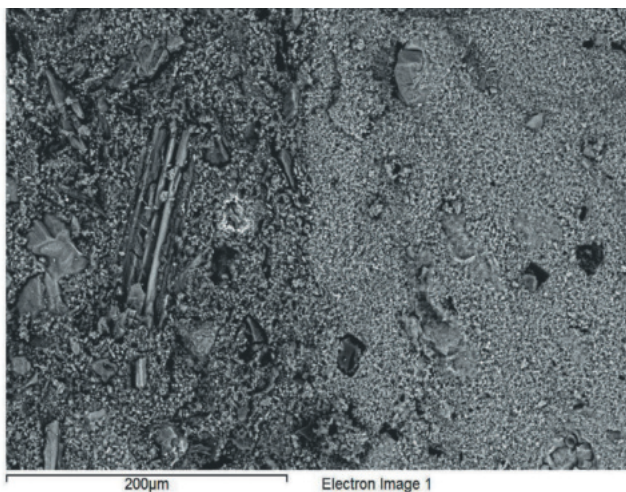


Рис. 3. Структура гидратированной шлаковой оболочки (темная область) и гранулы ФА

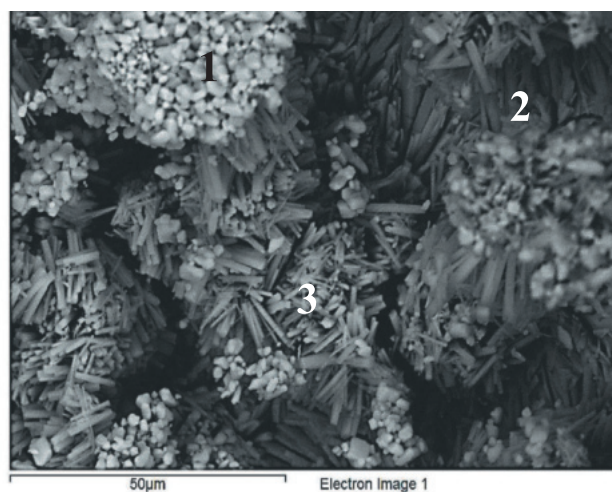


Рис. 4. Структура области контакта гидратированного шлака с поверхностью гранулы ФА:
1 – CaSO₄; 2 – CaSO₄·2H₂O;
3 – 3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O (этtringит)

По содержанию гипса гранулированный гипсоангидрит из ФА и сталерафинировочного шлака относится к 1 сорту по ГОСТ 4013, не содержит токсичных примесей, вредных для окружающей природной среды и производства портландцемента.

Список литературы

1. Chowdhury F. H. Effect of Phosphogypsum on the Properties of Portland Cement // Procedia Engineering. 2017. Vol. 171. P. 744–751.
2. Holanda F. C., Schmidt H. Influence of phosphorus from phosphogypsum on the initial hydration of Portland cement in the presence of superplasticizers // Cement and Concrete Composites. 2017. V. 83. P. 384–393.
3. Трошин М. А. Фосфогипсовый камень — регулятор срока схватывания цемента // Тр. конф. «Фосфогипс: хранение и направления использования как крупнотоннажного вторичного сырья». М.: НИУИФ, 2010. С. 104–113.
4. Трошин М. А., Терсин В. А., Кержнер А. М., Давыденко В. В. Фосфогипсовый камень — регулятор срока схватывания цемента // Сб. докл. III (XI) Международного совещания по химии и технологии цемента. М., 2009. С. 197–202.
5. Сучков В. П., Мещеряков Ю. Г., Колев Н. А., Федоров С. В. Производство гранулированного фосфогипса для цементной промышленности и строительных изделий // Строительные материалы. 2009. № 5. С. 58–63.
6. Михеенков М. А. Особенности производства искусственного гипсового камня на основе фторангидрита // Цемент и его применение. 2009. № 6. С. 121–122.

7. Taher M.A. Influence of thermally treated phosphogypsum on the properties of Portland slag cement // Resources, Conservation and Recycling. 2007. V. 52. P. 28–38.
8. Papageorgiou A., Tzouvalas G. Use of inorganic setting retarders in cement industry // Cement and Concrete Composites. 2005. V. 27. P. 183–189.
9. Boncukcuoğlu R., Yılmaz M. T. Utilization of borogypsum as set retarder in Portland cement production // Cement and Concrete Research. 2002. V. 32. P. 471–475.
10. Ласкорин Б. Н., Барский Л. А., Персиц В. З. Безотходная технология переработки минерального сырья: системный анализ. М.: Недра, 1984. 334 с.
11. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
12. Reichenberg D. Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. III. Kinetics of exchange // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 589–597.

УДК 669.198

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ ВЫПЛАВКИ ФЕРРОСПЛАВОВ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ УГОЛЬНОЙ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

*Е. Н. Махамбетов, Н. Р. Тимирбаева, А. С. Байсанов, Е. Ж. Шабанов, С. О. Байсанов
(Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ХМИ им. Ж. Абишева», г. Караганда, Казахстан,
nina_timir@mail.ru)*

Главной задачей многих отраслей промышленности было и остается увеличение качества готовой продукции в совокупности с оптимизацией самого производства в условиях создания безотходных технологий. Это обусловлено тем, что остро стоит проблема грамотной утилизации некондиционного сырья. К таким материалам в большинстве случаев относят техногенные отходы угольной, металлургической и горнодобывающей промышленности. Как правило, подобные материалы не находят дальнейшего применения и складываются в отвалах, занимая огромные территории и загрязняя окружающую среду.

Угольные шламы и металлургические шлаки в настоящее время в больших количествах скапливаются на территории промышленных предприятий Республики Казахстан и не находят дальнейшего рационального применения. Установлено, что в Карагандинской области на данный момент накоплено порядка 2756,698 тыс. т угольного шлама. Поэтому эффективная утилизация шламов для угольдобывающего региона является актуальной задачей. К тому же стоимость угольного шлама приблизительно в три раза ниже, чем угля. Например, цена угольного шлама составляет 4,6–5 \$ за тонну, а угля Экибастузского (разрез «Богатырь») и Сырыадырского месторождения — 15–25 \$ за тонну. Согласно данным, в процессе промышленной деятельности предприятий Карагандинской области на 2015 г. накоплено 73369,828 тыс. т, в Актюбинской области — 1418,802 тыс. т металлургических шлаков, и только малая часть этих шлаков нашла применение в строительной индустрии [1].

Следовательно, применение в качестве шихтовых материалов техногенных отходов металлургической и угольной промышленности значительно сократит затраты, улучшит экологическую обстановку в регионе. Также на сегодняшний день особо актуальным является изучение способов оптимизации производства за счет уменьшения рисков и времени протекания процессов для более качественного выпуска готового продукта [2]. Наиболее рациональным способом оптимизации является внедрение термодинамического моделирования в процесс ферросплавного производства. Для рассмотрения принципиальной возможности использования техногенных отходов в производстве ферросплавов с щелочноземельными металлами был проведен полный термодинамический анализ восстановительных процессов их выплавки на программном комплексе ASTRA 4. С помощью данного программного комплекса можно производить расчеты состава фаз, термодинамических и транспортных свойств произвольных систем с химическими и фазовыми превращениями.

Методика расчетов равновесных состояний состоит в следующем. После ввода исходного состава и двух термодинамических параметров, соответствующих равновесному состоянию,

программа из имеющихся в исходном состоянии химических элементов комбинирует все возможные простые и сложные вещества, для которых есть термодинамические характеристики в базе данных. Далее методом итерационных расчетов определяются те вещества и их количества, сумма энтропий которых обеспечивает максимальное значение энтропии преобразованной изолированной системы при заданных термодинамических условиях. Вычисленный подобным образом состав системы считается равновесным.

Полное термодинамическое моделирование провели в интервале температур 700–2700 °С с шагом изменения температуры 100 °С и при давлении (р), равном 0,1 МПа. Полный ТДМ-анализ был проведен для двух реальных составов шихты, представленных в таблице.

Таблица

Состав исходных шихтовых материалов

№ состава шихты	Материал, %	
	1	Доменный шлак
30		70
2	Гранулированный шлак	Угольный шлак
	30	70

Были проведены расчеты материального баланса шихты в различных соотношениях рудной части к углеродистому восстановителю на основании ранее изученного химического состава шихтовых материалов: угольный шлак крупностью 0–10 мм, отвальный и гранулированный доменный шлак (граншлак). Получены 2 рабочих тела следующих составов, %:

1) CaO — 16,71; SiO₂ — 29,34; Al₂O₃ — 14,22; MgO — 4,48; TiO₂ — 1,81; S — 0,67; C — 32,76;

2) Fe₂O₃ — 1,13; SiO₂ — 32,17; Al₂O₃ — 10,93; CaO — 24,6; TiO₂ — 0,85; MgO — 7,35; C — 21,88; S — 0,57; P₂O₅ — 0,02.

Термодинамический анализ восстановительных процессов выплавки комплексных ферросплавов с ЩЗМ на программном комплексе проводили в системе Mg — Ca — Si — Al — O — C в интервале температур 700–2700 °С. В результате моделирования было выявлено, что при выплавке сплава системы Mg — Ca — Si — Al — O — C карботермическим способом до 2700 °С наблюдается образование компонентов и некоторое изменение их долей (рис. 1 и 2) с переходом в газовую и конденсированную фазу.

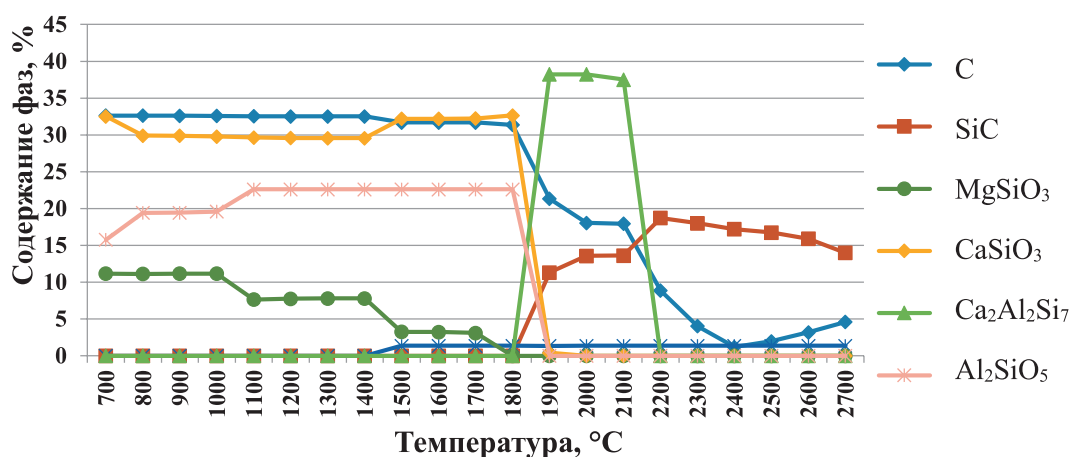


Рис. 1. Изменение количества основных фаз от температуры для шихтовой смеси 1

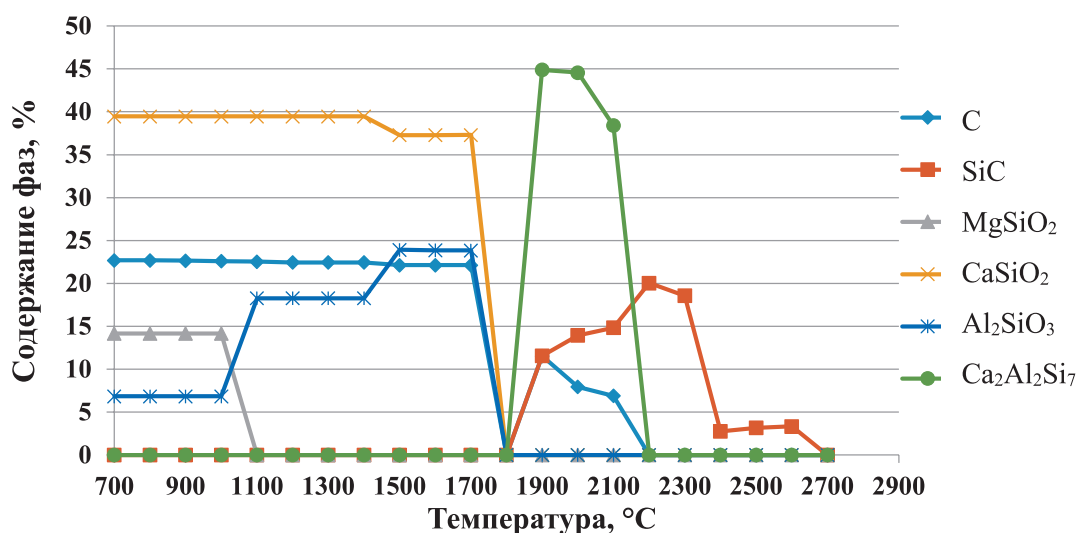


Рис. 2. Изменение количества основных фаз от температуры для шихтовой смеси 2

Анализ кривых на рисунках 1 и 2 показывает, что содержание твердого углерода (C) в интервале температур 700–1800 °C лежит в районе от 22 до 33 %, т.е. можно наблюдать довольно медленное снижение содержания данной фазы при увеличении температуры. После достижения 1800 °C наблюдается резкое снижение доли углерода, это связано с образованием CO и SiC. Карбид кремния появляется при температуре 1700 °C, и его содержание увеличивается вплоть до 17 %. При достижении температуры 2200 °C количество SiC начинает снижаться. Силикат кальция CaSiO₃ образуется при достаточно низких температурах, в начале процесса его количество составляет 32,5 %, но с повышением температуры уменьшается до полного исчезновения при 1900 °C. Это связано с тем, что при повышении температуры образуется конденсированная фаза Ca₂Al₂Si₇.

Алюминат кальция — двойной оксид состава CaAl₂O₄ получился посредством высокотемпературной реакции CaO и оксида алюминия Al₂O₃. Алюминат кальция сосуществует при более высоких температурах 2100–2300 °C и исчезает при 2300 °C (рис. 2).

Количественное содержание силиката алюминия Al₂SiO₃ постепенно выравнивается до значения 23 % при температуре 1700 °C, при дальнейшем повышении температуры фаза является устойчивой и не меняется, но после достижения 1800 °C полностью исчезает (рис. 2).

В результате моделирования было выявлено, что оксиды магния и кальция существуют в связанной с оксидом кремния форме, в основном виде MgSiO₄, MgSiO₂ и CaSiO₂. При температуре 1700 °C их содержание снижается, вплоть до их полного исчезновения при 1800 °C. Начиная с температуры 1900 °C в газовой фазе повышается содержание монооксида углерода, а в конденсированной фазе увеличивается содержание карбида кремния. При температуре 1700 °C образуется металлическая конденсированная фаза (Ca₂Al₂Si₇), при повышении температуры более 2000 °C она распадается, в газовую фазу переходят кальций, кремний и алюминий в элементном виде.

Работа выполнена по программе № BR05236708 в рамках договора на программно-целевое финансирование на 2018–2020 гг. с КН МОН РК.

Список литературы

1. Национальный доклад о состоянии окружающей среды и об использовании природных ресурсов за 2015 г. URL: <http://doklad.ecogofond.kz>
2. Козак Л. Я., Аверченков А. В. Применение компьютерного моделирования в управлении технологическим процессом // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки. 2015. № 3 (35). С. 144–151.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ, РЕНИЯ, АЛЮМИНИЯ И КИСЛОРОДА ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

П. В. Поляков, А. С. Ясинский, А. А. Поляков, С. К. Падамата, Д. Ю. Варюхин, И. М. Мусеенко, Т. Р. Гильманишина, Г. Е. Нагибин, Н. В. Суходоева, С. Г. Шахрай
(Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия, ayasinskiykrsk@gmail.com)

Металлы платиновой группы (МПП), шесть переходных металлических элементов, имеющих схожие физические и химические свойства, играют роль катализаторов в процессах нефтехимической промышленности. Основными составными частями катализаторов являются носитель и активный компонент. В катализаторах нефтеперерабатывающей промышленности носитель активного вещества (матрица) состоит из оксида алюминия, а активный компонент — из МПП и рения (0,05–1 %) [1].

В процессе эксплуатации катализаторы постепенно теряют свою каталитическую активность. Срок службы катализаторов — от 3 до 5 лет. Деактивированные катализаторы запрещены к захоронению на полигонах и требуют переработки с целью извлечения из них ценных компонентов.

Известно [2] большое количество пиро- [3–9] и гидрометаллургических [5, 10–13] способов переработки катализаторов, содержащих МПП, многие из которых внедрены в производство. У всех этих способов есть значительные недостатки — высокая стоимость оборудования, расходных материалов, высокий удельный расход энергии, а также большое количество отходов.

Ранее [14, 15, 16] предложен электрохимический метод переработки отработанных катализаторов, который осуществлен в несколько стадий, основанных на технологиях Эру-Холла для производства первичного алюминия и трехслойного рафинирования для производства алюминия высокой чистоты (АВЧ), включающий:

- прокаливание катализатора при температуре 800 °С в атмосфере воздуха (или кислорода) для удаления органических примесей и частичного окисления МПП с образованием оксидов;
- растворение оксидов в расплаве натриевого криолита, электровыделение алюминия и МПП на катодном сплаве, выделение углекислого газа на угольном аноде;
- электролитическое рафинирование сплава, содержащего алюминий и МПП, с выделением АВЧ на катоде и концентрированием МПП в анодном сплаве.

Обнаружено [14], что при введении оксида палладия в расплавленный криолит, содержащий алюминий, палладий достаточно полно переходит в алюминий, в то время как добавка в расплав мелкодисперсного палладия приводит к его заметному распределению между алюминием и криолитом. В последнем палладий находится во взвешенном состоянии.

При электровыделении алюминия из расплава, содержащего отработанный палладиевый катализатор, палладий восстанавливается на катоде и практически полностью концентрируется в первичном алюминии (98–99 %) [14]. Замена глинозема на подготовленный катализатор в технологии Эру-Холла практически не сказывается на показателях процесса получения алюминия [14].

В работе [16] изучалось влияние палладия, содержащегося в анодном сплаве, на показатели процесса электролитического рафинирования алюминия. В этом процессе анодом служит расплавленный рафинируемый металл (нижний анодный слой). Электролит состоит из 60 % BaCl_2 , 4–5 % NaCl , 19–24 % AlF_3 , 12–17 % KF . Алюминий, окисляющийся из анодного слоя, выделяется над электролитом (верхний катодный слой). АВЧ служит катодом. Подвод тока к катодному слою осуществляется графитовым электродом. Установлено, что присутствие палладия в анодном сплаве практически не сказывается на выходе алюминия по току.

При переработке отработанных катализаторов электрохимическим методом достигается высокая степень извлечения палладия (>98 %) и одновременное получение алюминия высокой степени чистоты (А97, А99).

Целью настоящей работы являлось развитие электролитического метода переработки катализатора, в частности исследование электродных процессов на разных подложках, при

разных температурах и составах электролита и испытания совмещенного способа получения АВЧ, сплава, содержащего МПГ, и кислорода.

Перед переработкой отработанные катализаторы подвергали прокаливанию при температуре 800 °С в атмосфере воздуха. Ячейка для испытаний способа переработки катализаторов (графитовый тигель) состояла из двух секций: электролиза и рафинирования. Секции были разделены вертикальной перегородкой. Нижняя часть перегородки и тигля (дно и 1 см стенок) были покрыты слоем TiB_2 для улучшения смачивания алюминием.

Электролиты для секций синтезировали из просушенных индивидуальных солей. В секции электролиза электролит состоял из системы $KF-AlF_3$ с криолитовым (мольным) отношением $[KF]/[AlF_3] = 1,3$ моль/моль. В секции рафинирования электролит состоял из эквимольной смеси $NaCl-KCl$ и 5 масс.% AlF_3 . Секции сообщались посредством биполярного алюминиевого электрода, расположенного на дне ячейки. Электролиз проводили при 800 °С, 13,9 А в течение 29 часов. Температуру измеряли в секции рафинирования при помощи термопары ТХА. Катализатор загружался порциями по 4,3 г каждые 30 минут (с перерывами, вызванными техническими неполадками в ходе испытаний). Напряжение измеряли аналоговым вольтметром. После испытаний электроды были извлечены, электролиты охлаждены до комнатной температуры, после чего ячейка была разрезана на две половины вдоль вертикальной оси. Элементный состав катодного алюминия и биполярного электрода, а также фазовый состав электролитов определяли спектральными методами анализа.

Электродные процессы изучали в трехэлектродной ячейке с алюминиевым электродом сравнения методами стационарной гальваностатической поляризации и циклической вольтамперометрии. Омическую составляющую напряжения определяли методом прерывания тока.

Фотография ячейки в ходе испытаний представлена на рисунке 1. Внешние признаки (выделение пузырей в секции электролиза, напряжение на ячейке около 4,6 В) свидетельствовали о нормальном протекании процесса. Выявлены проблемы, связанные с растворением катализатора: после 15 часов электролиза вязкость в секции электролиза сильно возросла, что свидетельствовало о большом содержании твердой фазы.



Рис. 1. Двухсекционная электролизная ячейка для переработки отработанных катализаторов: слева — секция электролиза с графитовым анодом, справа — секция рафинирования с графитовым катодом, покрытым слоем TiB_2 , с алундовым накопителем алюминия и термопарой в алундовом чехле

На поверхности расплава в секции электролиза образовалась плотная непрозрачная пленка. Расплав в секции рафинирования оставался прозрачным. В ходе испытаний металлический анод (на котором выделяется кислород) был заменен на графитовый в связи с подозрениями на частые короткие замыкания. Фотография ячейки после испытаний представлена на рисунке 2.



Рис. 2. Ячейка после опыта

Внешний вид ячейки после испытаний свидетельствует о восстановлении алюминия на стенках графитового тигля и перегородке со значительной скоростью, а также об их окислении в секции рафинирования. Скопление алюминия в секции электролиза свидетельствует о возможности коротких замыканий анода на стенки тигля и перегородку. Для дальнейших испытаний рекомендуется использовать материалы, не проводящие электрический ток, например нитрид бора.

Вольтамперные характеристики для восстановления и окисления алюминия на графитовой и вольфрамовой подложках при 750 и 800 °С представлены на рисунке 3.

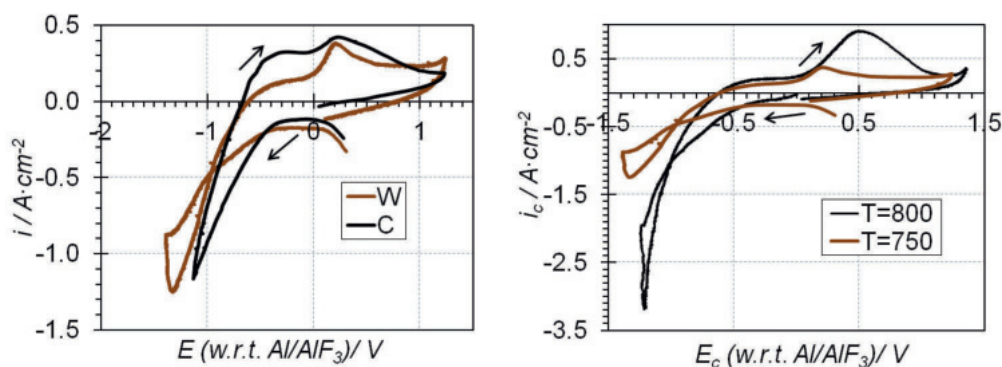


Рис. 3. Циклические вольтамперные диаграммы, полученные со скоростью развертки потенциала 0,05 В/с в расплаве NaCl-KCl-AlF₃; слева — при 750 °С на вольфраме (W) и графите (C); справа — на вольфраме при разных температурах

Катодный процесс сопровождается существенным перенапряжением (около 600–700 мВ при $i = 1 \text{ A/cm}^2$), что не характерно для процессов на жидких электродах, контролируемых диффузией. Катодное перенапряжение на вольфрамовой подложке выше, чем на графитовой примерно на 200 мВ. Повышение температуры на 50 градусов ожидается приводит к снижению катодного перенапряжения и повышению предельной плотности тока.

Зависимость пиковой плотности тока окисления алюминия от квадратного корня из скорости развертки потенциала (рис. 4) близка к линейной, что свидетельствует о протекании процесса в условиях диффузионных ограничений по отводу электроактивных частиц (предположительно ионов) от границы раздела. Изменение наклона прямой свидетельствует о существенном усилении диффузионных затруднений при снижении температуры с 800 до 750 °С.

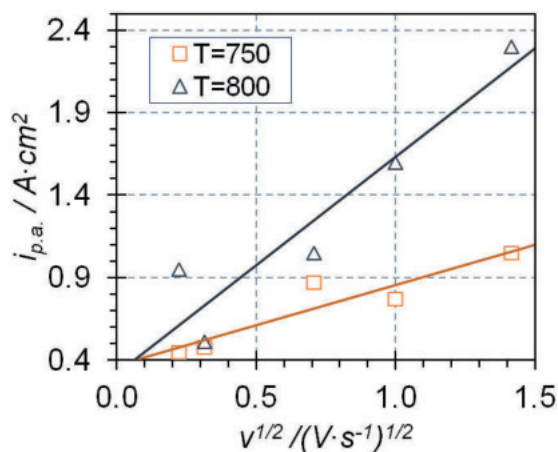


Рис. 4. Зависимость пиковой плотности тока от квадратного корня из скорости развертки потенциала для анодного растворения алюминия с вольфрамовой подложки при 750 и 800 °С в расплаве NaCl-KCl-AlF₃

Заключение. Проведены исследования катодного восстановления и анодного окисления алюминия на разных подложках при разных температурах. Определены предельные токи восстановления алюминия, анодные и катодные перенапряжения относительно электрода сравнения. Подтверждено, что скорость анодного процесса контролируется диффузией. Катодное перенапряжение существенно снижается, а предельная плотность тока возрастает при повышении температуры. Процесс на углероде проходит при меньших перенапряжениях, чем на вольфраме. Проведены испытания технологии переработки отработанных катализаторов. Процесс характеризуется относительно невысоким напряжением (около 4,6 В). Выявлены пути дальнейшего совершенствования технологии, в частности, необходимо исследовать кинетику растворения и растворимость катализатора в расплавах разных составов, разработать пути интенсификации растворения, усовершенствовать конструкцию ячейки для испытаний. Использование электропроводных материалов (графита) порождает опасность короткого замыкания вследствие колебаний анода, вызванных выделением и удалением газа, а также ведет к появлению токов окисления стенок тигля и перегородки в секции рафинирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18–29–24122.

Список литературы

1. Пат. РФ 2530 001. Платиновый катализатор, способ его приготовления, способ его регенерации и способ получения гидросиламина / Бобровская А. Н., Симонов П. А., Бобрин В. А. и др. Заявл. 16.04.2013; опубл. 10.10.2014, Бюл. № 28.
2. Пат. РФ 2553 117. Способ переработки катализаторов, содержащих металлы платиновой группы на носителях из оксида алюминия / Кириченко А. С., Серегин А. Н. Заявл. 20.05.2013; опубл. 27.11.2014, Бюл № 33.
3. Akcil A., Veglio F., Okudan M. D., Tuncuk A. A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash // Waste Manage 45. 2015. P. 420–433.
4. Peng Z. W., Li Z. Z., Lin X. L., Tang H. M. Pyrometallurgical recovery of platinum group metals from spent catalysts // JOM. 2017. V. 69. P. 1553–1562.
5. Yunji D., Shengen Z., Bo L., Huandong Zh., Chein-chi C. Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalyst: A review // Frontiers of Environmental Science & Engineering. 2019. P. 292.
6. Kolliopoulos G., Balomenos E., Giannopoulou L., Yakoumis I., Pnias D. Lib OA. Behavior of platinum group metals during their pyrometallurgical recovery from spent automotive catalysts // Open Access Library Journal. 2014. V. 1. № . 5. P. 1–9.
7. He X., Li Y., Wu X., Zhao Y., Wang H., Liu W. Study on the process of enrichment platinum group metals by plasma melting technology // Precious Met. 2016. V. 60. P. 1–5
8. He X., Li Y., Wu X., Han S., Li K., Zhao Y., Wang H., Guo J. Study on the recovery of rhodium from spent organic rhodium catalysts of acetic acid industry using pyrometallurgical process // Precious Met. 2012. V. 8. P. 24–27.
9. You G., Fang W., Li Q., Ma Y., Yang X., Yang H. Study on the enrichment of platinum, palladium and rhodium in spent auto-catalysts // Metall. Anal. 2016. V. 36 (5). P. 7–11.

10. Chen J., Huang K. A new technique for extraction of platinum group metals by pressure cyanidation // Hydrometallurgy. 2006. V. 82 (3). P. 164–171.
11. Grumett P. Precious metal recovery from spent catalysts // Platin. Met. Rev. 2003. V. 47 (4). P. 162–166.
12. Green G. Leaching and recovery of platinum group metals from UG-2 concentrates // J. S. Afr. I. Min. Metall. 2004. V. 104 (6). P. 323–331.
13. Nogueira C. A., Pavia A. P., Oliveira P. C., Costa M. C., Rosa da Costa A. M. Oxidative leaching process with cupric ion in hydrochloric acid media for recovery of Pd and Rh from spent catalytic converters // J. Hazard. Mater. C. A. Nogueira. 2014. V. 278. P. 82–90.
14. Белов С. Ф., Игумнов М. С., Ловчиновский И. Ю. Электрохимический способ переработки дезактивированных алюмопалладиевых катализаторов при получении первичного алюминия // Цветные металлы. 1997. № 5. С. 46–48.
15. Белов С. Ф., Игумнов М. С., Ловчин И. Ю. Влияние термообработки на фазовый состав алюмопалладиевых катализаторов и выщелачивание из них палладия // Известия вузов. Цветная металлургия. 1985. № 4 С. 63–67.
16. Белов С. Ф., Игумнов М. С., Ловчиновский И. Ю. Переработка алюмопалладиевых катализаторов при получении чистого алюминия и палладиевого концентрата // Цветные металлы. 1997. № 5. С. 39–41.
17. Букин В. И., Игумнов М. С., Сафонов В. В., Сафонов В. В. Переработка производственных отходов и вторичных сырьевых ресурсов, содержащих редкие, благородные и цветные металлы. М.: Деловая столица. 2002. 224 с.

УДК 669

ОЦЕНКА ПОВЕДЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ РАСТВОРЕНИИ СЕРЕБРО-ЗОЛОТОГО СПЛАВА В ПРИСУТСТВИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

С. Э. Польшгалов, Е. А. Шадрина, В. Г. Лобанов, О. Б. Колмачихина

(Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия, sergey.polygalov@urfu.ru)

Для аффинажа серебра используют преимущественно гидрометаллургические технологии. Основной операцией таких методов является растворение исходного черного серебра в азотной или кипящей серной кислоте [1], смеси азотной и соляной кислот («царская водка»), смеси неокисляющей кислоты с газообразным окислителем [2]. Для определенных случаев представляет интерес способ переработки золото-серебросодержащего сырья цианидными растворами [3] в сочетании с различными окислителями, а также микроорганизмами [4, 5].

При переработке шламов электролитического рафинирования меди иногда применяют аммиачное выщелачивание с получением в конечном итоге элементного серебра высокой чистоты. Существенным недостатком данного подхода является сложность технологии, обусловленная необходимостью многократной аммиачной очистки — это влечет дополнительные временные и финансовые затраты [6].

Известные химические свойства серебра определяют приоритетность растворения серебросодержащих сплавов с использованием азотной кислоты [7–10]. Высокие скорости процессов, технологическая простота в лабораторных и полупромышленных масштабах делают такой способ незаменимым. Вместе с тем образование экологически вредных и трудно улавливаемых оксидов азота (NO и NO₂) ограничивает применение азотнокислых растворов в полномасштабном варианте.

Для решения этой проблемы на АО «Уралэлектромедь» реализована технология, основанная на растворении исходного серебряно-золотого сплава в растворах азотной кислоты и аммиачной селитры [11], присутствие которой способствует снижению образования оксидов азота. Многолетняя практика показывает неизбежность выделения токсичных газов в заметных объемах, кроме того отмечается существенный переход в раствор платины и палладия в виде нитритных комплексов.

Целью данной работы являлось исследование возможности минимизации выделения оксидов азота при азотнокислотном растворении сплавов в присутствии пероксида водорода и оценка влияния данного окислителя на растворение МПГ — платины и палладия.

В качестве сырья использовали серебряно-золотой сплав, получаемый при плавке медьэлектролитного шлама в условиях АО «Уралэлектромедь» (табл. 1). Условия опытов были постоянны: температура растворов $t = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$; избыточное давление в реакционной емкости $P_{\text{изб.}} = 0,005\text{ МПа}$. Варьируемым параметром выбрали состав раствора (табл. 2).

Химический состав серебряно-золотого сплава, %

Ag	Au	Pt	Pd	Se	Te
95,686	3,666	0,0231	0,0789	0,039	0,085

Составы растворителя

№ опыта	Состав раствора
1	$C_{\text{HNO}_3}=43,5 \text{ г/дм}^3$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=100 \text{ г/дм}^3$
2	$C_{\text{HNO}_3}=43,5 \text{ г/дм}^3$; $C_{\text{NH}_4\text{NO}_3}=50 \text{ г/дм}^3$
3	$C_{\text{HNO}_3}=150 \text{ г/дм}^3$
4	$C_{\text{HNO}_3}=150 \text{ г/дм}^3$; $C_{\text{NH}_4\text{NO}_3}=12 \text{ г/дм}^3$
5	$C_{\text{HNO}_3}=43,5 \text{ г/дм}^3$; $C_{\text{NH}_4\text{NO}_3}=50 \text{ г/дм}^3$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=100 \text{ г/дм}^3$

Результаты опытов (рис. 1) показывают, что при использовании в качестве основного окислителя пероксида водорода в оборотном азотнокислом электролите количество растворившейся платины снижается в 6,5 раза, а палладия в 10,4 раза по сравнению с параметрами существующей технологии.

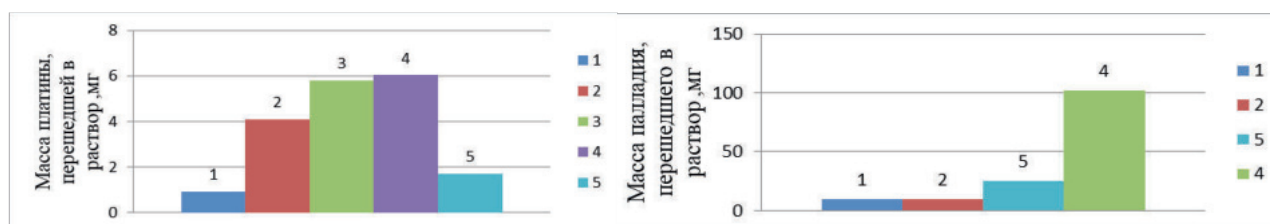


Рис. Влияние состава раствора на растворение платины и палладия

При добавлении пероксида водорода в азотнокислый раствор совместно с аммиачной селитрой платина растворяется заметно меньше, чем в регламентном режиме. Причины нехарактерного поведения МПГ в данных условиях требуют дальнейшего исследования.

Список литературы

1. Уткин Н. И. Производство цветных металлов. М.: Интермет Инжиниринг, 2004. 442 с.
2. Меретуков М. А., Орлов А. М. Металлургия благородных металлов. М.: Металлургия, 1991. С. 356–357.
3. Котляр Ю. А., Меретуков М. А., Стрижко Л. С. Металлургия благородных металлов: учебник. М.: Руда и металлы, 2005. Кн. 2. 392 с.
4. Семенченко Г. В., Беркинбаева А. Н., Мукушева А. С., Пономарева Е. И. Биохимическое извлечение серебра из руд казахстанских месторождений // Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2009. № 6. С. 24–29.
5. Семенченко Г. В., Осиповская Л. Л., Беркинбаева А. Н. Извлечение благородных металлов из упорного сырья с использованием комплексных растворителей // Сб. докл. конгресса «Цветные металлы Сибири — 2009». Красноярск, 2009. С. 528–529.
6. Патент РФ № 2421529. Способ получения аффинированного серебра из промпродуктов / Голубова Е. А., Мамонов С. Н., Золотов А. Ф. Заявл. 02.04.1993; опубл. 27.11.1995.
7. Масленицкий И. Н., Чугаев Л. В., Борбат В. Ф. и др. Металлургия благородных металлов: учебник. М.: Металлургия, 1987. 432 с.
8. Патент РФ № 2265673. Способ получения серебра из его хлорида восстановлением газообразным водородом / Ю. А. Воронин, В. Н. Ермилин, Ю. В. Литвинов и др. Заявл. 05.05.2004; опубл. 10.12.2005, Бюл. № 34.
9. Патент РФ № 2185452. Способ получения серебра из промпродуктов, содержащих хлорид серебра / Е. Д. Мусин, А. И. Карпунин, Г. Г. Минеев. Заявл. 11.09.2000; опубл. 20.07.2002.

10. Патент РФ № 2535266. Способ аффинажа серебра / В. Г. Лобанов, А. Б. Лебедь, В. В. Ашихин и др. Заявл. 01.04.2013; опубл. 10.12.2014, Бюл. № 34.

11. Лебедь А. Б., Мальцев Г. И., Мамяченков С. В. Аффинаж золотосеребряных сплавов на ОАО «Уралэлектротромедь»: учебное пособие. Екатеринбург: УрФУ, 2015. 160 с.

УДК 542.61:546.631

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СКАНДИЯ ТЕТРАОКТИЛДИГЛИКОЛЬАМИДОМ (ТОДГА)

Г. В. Костикова, И. Е. Мальцева, В. И. Жилов

*(Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия,
galyna_k@mail.ru)*

Скандий — один из самых дорогих редких металлов с малым объемом производства, что обусловлено многостадийностью процессов его селективного извлечения. Одним из перспективных видов сырья для выделения скандия являются красные шламы (КШ), получаемые в больших количествах при переработке бокситов по способам Байера и спекания с содой. Более 60 % КШ составляют оксиды Fe, Al и Ca, также в них содержатся небольшие количества Th, U и РЗЭ (преимущественно цериевой подгруппы). Содержание скандия в КШ составляет от 0,001 до 0,01 %.

В качестве экстрагента, который может быть использован в процессах селективного извлечения скандия, в настоящей работе рассмотрен тетраоктилдигликольамид (ТОДГА), производство которого налажено в России (АО «Аксион-Редкие и драгоценные металлы»). Дигликольамиды проявляют хорошие экстракционные свойства по отношению к РЗЭ и ТПЭ, в последние годы подробно исследована возможность применения этих соединений в процессах переработки высокоактивных растворов, полученных после растворения отработавшего ядерного топлива. Огромным преимуществом этих соединений в случае их использования в процессах выделения редких металлов является низкая экстракционная способность по отношению к железу.

Было исследовано влияние разбавителей на величины коэффициентов распределения (D) Sc, La, Yb, Th и Ca при экстракции 0,1 М ТОДГА из 1 М HNO₃. Для скандия максимальные величины D наблюдаются при использовании декана, деканола и толуола, минимальные — при использовании хлороформа и п-ксилола. Корреляции относительно полярности разбавителя не наблюдаются. В большинстве случаев порядок экстрагируемости элементов следующий: Ca < La < Th < Sc < Yb. Также не найдено разбавителя, использование которого при экстракции ТОДГА привело бы к селективному извлечению скандия. Таким образом, оптимальным в качестве разбавителя является использование или предельных углеводов, или их смесей с высокомолекулярными спиртами.

Получены зависимости величин коэффициентов распределения скандия при экстракции 0,1 М ТОДГА в додекане из растворов азотной, соляной и серной кислот. Практически полное извлечение скандия наблюдается для азотнокислых растворов при концентрации HNO₃ в равновесной водной фазе более 2 М. Степень извлечения Sc из солянокислых и сернокислых растворов не превышает 60 % во всем рассмотренном интервале концентраций кислот, что недостаточно для организации процессов его селективного извлечения при использовании ТОДГА.

Была изучена степень извлечения в раствор основных и ценных компонентов КШ в зависимости от концентрации используемой азотной кислоты ($T = 25$ °С, τ контакта — 2 часа, т: ж = 1:50), и найдено, что в интервале концентраций HNO₃ 2–2,5 М при практически полном извлечении скандия степень извлечения железа не превышает 11 %.

При концентрации азотной кислоты 2,34 М было проведено исследование кинетики растворения КШ ($T = 25$ °С, т: ж = 1:50). Увеличение времени проведения процесса растворения с 3 до 5 часов приводит к существенному увеличению степени извлечения магния. Для остальных элементов такого эффекта не наблюдается, и трех часов достаточно для извлечения скандия и других ценных компонентов в раствор.

При проведении процесса выщелачивания КШ (т: ж = 1:50) 2 М азотной кислотой при повышенных температурах было найдено, что уже при $T = 41$ °С в течение 1 часа происходит практически полное (более 96 %) извлечение в раствор скандия и иттрия. Степень извлечения при этом железа составляет ~ 15–17 %.

Исследование степени извлечения в раствор 2,54 М HNO_3 скандия ($T = 25^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ ч) в зависимости от соотношения т:ж показало, что при изменении соотношения т:ж от 1:50 до 1:5 степень извлечения скандия уменьшается на 20 %. Таким образом, для увеличения степени извлечения скандия при небольших соотношениях т:ж следует либо увеличить концентрацию азотной кислоты, либо проводить процесс выщелачивания при повышенной температуре.

Для модельного раствора, содержащего элементы в количестве, близком к полученному после растворения образцов КШ в 2 М HNO_3 , выявлены зависимости величин коэффициентов распределения Sc, La, Ce, Nd, Ca, Fe, Ti, Mg, Al от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции 0,1 М ТОДГА в додекане. В интервале концентраций HNO_3 от 0,1 до 1 М скандий может быть отделен от всех рассмотренных элементов (при $[\text{HNO}_3] = 1,05$ М величины коэффициентов разделения составляют: $\beta_{\text{Sc/Mg}} > 5000$; $\beta_{\text{Sc/Al}} > 5000$; $\beta_{\text{Sc/Ca}} = 360$; $\beta_{\text{Sc/Fe}} > 5000$; $\beta_{\text{Sc/La}} = 121$; $\beta_{\text{Sc/Nd}} = 11$; $\beta_{\text{Sc/Ce}} = 69$).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ по гранту № 18–29–24134 мк.

УДК 546.47'21–022.714.742.31

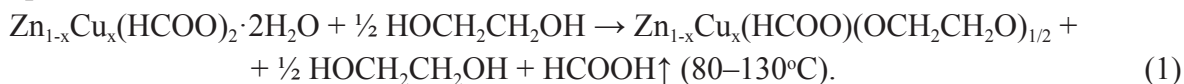
ЛЕГИРОВАННЫЙ МЕДЬЮ КВАЗИОДНОМЕРНЫЙ ZnO ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ФОТООКИСЛЕНИЯ As (III) ДО As (V) В ВИДИМОМ СВЕТЕ

О. И. Гырдасова, В. Н. Красильников, Н. С. Сычева

(Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, yrdasova@ihim.uran.ru)

Использование широкозонного полупроводника ZnO ($E_g = 3,37$ eV) в качестве фотокатализатора окисления органических веществ обусловлено его высокой светочувствительностью, химической стабильностью, сравнительно низкой стоимостью, доступностью и нетоксичностью [1], что позволяет рассматривать этот оксид как альтернативу существующим коммерческим катализаторам на основе TiO_2 (Degussa P25) [2]. Вместе с тем высокая скорость рекомбинации электронно-дырочных пар, превосходящая скорость поверхностных окислительно-восстановительных процессов, а также фотоактивность преимущественно в ультрафиолетовом диапазоне с низким квантовым выходом накладывают определенные ограничения на использование ZnO в катализе [3, 4]. Повышение фотоактивности таких материалов и ее смещение в видимую область спектра возможно путем легирования ZnO ионами переходных металлов, а также изменением размеров доступной поверхности и морфологии агрегатов или повышением степени собственной дефектности [5]. Медь в качестве легирующей добавки проявляет себя как эффективная акцепторная примесь, влияющая на электронную зонную структуру и на собственную дефектность ZnO, например, на концентрацию кислородных вакансий, регулирующих каталитическую активность полупроводников [6]. Наиболее перспективным способом синтеза авторы считают прекурсорную технологию, основанную на термоллизе индивидуальных комплексных соединений цинка с органическими лигандами. Ранее с использованием смешанных карбоксилатов цинка/меди в качестве прекурсоров были синтезированы твердые растворы $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ и композитные материалы $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}:\text{CuO}$ с различной морфологией и микроструктурой агрегатов. Все они показали фотокаталитическую активность в реакции окисления гидрохинона в видимой области спектра [7]. Вместе с тем в литературе встречаются сведения относительно использования катализаторов на основе ZnO для реального процесса фотокаталитического окисления As (III) в As (V) под видимым спектральным диапазоном [8]. Однако они очень малочисленны. В основном фотоактивность катализаторов на основе ZnO исследуется на примере обесцвечивания окрашенных органических веществ. Поэтому цель настоящей работы заключалась в синтезе и исследовании фотокаталитических свойств 1-D ZnO, легированного медью, в процессе окисления As (III) до As (V) в водных растворах.

Прекурсором для получения твердых растворов $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($0 \leq x \leq 0,1$) послужил смешанный формиатогликолят $Zn_{1-x}Cu_x(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$, полученный в сольвотермальных условиях согласно реакции:



Формиат $Zn_{1-x}Cu_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$, необходимый для синтеза прекурсоров, получали действием 0,1 N раствора муравьиной кислоты на стехиометрическую смесь ZnO квалификации (ос. ч.) и основного карбоната меди $Cu_2(OH)_2CO_3$ квалификации (ч.д.а.). Из реакционного раствора кристаллы $Zn_{1-x}Cu_x(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$ до состава с $x = 0,1$ выпадают в виде тонких игл, склонных к продольному срастанию. Кристаллы прекурсоров при $x > 0,1$ имеют сферическую форму. Химическая формула, приписанная формиатогликолятому комплексу, установлена с применением методов оптической, ИК-спектроскопии, ТГ и РФ-анализов. Твердые растворы $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($0 \leq x \leq 0,1$) были получены при отжиге $Zn_{1-x}Cu_x(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$ на воздухе при $500^\circ C$ в течение 3 ч. Согласно данным СЭМ, продукты термоллиза комплексов сохраняют морфологию кристаллов-предшественников (рис. 1).

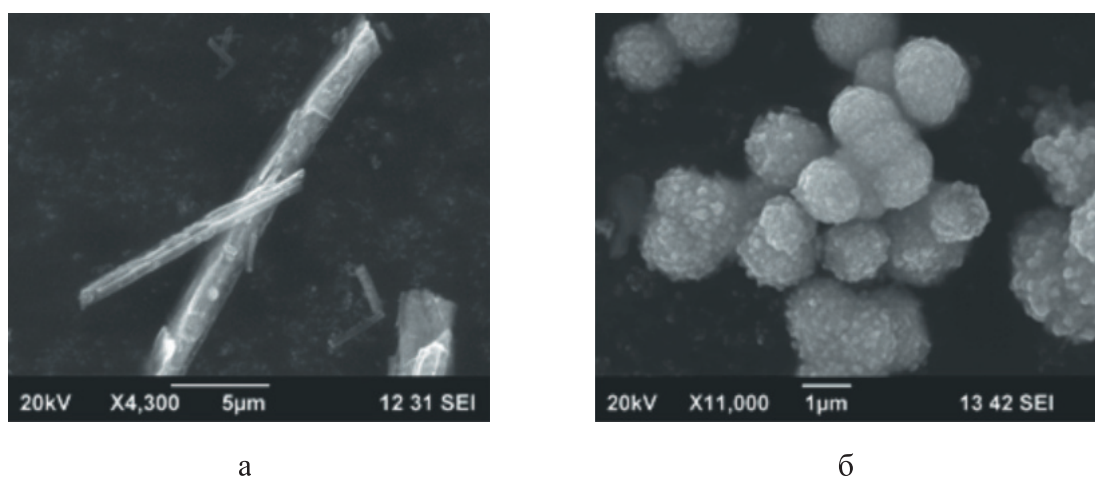
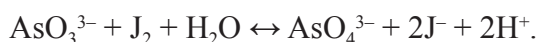


Рис. 1. СЭМ изображения $Zn_{1-x}Cu_xO$: а) $x = 0,075$; б) $x = 0,12$

По данным РФА, выполненного с использованием рентгеновского автодифрактометра STADI-P (STOE) в $CuK_{\alpha 1}$ -излучении, и библиотеки данных PDF-2 (Release 2009), твердые растворы в пределах области гомогенности имеют структуру вюрцита (space group P63m). Примесной фазой в составах с $x \geq 0,1$ являются оксиды меди в виде кубической Cu_2O (Pn3n) и моноклинной CuO (C2/c) фаз. Для опытов по окислению мышьяксодержащих растворов был выбран 0,1 М раствор $NaAsO_3 \cdot 3H_2O$. Фотокатализаторами служили $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($x = 0,025$ и $x = 0,05$) с квазиоднородной морфологией частиц. Эти твердые растворы были выбраны исходя из максимальной фотоактивности в реакции окисления бензол-1,4-диола (гидрохинона) при облучении его растворов светом синего диапазона [9]. Изменение концентрации As (III) контролировали йодометрически согласно реакции [10]:



УФ-облучение проводили в стеклянной фотореакторной ячейке емкостью 50 см^3 . Раствор As (III) с исходной концентрацией 30 мг/дм^3 в количестве 30 см^3 добавляли в реактор. Затем в раствор с рН ~ 7 добавляли 0,25 г катализатора. Реактор с суспензией $Zn_{1-x}Cu_xO$ был помещен на магнитную мешалку, облучение проводили с помощью лампы БУФ-15 ($\lambda_{\text{max}} = 253 \text{ нм}$). Суспензию перемешивали в темноте в течение 30 минут, чтобы обеспечить адсорбционное равновесие перед освещением. После обработки катализатор отделяли от раствора фильтрованием через мембранный фильтр Advantec (толщина 0,20 мм), и затем раствор анализировали для определения концентраций.

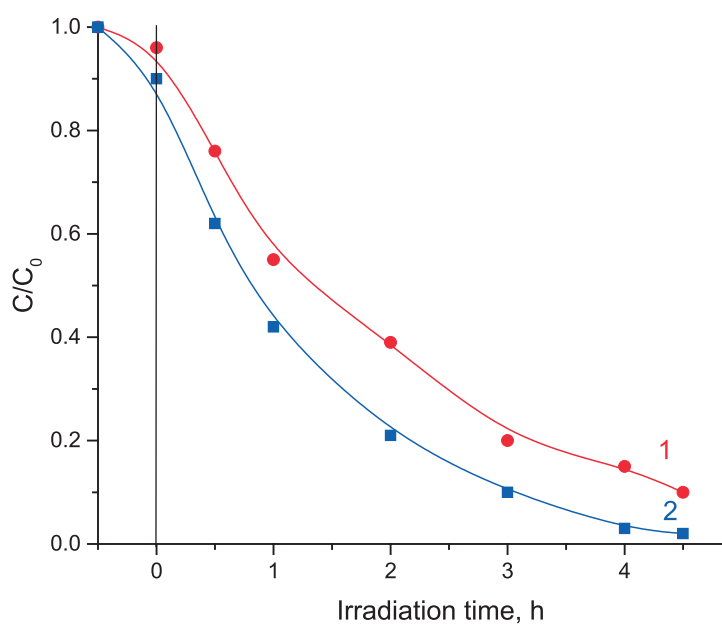
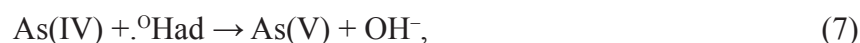
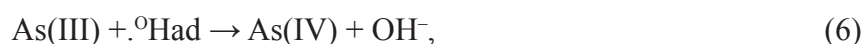


Рис. 2. Влияние состава катализатора $Zn_{1-x}Cu_xO$ на фотоокисление As (III): для $x = 0,025$ (1) и $x = 0,05$ (2)

Аналогичные зависимости получены при облучении фотоячейки светом видимого спектрального диапазона ($\lambda_{max} = 440-460$ нм). Следует отметить увеличение времени реакции до 10 часов. Для недопированного ZnO фотокаталитические характеристики низки из-за его узкого диапазона поглощения света и быстрой рекомбинации электронно-дырочных пар. В твердых растворах $Zn_{1-x}Cu_xO$ ионы меди не только создают эффективный акцепторный уровень в запрещенной зоне ZnO, который препятствует процессу рекомбинации в ходе фотодеградации, но и способствуют образованию дефектов в структуре ZnO. Так, методом ЭПР установлено существование однозарядных кислородных вакансий, которые вносят вклад в зонную структуру оксида цинка и таким образом влияют на смещение его оптического диапазона. При воздействии света на поверхность частицы $Zn_{1-x}Cu_xO$ фотоиндуцированные электроны мигрируют в зону проводимости (CB), а фотоиндуцированные дырки остаются в валентной зоне (VB). Электрон захватывается акцепторным уровнем Cu^{2+} , который превращается в Cu^+ . В результате продолжительность жизни фотоиндуцированных дырок повышается, и электронно-дырочные пары эффективно разделяются. Затем гидроксильные группы с поверхности частицы катализатора реагируют с дырками в валентной зоне ZnO, что приводит к образованию реакционноспособных гидроксильных радикалов ($\cdot OH$), чрезвычайно активных окислителей. Таким образом, рекомбинация фотогенерированных электронов и дырок является одним из наиболее важных факторов, определяющих фотоактивность катализатора при облучении в обоих световых диапазонах. Процесс фотокатализа на $Zn_{1-x}Cu_xO$ можно представить схематически (рис. 3) и в виде последовательности:



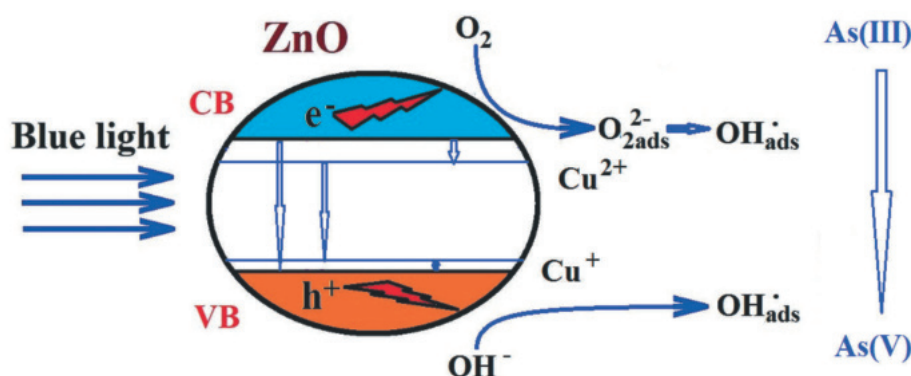


Рис. 3. Схематическое изображение процессов, происходящих на частице $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами научно-исследовательских работ ИХТТ УрО РАН.

Список литературы

1. Vaiano V., Iervolino G. Facile method to immobilize ZnO particles on glass spheres for the photocatalytic treatment of tannery wastewater // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018. V. 518. P. 192–199.
2. Reddy K. R., Karthik K. V., Prasad S. B. B. et al. Enhanced photocatalytic activity of nanostructured titanium dioxide/polyaniline hybrid photocatalysts // *Polyhedron*. 2016. V. 120. P. 169–174.
3. Lee K. M., Lai C. W., Ngai K. S., Juan J. C. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review // *Water Res.* 2016. V. 88. P. 428–448.
4. Ulyankina A., Leontyev I., Avramenko M. et al. Large-scale synthesis of ZnO nanostructures by pulse electrochemical method and their photocatalytic properties // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2018. V. 76. P. 7–13.
5. Qiu X., Li G., Sun X., Li L., Fu X. Doping effects of Co^{2+} ions on ZnO nanorods and their photocatalytic properties. // *Nanotechnology*. 2008. V. 19, № 21. Article ID215703.
6. Milenova K. I., Eliyas A. E., Blaskov V. N. et al. Copper doped zinc oxide nanopowders used for degradation of residual azo dyes in wastewaters // *Bulg. Chem. Comm.* 2015. V. 47, № 1. P. 336–341.
7. Gyrdasova O. I., Melkozerova M. A., Baklanova I. V. et al. Synthesis, structure, and photocatalytic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$: CuO composites with various morphologies of aggregates // *Doklady chemistry*. 2017. V. 474 (1). P. 105–108.
8. Vaiano V., Iervolino G., Rizzo L. Cu-doped ZnO as efficient photocatalyst for the oxidation of arsenite to arsenate under visible light // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018. V. 238. P. 471–479.
9. Гырдасова О. И., Красильников В. Н., Мелкозерова М. А. и др. Синтез, микроструктура и собственная дефектность фотоактивных твердых растворов $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.1$) с трубчатой формой агрегатов // *Доклады академии наук*. 2012. Т. 447. № 3. С. 292–296.
10. Немодрук Ф. Ф. Аналитическая химия мышьяка. М.: Наука, 1976. 240 с.

ОСОБЕННОСТИ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГЛИЦЕРАТНО-ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

В. А. Вальнев, В. Г. Лобанов, Л. А. Лубнин

*(ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина»,
г. Екатеринбург, Россия, va.valnev@urfu.ru)*

Во многих случаях анодное растворение цветных металлов и сплавов сопровождается образованием на поверхности анодов пленки плохо растворимых продуктов. Результатом такого процесса является пассивация анода. Дальнейшее растворение анода замедляется или полностью прекращается. Большую склонность к пассивации проявляют такие металлы, как свинец, сурьма, олово. По этой причине электрохимическое рафинирование сплавов, содержащих эти металлы в заметных количествах, практически невозможно.

Продукт, выделяемый при получении чистого свинца пирометаллургическим способом — серебряная пенка, может содержать помимо указанных металлов золото, серебро, медь, цинк, висмут, железо, теллур и некоторые другие [1–4]. Совершенствование технологии комплексной переработки данного многокомпонентного сырья весьма актуально.

Основной задачей при переработке серебряной пены является выделение благородных металлов. Традиционные технологии сводятся к дистилляции пены в электродных печах с целью отгонки до 90 % цинка. Серебряный свинец купелируют — окисляют до глета, золото и серебро остаются в ванне печи в сплаве, называемом металлом Доре. Металл Доре разливают в изложницы и отправляют на аффинаж [5–8].

В качестве альтернативы купелированию был предложен способ, разработанный в 1956 г. в институте Гинцветмет [5]. Электролит содержал 80 г/дм³ Pb и 100 г/дм³ сульфаминовой кислоты. В катодный осадок извлекли 95 % Pb, а в шлам — 100 % всех драгоценных металлов. Расход энергии составлял 150 квт·ч/т свинца. Выход шлама равнялся ориентировочно 17 % от массы растворившейся части анода; шлам содержал, %: 82 Ag; 0,1 Au; 3,5 Pb; 6,5 Cu; 3,5 Zn; 0,6 Bi и 11,3 Sb. Металлы более электроположительные, чем свинец, остаются в анодном шламе (практически все примеси); только олово осаждается вместе со свинцом.

Большое распространение при электрорафинировании черного свинца получил электролит на основе кремнефтористоводородной кислоты и кремнефтористого свинца. Подлежащий рафинированию свинец после обезмеживания отливали в аноды в виде пластин. Полученный шлам содержал, %: 12–20 Pb; 4–5 Ag; 6–15 Cu; 25–30 Sb; 9–15 As [3].

Известна электроэкстракция свинца из азотнокислых растворов с получением катодного осадка — металлического свинца и анодного — диоксида свинца. Анод изготавливался из титана, катод — из свинца. При концентрации в электролите, моль/дм³: 0,5 Pb и 0,5 HNO₃ достигали выхода по току 94 % без выделения нитрозных газов. Для снижения дендритообразования катодного осадка в электролит добавляли муравьиную кислоту в количестве ~ 440 г на 1 тонну катодного свинца [9].

Анодное растворение сплавов, содержащих, помимо свинца, сурьму и олово в значимых количествах (более 10 %), с использованием указанных электролитов не представляется возможным, поскольку олово уже при комнатной температуре образует на поверхности сплава оксидную пленку, что обуславливает необратимую пассивацию, уменьшает скорость анодного растворения.

При совместной переработке некоторых свинецсодержащих промпродуктов на АО «Урал-электромедь» при рафинировании свинца получают серебряную пенку следующего состава, масс. %: 78,58 Pb, 15,95 Zn, 0,47 Bi, 0,22 Cu, 0,36 Fe, 0,63 Te, 0,005 As, 0,008 Sb, 0,003 Sn, 0,006 Ni, 0,002 Al, 0,02 Ca, 0,01 Mg, 4,31 Ag [2].

Целью исследований является разработка экономически эффективных и экологически безвредных технологических процессов извлечения ценных компонентов из сплавов.

Представляет интерес разработка электрохимического разделения компонентов сплава. Для переработки данного сырья в качестве приоритетного выбран щелочно-глицератный электролит [10–12]. По данным [13], при использовании анодов из сплава свинца с сурьмой в оптимальных условиях происходит анодное растворение обоих металлов [14–15], но в отдельных случаях поверхность анода окисляется до диоксида свинца, на котором фактически и протекает реакция.

Для исследований особенностей поведения полиметаллического сплава и отдельных компонентов в условиях анодной поляризации использовали потенциодинамический метод. В исследованиях были использованы электроды из следующих металлов: сплав пенки, свинец, сурьма, олово, медь, цинк и серебро. Изготавливали электроды непосредственно плавкой металлических реактивов марки «Ч» в электрической печи, с последующим литьем в цилиндрические формы из графита. Образцы механически обрабатывали до диаметра 7 мм и запрессовывали во фторопластовые обоймы. Измерения проводили методом вращающегося диска с помощью приставки Вольта «ЕМ-04», скорость вращения 800 об/мин при комнатной температуре 25 °С.

Анодное растворение металлов изучали с помощью гальваностата-потенциостата ИРС-Pro, задавая интервал изменения потенциала от $-0,5$ мВ до 2 мВ с разверткой 100 мВ/с, так как при малых скоростях развертки образуется плотный пассивирующий слой. Использовали растворы с равными концентрациями в них щелочи и глицерина: 25, 50, 100, 150 г/дм³. Измерения проводили в открытой ячейке без разделения вспомогательного (платина) электрода и электрода сравнения (х.с.э.) пористой стеклянной или мембранной перегородками.

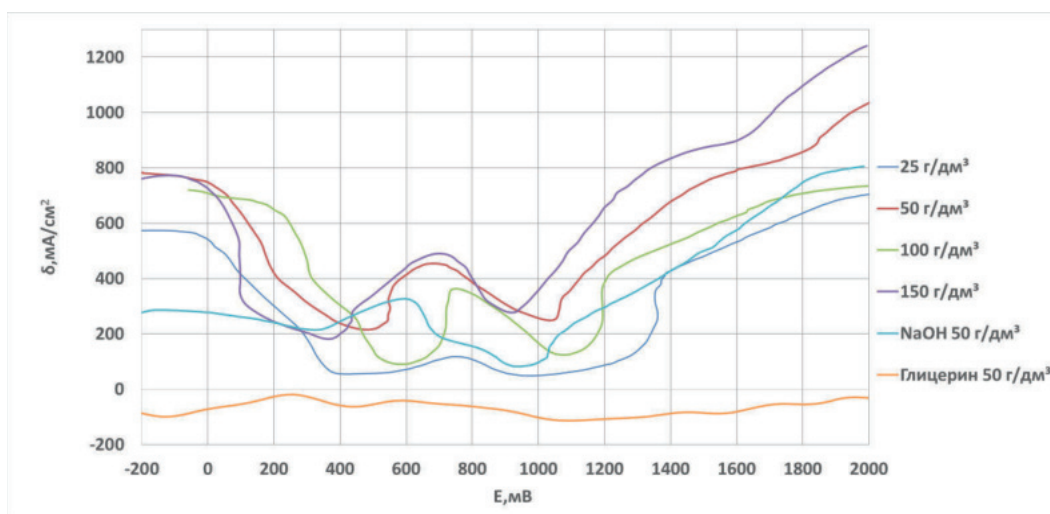


Рис. 1. Поляризационные кривые анодного растворения электрода из «пенки» при различных концентрациях электролита

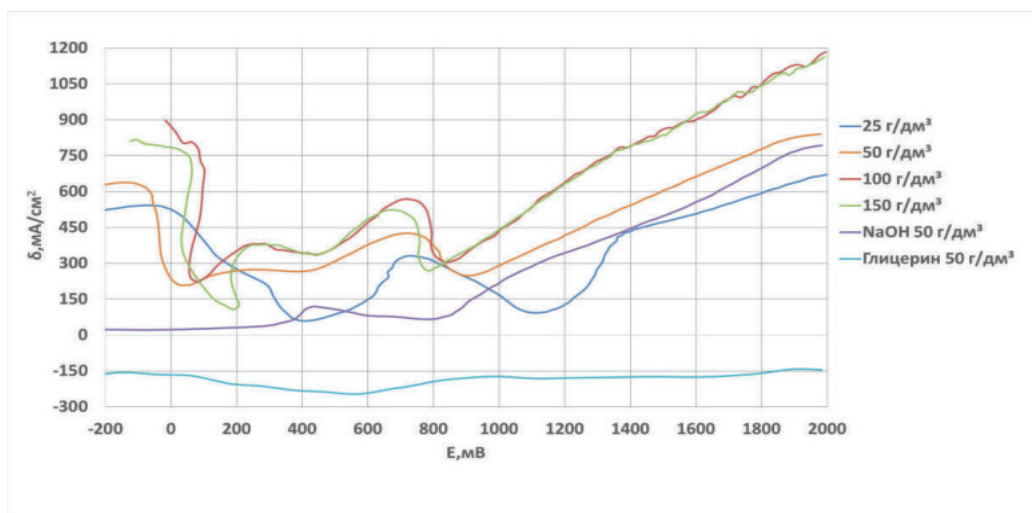


Рис. 2. Поляризационные кривые свинца при различных концентрациях электролита

Можно отметить, что первый пик тока на рисунках 1 и 2 в районе 0 мВ, по нашему мнению, связан с выделением водорода, которое начинается еще в катодной области, правее стационарного потенциала (-800 мВ). Рост тока окисления (δ) в этой области потенциала определяется особенностями ячейки, в частности емкостными свойствами. Выделение кислорода становится заметным

с 900–1200 мВ. Таким образом, при большей концентрации щелочи снижается потенциал начала выделения кислорода. При 700–800 мВ отмечали спад тока, что может свидетельствовать о процессе пассивации, обусловленном образованием промежуточных продуктов на поверхности диска.

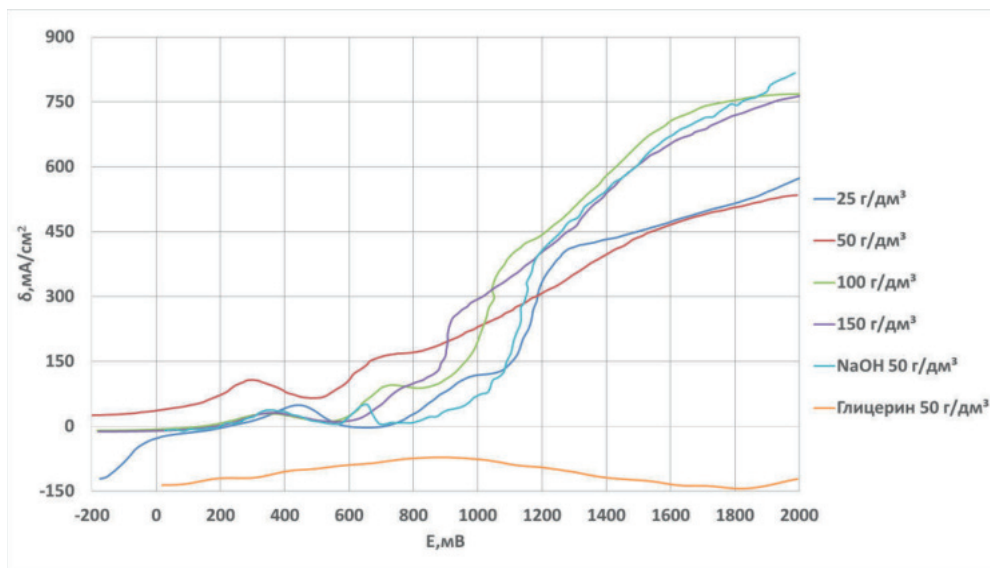


Рис. 3. Поляризационные кривые серебра при различных концентрациях

Серебро в электролитах щелочь-глицерин пассивируется, при измерениях диск покрывается рыхлым черным осадком, при потенциалах 700–900 мВ наблюдали начало выделения кислорода.

Выводы. При электролизе сплава Pb — Sb — Sn — Cu — Zn — Ag в щелочно-глицериновом электролите серебро не растворяется и выпадает в виде анодного шлама. Селективного окисления свинца или сурьмы из анодного сплава не выявлено.

Определение механизма пассивации, влияние состава электролита, температуры, скорости вращения рабочего электрода и развертки потенциала на анодную поляризацию выбраны темой дальнейших исследований.

Список литературы

1. Экилик В. В. Теория коррозии и защиты металлов: методическое пособие. Ростов-на-Дону: РГУ, 2004. 67 с.
2. Королев А. А., Краюхин С. А., Мальцев Г. И., Филатов Е. С. Переработка серебристой пены вакуумной дистилляцией // Известия вузов. Цветная металлургия. 2017. № 4. С. 21–29.
3. Баймаков, Ю. В., Журин А. И. Электролиз в гидрометаллургии. М.: Metallurgizdat, 1963. 616 с.
4. Лебедев В. А. Теория электрометаллургии цветных металлов. Екатеринбург: УПИ, 1991. 107 с.
5. Лоскутов Ф. М. Металлургия свинца. М.: Металлургия, 1965. 528 с.
6. Зайцев В. Я., Маргулис Е. В. Металлургия свинца и цинка. М.: Металлургия, 1985. 263 с.
7. Смирнов Н. П. Рафинирование свинца и переработка промпродуктов. М.: Металлургия, 1977. 280 с.
8. Абдеев М. А., Гецкин Л. С., Заплавный А. Я. и др. Современные способы переработки свинцово-цинковых руд и концентратов. М.: Металлургия, 1964. 287 с.
9. Остановова С. В., Пашков Г. Л., Дроздов С. В., Чубаров А. В. Изучение процесса электроэкстракции свинца из азотнокислых сред // Сб. матер. науч. конф. «Интеллект-2002». Красноярск, 2002. С. 327–328.
10. Бугенов Е. С., Нурлыбаев Р. Е., Шайдарбекова Ж. К., Мурзагулова А. А. Электролиз сурьмы из щелочно-глицератных растворов // Вестник КазНТУ. 2013. № 1. С. 112–114.
11. АС № 195105 СССР. Глицератный способ переработки свинцового сырья / Байбородов П. П., Ежков А. Б. Заявл. 22.03.1966; опубл. 12.04.1967, Бюл. № 9. 2 с.
12. Ишанходжаев С. Химия и технология получения сурьмы, свинца и их соединений в присутствии многоатомных спиртов: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.01 / Ишанходжаев Саид. Ташкент, 1997. 49 с.
13. Vaizer M. M., Lund H. Organic electrochemistry // Органическая электрохимия. 1988. С. 187.
14. Абдурахмонов С. Разработка и усовершенствование технологии извлечения золота и сурьмы из труднообогатимых руд: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.15.08 / Абдурахмонов Сойиб. Навоий, 1997. 31 с.

15. Куркчи Э. У., Федоренко А. М., Куркчи У. М. Растворимость оксидов сурьмы (III) в водных растворах многоатомных спиртов и гидроксидов кальция, бария // Ученые записки Таврического государственного университета. 2000. № 13. Т. 2. С. 185–188.

УДК 669.295; 628.477.6

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ НА ОСНОВЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО ШЛАКА И АЛЮМИНИЕВОЙ БРОНЗЫ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА

М. Н. Захаров, Н. И. Ильиных, О. В. Романова, О. Ф. Рыбалко, В. А. Паньков, Б. П. Кузьмин
(ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия,
mr.mizani@mail.ru)

В настоящей работе изучена возможность использования техногенного сырья — титаносодержащего шлака, с добавлением алюминиевой бронзы марки ПГ-19М-01 (ТУ 48-4206-156-82) и порошка алюминия марки ПА-4 (ГОСТ 6058–73) для получения композитного материала. Предполагалось получение композитного материала, состоящего из частиц интерметаллидов на основе титана, железа и алюминия, находящихся в мягкой, пластичной матрице, обеспечивающей последующее формование композита в виде проволоки для получения порошкового материала или плазменного напыления покрытий, упрочненных интерметаллическими частицами и не требующих нанесения дополнительного подслоя.

В состав смеси для получения композита добавили порошок бронзы для улучшения и интенсификации теплопроводности в объеме, уменьшения пористости, вывода к периферии неметаллических включений и газовых пузырьков, а также для лучшего формования образца при прессовании смеси. Порошок алюминия ввели в состав смеси для восстановления оксидов железа, титана и других ценных металлов, притом что его растворимость в бронзе ограничена.

Состав, структура и содержание компонентов, а следовательно, и интегральные физико-химические свойства новых материалов, зависят от исходного соотношения элементов, параметров и степени неравновесности исследуемой системы (скоростей нагрева, охлаждения, градиентов температур и других технологических факторов). При реализации устойчивого управляемого процесса зачастую приходится варьировать входные параметры: исходный состав, температуру, давление и т.д. Подбор этих параметров в значительной степени может быть осуществлен посредством термодинамических расчетов, что позволяет существенно сократить объем экспериментальных исследований и тем самым уменьшить временные и материальные затраты для отработки процесса.

Для равновесных (квазиравновесных) процессов осуществление термодинамических расчетов является необходимым этапом исследования. В случае неравновесных процессов термодинамические расчеты позволяют оценить предельные значения различных параметров процесса.

В настоящей работе исследование проводилось с использованием программного комплекса TERRA [1] и методики термодинамического моделирования [2–4]. Достоверность и эффективность результатов термодинамического моделирования в значительной степени определяются наличием надежных данных о термодинамических свойствах веществ и их взаимной согласованностью. С целью формирования базы данных для моделирования проведен поиск экспериментальных и теоретических результатов о термодинамических свойствах соединений, входящих в состав исследуемой системы [5–17]. Однако следует отметить, что в доступной литературе сведения о термодинамических свойствах ряда бинарных соединений в конденсированном состоянии (твердом и жидком) отсутствуют, а иногда и противоречивы. Поэтому с использованием различных методов, например [18–21], были рассчитаны термодинамические свойства: стандартные энтальпии и энтропии образования, температурные зависимости теплоемкостей, приращение энтальпии.

Термодинамическое моделирование системы: шлак — бронза — алюминий. Моделирование выполнено в интервале температур 273–4273 К в атмосфере гелия (1 масс.%) при общем давлении $P = 5 \cdot 10^4$ Па (0,05 МПа). Составы шлака и бронзы были определены по результатам химического

анализа. В состав расчетной системы были включены следующие 17 элементов: Al, Ca, Cl, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, O, Si, Ti, V, Zn, F, He. При моделировании учитывали термодимические 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.

На рисунке 1 представлены температурные зависимости содержания компонентов конденсированной фазы, образующейся при равновесном нагревании моделируемой системы. Как видно из рисунка, основными компонентами конденсированной фазы являются FeAl_3 , TiAl , TiO , Cu_2Al , Al_2O_3 , MgAl_2O_4 , содержание остальных компонентов существенно ниже (менее 1 масс.%).

Термодинамические расчеты возможного получения продуктов реакции показали, что при всех выбранных температурах спекания образуются одни и те же соединения (FeAl_3 , TiAl , TiO , Cu_2Al , Al_2O_3 , MgAl_2O_4 и др.), но при 1100°C изменяется их соотношение.

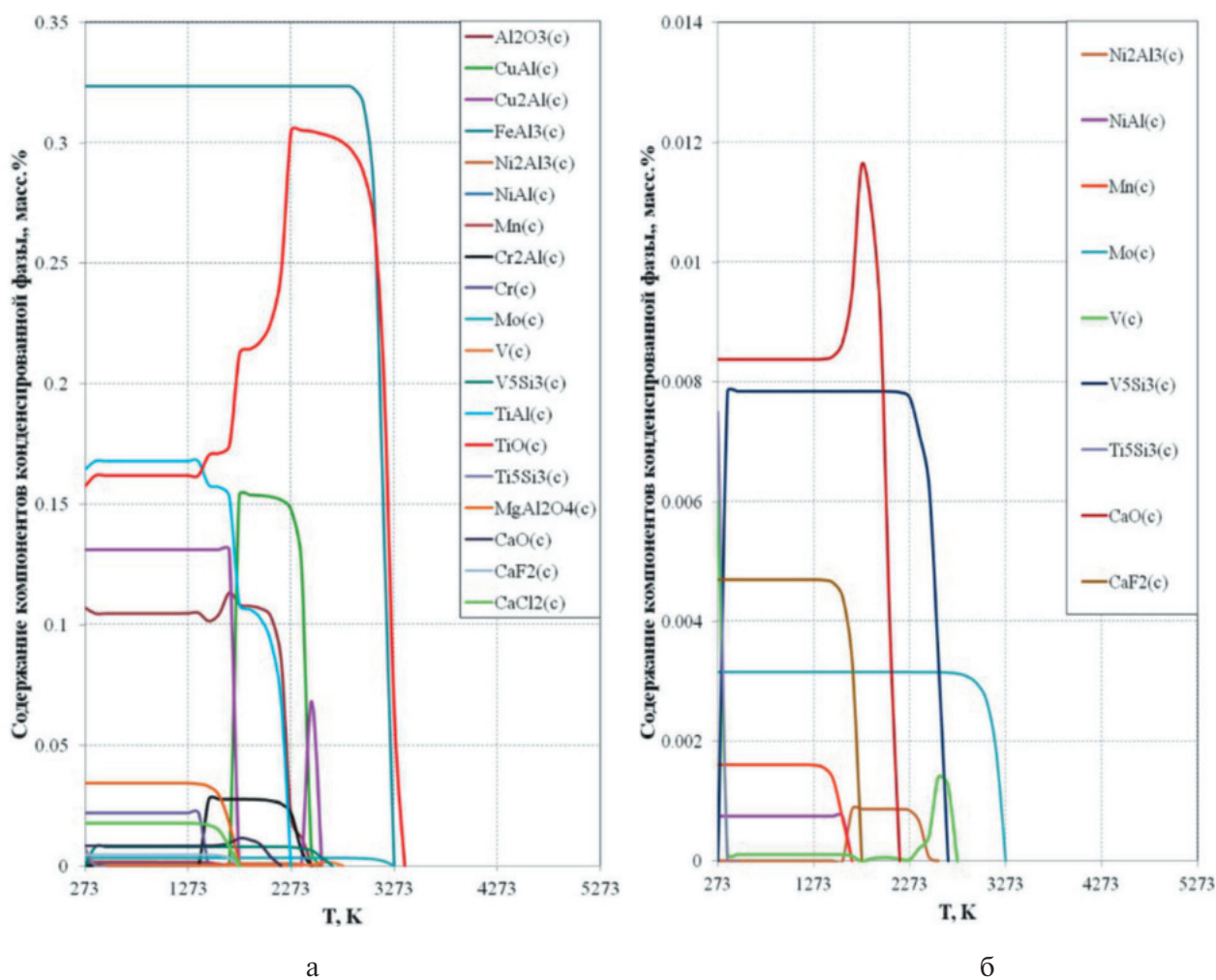


Рис. 1. Содержание компонентов конденсированной фазы по результатам моделирования: а) основные; б) с содержанием менее 1 масс.%

Эксперимент. В качестве экспериментального оборудования использовали: виброистиратель «ИВ-микро»; рентгено-флуоресцентный спектрометр S8 Explorer; анализатор частиц Samsizer XT; пресс МС-500; лабораторную вакуумную печь; сканирующий электронный микроскоп Quanta 200 Pegasus.

Для экспериментов был получен порошковый материал из титансодержащего шлака дроблением и последующим истиранием в виброистирателе. Частицы не сферичные, но близки к симметричным (средний коэффициент симметричности частиц составил 0,870, сферичности — 0,616). Химический состав шлака, масс. %: Ti — 52,01; O — 21,00; Fe — 14,85; Ca — 3,34; Cl — 2,55; Al — 2,21; V — 1,35; Mg — 1,05; другие — 1,64.

Элементный анализ и параметры формы частиц порошка бронзы ПГ-19М-01 определили аналогичными способами, как для порошка шлака. Частицы осколочные, несимметричны (средний коэффициент симметричности частиц составил 0,758, сферичности — 0,451). Химический состав порошка бронзы масс. %: Cu — 48,98; Fe — 30,11; Cr — 9,61; O — 6,90; Al — 1,40; Mn — 0,54; Si — 0,38; другие — 2,08.

Параметры формы частиц алюминиевого порошка были также определены на приборе Samsizer XT. Частицы не сферичные, осколочные, малосимметричны (средний коэффициент симметричности частиц составил 0,777, сферичности — 0,540).

Все компоненты были взяты крупностью (–100) мкм. Для получения композитного материала был выбран состав, масс. %: шлак — 40, бронза — 30, алюминий — 30. Из смеси компонентов взяты навески (по 4 г), из которых спрессованы таблетки в разборной прессформе при давлении 350 кН (1981,6 МПа). Полученные таблетки спечены в лабораторной вакуумной печи, в среде гелия при избыточном давлении $5 \cdot 10^4$ Па (с предварительным вакуумированием) при температурах 1173, 1273 и 1373 К. Скорость нагрева была принята 6 К/мин, время выдержки при максимальной температуре — 1 час и охлаждение с печью.

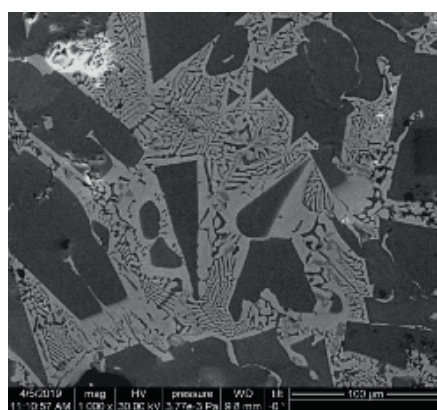


Рис. 2. Микрошлиф образца, спеченного при 1273К, $\times 1000$

Микрорентгеновский анализ показал, что в результате спекания в образцах (рис. 2) образуются крупные частицы разной формы (как геометричные, так и бесформенные) с малым содержанием меди и большим содержанием титана, железа и алюминия (в среднем: 11 % Al, 37 % Ti, 22 % Fe, 26 % Cu). Частицы образовались в матрице с преобладанием меди (в среднем: 86 % Cu, 6 % Al, 2 % Ti, 2 % Fe) с мелкими включениями, которые по составу близки к крупным частицам. Распределение хрома в образце равномерное. Поры и включения обнаружены в основном в матрице. В крупных частицах они единичные.

Выводы. Проведено термодинамическое моделирование системы «шлак — бронза — алюминий» в интервале температур 273–4273 К в атмосфере гелия при общем давлении $P = 5 \cdot 10^4$ Па. Выявлены особенности поведения и температурные интервалы существования основных компонентов конденсированной и газовой фаз, образующихся при равновесном нагревании. Термодинамические данные дают представление только о равновесных состояниях сложных систем, в то время как реальные состояния систем зачастую неравновесны, что объясняет некоторое возможное расхождение в экспериментальных и теоретических результатах.

Полученные в данной работе образцы состоят из крупных частиц различной формы, содержащих в себе, скорее всего, алюминиды титана и железа, их соединения между собой и с медью, и матричного твердого раствора на основе меди, из которого происходит выделение мелких частиц, близких по составу к крупным. Для получения композитного материала из рассмотренной в данной работе смеси необходима температура спекания не ниже 1273 К. В дальнейшем планируется оценить влияние температуры на структуру и свойства полученного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН (грант № 18–5–3–37), а также по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН в рамках Программы фундаментальных исследований государственных академий, эксперименты выполнены с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

Список литературы

1. 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.
2. Синярев Г. Б., Ватолин Н. А., Трусов Б. Г., Моисеев Г. К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1983. 263 с.
3. Ватолин Н. А., Моисеев Г. К., Трусов Б. Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 353 с.
4. Ильиных Н. И., Куликова Т. В., Моисеев Г. К. Состав и равновесные характеристики металлических расплавов бинарных систем на основе железа, никеля и алюминия. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 236 с.
5. Yokokawa H. Tables of Thermodynamic Properties of Inorganic Compounds // J. Nat. Chem. Laboratory for Industry Japan. 1988. V. 83. P. 27.
6. Barin I., Knacke O., Kubashewski O. Thermochemical properties of inorganic substances — Supplement. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1977. 861 s.
7. Баталин Г. И., Белобородова Е. А., Казимиров Е. А. Термодинамика и строение жидких сплавов на основе алюминия. М.: Металлургия, 1983. 160 с.
8. Термодинамические свойства неорганических веществ: справочник /А. П. Зефиоров [и др.]; под ред. А. П. Зефиорова. М.: Атомиздат, 1955. 233 с.
9. Massalski T. V. Binary Alloy Phase Diagrams // American Society for Metals. Metals Park. Ohio, 1986. V. 1. 1987. V. 2. 2224 p.
10. Landolt-Börnstein: Thermodynamic Properties of Inorganic Material. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1999.
11. Knacke O., Kubaschewski O., Hesselmann K. Thermochemical properties of inorganic substances. Berlin: Springer-Verlag, 1991. 1114 p.
12. Meschel S. V., Kleppa O. J. Thermochemistry of alloys of transition metals and lanthanide metals with some IIIb and IVb elements in the periodic table // Journal of Alloys and Compounds. 2001. 321. P. 183–200.
13. Colinet C. Ab-initio calculation of enthalpies of formation of intermetallic compounds and enthalpies of mixing of solid solutions // Intermetallics. 2003. 11. P. 1095–1102.
14. Кузьмин М. П. Определение устойчивости интерметаллидов в техническом алюминии // Вестник ИрГТУ. 2013. № 8 (79). С. 143–148.
15. Kulikova T. V., Majorova A. V., Shunyaev K. Yu., Ryltsev R. E. Thermodynamic properties of Cu–Zr melts: The role of chemical interaction // Physica B: Condensed Matter. 2015. V. 466–467. P. 90–95.
16. Kulikova T. V., Maiorova A. V., Ryltsev R. E., Shunyaev K. Yu. Chemical interaction, thermodynamics and glass-forming ability of Cu–Zr–Al melts // Physica B: Condensed Matter. 2019. V. 558. P. 82–85.
17. Cupid Damian M., Kriegel Mario J., Fabrichnaya Olga et al. Thermodynamic assessment of the Cr–Ti and first assessment of the Al–Cr–Ti systems // Intermetallics. 2011. № 19. P. 1222–1235.
18. Морачевский А. Г., Сладков И. Б. Термодинамические расчеты в металлургии. М.: Металлургия, 1985. 136 с.
19. 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.
20. Васильев В. П., Ильиных Н. И., Тальдрик А. Ф. Связь термодинамических свойств с Периодическим законом // Расплавы. 2015. № 3. С. 61–65.
21. Кузьмин М. П., Бегунов А. И. Приближенные расчеты термодинамических характеристик интерметаллических соединений на основе алюминия // Вестник ИрГТУ. 2013. № 1 (72). С. 98–101.

УДК 669.447:544.6.018.4

АНОДНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СПЛАВОВ Bi-Sb-Pb В РАСПЛАВЕ KCl-PbCl₂

П. А. Архипов¹, Ю. П. Зайков^{1,2}, Ю. Р. Халимуллина¹, А. С. Холкина^{1,2}

(1 — Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, arh@ihte.uran.ru; 2 — УрФУ им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, i.p.zaikov@urfu.ru)

Для разработки технологии электрорафинирования сплавов в расплавленных хлоридных системах необходимо знание механизмов процессов, протекающих на жидкометаллических электродах. Ранее измерены равновесные потенциалы псевдодвойной жидкометаллической системы Pb-Sb-Bi в расплаве KCl-PbCl₂ в области температур 723–893 К для широкого интервала концентраций ком-

понентов в сплаве. Рассчитаны термодинамические характеристики системы Pb-Sb-Bi в области жидкого состояния [1].

Анодное поведение сплавов Pb-Bi исследовано в работах [2–4]. Авторы работы [2] измерили поляризацию свинцового анода в эквимольной смеси KCl — NaCl, эвтектическом расплаве KCl — LiCl, а также при добавлении 1,0 и 10,0 масс.% PbCl₂ к смеси KCl — LiCl. Установлено, что при добавлении в электролит ионов свинца поляризационная кривая смещается в положительную сторону. Делимарский Ю. К. с соавторами исследовали разделение сплавов свинца с висмутом [3]. В своей работе они подтвердили результаты, полученные ранее А. Ф. Алабышевым и Е. М. Гельманом [4], и показали, что при пропускании через ячейку электрического тока анодная поляризация через 90 минут от начала электролиза при $i_a = 0,2 \text{ А/см}^2$ достигает постоянного значения, равного 45–50 мВ. Авторы предположили, что источником анодной поляризации являются концентрационные изменения, происходящие во время электролиза на границе солевой и металлической фаз. Об анодном растворении свинцово-сурьмяных сплавов упоминается в работах [5–7]. Исследуя электрохимическое разделение сплавов Pb-Sb (10,0 масс.% свинца) при 973–1073 К в эвтектическом расплаве KCl-NaCl при содержании 7,0 масс.% PbCl₂, авторы работ [5, 7] показали, что при снижении свинца в анодном сплаве 0,03–10,0 масс.% процесс протекает со 100 %-м анодным выходом по току [5], который уменьшается до 30–40 % при содержании Pb в сплаве менее 0,03 масс.%. При анодном растворении сплавов Pb-Sb в расплаве (773 К) (48 мол.%) PbCl₂ — (35 мол.%) KCl — (17 мол.%) NaCl максимальная поляризация анода, содержащего 0,7–46,0 масс.% свинца, при плотности тока 0,5 А/см² составляет соответственно 80–90 мВ относительно свинцового электрода сравнения [6, 7]. Сведений о растворении сплавов Bi-Sb-Pb в литературе не найдено.

В настоящей работе исследовано влияние состава жидких металлических систем висмут-сурьма-свинец на анодную поляризацию в расплавленной смеси хлоридов свинца и калия.

Анодное растворение сплавов Pb-Bi-Sb изучили методом отключения тока из стационарного состояния в гальваностатическом режиме, используя гальваностат-потенциостат IPC-Pro. Поляризацию измеряли в момент выключения тока, амплитуда импульсов постоянного тока составляла от 0,001 до 1 А, время поляризации 7–8 с. Эксперименты по измерению анодной поляризации провели в электрохимической ячейке, описанной в работах [8, 9]. На дно ячейки помещали алундовый тигель. В тигель загружали приготовленный сплав, электролит, электрод сравнения, рабочий электрод и алундовый чехол с термопарой. Газовое пространство ячейки герметизировали, эвакуировали воздух и заполняли очищенным аргоном. Далее ячейку помещали в печь сопротивления и нагревали до заданной температуры под избыточным давлением аргона. Рабочим электродом (анодом) служил сплав заданного состава. Роль вспомогательного электрода выполнял сплав такого же состава, расположенный на дне тигля. В качестве электролита для вспомогательного и рабочего электродов использовали расплавленную эквимольную смесь хлоридов калия и свинца. Измерения проводили относительно металлического свинца, находившегося в контакте с электролитом. Электролиты рабочего электрода и электрода сравнения разделяли диафрагмой из асбеста Гуча. Токосвод к жидкометаллическим электродам осуществляли при помощи стержней из молибдена диаметром 1 мм. Проведены измерения анодной поляризации сурьмы, висмута и сплавов Pb-Sb-Bi. Состав рабочих электродов приведен в таблице.

Таблица

Состав рабочих электродов, мол.%

№	Висмут	Сурьма	Свинец
1	68,0	25,0	7,0
2	86,0	12,0	2,0
3	73,5	25,0	1,5
4	87,0	12,0	1,0
5	0,0	100,0	0,0
6	97,5	2,0	0,5
7	100,0	0,0	0,0

На рисунке 1 представлены результаты измерений анодной поляризации сплавов и металлических сурьмы и висмута в расплаве $KCl-PbCl_2$. С уменьшением содержания свинца и сурьмы в тройных сплавах равновесный потенциал сдвигается в область более положительных значений и достигает 0,950 В, при отсутствии в нем свинца и сурьмы. На поляризационных кривых для тройных сплавов можно выделить два характерных участка. На первом участке при увеличении плотности тока от 0,001 до 0,1 А/см² (кривая 1), до 0,07 А/см² (кривая 2) и до 0,05 А/см² (кривая 3) растворение сплава протекает с незначительным отклонением потенциала от его равновесного значения. На втором участке кривой возрастание плотности тока до 2 А/см² приводит к смещению значений потенциалов анода в положительную область и достигает значений –1,143, –1,109 и –1,090 В для кривых 1, 2, 3 соответственно. На поляризационной кривой для сплава Pb-Sb-Bi (1–12–87) потенциал на втором участке достигает потенциала, соответствующего потенциалу выделения сурьмы –1,025 В (кривая 4), а для сплава Pb-Sb-Bi (0,5–2–97,5) потенциал на втором участке достигает потенциала, соответствующего потенциалу выделения висмута –0,930 В (кривая 5).

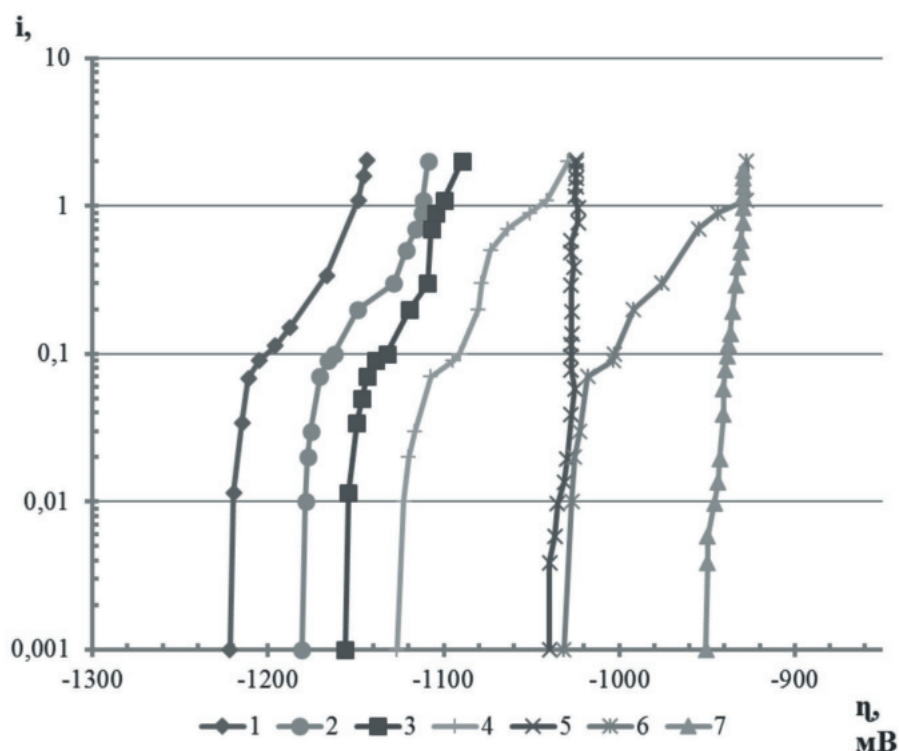


Рис. 1. Анодная поляризация сурьмы, висмута и тройных сплавов при 773 К

По виду концентрационной зависимости поляризационных кривых можно сделать предположение о диффузионном характере анодного процесса на жидких металлических сплавах в расплаве $KCl-PbCl_2$ (50–50 мол. %). Механизм растворения может быть следующим. При малых отклонениях потенциала от равновесных значений происходит растворение металлического свинца по реакции:



Увеличение анодной поляризации обусловлено дефицитом свинца в диффузионном слое со стороны сплава, возникающим из-за недостаточной скорости доставки электроотрицательного компонента сплава Pb-Sb-Bi в зону реакции из глубины сплава. В результате происходит возрастание содержания сурьмы и висмута на границе металлический сплав — солевой расплав. Величина потенциала анода сдвигается в положительную сторону, что создает условия, при которых возможно растворение сурьмы по реакции:



Увеличение анодной поляризации обусловлено дефицитом сурьмы в диффузионном слое со стороны сплава. Возрастает содержание висмута на границе металлический сплав — солевой расплав. Значение потенциала анода сдвигается в положительную сторону, что приводит к растворению висмута по реакции:



Полученные данные по поляризации сплавов показывают, что эффективное удаление свинца из сплавов возможно даже при потенциалах, достаточно близких к потенциалу выделения электроположительного компонента. Сплавы свинца с сурьмой и висмутом подвергали электрохимическому разделению в ячейке с пористой керамической диафрагмой. Подробное описание конструкции электролизера для разделения сплавов представлено в работе [10]. Диафрагма изготовлена в виде пористого тигля методом плазменного напыления порошка корундовой керамики с заданным значением объемной пористости и размером пор. Объемная пористость составляет 30 % с размером пор 10–30 мкм. Такая керамика проницаема для расплавленного солевого электролита и непроницаема для анодного сплава и катодного свинца. Использование тигля из пористой керамики в качестве диафрагмы позволяет создать электролизер с вертикально расположенными жидкометаллическими электродами. Внутри диафрагмы находится катодный свинец, снаружи анодный сплав. Пористая диафрагма заполняется хлоридным электролитом эвтектического состава KCl-PbCl_2 и помещается в электролизер, создавая компактное расположение между анодом и катодом. Такая конструкция обеспечивает фиксированное межэлектродное расстояние в несколько раз меньше, чем в электролизерах с вертикальным расположением электродов. Величина межэлектродного расстояния равна толщине стенки диафрагмы, что позволяет снизить удельный расход электроэнергии из-за уменьшения напряжения между электродами. Удельный расход электроэнергии на 1 кг получаемого свинца составил 0,52 кВт·ч.

Для подтверждения работоспособности пористой керамической диафрагмы в условиях электролиза был проведен процесс электролитического разделения свинцового сплава, содержащего сурьму и висмут 7,56 и 4,8 масс.% соответственно. Процесс электролитического разделения вели при контроле потенциала анода относительно свинцового электрода сравнения. Технологические параметры процесса:

- начальная анодная плотность тока, A/cm^2 — 0,5;
- начальная катодная плотность тока, A/cm^2 — 0,5;
- температура процесса, К — 793;
- контроль потенциала анод — электрод сравнения, мВ — 300,0.

На рисунке 2 представлены концентрационные изменения компонентов сплава свинец-сурьма-висмут от количества электричества, прошедшего в процессе электролиза.

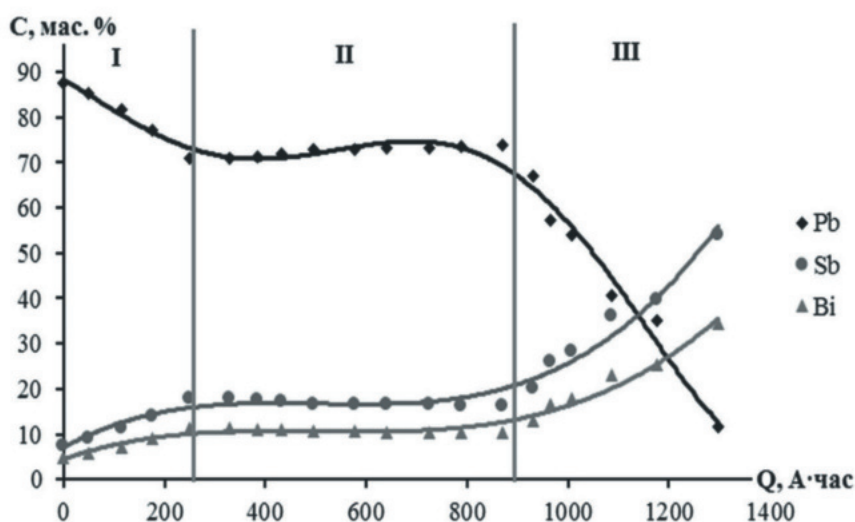


Рис. 2. Изменение содержаний компонентов в анодном сплаве от количества электричества

Электролитическое разделение тройного сплава проводили в гальваностатическом режиме при контролируемом потенциале анода. Начальная стадия электролиза (рис. 2, участок I) заключалась в установлении рабочего режима электрохимического процесса разделения свинца от висмута и сурьмы. На данной стадии концентрация свинца в сплаве снижалась до 70,0 масс.%. На второй стадии электролиза (участок II) электрохимически извлеченный свинец восполняли добавками свинца марки С1 в анодное пространство. Химический анализ анодного сплава, проведенный после добавок свинца, показал, что концентрационные зависимости металлов от пропущенного количества электричества на втором этапе электролиза не меняются. Площадка постоянства концентрации (стадия II) говорит о возможности регулирования процесса электролиза для получения на аноде сплава определенного состава. На третьем этапе (участок III) происходит накопление электроположительных компонентов сплава в анодном пространстве. В результате электрохимического разделения получен анодный сплав, содержащий сурьмы 56,5, висмута 35,9 и свинца 7,5 масс.%. Чистота катодного металла составила 99,99 масс.% по свинцу.

Список литературы

1. Arkhipov P. A., Kholkina A. S., Zaykov Yu. P. EMF Measurements in the Liquid Pb/PbCl₂-KCl/Pb-Sb-Bi System // J. Electrochem. Soc. 2016. V. 163(2). H30-H35.
2. Ничков И. Ф., Дмитриев В. Е., Распопин С. П. Анодное растворение сплавов висмута с торием и свинцом в расплавленных хлоридных солях // Известия вузов. Цветная металлургия. 1961. № 2. С. 81.
3. Делимарский Ю. К., Туров П. П., Гитман Е. Б. Электрохимическое разделение двойных сплавов свинца с висмутом, сурьмой, мышьяком и оловом в расплавленном электролите // Украинский химический журнал. 1955. Т. 21. С. 687.
4. Алабышев А. Ф., Гельман Е. М. Электрохимическое разделение свинца и висмута в расплавленном электролите // Цветные металлы. 1946. № 2. С. 37.
5. Сажин Н. П., Кроль Л. Я., Ильченко В. В. и др. Пирометаллургические методы рафинирования сурьмы: научные труды Гиредмет. М.: Металлургиздат, 1959. Т. 1. С. 809.
6. Розловский А. А., Булдаков А. А., Г. Н. Ефимов и др. Электрохимическое рафинирование тяжелых легкоплавких металлов из расплавленных солей. Киев: Наукова думка, 1971. С. 157.
7. Делимарский Ю. К., Зарубицкий О. Г. Электролитическое рафинирование тяжелых металлов в ионных расплавах. М.: Металлургия, 1975. 247 с.
8. Зайков Ю. П., Архипов П. А., Плеханов К. А. и др. Анодное растворение сплавов Pb-Sb в эквимольной смеси хлоридов калия и свинца // Известия вузов. Цветная металлургия. 2008. № 4. С. 11–18.
9. Халимуллина Ю. Р., Зайков Ю. П., Архипов П. А. и др. Анодное поведение сплавов Pb-Bi в хлоридных расплавах // Расплавы. 2010. № 6. С. 19–25.
10. Arhipov P., Zaykov Yu., Khalimullina Yu., Kholkina A. Electrolytic refining of lead in molten chloride electrolytes // International Journal of Technology. 2017. V. 8(4). P. 572–581.

УДК 669.15–198

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ ИЗ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ В₂O₃-CaO-FeO-NiO

А. С. Вусихис, Л. И. Леонтьев, Е. Н. Селиванов

*(Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук,
г. Екатеринбург, vas58@mail.ru)*

Широкое распространение методов восстановления металлов из оксидных расплавов [1–7] связано с возможностью селективного их выделения варьированием количества введенного газа (СО, Н₂, СН₄, продукты конверсии). В большинстве исследований в качестве исходных материалов использованы шлаки реальных производств, отличающиеся многообразием форм нахождения металлов, вплоть до оксидно-сульфидного раствора и механически вынесенного

штейна. Исходя из сложности структуры шлаков, выводы о механизме и кинетике восстановления металлов не всегда обоснованы.

В прикладном аспекте изучение механизма восстановления металлов значимо для обоснования барботажных процессов, широко используемых в металлургии черных и цветных металлов, например, плавка окисленных никелевых руд в печи Ванюкова. В ряде процессов барботаж оксидного расплава (шлака) осуществляют природным газом [3, 4], при введении которого в область высоких температур происходит термолит с образованием водорода и углерода, являющихся реагентами-восстановителями. Неравномерное распределение углерода по объему оксидного расплава ведет к тому, что интенсивно восстанавливается железо, которое, благодаря большей плотности, переходит в донную фазу. Обратный переход железа в оксидный расплав в ходе взаимодействия с оксидами цветных металлов замедлен диффузией. Поэтому донную фазу — сплав Fe-Ni лишь условно можно отнести к равновесной фазе в рассматриваемой системе. Работы [5, 6], связанные с изучением влияния кислородного потенциала газов на ход восстановления, показали, что в отсутствие углерода можно регулировать содержание железа в металле и тем самым повысить содержание никеля в ферроникеле.

В настоящее время при решении теоретических и прикладных задач совершенствования металлургических технологий широко используют методы термодинамического моделирования (ТДМ), применяемые для расчета многокомпонентных и многофазных систем. Моделированием определяют равновесные значения, термодинамические свойства, химические и фазовые составы, в том числе необходимые для анализа процессов восстановительной обработки расплавов и извлечения цветных металлов из шлаков. Результаты расчетов позволяют получить данные о формах нахождения цветных металлов, закономерностях их распределения между сплавом и шлаком, а также о влиянии кислородного потенциала газовой фазы на свойства систем [7, 8].

Однако существующие методологии ТДМ [7, 8] предназначены для анализа равновесия в «закрытых» системах. Применительно к описанию восстановления металлов из оксидного расплава это выглядит следующим образом. Количество восстановителя задается единовременным его введением в состав рабочего тела при неизменном количестве остальных компонентов.

Авторами [9] предложена методика, позволяющая использовать ТДМ для описания процессов восстановления металлов при барботаже газом многокомпонентных оксидных расплавов в приближении к «открытым» реальным системам. Расчет дробится на циклы, в каждом последующем из которых предусмотрено участие только оксидной фазы с достигнутым содержанием оксидов восстанавливаемых металлов и выводом из системы газа и металлической составляющей. Расчет проводится по (Z) последовательным циклам с введением восстановителя в количестве (n) молей в единичной порции.

Применимость методик рассмотрена на примере моделирования процесса совместного восстановления никеля и железа в системе V_2O_3 -CaO-FeO-NiO монооксидом углерода при температуре 1473 К и давлении 0,1 МПа. Исходный состав расплава, моль: V_2O_3 —25,58, CaO — 10,83, FeO — 8,84, NiO — 0,83. Расчеты равновесия в «закрытой» и «открытой» системах проведены при условии, что оксидная и металлическая фазы являются идеальными растворами.

На рисунке 1 показано влияние общего количества введенного СО на составы оксидной, металлической и газовой фаз в рассматриваемой системе. Как следует из полученных данных, в исходном расплаве (без добавок СО) происходит диспропорционирование FeO на Fe и Fe_3O_4 , а обменная реакция между железом и оксидом никеля приводит к образованию сплава, содержащего 92 % Ni. Добавки СО приводят к монотонному снижению содержаний NiO и Fe_3O_4 в оксидном расплаве, в то время как доля FeO сначала повышается до 20 % и лишь затем уменьшается. Доля железа в виде металла растет пропорционально количеству введенного восстановителя. Доля восстановленного никеля достигает 100 % уже при введении СО в количестве 36 dm^3/kg оксидного расплава.

Сравнение данных, полученных для «открытой» и «закрытой» систем, показывают, что последовательный вывод продуктов (газ и металл) из рабочего тела способствует достижению лучших показателей по извлечению никеля в сплав и остаточному его содержанию в оксидном расплаве.

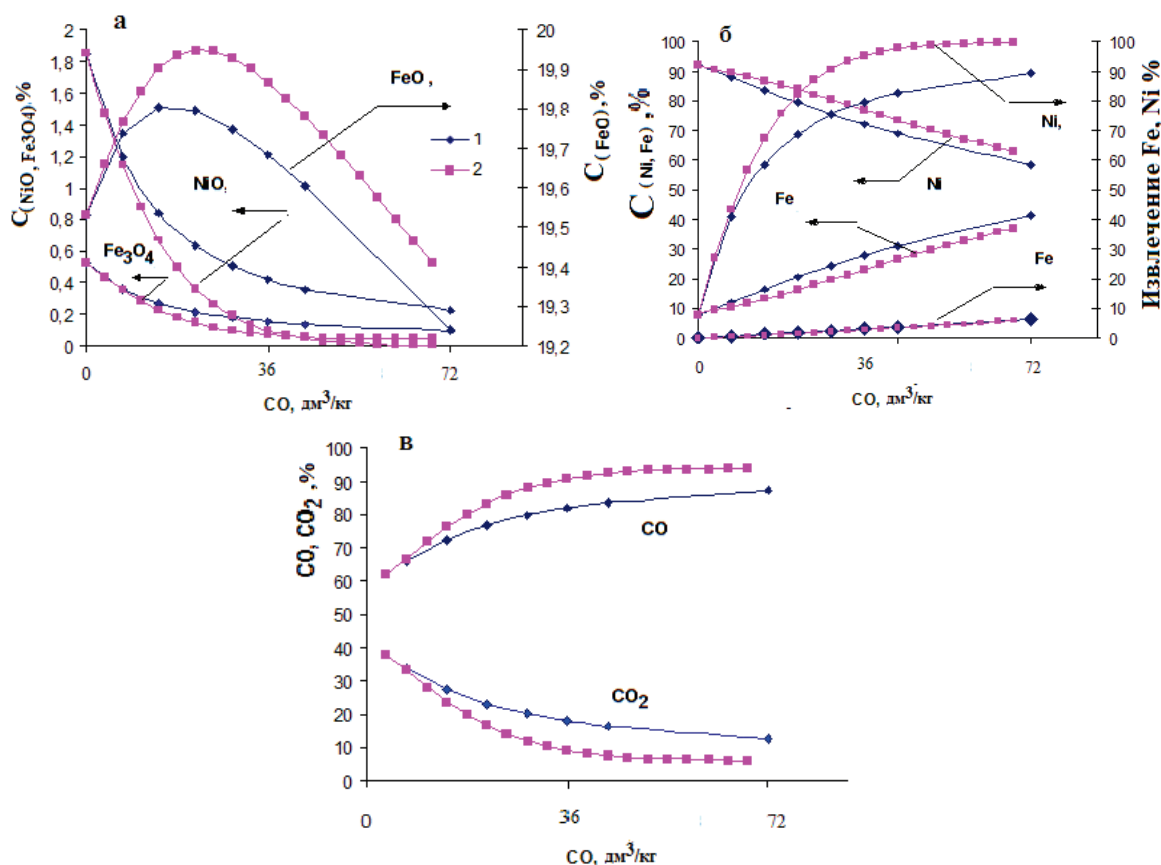


Рис. 1. Изменение содержаний восстанавливаемых оксидов в расплаве (а), металлической (б) и газовой (в) фазах при моделировании процесса в «закрытой» (1) и «открытой» (2) системах

Ранее с помощью разработанной методологии ТДМ в приближении к «открытым» системам [9] был проведен [10] анализ процесса водородного восстановления железа и никеля из многокомпонентного оксидного расплава системы B_2O_3 -CaO-FeO-NiO. Расчеты проведены в интервале температур 1473–1823 К при давлении 0,1 МПа и единичной порции водорода 0,1 моль. Содержание оксида никеля в расплаве снижено до 0,04 масс.%. В настоящей работе представлены результаты расчетов по предложенной методике восстановления металлов в системе B_2O_3 -CaO-FeO-NiO монооксидом углерода (единичная порция — 0,5 моль) в температурном интервале 1273–1773 К.

Как и следовало ожидать, температура влияет на диспропорционирование FeO: количество Fe_3O_4 при 1273 К существенно выше, чем при 1773 К. Симбатно возрастает доля металлического железа и никеля:



В рассматриваемой системе количество металлического железа уменьшается с температурой (1273–1773 К) от 0,006 до 0,002 моль, а никеля от 0,064 до 0,019 моль. Эти значения хотя и составляют доли процентов от исходного количества металлов в оксидной системе, но указывают на формирование металла за счет обменных реакций (рис. 2) даже без введения газообразного восстановителя.

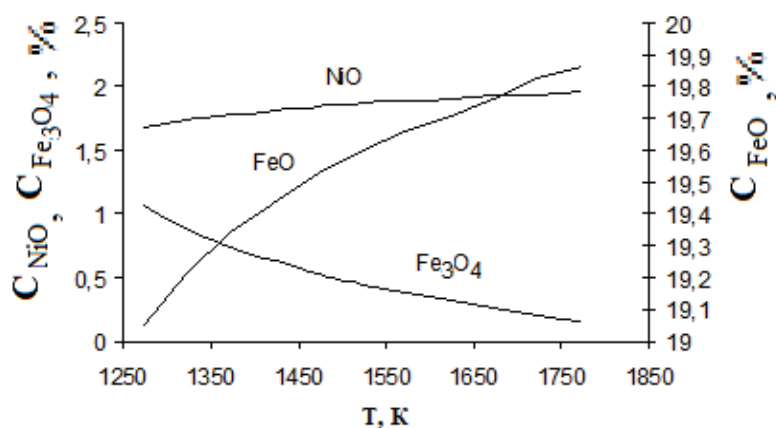


Рис. 2. Изменение состава оксидного расплава с температурой

По ходу процесса восстановления (рис. 3) содержание оксида никеля в расплаве монотонно снижается, а содержание оксида железа ведет себя аналогично предыдущему модельному эксперименту. Повышение количества введенного СО приводит к увеличению доли металлических железа и никеля. Первоначально предпочтительно протекает восстановление никеля. После восстановления основного количества никеля становится заметным переход FeO в Fe_{мет}, что приводит к снижению концентрации FeO и Fe₃O₄ в расплаве. В рассмотренном температурном интервале происходят фазовые превращения: Ni_т → Ni_ж (1725 К), FeO_т → FeO_ж (1651 К), Fe_т → Fe_ж (1812 К), что отражается на константах равновесия реакций. Уменьшение констант равновесия с температурой меняет степень восстановления соответствующего оксида, что ведет к росту его остаточного содержания в расплаве.

В зависимости от температуры меняются составы оксидной и металлической фаз (рис. 4). Можно выделить несколько интервалов с границами, соответствующими температурам полиморфных превращений. До 1651 К с ростом температуры константа равновесия реакции восстановления никеля уменьшается, а железа — растет, что отражается на составе образующегося ферроникеля. В интервалах 1651–1725 К, 1725–1812 К и выше 1812 К с ростом температуры обе константы уменьшаются. При этом их соотношение таково, что с температурой содержание никеля в ферроникеле сначала уменьшается, а затем начинает расти. Представляет интерес оценка параметров, определяющих технологию процесса, таких как расход газа-восстановителя и коэффициент его использования. С повышением температуры для достижения равных показателей необходима большая длительность процесса. Коэффициент использования газа снижается с температурой. Величины констант равновесия реакций восстановления металлов водородом [10] больше, чем монооксидом углерода (настоящая работа).

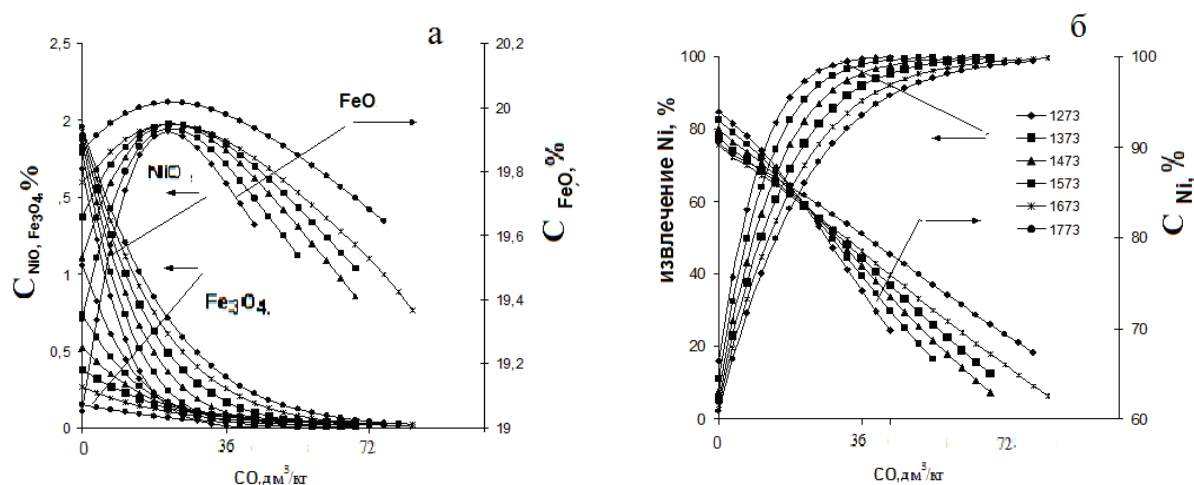


Рис. 3. Влияние количества введенного восстановителя (СО) на содержания NiO, FeO, Fe₃O₄ в оксидном расплаве (а), никеля в сплаве и его извлечение в металл (б)

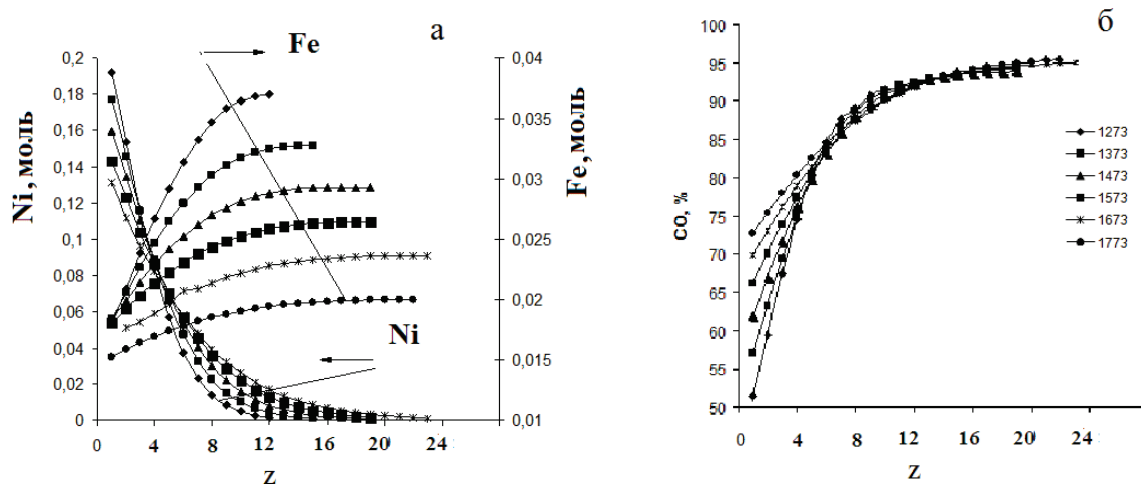


Рис. 4. Изменение количества никеля и железа, восстановленных единичной порцией монооксида углерода (а), и равновесное содержание CO в газе (б)

Выводы. Результаты расчетов равновесия в системе V_2O_3 -CaO-FeO-NiO в приближении к «открытой» и «закрытой» системам несколько отличаются. Первоначальное формирование сплава с высоким содержанием никеля связано с диспропорционированием оксида железа. Вывод продуктов реакции из рабочего тела способствует восстановлению никеля, что обеспечивает полноту его извлечения из оксидного расплава. Качественно процессы восстановления рассматриваемых металлов из расплава V_2O_3 -CaO-FeO-NiO водородом и CO протекают однотипно. Для восстановления одного и того же количества металла водорода тратится существенно меньше, чем монооксида углерода, так как константы равновесия реакций с участием водорода в несколько раз выше, чем с CO.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту № 18–29–24093мк.

Список литературы

1. Селиванов Е. Н., Окунев А. И., Елькина Н. В., Сорокин А. А. Глубокое восстановление шлаков шахтной плавки окисленных никелевых руд // Комплексное использование минерального сырья. 1991. № 3. С. 62.
2. Русаков М. Р. Процессы высокоинтенсивной электроплавки и высокоинтенсивного обеднения шлаков // Новые процессы в металлургии никеля, меди и кобальта: сборник. М.: Руда и металлы, 2000. С. 126–138.
3. Быстров В. П., Федоров А. Н., Щелкунов В. В. и др. Использование процесса Ванюкова для переработки окисленных никелевых руд // Цветные металлы. 2011. № 8–9. С. 155–158.
4. Русаков М. Р. Обеднение шлаковых расплавов продувкой восстановительными газами // Цветные металлы. 1985. № 3. С. 40–42.
5. Комков А. А., Ладыго Е. А., Быстров С. В. Исследование поведения цветных металлов в восстановительных условиях // Цветные металлы. 2003. № 6. С. 32–37.
6. 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.
7. Sohn H. Y. Process Modeling in Non-Ferrous Metallurgy // Treatise on Process Metallurgy: Industrial Processes (Ed. by S. Seetharaman). Oxford: Elsevier Ltd., 2014. Chapter 2.4. P. 701–838.
8. 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, ч. 4. С. 486–491.
9. 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.
10. Вусихис А. С., Кудинов Д. З., Леонтьев Л. И. Моделирование кинетики совместного восстановления железа и никеля из многокомпонентного оксидного расплава водородом в барботируемом слое // ЖФХ. 2008. Т. 82. № 11. С. 2030–2034.

ДИСПЕРГИРОВАНИЕ РЕЗЕРВУАРНЫХ НЕФТЕШЛАМОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИКОМПЛЕКСОНОВ И ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ НИХ НЕФТИ

*А. Л. Максимов^{1,2,3}, А. Ю. Цивадзе¹, А. Я. Фридман¹, А. К. Новиков¹, Н. Н. Петрухина²,
М. П. Шабанов¹, И. Я. Полякова¹, А. М. Горбунов¹, Е. Р. Наранов²*

(1 — ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН», г. Москва, Россия, sha444@yandex.ru; 2 — ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН», г. Москва, Россия, n.petrukhina@ips.ac.ru; 3 — МГУ им. М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия, n.petrukhina@ips.ac.ru)

Диспергирование резервуарных нефтешламов с помощью химических реагентов при зачистке нефтеналивных емкостей с последующим извлечением нефти является актуальной проблемой. В настоящее время для эмульгирования используют синтетические поверхностно-активные вещества, а эмульсии сжигают или сорбируют в определенные материалы для захоронения или переработки [1]. Извлечение нефти из растворов после зачистки с этими реагентами является сложным и дорогостоящим процессом. В ИФХЭ РАН разработаны композиции иминодиацетатных производных эфиров полисахаридов (гиалуроновой и подобных кислот) и иминодиацетатных производных липидов (пальмитиновой, олеиновой, линолевой и подобных кислот) и фосфолипидов (глицерофосфаты жирных кислот и др.), далее поликомплексоны. Их синтезируют из восполняемых белоксодержащих отходов [2]. Поликомплексоны производятся в России и используются в технических моющих средствах и товарах бытовой химии для отмывки загрязнений, содержащих жиры, масла, нефтепродукты и минеральные компоненты, которые прочно удерживаются на поверхности металла, стекла, пластика, керамики и других материалов. При смачивании загрязнений углеводородные и полисахаридные радикалы связывают органические компоненты загрязнений в гидратируемые молекулярные комплексы типа «хозяин — гость», а иминодиацетатные группировки — ионы металлов в хелатные комплексы, разрушая минеральные отложения. Загрязнение разрыхляется, отторгается от поверхности и диспергируется в жидкую фазу [2]. В этом аспекте поликомплексоны перспективны для диспергирования нефтешламов с извлечением нефти для последующего использования.

Цель работы: выявить особенности диспергирования резервуарных нефтешламов в растворах поликомплексонов и условия извлечения нефти из растворов.

Исследования проводили на примере нефтешлама после транспортирования Альшальчинской нефти. Он представлял собой вязкую массу плотностью 0,998 г/см³ с содержанием: серы — 1,84, ванадия — 0,0113, железа — 0,0068, никеля — 0,0031 % масс.

Использовали композицию иминодиацетатных производных эфиров полисахаридов и эфиров жирных кислот производства ООО «ЦЕНТР» (Россия). Общее содержание мононатрий-иминодиацетатных групп в компонентах композиции составляло 43,8 ммоль/г.

Исследования проводили методами химического и рентгенофлуоресцентного анализов, микрофотографирования и ИК-Фурье спектроскопии. Образец нефтешлама размазывали по стенкам стеклянного стаканчика, добавляли раствор поликомплексона с разными долями моно- и динатрийиминодиацетатных групп и при комнатной температуре перемешивали до однородного состояния. Жидкость переносили в другой стаканчик, оценивали чистоту сосудов, на стенки которых был нанесен нефтешлам, а также проверяли наличие в жидкости нерастворимых веществ и смол. На стенках сосудов отсутствовали следы нефти. В жидкости отсутствовали нерастворимые вещества. Состав жидкости приведен в таблице 1. Жидкости в течение нескольких часов расслаиваются на две фазы — прозрачный или мутный водный раствор светло-желтого цвета и эмульсию серо-черного или черного цвета с выраженным запахом нефти. Соотношение массовых долей шлама и поликомплексона было установлено методом рентгенофлуоресцентного анализа (табл.).

Состав жидкости и эмульсии, выделившейся из жидкости

№ п/п	Жидкость			Соотношение «шлам: поликомплексон» в эмульсии
	Шлам, %	Поликомплексон %	Динатрийиминодиацетатные группы, %	
1	20	10,0	0	4,60
2	20	11,0	29	3,65
3	20	12,5	58	2,20
4	20	16,5	41	1,70
5	20	22,5	29	0,94

Из приведенных данных следует, что поликомплексон входит в состав эмульсии. Соотношение «шлам: поликомплексон» в эмульсии зависит от состава раствора жидкости и от доли динатрийиминодиацетатных групп в компонентах поликомплексона.

В эмульсии 1 и 2 диспергированы (рис.) круглые и эллипсообразные частицы размером от 0,4 до 2 мкм, а также продольные и кольцеобразные агрегаты, построенные из частиц. Плотность в агрегатах в 2 больше, чем в 1. В эмульсиях 3, 4 и 5 видны нити диаметром 0,8–2,5 мкм и агрегаты из нитей типа фибрилл. Размер и плотность упаковки фибрилл возрастает с увеличением доли поликомплексона.

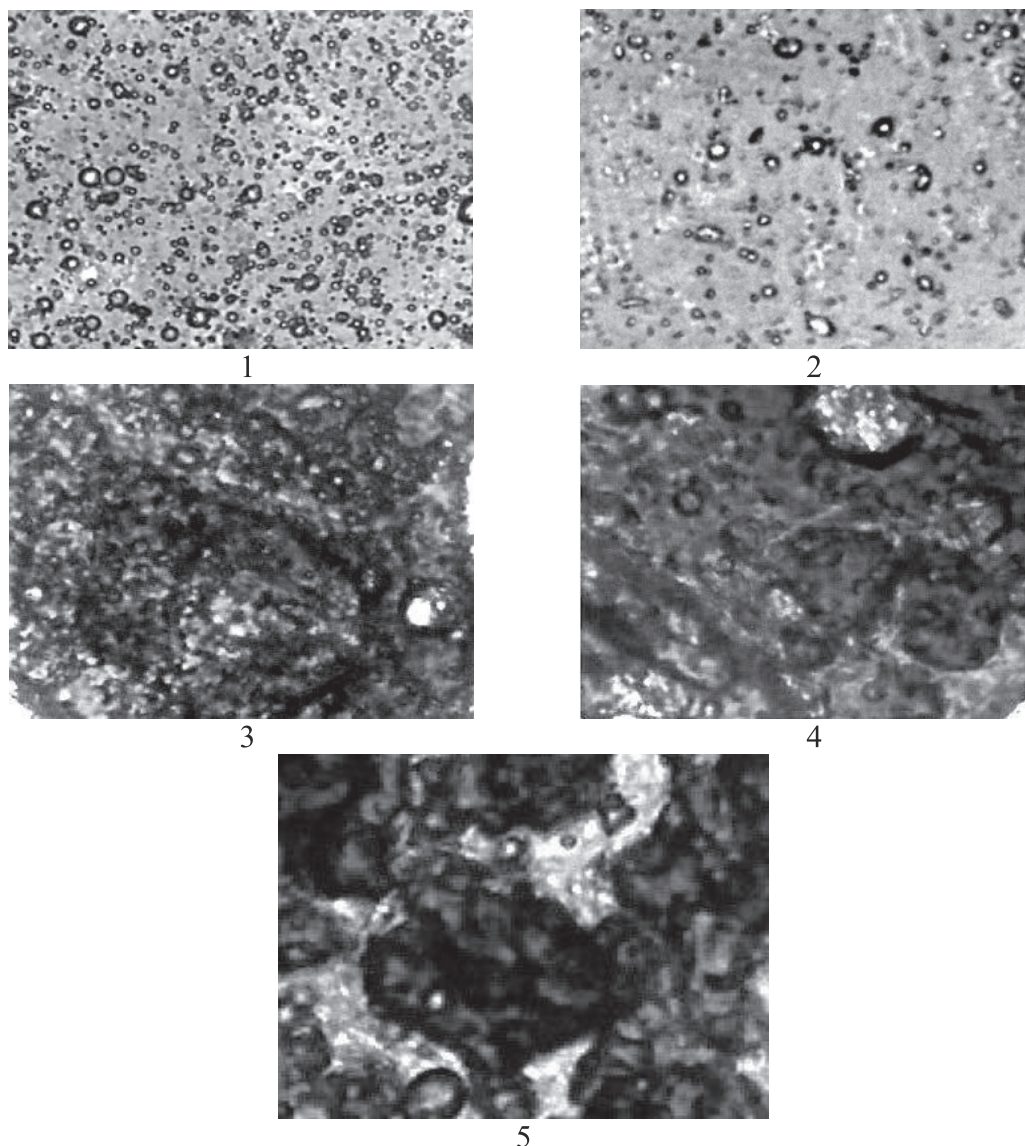


Рис. Микрофотографии эмульсий (номер эмульсии по табл.)

ИК-спектры обезвоженных эмульсий 1, 3, 5 были сопоставлены со спектрами шлама и поликомплексонов. В спектре шлама имеются характерные для нефти: широкая полоса 3590–3420 см⁻¹ (относящаяся к колебаниям водородных связей), группа полос С–Н колебаний 3050–2900 см⁻¹, полоса 1640 см⁻¹ (относящаяся к С=C- колебаниям в ароматических соединениях) и сложная широкая полоса в области 800–550 см⁻¹ внеплоскостных С–Н деформационных колебаний в смолах и асфальтенах. В спектре поликомплексонов выявлены: полоса 3300 см⁻¹ колебаний –ОН групп в полисахаридах, полоса 1745 см⁻¹ (относящаяся к колебаниям С=О в сложных эфирах) и полосы 1570 и 1420 см⁻¹ колебаний –СОО групп иминодиацетатов, а также полосы 1077, 1040 и 954 см⁻¹ С–О колебаний в эфирах. В спектре эмульсий изменилась структура полос водородных связей, изменилась форма и интенсивность полос С=C колебаний и полос в области 800–550 см⁻¹. Полоса колебания С=О в сложных эфирах сместилась в длинноволновую область, изменилось положение полос –СОО колебаний в иминодиацетатах, что характерно для образования водородных связей в комплексонатах.

Исходя из указанного, можно предположить следующий механизм диспергирования нефтешламов в растворах поликомплексонов. Нефть рассматривается как коллоидная система, которую формируют конгломераты из разных компонентов, связанные между собой. Иминодиацетатные производные эфиров липидов растворимы в органических растворителях и имеют сродство углеводородам нефти. Они внедряются в поверхность слоя шлама, нарушая связи между конгломератами. В нее диффундируют производные полисахаридов, которые через спиртовые группы с помощью водородных связей связывают органические кислоты, фенолы, меркаптаны, гетероциклические соединения в молекулярные комплексы, а иминодиацетатные группы — ионы тяжелых металлов. Линейные молекулы поликомплексонов, частично внедренные в конгломераты, образуют оболочки, на поверхности которых имеются гидрофильные группы. В результате происходит диспергирование шлама и отмывка поверхности. В течение времени в частицах происходят структурные перестройки, вероятно, с образованием молекулярных комплексов. Они сопровождаются частичной дегидратацией. Системы разделяются на водную фазу и водно-органическую эмульсию. Средний состав частиц в эмульсиях отвечает соотношению «шлам: поликомплексоны».

При образовании эмульсий 1 и 2 часть поликомплексонов переходит в водный раствор. В остальных случаях соотношение «шлам: поликомплексоны» практически сохраняется. По-видимому, линейные молекулы, сочетающие моно- и динатрийиминодиацетатные группы, наиболее гидрофобные, имеют большие конформационные возможности образования спиралей вокруг органических компонентов нефти, что обеспечивает стабильность молекулярных соединений. Вероятно, что при соотношении «шлам: поликомплексоны» 4,5 и 3,65 оболочки разных частиц слабо связаны между собой. При соотношении 2,2 молекулы полисахаридов объединяют конгломераты в нити и фибриллы.

Для выделения нефти из эмульсий казалось целесообразным понизить устойчивость молекулярных комплексов путем протонирования иминодиацетатных групп, например в форму (НООСCHR)₂NH⁺(Cl⁻). Это может привести к снижению устойчивости молекулярных комплексов. В эмульсию 1 из 100 г нефтешлама, 50 г поликомплексона и 350 мл воды добавили 0,23 моль соляной кислоты. Эмульсия разделилась на нефтяную фазу и прозрачный раствор желтого цвета, рН около 3. Масса нефтяной фазы 107,7 г, плотность 0,979 г/см³. Содержание нефти — 48 %, поликомплексонов — 4 %, воды — 48 %, серы — 0,88 %, ванадия — 0,005 %, никеля — 0,0011 %, меди — 0,001 %, цинка — 0,0019 %. Соотношение «нефть: поликомплексоны» — 12. ИК-спектр обезвоженной фазы близок к спектру шлама. Согласно составу фазы, содержание серы и ванадия в нефти осталось таким же, как в шламе, а никеля уменьшилось на 33 %.

Исходя из предлагаемого строения конгломератов молекулярных комплексов, можно предположить, что их устойчивость уменьшится в случае превращения меркаптанов в сульфокислоты и декарбоксилирования нефтяных кислот. Эти процессы проводят на железных катализаторах с участием сильных оснований. Поскольку производные липидов и фосфолипидов являются эмульгаторами, то представляло интерес в эмульсию, содержащую 100 г нефтешлама, 50 г поликомплексона и 350 мл воды, добавить 25 г гидроокиси натрия и проработать ее паром, используя дефлегматор с железным катализатором. Сопоставление ИК-спектров проб обезвоженных эмульсий до и после проработки паром показало, что после проработки в спектре появились полосы 1130, 1050 872 см⁻¹, характерные для карбонатов, полосы 1331 см⁻¹, 1262 см⁻¹ и около 1000 см⁻¹, относящиеся к колебаниям R–SO₃Na групп, а вместо широкой полосы 800–550 см⁻¹ появились полосы 772, 708,

633 и 570 см⁻¹. Это указывает на декарбоксилирование нефтяных кислот, окисление меркаптанов и на деструкцию смол и асфальтенов.

При добавлении соляной кислоты в эмульсию после проработки паром при pH около 3 из нее выделился углекислый газ; эмульсия расслоилась на водную и нефтяную фазы. Масса нефтяной фазы 102,2 г. Плотность 0,929 г/см³. Вязкость около 13 мм²/с. Содержание нефти около 95–96 %, поликомплексонов — не более 1,5 %, воды — 2,5–3,5 %, серы — 0,86 %, ванадия — 0,0055 %, никеля — 0,0015 %. По сравнению с исходным шламом содержание никеля и ванадия уменьшилось примерно в 2 раза. Вероятно, под действием пара поликомплексоны внедряются в полиароматические пачки асфальтенов. Иминодиацетатные группы контактируют с металлами порфириновых комплексов и связывают их в комплексоны, которые переходят в водную фазу. Содержание серы уменьшилось на 53 %. По-видимому, образующиеся сульфокислоты растворимы в воде. Уменьшение плотности и вязкости можно объяснить увеличением содержания углеводов в результате декарбоксилирования нефтяных кислот, деструкцией смол и асфальтенов. Нефтяная фаза близка товарным нефтям и смесям, транспортируемым по трубопроводам.

Выводы:

1. Установлены условия диспергирования резервуарных нефтешламов в растворах поликомплексонов с образованием невязких эмульсий, что обеспечивает качественную отмывку емкостей.
2. Исследовано строение эмульсий, и предложен механизм их образования.
3. Выявлены пути извлечения из эмульсий нефтяной фазы, перспективной для переработки.

Список литературы

1. Тимошин А. Ф., Николаев А. П., Нитяговский А. М., Ложкина Д. А. Анализ способов утилизации нефте-содержащих отходов и разработка нового комплексного способа утилизации нефтешламов резервуарного типа // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016. № 6–2. С. 209.
2. Fridman A. Ya., Tsivadze A. U., Novikov A. K. et al. Synthesis of complexone composition out of protein containing waste and its universal desorbent characteristic // The scientific method. 2018. V. 1. № 20. P. 25–29.

УДК 539.22

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ТИТАНА, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ДЛЯ ФОТООКИСЛЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

И. Б. Дорошева^{1,2,3}, А. А. Валеева^{2,3}, И. А. Вайнштейн³, А. А. Ремпель^{1,2,3}

(1 — Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия;

2 — Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, i.b.dorosheva@urfu.ru;

3 — НОЦ НАНОТЕХ УрФУ, г. Екатеринбург, Россия)

Введение. В настоящее время наноразмерные модификации диоксида титана (нано-TiO₂) представляют большой интерес для фундаментальной науки и технологий материалов в связи с перспективностью их использования в качестве функциональных сред для возобновляемых источников энергии, неорганических сорбентов, элементов резистивной памяти, применения в нанобиомедицине в составе сложных гибридных конструкций для адресной доставки лекарственных препаратов и фотокатализаторов [1–6].

Функциональные возможности нано-TiO₂ в определенной области их применения определяются свойствами вещества, и часто возникают задачи по получению материала с заданными характеристиками. Для синтеза нано-TiO₂ применяется большое количество разных методов, таких как: сольвотермический, гидротермальный, анодное оксидирование, химическое осаждение из паровой фазы, электроосаждение, сонохимический и микроволновой метод [4, 7–8]. Данные методы требуют наличия специального оборудования и особых условий для синтеза, что затрудняет процесс получения диоксида титана и делает его дорогостоящим. Простым и малозатратным является золь-гель метод, позволяющий получать нанодисперсные порошки с возможностью регулирования

структурных свойств материала при выборе соответствующих условий синтеза [9–11]. Несмотря на активную разработку технологии нано-TiO₂ в настоящее время отсутствует ясное понимание влияния параметров синтеза на формирование наночастиц TiO₂ в разных модификациях (аморфной, анатаз, рутил и брукит). Одним из параметров, значительно влияющим на конечный продукт, является pH исходного раствора. В связи с этим цель работы состояла в исследовании влияния кислотно-щелочного состояния раствора на получаемую структуру диоксида титана. Для этого диоксид титана был синтезирован золь-гель методом при различных значениях pH (3, 7, 8, 9 и 10) с последующим отжигом, был выполнен рентгенофазовый анализ (РФА) продукта, определена его кристаллическая структура, были измерены спектры диффузного отражения (СДО), рассчитаны значения размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и ширины запрещенной зоны (E_g) до и после отжига образцов.

Экспериментальная часть. Золь-гель методом синтезированы 5 образцов наноразмерного диоксида титана (TiO₂) при различном значении pH исходного раствора: 3, 7, 8, 9 и 10. В качестве исходных реагентов в объемном соотношении 1:1:4 использовались тетрабутоксид титана (тетрабутоксититан) Ti(C₄H₉O)₄ (ОСЧ 7–5), этиловый спирт C₂H₅OH (95 %) и дистиллированная вода H₂O. Кислотно-щелочное состояние раствора варьировалось при добавлении соляной кислоты HCl (ОСЧ 20–4) для получения кислой среды и гидроксида аммония NH₄OH (водный раствор 10 %) для получения щелочной среды.

Синтез диоксида титана проводили по следующей схеме. Тетрабутоксититан смешивали с этиловым спиртом до однородного состояния в перемешивающем устройстве ПЭ-6300 М в течение 10 минут, после чего добавляли дистиллированную воду и перемешивали в устройстве еще 10 минут. Затем добавляли HCl или NH₄OH в количестве, необходимом для достижения заданного pH, с последующим перемешиванием в течение 60 минут. Параметры перемешивающего устройства на всех этапах эксперимента были одинаковы: температура платформы 60 °С, мощность 80 Вт, частота вращения 26 об/мин. Гомогенизированный гель был высушен в шкафу SNOL (60 минут, T = 80 °С). После сушки порошки TiO₂ были отожжены в муфельной печи SNOL 4 часа при температуре 350 °С.

Синтезированный золь-гель методом диоксид титана исследовали с помощью рентгенофазового анализа, используя излучение Cu K_{α1,2} на автодифрактометре Shimadzu XRD-7000 с фокусировкой по Бреггу-Брентано. Рентгенограммы измерены в режиме пошагового сканирования с шагом Δ(2θ) = 0,02° в диапазоне углов 2θ от 10 до 100° при временной выдержке 10 с на каждом шаге. Размеры областей когерентного рассеяния рассчитывали по формуле Шеррера $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$, где K — фактор формы частиц; λ — длина волны рентгеновского излучения (154 пм); β — уширение дифракционного пика, которое рассчитывается как $\beta = \sqrt{FWHM_{obs}^2 - FWHM_R^2}$, где FWHM_{obs} — полная ширина пика на половине высоты рефлекса, FWHM_R — полная ширина пика инструментальной функции дифрактометра. Относительная погрешность расчетов D составила 10 %.

Спектры диффузного отражения образцов были записаны на спектрофотометре FS-5 (Edinburgh Instruments) в ультрафиолетовой и видимой областях. Для определения значений энергии ширины запрещенной зоны по спектрам диффузного отражения использовалась функция Кубелки-Мунка, где R — коэффициент отражения, h — постоянная Планка, ν — частота и $F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$. Относительная погрешность расчетов E_g составила 10 %.

Результаты и обсуждение. Рентгенофазовый анализ синтезированных порошков TiO₂ до отжига показал, что при pH = 3 диоксид титана имеет кристаллическую структуру анатаза. На рентгенограммах образцов, полученных при более высоких pH — от 7 до 10, наблюдаются небольшие уширения в районе углов 2θ — 30°, 45° и 65° и полное отсутствие дифракционных пиков, что свидетельствует о том, что синтезированные порошки обладают аморфной структурой. Вероятно, в кислой среде процесс кристаллизации исходного раствора происходит активно при невысоких температурах около 80 °С. Также рентгенофазовый анализ показал, что отжиг привел к фазовому переходу аморфная фаза — анатаз. Выбор температуры отжига, равной 350 °С, обусловлен целью получить структуру

анатаза без образования рутильной модификации, которая была получена в более ранних экспериментах при температуре отжига 450 °С [3]. По данным РФА, не обнаружено влияния рН от 7 до 10 на структуру, все рентгенограммы имеют аналогичный вид. Однако все порошки отличаются по цвету, ширине запрещенной зоны (E_g), размерам областей когерентного рассеяния (D) (табл.).

Выполненный расчет областей когерентного рассеяния наноструктурного диоксида титана в фазе анатаза (после отжига) говорит об изменении размера частиц при разном значении рН (табл.). Размер частиц линейно увеличивается от 7 до 50 нм при увеличении рН от 3 до 9. При значении рН = 10 размер частиц достигает 25 нм, это значение совпадает с размером частиц при рН = 8 (25 нм). Стоит отметить, что цвет порошков при практически равном значении размеров ОКР одинаковый — светло-бежевый, а при максимальном значении размера частиц — более темный (желтый).

Таблица

Физические характеристики порошков диоксида титана, полученных золь-гель методом при различных значениях рН

рН	D , нм	E_g до отжига, эВ	E_g после отжига, эВ
3	7	2,9	2,8
7	10	3,2	3,1
8	25	3,4	3,1
9	50	3,2	2,8
10	25	3,4	3,0

На спектрах диффузного отражения видно, что при увеличении значения рН область возрастания интенсивности отражения смещается в сторону УФ-диапазона. Начало возрастания отражения находится в районе 350 нм, это совпадает с данными спектров наноразмерного диоксида титана, полученного другими способами: сольво-термальным, сонохимическим и полиольным методами [8], но интенсивность отражения образцов, полученных в данной работе, ниже, что говорит о большем поглощении, а значит, о большем количестве атомно-вакансионных дефектов в структуре. В видимой области спектра (около 400 нм) у всех отожженных образцов, полученных при рН > 7, наблюдается существенное снижение диффузного отражения. Данный эффект наблюдается и в других работах по исследованию влияния рН раствора на структуру диоксида титана [11]. Вероятно, это связано с нестехиометрией диоксида титана в фазе анатаза и образованием кислородных вакансий в кристаллической структуре. Атомные дефекты в кристаллической структуре образуют энергетические уровни в запрещенной зоне, в результате чего происходит поглощение видимого света с длиной волны в интервале от 400 до 430 нм.

Выполненный анализ спектров диффузного отражения синтезированных образцов до и после отжига с использованием функции Кубелки-Мунка позволил определить ширину запрещенной зоны порошков диоксида титана, полученных золь-гель методом при разных значениях кислотности раствора (табл.). Все порошки нано- TiO_2 с аморфной структурой обладают шириной запрещенной зоны от 2,9 до 3,4 эВ, но при переходе в фазу анатаза эти значения уменьшаются на 0,1–0,4 эВ. Наименьшее значение E_g наблюдается у отожженного образца, полученного при рН = 3, а при более высоких значениях рН ширина запрещенной зоны увеличивается. Эти данные не соответствуют результату более ранней работы, где при увеличении значения рН от 2,6 до 10,6 ширина запрещенной зоны уменьшалась от 3,6 до 3,0 эВ [9]. Возможно, это связано с использованием разных химических реагентов при синтезе и разном значении конечных размеров наночастиц TiO_2 .

Заключение. В данной работе изучено влияние рН исходного золь на структуру наноразмерного диоксида титана, синтезированного золь-гель методом. Данные РФА показали образование кристаллической структуры анатаза в кислой среде (до отжига) и аморфной структуры в нейтральной и щелочной средах. Выявлено ускорение процесса кристаллизации диоксида титана при синтезе с рН = 3. Отжиг при температуре 350 °С в течение 4 часов привел к фазовому переходу аморфная фаза — анатаз (без образования рутила). Полнопрофильный анализ рентгенограмм с использова-

нием формулы Шеррера позволил определить размер частиц ОКР, который варьируется от 7 до 50 нм в зависимости от условий синтеза. Согласно данным РФА, кристаллическая структура синтезированных порошков при $\text{pH} = 7\text{--}10$ не изменяется, но обладает разной степенью дефектности, о чем свидетельствуют спектры диффузного отражения. Ширина запрещенной зоны, рассчитанная с использованием формулы Кубелки-Мунка, для всех образцов аморфной модификации лежит в пределах от 2,9 до 3,4 эВ, после отжига и перехода диоксида титана в фазу анатаз уменьшается и входит в интервал от 2,8 до 3,1 эВ.

Таким образом, показано, что золь-гель метод позволяет получить наноразмерный диоксид титана с разным значением частиц. Предложенный метод получения нано- TiO_2 является простым, надежным, малозатратным и позволяет контролировать параметры конечного продукта. Синтезированный материал является перспективным для использования в процессах каталитического разложения, в частности в процессах фотокатализа в видимой области спектра. Дальнейшие исследования удельной поверхности образцов, их плотности и фотокаталитической активности позволят подтвердить или опровергнуть сделанные в данной работе предположения.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИХТТ УрО РАН и ИМЕТ УрО РАН и частично поддержана постановлением 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02. А03.21.0006. Вайнштейн И. А. благодарит за поддержку инициативный исследовательский проект Минобрнауки России № 16.5186.2017/8.9.

Список литературы

1. Rempel A. A., Kozlova E. A., Gorbunova T. I., Cherepanova S. V., Gerasimov E. Y., Kozhevnikova N. S., Valeeva A. A., Korovin E. Y., Kaichev V. V., Shchipunov Y. A. Synthesis and solar light catalytic properties of titania-cadmium sulfide hybrid nanostructures // *Catalysis Communications*. 2015. V. 68. P. 61–66.
2. Ananikov V. P., Khemchyan L. L., Ivanova Y. V. et al. Development of new methods in modern selective organic synthesis: preparation of functionalized molecules with atomic precision // *Russian Chemical Reviews*. V. 83. Issue 10. 2014. P. 885–985.
3. Ремпель А. А. Гибридные наночастицы на основе сульфидов, карбидов, оксидов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2013. № 4. С. 857–869.
4. Vajedi F. S., Dehghani H. Synthesis of titanium dioxide nanostructures by solvothermal method and their application in preparation of nanocomposite based on graphene. // *Journal of Materials Science*. 2016. V. 51. Issue 4. P. 1845–1854.
5. Vokhmintsev A. S., Weinstein I. A., Kamalov R. V., Dorosheva I. B. Memristive effect in a nanotubular layer of anodized titanium dioxide // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2014. V. 78. Issue 9. P. 932–935.
6. Rempel S. V., Valeeva, A. A., Bogdanova E. A., Schroettner H., Sabirzyanov N. A., Rempel A. A. Vacuum-made nanocomposite of low-temperature hydroxyapatite and hard nonstoichiometric titanium monoxide with enhanced mechanical properties // *Mendelev Communications*. 2016. V. 26. Issue 6. P. 543–545.
7. Kamalov R., Vokhmintsev A., Dorosheva I., Kravets N., Weinstein I. Synthesis of composite based on carbon nanotubes and anodic titania // *Advanced Science Letters*. 2016. V. 22. Issue 3. P. 688–690.
8. Sasikala R., Sudarsan V., Sudakar C. et al. Modification of the photocatalytic properties of self doped TiO_2 nanoparticles for hydrogen generation using sunlight type radiation // *International journal of hydrogen energy*. 2009. V. 34. P. 6105–6113.
9. Ganesan N. M., Senthil T. S., Muthukumarasamy N., Balasundaraprabhu R. The role of pH on the Structural properties and Photocatalytic applications of TiO_2 nanocrystals prepared by simple sol-gel method // *International Journal of ChemTech Research*. CODEN (USA): IJCRGG, 2014. V. 6. No.5. P. 3078–3082.
10. Mohammad A. Behnajady, Hamed Eskandarloo. Preparation of TiO_2 nanoparticles by the sol-gel method under different pH conditions and modeling of photocatalytic activity by artificial neural network // *Res Chem Intermed*. 2015. V. 41. Issue 4. P. 2001–2017.
11. Tryba B., Tygielska M., Colbeau-Justin C. et al. Influence of pH of sol-gel solution on phase composition and photocatalytic activity of TiO_2 under UV and visible light // *Materials Research Bulletin*. 2016. 84. P. 152–161.
12. Ganesan N. M., Senthil T. S., Muthukumarasamy N., Balasundaraprabhu R. The Role of pH on the Structural Properties and Photocatalytic Applications of TiO_2 Nanocrystals Prepared by Simple Sol-Gel Method // *Int. J. Chem. Technol. Res*. 2014. V. 6. № 5. P. 3078–3082.

СОРБЦИИ БЛАГОРОДНЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СБРОСНЫХ РАСТВОРОВ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ЗАВОДОВ

М. Эрназаров, Х. К. Рашидов, У. М. Нуралиев, С. А. Тулаганов

*(Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У. А. Арифова АН РУз, г. Ташкент,
Республика Узбекистан, u.nuraliyev@mail.ru)*

Сбросные растворы возникли в условиях, когда часть мелкого и тонкого золота в результате переработки золотосодержащих горных пород при соответствующем уровне техники и технологии не была извлечена и ушла в потери в хвостохранилища или шламоохранилища и другого рода накопители ГМЗ-2, ГМЗ-3. Ежегодно только на ГМЗ-2 в результате переработки золотосодержащих руд в объеме около 30 млн м³, на площади несколько сот гектаров в хвостохранилища и шламоохранилища сбрасываются растворы объемом не менее 10 млн м³, содержащие благородные и цветные металлы. Вместе с тем в этих хвостохранилищах указанные металлы находятся в цианистых соединениях, создавая экологическую проблему.

Целью настоящей работы является разработка технологии комплексной переработки сбросных растворов гидрометаллургических заводов (на примере ГМЗ-2) с целью получения благородных и цветных металлов.

Ввиду низкого содержания золота в жидкой фазе хвостовой пульпы и вследствие больших затрат энергии и материалов для его извлечения требуется разработка новых высокоэффективных технологий. Один из вариантов доизвлечения благородных металлов — сорбции.

Для исследования выбрана смола фирмы Purolite — PuroGold МТА 9920, предназначенная для сорбции благородных металлов и прошедшая испытания на российских золотодобывающих фабриках, таких как ОАО «Покровский рудник» 2006 г., «Пионер» 2008 г. и др. До 2000 г. было синтезировано и испытано более 150 образцов нового класса. По результатам испытаний были выбраны лучшие образцы и разработана технологическая схема сорбции золота из производственных цианидсодержащих сред [1]. В 2001 г. в опытном цехе Навоийского горно-металлургического комбината проведены полупромышленные испытания двух лабораторных образцов нового ионита [2]. В 2006 г. на предприятии ОАО «Покровский рудник» проведены опытно-промышленные испытания двух образцов новой смолы под общим названием PuroGold для сорбции золота из растворов кучного выщелачивания (КВ) [3].

Для проведения исследований собрана система, состоящая из подающей емкости; колонки размером $d = 20$ мм и $h = 200$ мм, куда поместили 9 г смолы PuroGold МТА 9920; принимающей емкости для очищенного раствора, подготовленного по методике трехкратного кондиционирования, описанной в ГОСТ 10896–72.

Были использованы сбросные растворы ГМЗ-2 объемом 50 дм³, исходные химические данные по паспорту которых представлены в таблице 1. В таблице 2 представлен продублированный полный химический анализ сбросных растворов, проведенный ГП «Центральная лаборатория» Госкомгеологии РУз.

Таблица 1

Паспортные данные сбросных растворов ГМЗ-2 и ГМЗ-3, г/дм³

Наименование	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	MgO	MnO
ГМЗ-2	0,014	0,00001	7,6	0,29	4,7	0,047	0,0016	0,12	0,0013
ГМЗ-3	0,014	0,0001	7,6	0,29	4,7	0,047	0,0016	0,12	0,0013

Таблица 2

Полный химический анализ сбросных растворов, г/дм³

Наименование	Li	Be	B	Na	Mg	Al	P	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co
ГМЗ-2	36,0	0 2	140	47	1200	140	470	1	76	36	16	62	53	13	290	78
ГМЗ-3	150	024	410	85	40	140	1400	10	71	31	39	73	56	810	280	270
	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Se	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd	In
ГМЗ-2	470	35	200	21	1000	170	560	90	22	06	022	002	380	46	2 0	002
ГМЗ-3	12	39	120	19	230	260	470	27	20	07	046	003	19	1 9	1 4	003
	Sn	Sb	Te	I	Cs	Ba	La	Ce	Pr	N	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
ГМЗ-2	05	10	08	-	1 6	62	0 81	25	01	06	01	002	01	001	009	001
ГМЗ-3	09	87	07	17	055	43	0 64	22	02	04	02	019	02	01	024	011
	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Th	U
ГМЗ-2	006	009	007	03	0002	001	45 0	76	01	05	02	04	0 3	001	002	07
ГМЗ-3	015	085	017	07	0 05	002	8 6	13	03	03	02	18	1 7	022	052	20

Была изучена сорбция благородных металлов в динамических условиях на смолу Purolite MTA 9920, результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3

Динамика сорбции золота и серебра из сбросных растворов с $C_{Au}-0,05$ и $C_{Ag}-6pp$

Пропущено раствора, дм ³	Содержание благородных металлов на выходе из колонки, ppm и извлечения металла, %			
	золото	%	серебро	%
1	н. о	99,9	28	
2	н. о	99,9	27	41,4
3	н. о	99,9	29	37,0
4	н. о	99,9	30	34,8
5	н. о	99,9	30	34,8
6	н. о	99,9	26	43,5
7	н. о	99,9	25	45,7
8	н. о	99,9	27	41,4
9	н. о	99,9	28	39,2
10	н. о	99,9	30	34,8
15	н. о	99,9	29	37,0
20	н. о	99,9	29	37,0
25	н. о	99,9	30	34,8
30	н. о	99,9	31	33,0
35	н. о	99,9	28	39,2
40	н. о	99,9	30	34,8
45	н. о	99,9	29	37,0
50	н. о	99,9	28	39,2

Также была проведена сорбция благородных металлов на анионите АМП, в таблице 4 приведены сравнительны данные содержания ценных компонентов в смолах Purolite и АМП.

Содержание ценных и благородных металлов в смолах

Наименование	Fe	Ni	Cu	Zn	W	Mo	Ag	Au	Re
Purolite MTA 9920, ppm	34934	6713	74491	869	383	91,7	530	3891	37,9
АМП, ppm	18470	2361	35922	1016	1,7	14,4	21	845	8,75

Из представленных данных следует, что сорбция на анионите фирмы Purolite намного превышает показатели смолы АМП. Максимальная сорбционная емкость меняется:

- для цветных металлов по ранжиру: медь > никель > цинк;
- для редких металлов: вольфрам > молибден > рений;
- для благородных: золото > серебро > платина.

Такая же закономерность, но с меньшей емкостью наблюдается и для смолы АМП за исключением вольфрама. Динамическая емкость ионита фирмы Purolite по золоту составляет 3,8 мг/г смолы. Продолжаются работы по элюированию цветных и благородных металлов из смолы фирмы Purolite.

Список литературы

1. Минеев Г. Г., Панченко А. Ф. Растворители золота и серебра в гидрометаллургии. М.: Metallurgia, 1994. 241 с.
2. Лодейщиков В. В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд. В 2 т. Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 1999. 342 с.
3. Ахмаджонов У., Абдурахмонов С., Бабаев Ш., Холикулов Д. Б. Подготовка серебряносодержащих глинистых руд к КВ // Горный вестник Узбекистана. 2010. № 2 (41). С. 77–79.

УДК 542.61

«ЗЕЛЕННЫЕ» ЭКСТРАГЕНТЫ В ПРОЦЕССАХ ВЫДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

А. А. Вошкин^{1,2,3}, Ю. А. Заходяева¹, И. В. Зиновьева¹

(1 — Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия, uz@igic.ras.ru; 2 — МИРЭА — Российский технологический университет, г. Москва, Россия; 3 — Московский политехнический университет, г. Москва, Россия, voshkin@igic.ras.ru)

В современном мире появляется огромное количество новых электронных устройств, в связи с чем возникает все больше электронных отходов, которые содержат в своем составе, с одной стороны, токсичные тяжелые металлы (Hg, Pb) и различные агрессивные химические вещества, с другой стороны — ряд ценных компонентов. Токсичными металлами особенно сильно загрязнены поверхностные и подземные воды вокруг полигонов, куда рассматриваемые отходы попадают в составе коммунальных, поэтому невнимание к проблеме их утилизации может привести к серьезным негативным экологическим последствиям. Электронные отходы, например, печатные платы, содержат в своем составе такие драгоценные металлы, как золото, серебро, платина, а также цветные металлы (Cu, Al, Co, Ni) и т.д. На сегодняшний день экологически чистой и рентабельной технологии, которая позволила бы переработать отработанные электронные устройства, с получением продуктов надлежащего качества не существует. Поэтому важным и актуальным является создание новых экологически чистых технологических процессов выделения ценных компонентов из водных растворов, их переработка с получением чистых веществ [1–5].

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований экстракционного извлечения ряда ионов цветных металлов (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} и др.) из хлоридных растворов с использованием двухфазных водных систем на основе водорастворимых полимеров.

Изучено распределение ионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Al^{3+} ($C_{\text{исх}(M)} = 0,01$ моль/дм³) из 2М раствора NaCl в экстракционной системе с полипропиленгликолем с молекулярной массой 425. Установлено, что экстракция исследуемых катионов металлов протекает с очень низкими значениями коэффициентов распределения ($D_{\text{Co}} = 0,12$, $D_{\text{Ni}} = 0,18$, $D_{\text{Cu}} = 0,24$, $D_{\text{Al}} = 0$).

Для повышения извлечения ионов металлов в двухфазные водные системы вводят дополнительно комплексообразующие реагенты органической и неорганической природы (дитизон, ПАН, арсеназо III, эриохромовый черный Т, торон, иодиды щелочных металлов и др.). Использование таких реагентов обеспечивает эффективную экстракцию ионов металлов в двухфазных водных системах, однако ввиду высокой токсичности этих комплексообразователей данные экстракционные системы теряют свою привлекательность.

Роданидные комплексы широко используются в аналитической химии для фотометрического и экстракционно-фотометрического определения ряда ионов металлов. Нами для экстракционного извлечения ионов металлов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} из разбавленных хлоридных растворов в качестве комплексообразующего агента был использован роданид калия. Извлечение металлов из роданидных растворов во многом аналогично извлечению металлгалогенидных соединений, однако роданидные комплексы металлов значительно крупнее соответствующих соединений с галогенид-ионами, поэтому они менее гидратированы и сильнее нарушают структуру воды, результатом чего является увеличение экстрагируемости ионов катионов металлов в полимерную фазу.

Были проведены эксперименты по экстракции ионов металлов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} из 2М раствора NaCl в системе с полипропиленгликолем 425 в присутствии KSCN в количестве от 0,1 до 1 % (масс.). Получена зависимость коэффициента распределения ионов металлов от содержания KSCN (рис. 1).

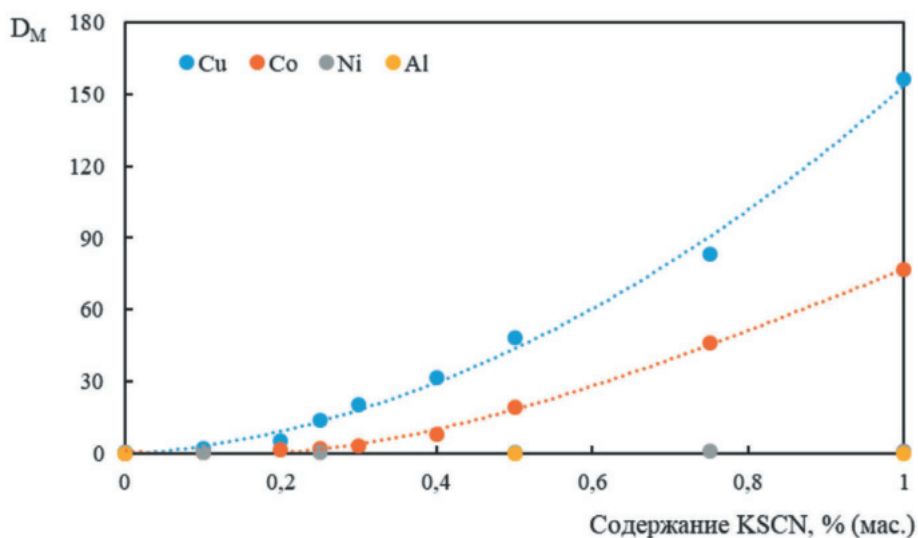


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения ионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Al^{3+} от содержания KSCN в системе с полипропиленгликолем 425 и хлоридом натрия

Как видно, введение в экстракционную систему роданида калия приводит к увеличению значений коэффициентов распределения ионов Co^{2+} и Cu^{2+} и практически не влияет на извлечение ионов Ni^{2+} и Al^{3+} . Варьирование содержания KSCN в системе позволяет проводить селективное извлечение ионов металлов из растворов. Различие в экстрагируемости ионов металлов определяется их способностью к комплексообразованию с роданид-ионом. Были проведены исследования с использованием метода спектрофотометрии. Получены электронные спектры поглощения исходных растворов хлоридов металлов и равновесных фаз после экстракции (спектрофотометр Cary-60, Agilent). На рисунке 2 приведены электронные спектры поглощения на примере экстракции ионов Co^{2+} из 2М раствора NaCl полипропиленгликолем 425 в присутствии 0,25 % роданида калия.

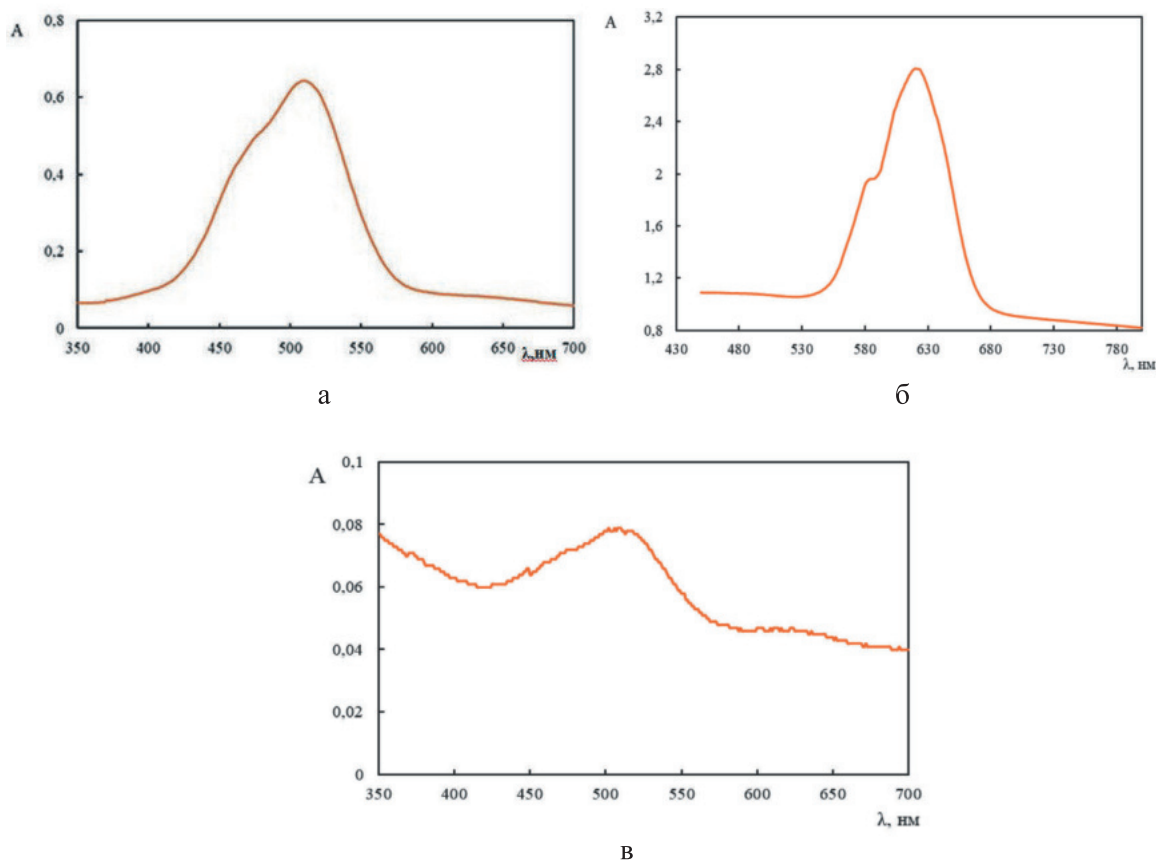


Рис. 2. Электронные спектры поглощения хлорида кобальта (а), равновесных полимерной (б) и солевой (в) фаз

Роданид-ионы с металлами соединяются через атом азота (по изотиоцианатному типу) или через атом серы (по тиоцианатному типу) в зависимости от природы металла и условий среды. Результаты проведенных нами спектрофотометрических исследований показали, что ион Co^{2+} в исходном растворе и равновесной солевой фазе существует преимущественно в виде аквакомплекса $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, на что указывает наличие полосы поглощения при 510 нм. В электронном спектре полимерной фазы присутствует полоса поглощения при 620 нм, которая соответствует образованию комплексов состава $[\text{Co}(\text{NCS})_3]^-$ и $[\text{Co}(\text{NCS})_3]^{2-}$. Также в спектре наблюдается плато при 580 нм, относящееся к комплексу $[\text{Co}(\text{NCS})_2]^0$.

Таким образом, изучена экстракция ионов цветных металлов из хлоридных растворов с использованием полипропиленгликоля 425. Установлены значения коэффициентов распределения и степени извлечения ионов металлов в исследуемых системах. Показана перспективность предложенных экстракционных систем как для селективного извлечения ионов металлов из хлоридных растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18–29–24170.

Список литературы

1. Ding Yu., Zhang Sh., Liu B. et al. Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: A review // Resources, Conservation and Recycling. 2019. V.141. P. 284–298.
2. Kul M., Oskay K. O. Separation and recovery of valuable metals from real mix electroplating wastewater by solvent extraction // Hydrometallurgy. 2015. V.155. P. 153–160.
3. Jadhao P., Chauhan G., Pant K. K., Nigam K. D. P. Greener approach for the extraction of copper metal from electronic waste // Waste Management. 2016. V. 57. P. 102–112.
4. Işıldar A., Rene E. R., van Hullebusch E. D., Lens P.N.L. Electronic waste as a secondary source of critical metals: Management and recovery technologies // Resources, Conservation and Recycling. 2018. V. 135. P. 296–312.
5. Zakhodyaeva Yu. A., Izyumova K. V., Solov'eva M. S., Voshkin A. A. Extraction separation of the components of leach liquors of batteries // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2017. V. 51. № 5. P. 883–887.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТВЕРДОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ TiO₂

Е. Г. Дмитриева, Г. И. Газалеева

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

В настоящее время многие виды распространенных железорудных ресурсов, таких как титаномагнетиты, сидериты и другие, недоступны для использования в традиционных процессах черной металлургии из-за отрицательного влияния на технологию тех или иных примесей. Например, из-за повышенного содержания оксида титана TiO₂ в титаномагнетитовом концентрате и, соответственно, в окускованном сырье невозможно его использовать в традиционной доменной плавке. К такому виду сырья, например, относятся руды Тебинбулакского месторождения (ТББК) республики Узбекистан и Волковского месторождения Уральского бассейна.

В научно-исследовательской лаборатории ОАО «Уралмеханобр» были проведены опыты по изучению процесса твердофазного восстановления обогащенного железорудного концентрата ТББК следующего состава: 66,5 % Fe_{общ}, 29,8 % FeO, 3,0 % TiO₂, 0,6 % V₂O₅, сумма шлакообразующих элементов не превышает 4,0–4,5 %, содержание серы 0,02 %, фосфора 0,0071 %. Таким образом, анализ исходного концентрата ТББК показал, что содержание оксида титана в нем на 20 % выше, чем содержание TiO₂ в аналогичном концентрате Качканарского ГОКа (2,4 %). Проведенные предварительно расчеты материального баланса плавки в доменной печи показали, что при таком содержании оксида титана в концентрате его содержание в конечном шлаке превысит предельные для шлаков 10,5 % [1] и составит 14,5–15,0 %.

Проведенный анализ процессов прямого восстановления показал, что наиболее пригодными из них являются такие, в которых шлак и восстановленный металл разделяются на стадии металлизации, при этом металл становится чистым по примесям. К таким известным процессам, например, относятся технологии ITmk3 и Ni-QIP [2].

Для опытов по моделированию процесса твердофазного восстановления титаномагнетитовых концентратов изготавливали неофлюсованные и офлюсованные брикеты весом 15,0 г из рудно-коксовой смеси с добавкой бентонита и извести. Количество бентонита в каждом опыте составляло 1 % сверх расчетного, в шихту для брикетирования также добавляли воду до достижения 10 % влажности. Режим термообработки следующий: нагрев со скоростью 25 °С/мин до температуры 1450 °С и последующая выдержка в течение 30 мин. Охлаждение брикетов до температуры 300 °С проводили в печи при скорости 12 °С/мин.

Эффективность процесса металлизации оценивали по степени извлечения железа k_{Fe} и ванадия k_V в металл, коэффициенту распределения серы между чугуном и шлаком L_S и удельному выходу шлака $U_{шл}$. Значения параметров металлизации по экспериментальным данным и составы металла представлены в таблице 1.

По полученным данным видно, что содержание железа (Fe_{мет}) в металле колеблется от 89,6 до 97,1 %, его среднее значение в опытах с неофлюсованной шихтой составило 93,2 %, с офлюсованной — 93,7 %, что соответствует содержанию железа в доменном чугуне (от 92,5 до 94,5 % [5]). Степень извлечения железа в опытах с неофлюсованной шихтой в среднем на 10–12 % ниже, чем с офлюсованной.

Особый интерес представляет поведение в процессе металлизации ванадия, поскольку он является ценным и дефицитным легирующим элементом. Сопоставление химического состава металла и шлака показало, что ванадий лишь частично восстанавливается из титаномагнетитов, степень извлечения ванадия в металл не превышает 50,0 %. Оставшийся в шлаке ванадий находится в соединениях с оксидами титана и кальция.

Анализ распределения оксида титана между шлаком и металлом показал, что в шлаке остается более 90–95 % титана из титаномагнетитовых концентратов, и только небольшое его количество (соответственно от 5 до 10 %) переходит в металл.

Химический состав металла и расчетные параметры металлизации

Параметр	Ед. изм.	Номер опыта								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Концентрат	%	86,5	84,5	82,5	80	81,6	80,7	79,8	78,9	78
Кокс	%	13,5	15,5	17,5	20,0	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5
Известь	%	0	0	0	0	0,9	1,8	2,7	3,6	4,5
[Fe]	%	98,4	94,0	96,2	96,1	95,2	87,4	97,1	96,0	89,6
[C]	%	1,19	0,12	2,21	1,63	0,65	1,5	1,1	0,77	1,83
[S]	%	0,33	0,58	0,59	0,75	0,8	0,75	0,54	0,41	0,56
[V]	%	0,24	0,26	0,25	0,2	0,68	0,2	0,48	0,2	0,46
k_{Fe}	%	92,69	87,36	86,43	86,50	97,16	90,00	94,41	94,10	88,80
k_V	доли	0,52	0,53	0,47	0,52	0,71	0,57	0,61	0,73	0,89
L_S	доли	0,79	0,88	0,83	0,95	0,94	0,97	1,30	3,34	3,16
η_S	доли	0,11	0,14	0,16	0,19	0,11	0,12	0,20	0,40	0,38
$U_{шл}$	кг/т чугуна	154,4	180	230,3	251,8	135	137	194,3	196,7	197,2
(TiO ₂)	%	17,00	13,06	13,00	9,47	18,40	15,20	9,83	13,10	14,20
Основность шлака	ед.	0,23	0,22	0,22	0,18	0,41	0,52	0,92	1,03	1,11

Применение метода множественной регрессии позволило получить следующие уравнения, показывающие зависимость параметров металлизации от основности шихты (В) и содержания угля ($C_{ш}$):

$$k_{Fe} = 109,02 - 53,43B - 1,32C_{ш} + 3,38(B \cdot C_{ш}), R = 0,93, \quad (1)$$

$$k_V = -0,87 + 4,12B + 0,071C_{ш} - 0,22(B \cdot C_{ш}), R = 0,96, \quad (2)$$

$$L_S = 0,517 \exp(1,212B), R = 0,89. \quad (3)$$

Адекватность полученных моделей была проверена по критерию Фишера, корреляция расчетных значений с экспериментальными данными составила 89–96 %.

Полученные коэффициенты уравнений (1)–(3) позволяют судить о степени влияния того или иного фактора на параметры металлизации. Например, более 90 % вариативности параметров металлизации обусловлено влиянием основности шихты, вклад величин содержания твердого топлива и произведения этих факторов незначителен. Несмотря на то, что [4] степень восстановления ванадия обусловлена содержанием оксида железа в шлаке, данная взаимосвязь параметра k_V и содержания FeO в шлаке при проведении опытов не подтвердилась.

Особенно важным параметром, характеризующим эффективность металлизации, является содержание серы в металле. Известно, что процесс десульфурации является гетерогенным и протекает для жидкофазного разделения продуктов восстановления на границе двух фаз — металла и шлака [3]. Поэтому большое значение имеет площадь контакта этих фаз, их количество, основность шлака, т.е. содержание элементов CaO и MgO, а также его вязкость.

Как видно из рисунка и таблицы 1, при низкой основности шлака (ниже 1,0) и небольшом его количестве (менее 200 кг/т чугуна) коэффициент распределения серы L_S очень низкий и составляет 0,79–0,97. Это связано с тем, что при таких основностях содержание CaO в шлаке менее 20,0 %, а его количества недостаточно для образования полноценной области десульфурации на границе металл — шлак. С увеличением основности коэффициент распределения возрастает до 3,34 (остаточное содержание серы в металле 0,41 %). Полученные значения коэффициента распределения серы значительно ниже, чем в доменных печах — от 40 до 110 [3], однако близки

к условиям сталеплавильных печей — от 3 до 7 [4]. Кроме того, высокое остаточное содержание серы в восстановленном металле обусловлено образованием троилита — сферических образований FeS в массиве металла, возникающих на месте остаточных включений FeO [5].

Аналогичная серия опытов по технологии восстановления в подовых печах также была проведена и для волковского концентрата следующего химического состава: 57,75 % — Fe_{общ}, 28,5 % — FeO, 5,49 % — TiO₂, 1,56 % — V₂O₅, сумма шлакообразующих элементов не превышает 6,3 %, содержание серы — 0,02 %, фосфора — 0,009 %. Результаты химического анализа полученного восстановленного железа представлены в таблице 2. Содержание Fe_{мет} в полученном металле — 91,9–95,8 %, а степень извлечения железа — 87,72–91,46 %, что в среднем ниже, чем при восстановлении концентрата ТББК, а содержание серы в металле немного выше — минимальные значения составляют 0,46 и 0,41 %.

С другой стороны, при восстановлении волковского концентрата в шлак переходит значительно больше ванадия и оксида титана: k_V по средним значениям составляет 0,82 и 0,74, а содержание TiO₂ — 20,3 и 12,4 % соответственно. Более эффективное извлечение примесей в шлак связано в первую очередь с более высокой основностью шлаков и, следовательно, со снижением их вязкости. Рассмотрим этот вопрос более подробно по результатам анализа химического состава шлаков (рис.). Пересчитанный состав шлаков отображен на тройной диаграмме системы CaO-SiO₂-TiO₂ [6], для опытов с концентратом ТББК направление изменения свойств шлаков (состава, температуры плавления) показано стрелкой, область шлаков при восстановлении волковского концентрата выделена пунктирной линией.

Таблица 2

Результаты химического анализа продуктов восстановления при использовании концентрата Волковского месторождения

Параметр	Ед. изм.	Номер опыта		
		1	2	3
Руда	%	82,5	77,2	77,2
Кокс	%	17,5	17,5	17,5
Известь	%	0,0	5,3	5,30
[Fe]	%	95,9	93,8	91,9
[C]	%	1,53	2,08	1,50
[S]	%	0,59	0,46	0,54
[V]	%	0,90	1,00	0,89
k_{Fe}	%	87,72	91,46	88,92
k_V	доли	0,84	0,83	0,80
L_S	доли	2,06	1,61	2,28
η_S	доли	0,34	0,40	0,26
$U_{шл}$	кг/т чугуна	252	253,8	259,5
(TiO ₂)	%	24,2	19,5	17,2
Основность шлака В	ед.	1,29	1,58	1,52

Сопоставление полученного химического состава шлака показало, что при низкой основности шихты (точки 1–5) происходит постепенное повышение температуры плавления шлака (выше 1450 °С) и его вязкости [6], шлак представляет из себя двухфазную систему, отвечающую смеси кристаллов аносовита Ti₃O₅ и стекловидной фазы, представленной различного типа шпинелями. В результате высокой кристаллизующей способности шлака часть восстановленного железа не успевает диффундировать из шлакового каркаса и остается в нем, поэтому степень извлечения железа неофлюсованных шихт не превышает 90 %.

Увеличение основности шихты вплоть до 1,25 (точки 6–8) приводит к постепенному снижению температуры плавления шлака, в основном за счет растворения образовавшегося при восстановлении

аносовита Ti_3O_5 в силикатном расплаве и образования легкоплавких соединений группы титанитов кальция $CaTiSiO_5$ (сфена). Образующиеся шлаки попадают в неустойчивую область свойств, где даже небольшое изменение их основности может привести к изменению температуры их плавления на $200\text{ }^\circ\text{C}$. Поскольку в данном диапазоне изменения основности температура плавления шлака менее $1380\text{ }^\circ\text{C}$, то металл легко разделяется со шлаком и эффективность процесса металлизации достаточно высока, что и подтверждают опыты с концентратом Волковского месторождения.

При основности шихты свыше 1,25 (точка 9) происходит образование перовскита, имеющего более высокую температуру плавления, обусловленную слабо искаженной кубической решеткой [1], и их жидкотекучесть начинает снижаться. Вследствие этого восстановившийся металл остается в шлаке, и степень извлечения железа падает. Обобщая данные проведенного анализа, можно сказать, что для обеспечения высокой степени извлечения железа основность шихты для металлизации должна быть от 0,75 до 1,5.

Таким образом, в результате проведения исследований по твердофазной металлизации титаномагнетитовых концентратов месторождения Тебинбулакское и Волковское было установлено, что для обеспечения полноценного протекания процесса восстановления температура в период выдержки должна составлять не менее $1450\text{ }^\circ\text{C}$, продолжительность выдержки от 15 до 20 мин., при этом основность шихты для металлизации должна быть от 0,75 до 1,5.

В результате процесса металлизации был получен металл с содержанием $Fe_{мет}$ до 97,1 %, марганца — 0,14–0,16 %, кремния — 0,22–0,42 %, фосфора — от 0,015 до 0,023 % и серы — не более 0,4 %.

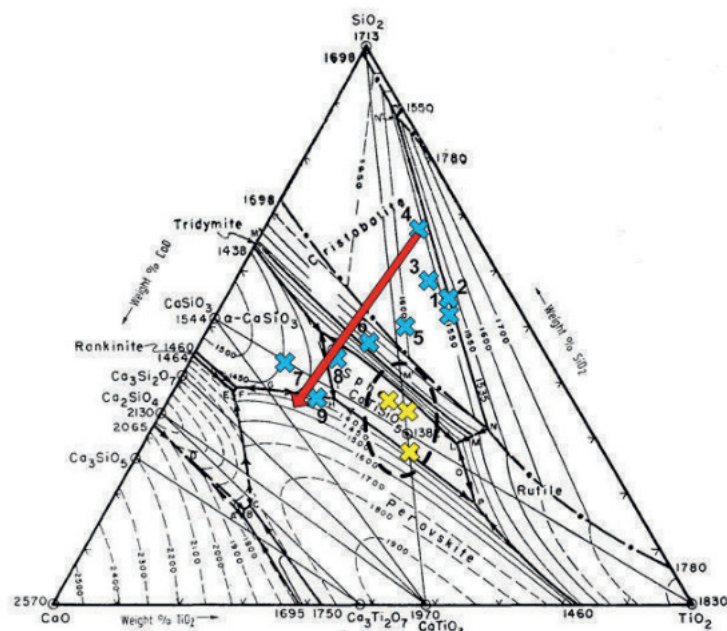


Рис. Результаты опытов, представленные на диаграмме состояния системы $CaO-SiO_2-TiO_2$ (цифры у точек обозначают номер опыта)

Список литературы

1. Леонтьев Л. И., Ватолин Н. А., Шаврин С. В. и др. Пирометаллургическая переработка комплексных руд. М.: Металлургия, 1997. 432 с.
2. Разаз Ю., Опрышко И. А., Лобода П. И. Анализ технологий прямого восстановления оксидов металлов с применением печей с вращающимся подом // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Серія Машинобудування. 2011. № 61. С. 184–192.
3. Дмитриев А. Н. и др. Основы теории и технологии доменной плавки. М.: Металлургия, 2005. 546 с.
4. Кудрин В. А. Внепечная обработка чугуна и стали. М.: Металлургия. 1992. 336 с.
5. Мальшева Т. Я., Долицкая О. А. Петрография и минералогия железорудного сырья: учебное пособие для вузов. М.: МИСИС, 2004. 424 с.
6. Атлас шлаков. Справочное издание. М.: Металлургия, 1985. 208 с.

Секция 3

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

ВОЗМОЖНОСТИ УТИЛИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ АО «УРАЛЬСКАЯ СТАЛЬ» В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕНИЯ ДОЛИ ОКАТЫШЕЙ В ШИХТЕ ДОМЕННЫХ ПЕЧЕЙ

И. С. Берсенов¹, А. А. Солодухин¹, А. Ю. Фукс²

(1 — ООО «НПВП ТОРЭКС», г. Екатеринбург, Россия, i.bersenev@torex-npvp.ru;

2 — АО «Уральская Сталь», г. Новотроицк, Оренбургская область, Россия)

Металлургический комбинат полного цикла, содержащий агломерационный, доменный, сталеплавильный и прокатный переделы, генерирует значительный объем твердых железосодержащих отходов различной номенклатуры и свойств [1, 2]. К их числу относятся колошниковая пыль, прокатная окалина, шламы доменного производства и т.д. Агломерационный процесс позволяет утилизировать большую часть из указанных материалов, переводя их из категории «отходы» в категорию «вторичные ресурсы».

Стратегией развития АО «Уральская Сталь», входящего в состав холдинга «Металлоинвест», предусмотрено повышение доли окатышей в доменной шихте до уровня 95 % [3, 4] и снижение производства агломерата. Поскольку агломерационное производство является основным способом рециклинга железосодержащих отходов, задача поиска путей их утилизации является актуальной. Попытка приблизиться к ее решению составляет цель данной работы.

В качестве альтернативы вовлечения шламов, окалины и других вторичных металлоресурсов в агломерационный процесс рядом авторов [5–9] предлагается брикетирование. Положительные стороны этого метода окускования связаны с относительно низкими затратами энергоресурсов в связи с отсутствием высокотемпературной стадии окускования, низкой эмиссией вредных веществ и гибкостью производства. Технология брикетирования должна обеспечивать окускование всех наличных отходов на комбинате — это первое требование, обуславливающее комплексность освоения ресурсов и заботу о здоровье жителей прилегающих территорий. Главным поставщиком железорудного сырья на АО «Уральская Сталь» является ПАО «Михайловский ГОК», выпускающий окатыши широкой номенклатуры по содержанию железа и модуля основности. Полностью офлюсованных окатышей основностью 1,1 единицы (основность доменного шлака) ПАО «МГОК» в настоящее время не выпускает, что формирует второе требование к брикетам — высокая основность, обеспечивающая возможность управления шлаковым режимом плавки за счет корректировки. Вопрос о типах используемого связующего является дискуссионным, что обусловлено их разнообразием, особенностями влияния на структуру брикета, необходимостью пропарки или сушки, стоимостью. Рациональным вариантом связующего для брикетов АО «Уральская Сталь» является цемент. Причины этого связаны с географическим расположением комбината в индустриально развитом регионе Оренбургской области, наличием производителей этого компонента шихты, повышением прочности брикетов при длительном их хранении и наличием закрытого склада, обеспечивающего благоприятные условия для твердения брикетов на цементной связке. В дальнейшем, с учетом перспективности снижения SiO_2 в доменной шихте возможно использование полимерных связующих при условии достижения положительного сквозного экономического эффекта.

Одним из наиболее важных условий высокопроизводительной и эффективной доменной плавки служит стабильность свойств исходных компонентов шихты: кокса, окатышей, брикетов. Стабильность свойств брикетов определяется постоянством технологических режимов и состава шихты, в то время как свойства и количество исходного техногенного сырья могут меняться в значительных пределах даже в течение одной смены. В этих условиях сложно поддерживать постоянную основность брикетов и одновременно утилизировать все образующиеся отходы. Вариантом решения данной дилеммы служит производство двух видов брикетов: флюсующих (основностью 4–5 единиц) и базовых с основностью доменного шлака (на уровне 1,1 единицы). Первые могут быть использованы только для формирования нужного состава шлака и корректировки его основности, в то время как вторые загружают в доменную печь для рециклинга отходов. Требования к ним включают: основность, прочность на удар и истирание, содержание вредных примесей (P, S и пр.) и долю мелких фракций. Каждый из видов брикета должен иметь стабильный состав и производиться на идентичном оборудовании при раздельном складировании. В дальнейшем, когда

производство окатышей ПАО «МГОК» будет совершенствоваться, с повышением содержания MgO [10], а также глубины обогащения концентрата, такая организация производства брикетов может существенно облегчить переход на плавку шихты другого состава.

Перспективный компонентный состав офлюсованных брикетов может быть следующим (массовые доли): мелочь брикетов ГБЖ — 11 %; отсев окатышей — 15 %; окалина — 2 %; колошниковая пыль — 10 %; шламы железосодержащие — 8 %; шламы коксохимического производства — 1,5 %; известь гидратированная — 25 %; отсев доломита — 12 %; цемент — до 10 %. В этом случае брикеты будут содержать не менее 25 % (масс.) железа общего, не менее 4 % (масс.) оксида магния и иметь модуль основности CaO/SiO_2 не менее 4,5 единиц. Для брикетов естественной основности: мелочь брикетов ГБЖ — 21 %; отсев окатышей — 29 %; окалина — 4 %; колошниковая пыль — 19 %; шламы железосодержащие — 15 %; шламы коксохимического производства — 2,5 %; цемент — до 10 %. Отсутствие флюсов и повышенная доля железосодержащих компонентов обеспечивают большее содержание железа — не менее 52 % при модуле основности CaO/SiO_2 на уровне 1,0...1,3 (близкий к основности доменного шлака). Важно отметить, что при брикетировании в металлургический цикл вовлекаются также отходы других предприятий, в частности мелочь ГБЖ АО «Лебединский ГОК». Это позволяет более полно перерабатывать минеральное сырье до металла, а в перспективе (расширение номенклатуры перерабатываемых вторичных ресурсов) — рассматривать АО «Уральская Сталь» как важный элемент комплексного и эффективного природопользования.

Таким образом, концепция переработки железосодержащих отходов АО «Уральская Сталь» должна содержать технологию производства двух видов брикетов стабильного состава (офлюсованных и неофлюсованных) и использование в качестве связующего цемента (либо, с ограничениями, органического связующего). Это позволит максимально полно утилизировать отходы и использовать брикеты для управления шлаковым режимом доменной плавки.

Список литературы

1. Ярошенко Ю. Г., Советкин В. Л., Ходоровская И. Ю. и др. Классификация и характеристика вторичных ресурсов металлургического производства // Тр. VI конф. «Новые тенденции рационального использования вторичных ресурсов и проблемы экологии». М.: МИСиС, 2008. С. 244–250.
2. Геелдерс М., Ченьо Р., Курунов И. и др. Современный доменный процесс. Введение. М.: Металлургиздат, 2016. 280 с.
3. URL: <http://ar2017.metalloinvest.com/reports/metalloinvest/annual/2017/gb/Russian/2030.html>
4. Анисимов Н. К., Нафталъ М. Н., Маслов Е. В. и др. Модернизация производства АО «Уральская Сталь» как часть стратегии развития холдинга «Металлоинвест» // Металлург. 2016. № 7. С. 4–6.
5. Кесселер К. Шахтная печь: отсутствие отходов у компании Thyssenkrupp stahl // Черные металлы. 2005. № 4. С. 34–36.
6. Курунов И. Ф., Бижанов А. М. Жесткая вакуумная экструзия Steele — перспективный способ окускования металлургического сырья и отходов // Черная металлургия. 2012. № 4. С. 46–49.
7. Курунов И. Ф., Канаева О. Г. Брикетирование — новый этап развития технологии окускования сырья для доменных печей // Черная металлургия. 2005. № 5. С. 27–32.
8. Пузанов В. П., Кобелев В. А. Структурообразование из мелких материалов с участием жидких фаз // Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 634 с.
9. URL: <http://spidermash.ru/about/>
10. Берсенев И. С., Берсенев Е. С., Брагин В. В. и др. Влияние основности и содержания оксида магния на качество окатышей из железистых кварцитов // Тр. конф. «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: ФЕРРОСПЛАВЫ». Екатеринбург: Альфа Принт, 2018. С. 168–172.

ПЕРЕРАБОТКА Sb-Pb-Sn-СОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

К. Л. Тимофеев, А. А. Королев, Г. И. Мальцев

(АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Свердловская область, Россия, K.Timofeev@elem.ru)

Для переработки свинецсодержащих промпродуктов и полиметаллических сплавов широко используют выщелачивание, электролиз, обжиг, плавление, которые имеют существенные недостатки: высокий удельный расход реагентов и энергоносителей; обезвреживание образующихся стоков и сложная схема переработки электролитного шлама, токсичность промпродуктов; капиталовложения; относительно низкая производительность технологического оборудования; большие потери металлов (свинец, золото, серебро); низкая эффективность очистки при пирометаллургическом рафинировании.

Анализ современных технологических переделов в производстве свинца, сурьмы и олова показал, что по сравнению с распространенными способами разделения и рафинирования основных металлов от элементов-примесей технологически приемлемым и экономически целесообразным является вакуумная дистилляция полиметаллических сплавов, в частности свинцового производства, позволяющая получить товарные моноэлементные продукты требуемого качества.

В филиале «Производство сплавов цветных металлов (ПСЦМ)» АО «Уралэлектромедь» для вывода олова и сурьмы из черного свинца (рис. 1) на первом этапе обезмеженный свинец подвергают окислительному рафинированию: расплав разогревают в рафинировочном котле до ~560 °С, посредством устройства ОХ-800 продувают расплав смесью кислорода и сжатого воздуха в соотношении 30/50 м³/ч в течение одного часа с интервалом 2–2,5 ч. Цель операции — получение богатых окислов с содержанием сурьмы и олова не менее 20 %. На поверхности ванны свинца последовательно накапливаются плавы (оксиды) олова, мышьяка и сурьмы, которые получают в виде порошка, гранул или тестообразной массы состава, %: 45–70 Pb; 15–30 Σ(Sb, Sn, As). Разделить олово, мышьяк и сурьму в ходе окислительного рафинирования удается лишь частично: оловянных окислов в 1,2–1,4 раза больше, чем сурьмянистых. При исходном содержании в свинце сурьмы и олова 3,5–3,9 богатые Sn-окислы содержат 20–30 % металла; переход олова в оксиды составляет 76–80 % от общего количества; полученный свинец отгружают потребителю.

На втором этапе Sn-окислы плавят в коротко-барабанных печах (КБП) для получения черного свинца с минимальным содержанием примесей в промпродукте шлако-штейновом (ППШШ), богатом по олову и пригодном для дальнейшей переработки (или реализации).

При плавке шихты (60 % — оловянные окислы; 24 % — кальцинированная сода; 14,8 % — песок; 1,2 % — коксик) получен черновой свинец высокого качества (96,4 % Pb) в количестве 99,3 % от исходного содержания металла и ППШШ (~21 % Sn), пригодный для реализации. Технологии рафинирования свинца и плавки Sn-окислов отработаны в промышленном масштабе и реализованы в филиале ПСЦМ АО «Уралэлектромедь».

Альтернативой ППШШ как товарному Sn-продукту является Sn-Pb-сплав с более высоким содержанием олова, для чего на третьем этапе в рудно-термической печи (РТП) плавят шихту, %: 85 ППШШ; 15 коксик. В зоне контакта «электрод — шлак» температура достигает ~1500 °С. Выпуск продуктов плавки последовательно производится с уровня расплава 800–1100: вначале шлак, %: 0,28 Pb; 6,8 Sn; 0,8 Sb; 1,3 As, затем сплав, %: 18,2 Pb; 56,1 Sn; 14,6 Sb; 6,9 As. Шлак РТП можно реализовать потребителю или вести работы по снижению содержания олова; производство Sn-Pb-сплава освоено в промышленном масштабе.

На четвертом этапе для получения черного олова (Sn ≥ 90 %) проведены опытно-промышленные испытания, в результате которых подтверждена принципиальная возможность и целесообразность использования вакуумной дистилляции (табл. 1).

Таблица 1

Режимы дистилляции оловянного сплава

Температура, °С	Длительность, ч	Давление, Па
600–800	0,25–2	80–60000
1100–1300	0,5–1,5	0,2–20

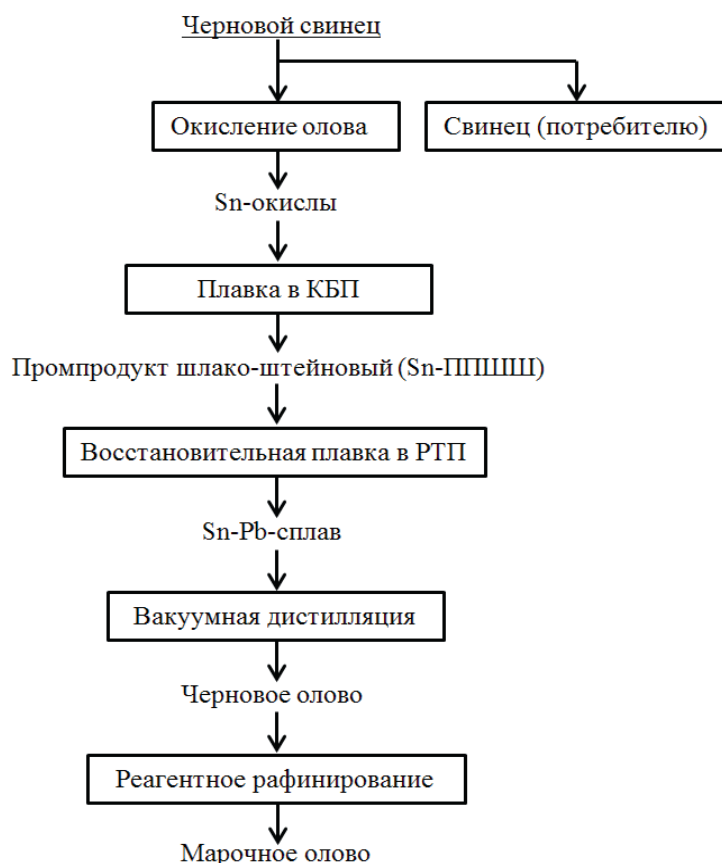


Рис. 1. Концептуальная схема производства марочного олова

Таблица 2

Материальный баланс при переработке оловянистых окислов

Сырье, промпродукт / Операция	Содержание, % / Распределение, %			
	Sn	Sb	As	Pb
Плавка Sn-окислов				
Поступило (т/год):				
Окислы оловянистые (1577,2)	21,3/100	4,5/100	2,6/100	60/100
Получено (т/год):				
Свинец черновой (797)	2,78/5,77	4,31/41,93	0,45/7,53	89/75
Sn-ППШШ (1279)	20,71/78,98	3,45/61,72	2,88/88,52	20/10,51
Пыль (112,6)	2,8/0,95	0,9/1,41	3,6/9,82	36/5,38
Переработка Sn-ППШШ				
Поступило (т/год):				
Sn-ППШШ (1279)	20,71/100	3,45/100	2,88/100	20/100
Получено (т/год):				
Sn-Pb-сплав (404,2)	55,7/85	10,0/91,47	5,1/56,12	19,2/97,07
Промпродукт шлако-штейновый (769)	5,17/15	0,49/8,49	2,1/43,88	0,3/2,88
Вакуумная дистилляция Sn-Pb-сплава				
Поступило (т/год):				
Sn-Pb-сплав (404,2)	55,7/100	10,0/100	5,1/100	19,2/100
Получено (т/год):				
Sn-конденсат (21,3)	0,6/0,1	3,4/1,5	31,7/35,1	37,6/10,3
Sb-Pb-конденсат (153,2)	3,1/2,1	24,6/81,9	5,41/43,0	44,9/88,6
Кубовый остаток (237,4)	94,5/99,6	0,8/3,9	0,03/0,3	0,4/1,1

В ходе опытно-промышленных испытаний получены: кубовый остаток (извлечение Sn > 99 %) состава, %: 94,5–97,1 Sn; 0,024–0,4 Pb; ~1 Sb; 0,01–0,03 As; 1,5–1,7 Cu; Sn-конденсат, содержание/извлечение, %: 37,6–40,5/35,1–38,2 As; Sb-Pb-конденсат, содержание/извлечение, %: 5,4–8,0/43–87 As; 45–79/78–99 Pb; 8,5–26,5/25–99 Sb; 1,2–9,1/ 0,9–8,5 Sn.

На основании проведенных исследований рассчитан материальный баланс (табл. 2) и разработана технологическая схема с использованием вакуумной дистилляции Pb-Sn-сплавов для получения черного олова (рис. 2).

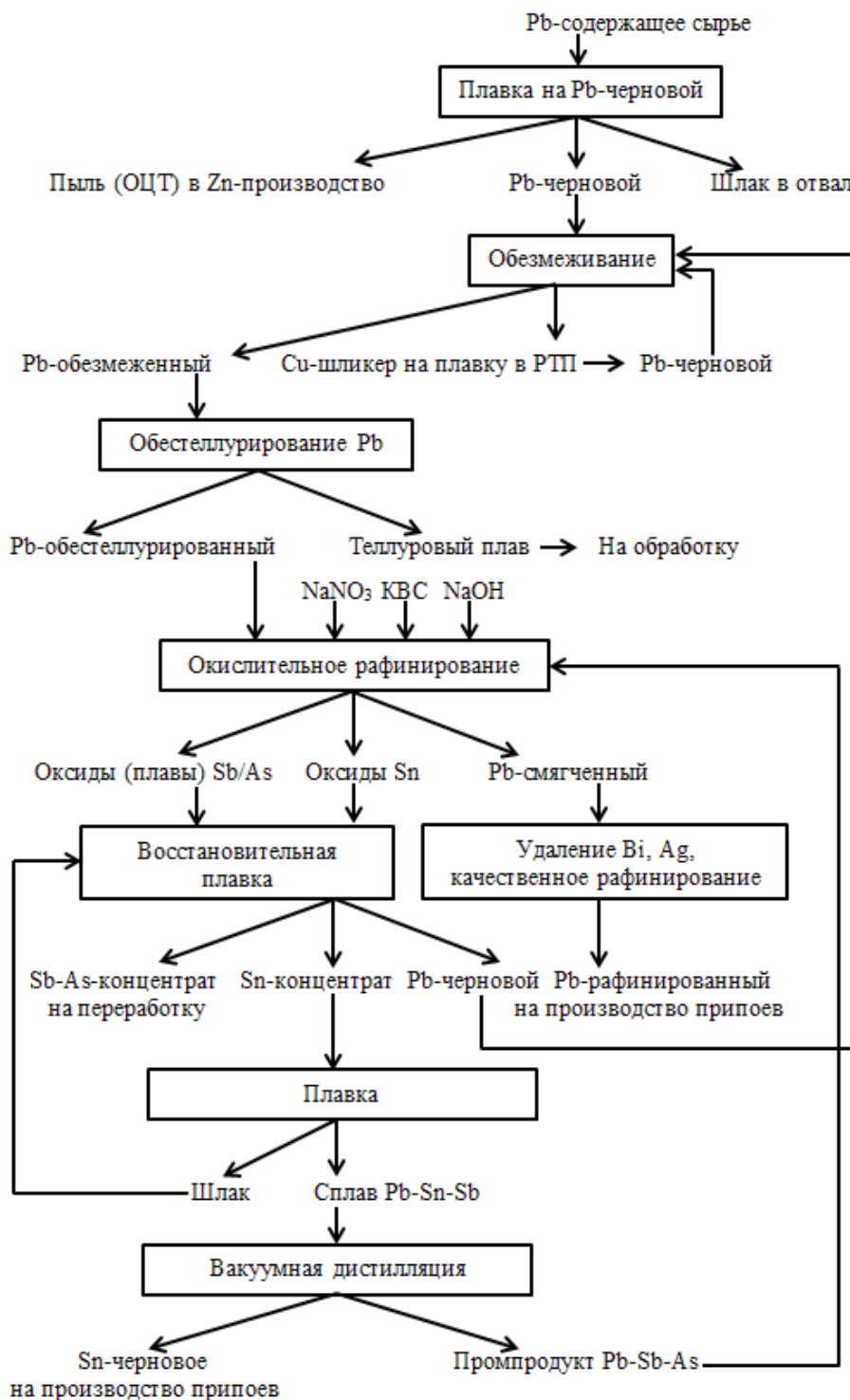


Рис. 2. Технологическая схема переработки свинцоводержащего сырья

В результате переработки Pb-содержащего сырья по схеме окислительного рафинирования от сурьмы и олова получен товарный продукт с высокими потребительскими свойствами — олово черновое, которое можно использовать для приготовления марочных припоев.

Для переработки Pb-Sn-сплава предложена вакуумная дистилляция (рис. 3).

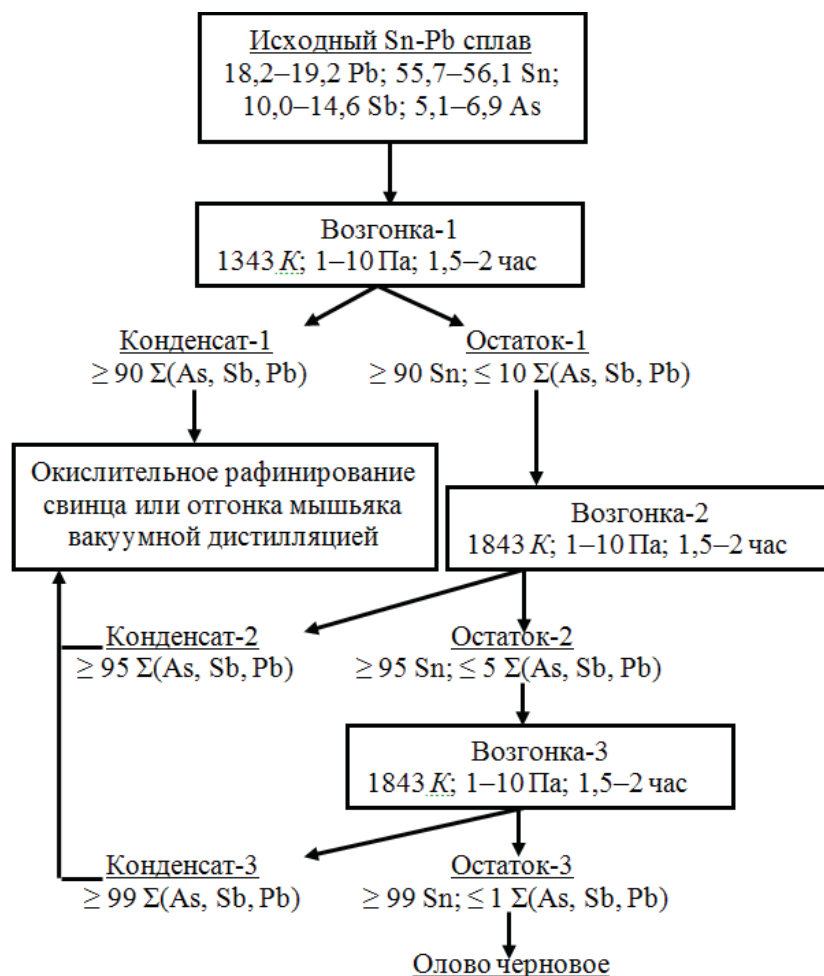


Рис. 3. Принципиальная схема вакуумной дистилляции Sn-Pb-сплава

В качестве возможного варианта ведения технологического процесса применяется индукционная электропечь СКБ-6087. Вакуумная дистилляция позволяет получить олово черновое (90–99 % Sn) и коллективный возгон примесей (90–99 % $\Sigma(\text{As, Sb, Pb})$) при температуре 1343–1873 К, давлении ~ 1 Па и продолжительности возгонки 1,5–2 ч (рис. 3).

Экономическая эффективность переработки свинецсодержащего сырья с использованием вакуумной дистилляции для Pb-Sn-сплава, масс. %: 50,4 Sn; 30,6 Pb; 11,1 Sb; 4,3 As; обусловлена получением более чистого и, следовательно, дорогого продукта. При дополнительных затратах (~ 70 млн руб.) на комплекс оборудования вакуумной дистилляции по возгонке примесей увеличение прибыли в варианте с получением олова черного в количестве ~ 310 т/год, в сравнении с вариантом реализации Sn-ППШШ, составляет около ~ 87 млн руб./год, что обеспечит окупаемость капитальных затрат в течение года.

ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНАЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОТВАЛОВ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

В. П. Мешалкин^{1,2}, В. И. Бобков^{2,3}

*(1 — Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН,
2 — Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия,
vpmeshalkin@gmail.com; 3 — филиал Национального исследовательского университета «МЭИ»
в Смоленске, Россия, vovabobkoff@mail.ru)*

Горнопромышленный комплекс — один из наиболее развитых в современной России, а истощение сырьевой базы минерального сырья и экологические проблемы хранения техногенного сырья обуславливают необходимость вовлечения отходов горнопромышленных предприятий в комплексную переработку и утилизацию.

Неиспользуемые отвалы — это не только огромный ущерб, наносимый природной среде, но и безвозвратно теряемое в результате ветровой и водной эрозии минеральное сырье. Особое место среди техногенных месторождений занимают отвалы отходов обогащения, в которые складывают мелкодисперсный материал, что усиливает их подверженность ветровой и водной эрозии. Отвалы отходов обогащения занимают большие площади, в результате чего загрязнению подвержены территории, многократно превышающие землеотвод предприятий, что оказывает существенное влияние на состояние природной среды России. Отвалы горно-обогатительных предприятий являются мощной сырьевой базой для получения фосфора, черных и цветных металлов, вовлечение которых в эксплуатацию представляет значительный интерес для страны в целом.

Целью предлагаемой комплексной работы является создание фундаментальных физико-химических, технологических и организационно-технических основ энергоэффективной экологически безопасной ресурсосберегающей переработки отходов горно-обогатительных предприятий, которая позволит утилизировать готовый измельченный сырьевой материал, скопившийся в отвалах, в конкурентоспособную продукцию с высокой добавленной стоимостью и уменьшить количество направляемых на захоронение этих отходов средств, существенно увеличить степень преобразования техногенного сырья в конечные полезные продукты, обеспечить ликвидацию хвостохранилищ и полигонов, снизить негативное воздействие на окружающую среду, повысить качество жизни населения и осуществить успешный переход к устойчивому социально-экономическому развитию нашей страны.

В результате реализации указанных фундаментальных исследований техногенные отходы горно-обогатительных комбинатов будут представлять собой ценное вторичное сырье для производства продукции с высокой добавленной стоимостью. К сожалению, в настоящее время Россия импортирует огромное количество ценных сырьевых материалов, которые содержатся в отходах горно-обогатительных комбинатов и представляют собой ценнейшие импортозамещающие ресурсы.

В последние годы в фосфорной и металлургической промышленности пришли к убеждению, что преимущество производства окатышей заключается не только в том, что на месторождениях и отвалах горно-обогатительных предприятий скопилось огромное количество рудной мелочи, но и в возможности их транспортировки практически на любое расстояние с минимальными потерями [1]. Именно это преимущество окатышей выделено как основное при прогнозировании развития производства. Можно сказать, что возить сырье придется в большей мере и на большие расстояния, а возить можно и выгодно окатыши [2, 3]. Понимание сильных и слабых сторон этого производства приходит через проводимые широким фронтом теоретико-экспериментальные исследования и опытно-промышленные работы, совершенствование конструкций основных агрегатов и оборудования [4]. В производстве окатышей накоплен большой опыт, выявлены многие направления совершенствования производства, высказаны принципиально новые идеи, которые уже оказали и еще окажут в будущем сильное влияние на развитие технологических процессов окучивания руд [5].

Основной причиной нарушения режима обжига окомкованного материала является изменение свойств сырых окатышей: влажности, прочности, гранулометрического состава [6, 7]. Поступление на обжиг окатышей с повышенной влажностью при установившемся режиме обжига приводит к перерасходу тепла и неполному удалению влаги в зоне сушки [8, 9]. Окатыши с повышенным количеством влаги в зоне подогрева разрушаются в результате интенсивного парообразования. Это приводит к забиванию слоя мелочью, снижению газопроницаемости, ухудшению качества и уменьшению выхода годного продукта [10, 11]. Поэтому реализация процессов сушки в режиме оптимума энергозатрат и максимума скорости имеет большое значение для практики [12]. Поскольку технологические ограничения существенно сужают диапазон варьирования параметров обжига, требуется системный анализ взаимовлияния всех факторов, определяющих режим обжига окатышей [13].

Разработанные авторами и представленные в [3–5] многомасштабная математическая и компьютерная модели и алгоритмы оптимального управления ХЭТС производства фосфоритовых окатышей и многостадийной оптимизации по критерию энергоресурсоэффективности (рис. 2) с учетом сложной структурной схемы управления ХЭТС иерархически включают в себя различные уровни.

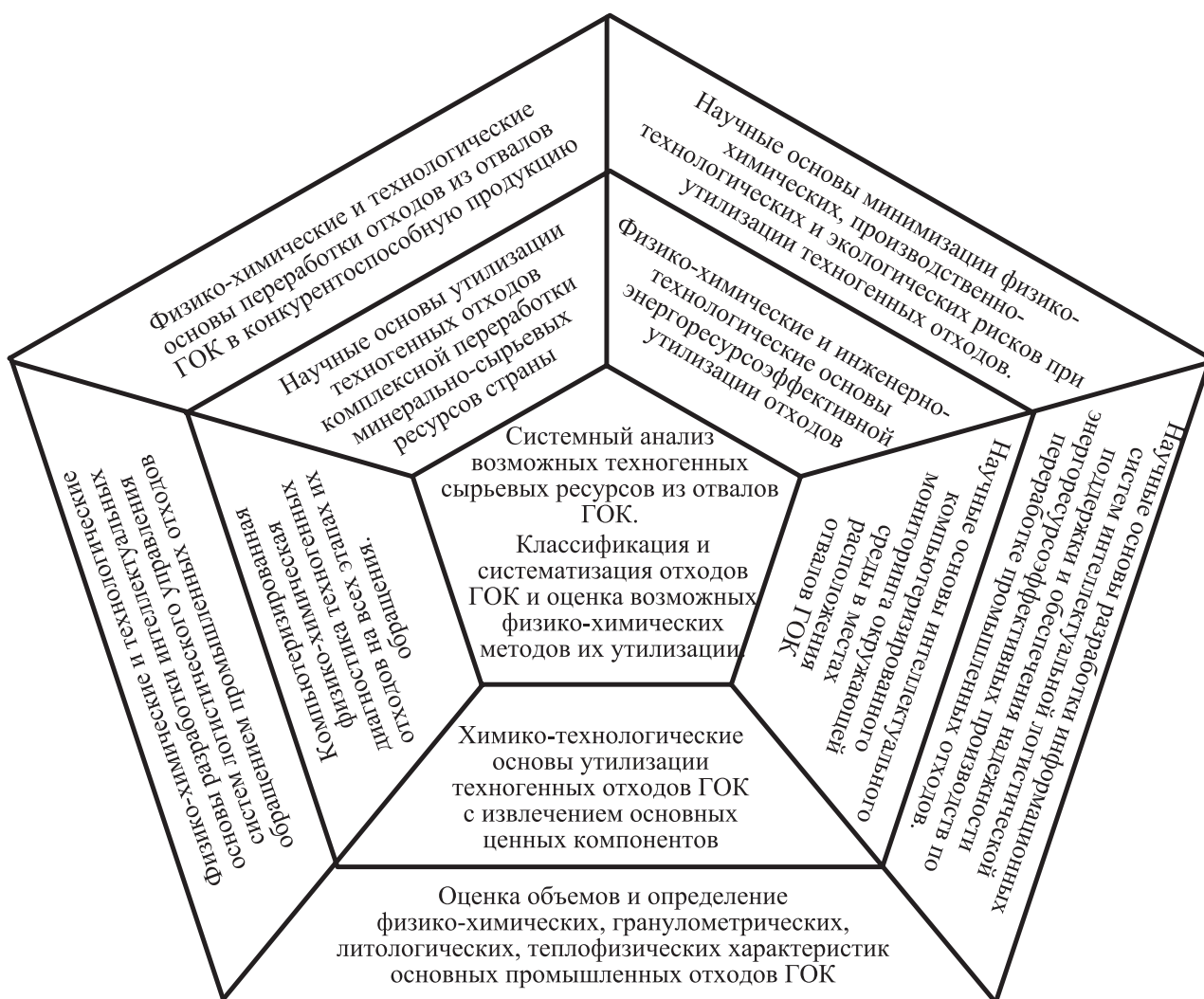


Рис. 1. Основные фундаментальные научно-исследовательские разработки по комплексной программе освоения техногенного сырья из отвалов ГОК

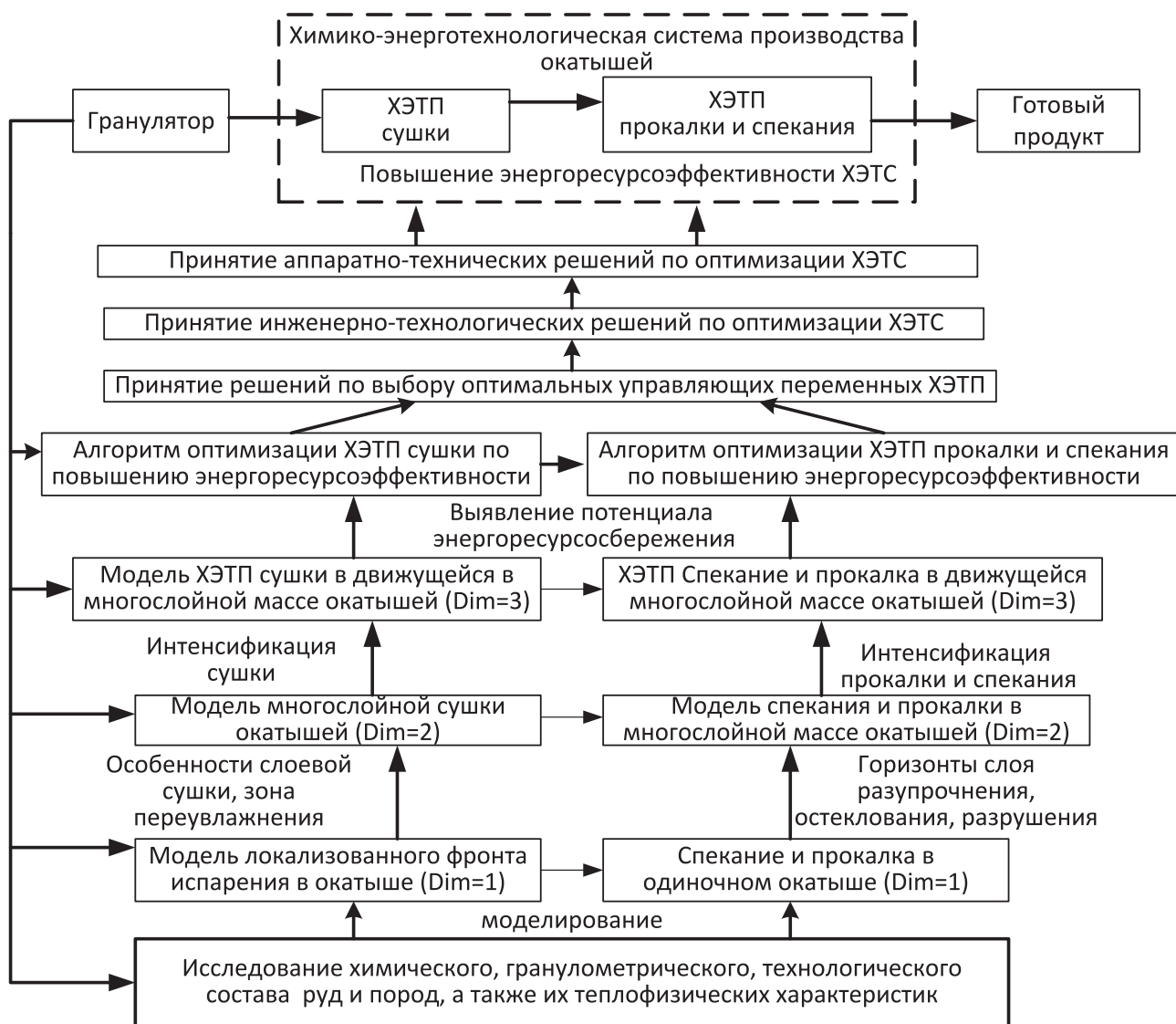


Рис. 2. Упрощенная блок-схема алгоритма многомасштабного моделирования и многоуровневой оптимизации ХЭТС производства окатышей

Наличие различных уровней определяет следующие обстоятельства. Во-первых, формирование критерия энергоресурсоэффективности ХЭТС обжига окатышей предполагает учет таких показателей, как завершенность ХЭТП сушки (среднее по высоте многослойной укладки влагосодержание окатышей на выходе зоны сушки); завершенность ХЭТП прокатки (средняя по высоте многослойной укладки степень реагирования при покидании высокотемпературной зоны обжига); завершенность ХЭТП спекания (требуемая прочность окатышей, средняя по высоте слоя прочность окатышей на выходе из высокотемпературной зоны обжига); минимум стоимости энергозатрат на проведение и завершение этих ХЭТП [14, 15].

Во-вторых, необходимо провести дискретизацию ХЭТС по времени пребывания движущейся многослойной массы в различных локальных вакуум-камерах с использованием выбранного критерия повышения энергоресурсоэффективности и реализации процедуры дискретного динамического программирования, представленную авторами [5].

Такой системный подход позволил разработать методическое и программно-информационное обеспечение поддержки принятия решений по многоуровневой оптимизации энергоресурсоэффективности химико-энерготехнологической системы производства окатышей [16, 17], архитектуру, программно-информационное обеспечение и режимы функционирования автоматизированной системы поддержки принятия решений по оптимальному управлению энергоресурсоэффективностью ХЭТС.

Предложенные многоуровневые алгоритмы оптимизации энергоресурсоэффективности ХЭТС и разработанные многомасштабные математические модели ХЭТП были практически реализова-

ны в виде комплекса программ, используемого для оптимального управления ХЭТС производства окатышей. Данный комплекс позволяет рассчитывать основные термически активируемые ХЭТП, протекающие в окатышах при высокотемпературном обжиге в движущейся многослойной массе на конвейере ХЭТС. Архитектура комплекса программ оптимизации энергоресурсоэффективности ХЭТС построена по модульному принципу с использованием среды программирования Borland C++ для Windows и пакета программ MathCad.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18–29–24094 МК.

Список литературы

1. Мешалкин В. П., Бобков В. И. Ресурсосберегающие энергоэффективные технологии обработки фосфатного сырья // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Екатеринбург, 2016. С. 299.
2. Леонтьев Л. И. Физико-химические особенности комплексной переработки железосодержащих руд и техногенных отходов // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Екатеринбург, 2016. С. 92.
3. Солодухин А. А., Боковиков Б. А., Спиринов Н. А. Уменьшение переувлажнения окатышей в зоне сушки обжиговой конвейерной машины // Сталь. 2014. № 8. С. 14–17.
4. Брагин В. В., Боковиков Б. А., Найдич М. И. и др. О взаимосвязи производительности обжиговой машины и удельного расхода топлива // Сталь. 2014. № 8. С. 38–42.
5. Мешалкин В. П., Бобков В. И., Длин М. И., Ходченко С. М. Компьютерное моделирование химико-энерготехнологического процесса обжига движущейся многослойной массы фосфоритовых окатышей // Доклады Академии наук. 2017. Т. 477. № 5. С. 559–62.
6. Мешалкин В. П., Бобков В. И., Длин М. И., Ходченко С. М. Оптимизация энергоэффективности химико-энерготехнологического процесса сушки движущейся плотной многослойной массы фосфоритовых окатышей // Доклады Академии наук. 2017. Т. 477. № 6. С. 667–671.
7. Акбердин А. А., Ким А. С., Султангазиев Р. Б. Планирование численного и физического эксперимента при моделировании технологических процессов // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2018. Т. 61. № 9. С. 737–742.
8. Швыдкий В. С., Фатхутдинов А. Р., Девярых Е. А. и др. К математическому моделированию слоевых металлургических печей и агрегатов. Сообщение 2 // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2018. Т. 60. № 1. С. 19–23.
9. Юрьев Б. П., Гольцев В. А. Изменение эквивалентной порозности слоя окатышей по длине обжиговой машины // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2018. Т. 60. № 2. С. 116–123.
10. Новичихин А. В., Шорохова А. В. Процедуры управления поэтапной переработкой железорудных отходов горнопромышленных районов // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2018. Т. 60. № 7. С. 565–572.
11. Леонтьев Л. И., Григорович К. В., Костина М. В. Фундаментальные исследования как основа создания новых материалов и технологий в области металлургии. Часть 1 // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2018. Т. 61. № 1. С. 11–22.
12. Гуринов И. А., Лавров В. В., Спиринов Н. А., Никитин А. Г. Веб-технологии построения информационно-моделирующих систем технологических процессов в металлургии // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 7. С. 573–579.

УДК 669.712:621.74:542.06

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОИЗВОДСТВА ЦИРКОНИЕВЫХ ЛИГАТУР ИЗ КРАСНЫХ ШЛАМОВ

*В. М. Скачков, Л. А. Пасечник, С. П. Яценко, И. Н. Пягай, В. Т. Суриков, Н. А. Сабирзянов
(ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, skachkov@ihim.uran.ru)*

Цирконий входит во многие алюминиевые сплавы как модификатор кристаллической структуры, без этой ценной добавки невозможно представить сплавы, предназначенные для авиации, например, литиевые, такие как 1420 и 1421 разработки ВИАМ [1]. В течение нескольких лет мировое производство циркониевых концентратов по данным [2] снижалось: в 2015 г. примерно на 5 % по сравнению с 2014 г., а в 2016 г. еще на 3,9 % по сравнению с 2015 г., и лишь в 2017 г. наметился

небольшой рост. Масштабы производства этого ценного металла не обеспечивают потребление, которое постоянно увеличивается [3]. Известно [4, 5], что часть скандия, ценной легирующей добавки в алюминиевых сплавах, можно заменить на другой легирующий компонент, в частности цирконий. Получение алюмоциркониевой лигатуры протекает по экзотермической реакции:



в интервале температур 850–920 °С. Скорость реакции возрастает с повышением температуры, но общий выход в алюминиевый сплав скандия, циркония, иттрия и гафния при повышенной температуре (> 850 °С) значительно снижается [6, 7]. Авторами разработан способ легирования алюминия или сплавов на его основе методом инъекции углекислым или другим инертным газом технологического порошка из фторидов калия и алюминия, хлорида калия и легирующих компонентов из одного или нескольких оксидов (Sc, Y, Hf, Zr). Способ сокращает продолжительность операции по растворению легирующих компонентов и использует невысокие температуры ведения процесса (патент РФ № 2534182).

Красные шламы (КШ) — отходы глиноземного производства, являются источником целого ряда ценных компонентов. Основное внимание при разработке схем утилизации этих отходов уделялось извлечению скандия [8–10], доизвлечению алюминия и получению железа [11–13], а также производству стройматериалов [14, 15]. Однако, несмотря на многочисленные исследования по переработке шламов, нет ни одного производства редких металлов из этих отходов. При этом в шламохранилища только уральских заводов (ОАО «УАЗ-СУАЛ» и ОАО «БАЗ-СУАЛ») ежегодно поступает более 1000 т оксида циркония. В ИХТТ УрО РАН с 1980-х годов ведутся исследования по извлечению ценных компонентов из КШ, определяются режимы и условия получения различных видов продукции, ведется подбор соответствующего оборудования [16–19]. Разработанная карбонизационная технология обработки КШ показала себя наиболее перспективной. Принципиальная технологическая схема переработки красных шламов глиноземного производства с получением конечного цирконийсодержащего продукта приведена на рисунке.

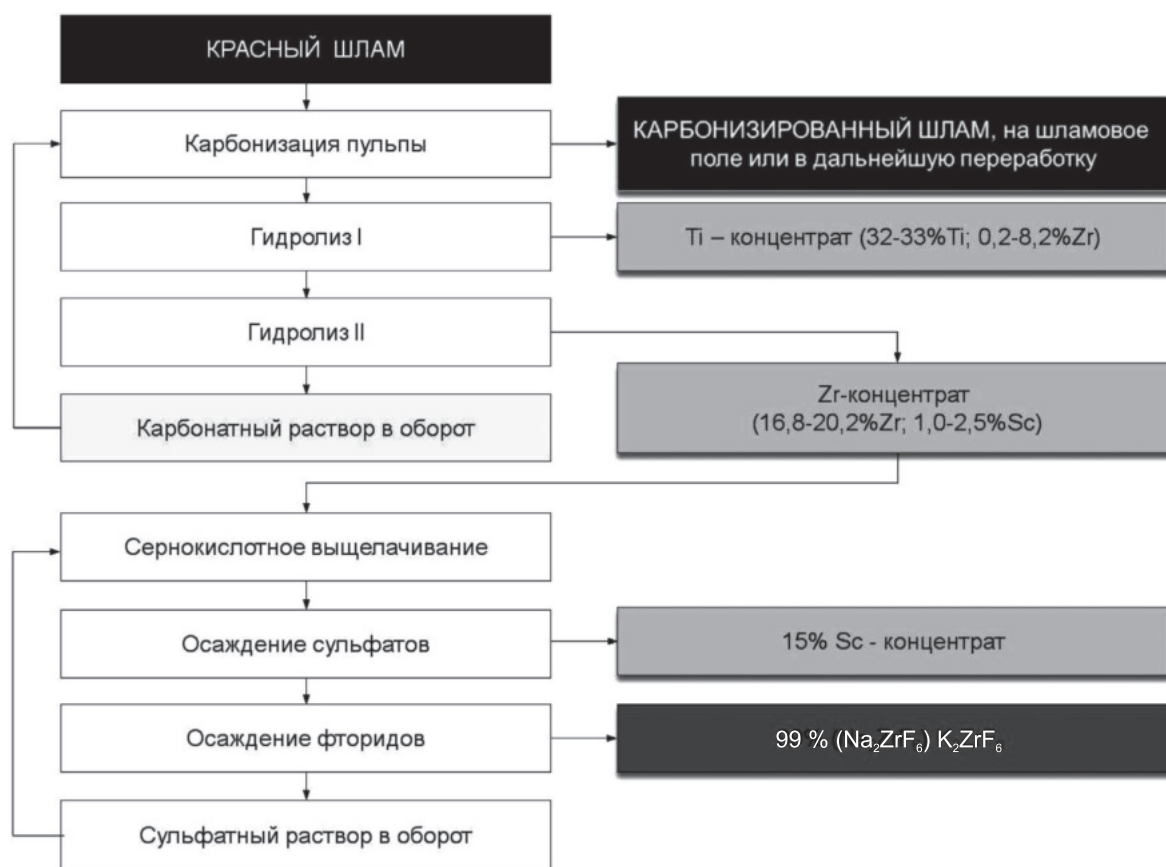
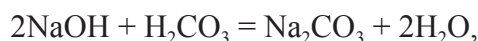


Рис. Принципиальная схема содощелочной технологии переработки красных шламов глиноземного производства

Основной процесс в схеме — карбонизация КШ, которая базируется на способности переходных металлов образовывать карбонатные комплексы. В качестве источника CO₂ хорошо подходят дымовые газы печей спекания, которые после очистки от пыли принудительно прокачивают через пульпу КШ. При этом протекает взаимодействие содержащейся в пульпе остаточной щелочи с углекислым газом:



Процесс ведут до концентрации NaHCO₃ в диапазоне 80–110 г/дм³. Переход циркония (IV) в раствор при карбонизации пульпы КШ связан с образованием комплексов типа Na₄[(Zr, Ti)(CO₃)₄]·nH₂O. Составы исходного КШ и получаемого карбонатного раствора, а также продуктов гидролиза представлены в таблице 1.

Таблица 1

Составы красного шлама, раствора после карбонизации и продуктов гидролиза I и II

№	Элемент	Zr	Ti	Sc	Fe	Ca	Si
1	КШ, масс.%	0,064	2,7	0,012	29,1	8,7	4,6
2	Карбонатный раствор, мг/дм ³	44,5	25,0	5,4	3,4	15,0	1,0
3	Осадок гидролиза I, масс.%	8,0	32,5	0,015	27,5	3,6	2,8
4	Осадок гидролиза II, масс.%	20,2	1,7	1,9	1,6	1,5	3,1

Для отдельного выделения титана (IV) и циркония (IV) необходим двойной гидролиз карбонатных растворов. Во время гидролиза I при температуре 80 °С устанавливают pH раствора до 10–10,5. В этот период происходит разложение карбонатных комплексов и выпадает осадок I, в котором преимущественно сконцентрирован гидроксид титана (IV). На второй стадии гидролиза температуру поднимают до 95–100 °С, а pH — до 12, при этом полное разрушение комплексов протекает за 5–6 часов. Полученный осадок II подвергают растворению в серной кислоте. Концентрация циркония (IV) в получаемых сульфатных растворах достигает 40 г/дм³. Составы растворов вскрытия концентрата и нерастворимого остатка представлены в таблице 2.

Таблица 2

Состав раствора и нерастворимого остатка вскрытия концентрата

Элемент	Zr	Ti	Na	Sc	Fe	Al	Ca	Si
Раствор, г/дм ³	18,5	3,5	13,8	2,0	2,2	0,5	0,4	0,05
Остаток, масс.%	0,2	0,5	0,02	0,01	8,2	1,5	13,4	28,0

После удаления скандия (III) из раствора осаждение циркония (IV) ведется смесью фторида щелочного металла и фтороводородной кислоты. Цирконий выпадает в осадок (98,0–99,8 %), взаимодействие в растворе протекает согласно реакции:



Состав осадка по данным РФА после промывки кислотами и спиртом: гексафтороцирконат калия (K₂[ZrF₆]) с низким содержанием примесей титана и гафния. Даже небольшое извлечение циркония из КШ при объемах глиноземного производства даст значительное количество этого ценного металла, улучшится экологическая обстановка (поглощение CO₂, снижение pH КШ), попутно извлекается в концентраты титан и скандий.

Список литературы

1. Каблов Е. Н. Будущее авиации — за алюминий-литиевыми сплавами. Интервью Сетевому изданию «Редкие земли». 2 июля 2018. URL: <http://rareearth.ru/ru/pub/20180702/04001.html>
2. U. S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries. January 2016, 202 p. January 2017, 202 p. January 2018, 200 p.
3. Петров И. М. Перспективы развития мирового рынка РЗМ // Актуальные вопросы получения и применения РЗМ-2015: сб. матер. конф. М.: ОАО «ИНСТИТУТ ГИНЦВЕТМЕТ», 2015. С. 13–15.
4. Сабирзянов Н. А., Яценко С. П. Гидрохимический способ комплексной переработки боксита. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 386 с.
5. Roynet J., Ruyon N. // Internat. Materials Rev. 2005. V. 50. № 1. P. 19–44.
6. Махов С. В., Москвитин В. И., Попов Д. А. // Цветные металлы. 2012. № 4. С. 43–46; 2014. № 11. С. 69–72.
7. Напалков В. И., Махов С. В. Легирование и модифицирование алюминия и магния. М.: МИСИС, 2002. 376 с.
8. Имидеев В. А., Александров П. В., Бобоев И. Р. Интенсификация процесса выщелачивания скандия из красных шламов в карбонатно-бикарбонатные растворы // Цветная металлургия. 2016. № 5. С. 22.
9. Медведев А. С., Киров С. С., Хайруллина Р. Т., Сусс А. Г. Карбонизационное выщелачивание скандия из красного шлама с применением предварительной газации пульпы углекислым газом // Цветные металлы. 2016. № 6. С. 67–73.
10. Petrakova O. V., Panov A. V., Gorbachev S. N., Milscin O. N. Improved efficiency of red mud processing through scandium oxide recovery // Bauxite Residue Valorisation and Best Practices. Leuven. 5–7/10/2015. P. 355–362.
11. Анисонян К. Г., Копьев Д. Ю., Гончаров К. В. и др. Комбинированный обжиг красного шлама с получением чугуна и алюминатного шлака // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: сб. матер. VII Всерос. конф. 2018. С. 51.
12. Садуева А. К. Извлечение железа из красного шлама // Advances in Science and Technology: сб. матер. конф. 2018. С. 57–58.
13. Сивушов А. А., Утков В. А. Исследование влияния красного шлама на вязкость доменных шлаков // Сталь. 2018. № 8. С. 73–76.
14. Касенов А. Ж., Тлеулесов А. К., Ахметбек А. Н. Производство бетона из отходов АО «Алюминий Казахстана» // Наука и техника Казахстана. 2018. № 1. С. 61–75.
15. Melnyk L., Svidersky V., Chernyak L., Dorogan N. Аспекты изготовления композиционного материала при использовании красного шлама // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2018. Т. 2. № 6 (92). С. 23–28.
16. Пягай И. Н., Пасечник Л. А., Яценко А. С. и др. Утилизация шлама глиноземного производства // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85. № 11. С. 1736–1740.
17. 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.
18. Пасечник Л. А., Широкова А. Г., Яценко С. П., Медянкина И. С. Концентрирование и очистка редких металлов при переработке техногенных отходов // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. 2015. № 5. С. 186–189.
19. Пасечник Л. А., Медянкина И. С., Скачков В. М. и др. Отходы глиноземного производства — перспективное сырье для черной и цветной металлургии // Труды Кольского научного центра РАН. 2018. Т. 9. № 2–2. С. 884–889.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТЫХ ПОРОШКОВ Al_2O_3 НА ОСНОВЕ СЫРЬЯ УРАЛЬСКОГО РЕГИОНА

И. Д. Кащеев¹, К. Г. Земляной¹, А. В. Доронин², К. О. Степанова¹

(1 — УрФУ, г. Екатеринбург, Россия, kir77766617@yandex.ru; 2 — ООО «ГИДРОХРОМ», г. Екатеринбург, Россия, aa-dd@yandex.ru)

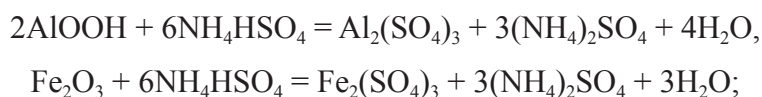
В современных условиях реализация концепции «Инновации для экономического развития — IFED» все сильнее связана с проблемами комплексной безотходной переработки природных ресурсов и вовлечения многотоннажных промышленных отходов в экологически чистые, безотходные инновационные технологии.

Количество промышленных отходов за последние сто лет растет по экспоненте. В мире ежегодно образуется только твердых техногенных отходов более 25 млрд т. Из этого количества почти третья часть — более 7 млрд т — приходится на Россию. На территории РФ на начало 2013 г. накоплено более 90 млрд т отходов производства и потребления. Площадь, занимаемая местами организованного захоронения отходов, составила более 400 тыс. га [1].

Одним из перспективных направлений инновационного процесса является полная переработка промышленных отходов в рамках региональных хозяйственных комплексов. Оно включает в себя извлечение из промышленных отходов дефицитных материалов (чистых оксидов, благородных, цветных, редких, радиоактивных и др. элементов) и создание конструкционных и функциональных материалов с высокими эксплуатационными свойствами взамен природных, традиционных материалов и металлов. Реализация этой стратегии позволит существенно, более чем на 25 %, уменьшить потребление первичных природных ресурсов, а также решить вопросы сырьевой безопасности страны, в том числе и по высокоглиноземистым материалам, критичным для керамической, электронной, электротехнической и металлургической отраслей промышленности [2–12].

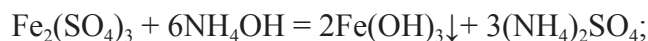
Настоящая работа посвящена важным технологическим вопросам комплексного использования техногенного и природного глиноземного сырья с целью извлечения ценных компонентов при одновременном решении экологических проблем. Авторами опробована технология комплексной переработки отходов производства техногенных и/или природных алюмосиликатных материалов с использованием регенируемого выщелачивающего сернокислотного реагента — раствора гидросульфата аммония. Технология включает в себя:

1) сернокислотное выщелачивание сырья раствором гидросульфата аммония с извлечением железа III и алюминия в раствор по следующим реакциям:

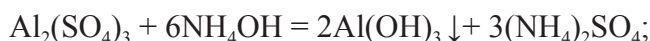


2) выделение фильтрацией кислотостойкого остатка, содержащего оксиды RO_2 , R_2O_5 для последующего использования в качестве сырья для производства строительных материалов, огнеупоров, керамики, абразивов и т.п.;

3) осаждение железа III из раствора аммиаком и отделение гидроксида железа III для дальнейшего использования при производстве пигментов:



4) осаждение алюминия из раствора аммиаком и отделение гидроксида алюминия для дальнейшего использования в качестве сырья:



5) получение чистого раствора сульфата аммония, из которого выделяется кристаллический $(NH_4)_2SO_4$, который по разработанной и апробированной на опытно-промышленной установке технологии термически разлагается на гидросульфат аммония и аммиак по реакции



6) возврат полученных сульфата аммония и аммиака в производство.

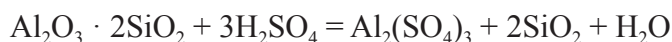
Сырьем для исследования были выбраны отходы получения каолина месторождения Журавлиный Лог (г. Пласт, Челябинская обл.) и каолин-сырец Полетаевского месторождения (г. Челябинск). Фазовый состав исходных материалов включает, масс. %: каолинит $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ — 95,0–97,0; кварц SiO_2 — 1,0–2,0 и полевошпат (K, Na)(AlSi_3O_8) микроклин) — 1,0–3,0.

Предлагаемая технология гидрохимической переработки, позволяющая улучшить вскрытие исходного сырья и увеличить выход целевого продукта, состоит из:

- предварительного помола сырья до полного прохода через сито 0,08 мм;
- подготовки раствора технической серной кислоты с содержанием 10, 15 и 20 % H_2SO_4 ;
- гранулирования помолотого сырья с добавлением раствора H_2SO_4 ;
- классификации полученных гранул с выделением фракции 3–7 мм и возвращения остальных фракций на стадию гранулирования;
- термообработки полученных гранул при 350–600 °С.

Фазовый состав гранулированных продуктов после термообработки при 350–600 °С, масс. %: метакаолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ — 85,0–94,0 (14,0–66,0); кварц SiO_2 — 1,0–2,0 (13,0–33,0); гидрослюды Na, K, $\text{Al}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ — 3,0–14,0 (43,0–58,0) и сульфат алюминия 0,0–2,0 (15,0–23,0). Установлено, что в ходе термообработки наибольшему изменению подвергаются материалы, гранулированные с 20 %-м раствором серной кислоты и термообработанные при температуре не менее 500 °С, тогда в продуктах образуется имеющий скрытокристаллическое, почти аморфное строение метакаолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Процесс выщелачивания целевых продуктов происходит по реакции



в режиме медленного кипения (5–7 мин.) и естественного остывания раствора (50–60 мин.) с дальнейшей декантацией и промывкой осадка. Промывные воды направляют на получение выщелачивающего раствора. Результаты процесса выщелачивания представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты процесса выщелачивания алюмосиликатного материала

№ опыта		1	2	3	4	5	6		
Процесс		Выщелачивание							
Реагенты, г	Метакаолинит	10 % H_2SO_4	3	-	3	-			
		15 % H_2SO_4	-	3	-	300	450	500	
	25 % р-р серной кислоты		17,5			1748	1966	2185	
Условия	$T_{\text{кип}}$, °С		-			90			
	$\tau_{\text{кип}}$, мин		50	90		50	60	90	
	Избыток р-ра H_2SO_4 , %		10 %						
	$T_{\text{суш}}$, °С		207	212	258	212	306	297	
	$\tau_{\text{суш}}$, мин		40	71	110	71	104	120	
Метод фильтрования		Декантация							
Масса отстоявшихся вод (магочники), г		375,6	308,9	301	1137	1949	3818		
Масса нерастворенного осадка, г	Практическая	1,63	1,73	1,77	481	335	303		
	Теоретическая	1,62	1,62	1,62	270	270	270		
Выход продукта (осадка), %		109	116	110	178	124	112		
Дополнительно		$\text{pH}_{\text{нач/кон}}$		0,02/0,51	0,25/0,63	/0,75	/1,06	/0,94	/1,39

По результатам выщелачивания можно сделать вывод, что лучшие показатели выщелачивания достигнуты при использовании в качестве выщелачивающего агента 15 % раствора H_2SO_4 .

Процесс осаждения из очищенного от оксидов железа раствора сульфата алюминия производили при температуре раствора 20–60 °С капельным введением раствора NH_4OH в соотношении 1:2, с контролем pH раствора через каждые 5–10 мин. до достижения 4,0 (табл. 2). После осаждения производится отстаивание осадка, его декантация и промывка. Сушку и термообработку

гидроксида проводили в лабораторных печах при температуре 400–550 °С до прекращения потери массы. Полученный продукт содержал, масс. %: Al₂O₃ — 99,2; R₂O — 0,14; RO — 0,01; Fe₂O₃ — 0,05; SiO₂ — 0,08. Удельная поверхность материала составила 5680 м²/г, средний размер частиц — 2,7 мкм.

Таблица 2

Результаты осаждения Al(OH)₃ из растворов

№ опыта		1	2	3	4	5	6	7	8
Реагенты, г	p-p Al ₂ (SO ₄) ₃	588	250	500	500	100			
	p-p NH ₄ OH	-	146	268	278	431	548	915	670
	10 % p-p NH ₄ NaSO ₃	520	520	1040	1210	2420	2420	1815	1815
Избыток 10 % p-p NH ₄ NaSO ₃		1,5			2			1,5	
T _{кип} , °С		82						74	
τ _{кип} , мин		120							
Δ T _{суш} , °С		127– 278	162– 347	166– 296	204– 343	194– 289	193– 320	201– 315	199– 321
τ _{суш} , мин		124	235	189	180	199	201	200	198
Метод фильтрования		Декантация							
Продукт		Al(OH) ₃							
Масса отстоявшихся вод (маточник), г		-	680	-	-	-	-	-	-
Масса осадка фактическая, г		14	13	33	41	38	140		
Масса осадка теоретическая, г		13	13	26	26	26	52		
Выход продукта, г		108	100	127	158	146	269		
рН после добавления аммиака технического		-	4,15	4	-	-	-	-	3,7
рН маточника		-	5,66	-	-	-	-	4,01	-

Выводы. Показана возможность разработки технологии получения чистого оксида алюминия (не менее 99,0 масс. % Al₂O₃) на основе сырья Уральского региона. Полученный по кислой схеме оксид алюминия может служить сырьем для керамической, электронной и огнеупорной промышленности, а полупродукт технологии — водный сульфат алюминия — реагентом для водоподготовки.

Список литературы

1. Государственные доклады об охране и о состоянии окружающей среды Российской Федерации. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.mnr.gov.ru/regulatory/list.php?part=1101> (дата обращения: 28.02.2019).
2. Иванов М. А. Разработка комплексной технологии получения глинозема из Российского низкокачественного высококремнистого сырья [Текст] / М. А. Иванов // Современная наука: актуальные проблемы и пути их решения. 2016. № 3 (25). С. 28–31.
3. Сагарунян С. А. Исследование процессов и разработка технологии комплексной переработки перлитов [Текст] / С. А. Сагарунян, И. М. Макарян, А. Г. Арустамян, Э. М. Назарян, А. С. Сагарунян // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. № 5 (31). С. 91–93.
4. Khaitan S. Chemistry of the acid neutralization capacity of bauxite residue [Текст] / S. Khaitan, D. A. Dzombak, G. V. Lowry // Environmental Engineering Science. 2009. V. 26. № 5. P. 873–881.
5. Лайнер Ю. А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами [Текст] / Ю. А. Лайнер. М.: Наука, 1982. 208 с.
6. Лайнер Ю. А. Научные основы и технологии комплексной переработки алюминийсодержащего сырья нетрадиционными способами. Актуальные научно-технические проблемы алюминиевой промышленности России [Текст] / Ю. А. Лайнер, А. С. Тужилин, С. П. Перехода // РАН-ОАО «Русский алюминий». Выпуск второй. М., 2003. С. 103–120.
7. Панов А. В. Состояние и перспективы развития кислотных способов получения глинозема [Текст] / А. В. Панов, А. С. Сенюта, А. Г. Сусс, Ю. А. Лайнер // Цветные металлы: [сб. науч. статей]. Красноярск: Версо, 2012. С. 272–277.

8. Jian Ding. Research and industrialization progress of recovering alumina from fly ash: A concise review [Текст] / Ding Jian, Ma Shuhua, Shen Shirley, Xie Zongli, Zheng Shili, Zhang Yi // Waste Management. 2017. Vol. 60. P. 375–387.
9. Weissenbaeck H. Development of Chloride Based Metal Extraction Techniques [Текст] / H. Weissenbaeck, B. Nowak, D. Vogl, H. Krenn // Advancements and Setbacks, Proceedings of Nickel-Cobalt-Copper Conference of ALTA-2013. Perth: WA. Melbourne, Australia. P. 360–362.
10. Dehua Xu. A new process of extracting alumina from high-alumina coal fly ash in $\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ mixed solution [Текст] / Xu Dehua, Li Huiquan, Bao Weijun, Wang Chenye // Hydrometallurgy. 2016. 165. P. 336–344.
11. Van der Merwe E. M. Ammonium sulphate and/or ammonium bisulphate as extracting agents for the recovery of aluminium from ultrafine coal fly ash [Текст] / E. M. Van der Merwe, C. L. Gray, B. A. Castleman, S. Mohamed, R. A. Kruger, F. J. Doucet // Hydrometallurgy. 2017. V. 171. P. 185–190.
12. Кашеев И. Д. Новые возможности кислотного способа получения оксида алюминия [Текст] / И. Д. Кашеев, К. Г. Земляной, А. В. Доронин, Е. Ю. Козловских // Новые огнеупоры. 2014. № 4. С. 6–12.

УДК 66.094.6

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНЕЗИАЛЬНОГО ЦЕМЕНТА НА ОСНОВЕ СЫРЬЯ УРАЛЬСКОГО РЕГИОНА

И. Д. Кашеев¹, К. Г. Земляной¹, А. В. Доронин², Л. Б. Валиева¹
(1 — УрФУ, г. Екатеринбург, Россия, kir77766617@yandex.ru,
2 — ООО «ГИДРОХРОМ», г. Екатеринбург, Россия, aa-dd@yandex.ru)

В настоящее время основным видом вяжущего для огнестойких строительных материалов являются кальциевые цементы — портланд-, глиноземистый, высокоглиноземистый. Это обусловлено как технологическими, так и экономическими причинами, важнейшими из которых являются сроки схватывания и высокая прочность, а также доступность и относительно низкая стоимость. Альтернативными видами вяжущих являются фосфатные, силикатные, магнезиальные и органические. Каждая из указанных групп вяжущих обладает своими недостатками, снижающими их популярность. Для фосфатных вяжущих главным недостатком является необходимость термообработки для достижения начальной механической прочности и водостойкости; для силикатных вяжущих — наличие значительного количества щелочей и, как следствие, невысокие огневые свойства материалов; для магнезиальных (сульфат-хлоридных) вяжущих — это ограниченная доступность магнезиального цемента, относительно низкая водостойкость при использовании некачественных вяжущих и температурный интервал разупрочнения 450–900 °С, связанный с разложением гидратных соединений.

Между тем планомерное повышение стоимости отечественных и импортных цементов побуждает поиск альтернативных связующих для строительных и жаростойких материалов и изделий с аналогичным набором свойств. Одним из путей решения этой задачи могут служить комплексные магнезиально-фосфатные вяжущие. Магнезиальный цемент (оксид магния + хлорид / сульфат магния) хорошо твердеет при нормальных условиях с образованием прочного цементного камня, а фосфаты показывают высокие прочностные свойства, в том числе отсутствие разупрочнения, при нагревании выше 350 °С, одновременно обеспечивая водостойкость системы.

Широкому распространению магнезиального вяжущего мешает низкая доступность активного оксида магния. В России имеются несколько производителей оксида магния: ОАО «Комбинат «Магнезит», который постепенно сокращает объемы поставляемого каустического магнезита в связи с изменением технологии производства спеченных порошков; ООО «Вязьма-Брусит», перерабатывающий кристаллический брусит ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) Кульдурского месторождения, требующий дополнительной термообработки, и ОАО «Каустик» (г. Волгоград), производящий малые количества оксида магния из природных бишофитов. Импорт дисперсного оксида магния в виде жженой магнезии осуществляется из Мексики, Израиля, КНР и других стран и составляет до 60 % рынка.

Одним из путей решения проблемы недостатка активного оксида магния на отечественном рынке может стать разработка экономически эффективной технологии получения магнезиальных продуктов (гидрокарбоната, оксида и сульфата магния) из природных и/или техногенных магнийсодержащих материалов методом гидрохимического обогащения [1, 2].

Авторами предложена технология комплексной переработки отходов производства техногенных и/или природных магнезионосных материалов с использованием регенерируемого выщелачивающего сернокислотного реагента — раствора гидросульфата аммония. Основная масса техногенных магнезионосных отходов на сегодня в РФ представлена отходами получения асбеста и хромитовых руд — серпентинитами, дунитами и продуктами их перерождения. Типичный химический и фазовый состав таких продуктов представлен в таблицах 1 и 2 соответственно.

Таблица 1

Химический состав серпентинита, масс.%

MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	NiO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂
41,1	41,3	0,67	0,49	11,1	2,22	0,43	0,29	0,27	0,01	0,04	0,77

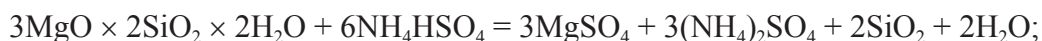
Таблица 2

Минералогический состав серпентинита, масс.%

Антигорит	Лизардит	Магнетит	Бастит
50–85	до 25	1–5	до 10

Предложенная технология включает в себя:

1) сернокислотное выщелачивание сырья раствором гидросульфата аммония с извлечением в раствор оксида магния и железа по следующим реакциям:



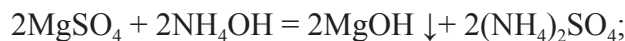
Помимо основных минералов в пульпе присутствуют примесные элементы: Al, Zn, Mn, Ni, Co, Pb, Na, K..., которые в результате реакций переходят в сульфаты соответствующих металлов и находятся в растворимой форме;

2) выделение фильтрацией кислотостойкого остатка, содержащего оксиды RO₂, R₂O₅ для последующего использования в качестве сырья для производства строительных материалов, огнеупоров, керамики, абразивов и т.п.;

3) осаждение железа из раствора аммиаком и отделение гидроксида железа III для дальнейшего использования при производстве пигментов:



4) осаждение магния из раствора аммиаком и отделение гидроксида магния для дальнейшего использования в качестве сырья:



5) получение чистого раствора сульфата аммония, из которого выделяется кристаллический (NH₄)₂SO₄, который по разработанной и апробированной на опытной промышленной установке технологии термически разлагают на гидросульфат аммония и аммиак по реакции



6) возврат полученных сульфата аммония и аммиака в производство.

Часть очищенного раствора сульфата магния сушили при температуре 110 °С до полной кристаллизации с получением кристаллогидратов MgSO₄·6H₂O. Полученный после сушки продукт содержит, масс. %: MgO — 17,1; SO₃ — 35,1; CaO — 0,01; Fe₂O₃ — 0,0002; SiO₂ — 0,0005; нерастворимых в воде веществ — 0,08. После осаждения очищенного гидроксида магния производили отстаивание осадка, его декантацию и промывку. Сушку и термообработку гидроксида проводили в лабораторных печах при температуре 450–800 °С до прекращения потери массы. Полученный после прокалки продукт содержит, масс. %: MgO — 99,6; R₂O — 0,11; CaO — 0,12; Fe₂O₃ — 0,04; SiO₂ — 0,09. Удельная поверхность материала составила 4750 м²/г, средний размер частиц — 3,5 мкм.

Для получения магнезиального вяжущего полученный гидроксид магния термообработывали при температурах 480 и 760 °С до полного прекращения потери массы. Магнезиальное вяжущее получали из оксида магния, затворенного раствором сульфата магния и триполифосфата натрия в соотношении 10 / 1 плотностью 1,2 г/см³ до влажности 70–75 %.

Испытания для изучения сроков схватывания магнезиального вяжущего проводили на цементном тесте. Сроки схватывания, кажущаяся плотность и предел прочности при сжатии полученных образцов определяли согласно ГОСТ 30744–2001 «Цементы. Методы испытаний». Результаты определения сроков схватывания теста из магнезиального цемента представлены в таблице 3.

Таблица 3

Сроки схватывания магнезиального вяжущего

Сроки схватывания	Из оксида, термообработанного при, °С	
	480	760
Начало схватывания, мин.	6	11
Конец схватывания, мин.	17	27

Кажущаяся плотность образцов из магнезиального цемента составила, г/см³: 1,75–1,80 для теста, полученного из оксида, обожженного при 480 °С, и 1,95–2,0 для теста, полученного из оксида, обожженного при 760 °С.

Получаемый таким методом оксид (не менее 95 масс.% MgO) и сульфат (не менее 98 масс.% MgSO₄×6H₂O) магния позволяют получать магнезиальное вяжущее с суточной прочностью 5–7 МПа, 28 суточной прочностью — до 20 МПа (рис.). Введение фосфатных солей позволяет, с одной стороны, обеспечить водостойкость магнезиального вяжущего, с другой — ликвидировать разупрочнение комплексного вяжущего при нагревании выше температуры 450 °С.

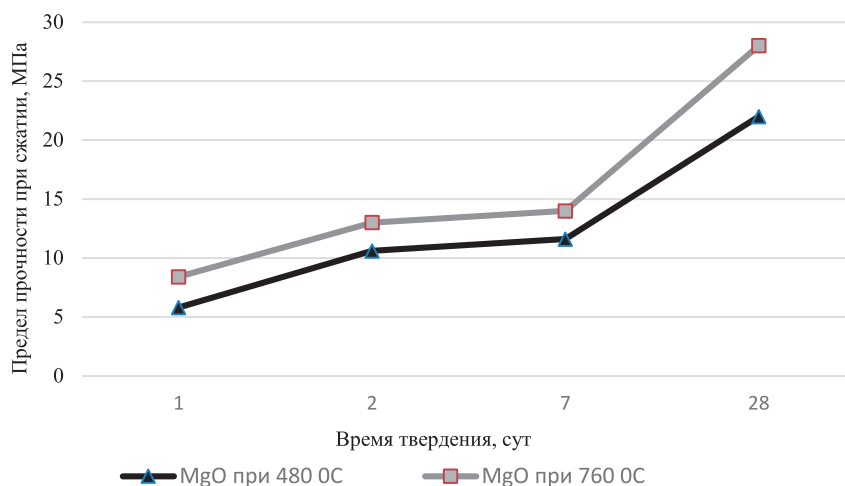


Рис. Динамика твердения магнезиального вяжущего

При использовании для затворения магнезиального вяжущего вещества растворов сульфата магния (MgSO₄) образуются комплексные соединения — гидроксисульфаты: на первой стадии твердения магнезиального вяжущего — пентагидроксисульфат 5Mg(OH)₂×MgSO₄×3H₂O и далее на второй — тригидроксисульфат магния 3Mg(OH)₂×MgSO₄×8H₂O.

Выводы. Результаты испытания показывают, что тесто, приготовленное из оксида магния, обожженного при более низкой температуре, схватывается быстрее, что говорит о большей активности «низкообожженного» порошка. Показана возможность разработки технологии на основе магниесодержащих техногенных и/или природных материалов оксида (MgO) и водного сульфата

($\text{MgSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$) магнезия как компонентов магнезимального вяжущего, обладающего высоким уровнем физико-механических свойств.

Список литературы

1. Патент 2519945 РФ, МПК С 01 С 1/24. Способ производства гидросульфата аммония [Текст] / А. В. Доронин; заявитель и патентообладатель ООО «Промышленная инновация» (RU). № 2012105220/04; заявл. 14.02.2012; опубл. 20.06.2014, Бюл. № 17. 5 с.
2. Патент 2535690 РФ, МПК С 01 С 1/24. Способ получения оксида магнезия [Текст] / А. В. Доронин; заявитель и патентообладатель ООО «Промышленная инновация» (RU). № 2012116840/05; заявл. 26.04.2012; опубл. 20.12.2014, Бюл. № 35. 8 с.

УДК 669.712:542.61:66.081

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ ИТТРИЯ ИЗ КРАСНЫХ ШЛАМОВ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА

О. В. Скачкова^{1,2}, Л. А. Пасечник¹, В. М. Скачков¹, С. П. Яценко¹, И. С. Медянкина¹, В. Т. Суриков¹, Л. М. Скрябнева¹, Н. А. Сабирзянов¹

(1 — ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, skachkov@ihim.uran.ru; 2 — УрФУ им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, Chem.Springer@yandex.ru)

Возрождение производства редкоземельных металлов (РЗЭ) — одна из важнейших задач российской промышленности [1].

Иттрий находит применение в керамике, металлургии, светотехнике. В керамических материалах соединения иттрия используются в абразивах, подшипниках и уплотнениях, высокотемпературных огнеупорных материалах для сопел непрерывного литья, покрытиях реактивных двигателей, датчиков кислорода в двигателях внутреннего сгорания, в износостойчивых и коррозионностойких режущих инструментах. В металлургии иттрий используют в качестве модификатора зеренной структуры, рафинирующей добавки и как раскислитель. Иттрий вводят в различные сплавы: для нагревательных элементов, высокотемпературные и сверхпроводниковые, в суперсплавы. В электронике используют иттрий-железные гранаты, иттрий стал важным компонентом в кристаллах лазера, в зубоврачебных и медицинских хирургических процедурах, цифровых устройствах, нелинейной оптике, фотохимии и фотолюминесценции. Соединения иттрия используют при производстве плоскостовых дисплеев и различных приборов освещения. В 2018 г. Китай произвел большую часть иттрия — 76 %; Эстония — 13 %; Япония — 4 %; Республика Корея — 3 %; другие — 4 %. За последние три года цена на оксид иттрия и на металлический иттрий изменилась мало и составляет 3 и 36 \$ за кг соответственно [2]. Как легирующая добавка иттрий приводит к изменению свойств стали: увеличивает сроки эксплуатации изделий, уменьшает процент брака при литье, повышает ремонтпригодность, улучшает механические свойства [3], а введенный в чугуны иттрий значительно увеличивает их устойчивость к истиранию.

В России перспективным источником РЗЭ и иттрия является Томторское месторождение в Якутии, к сожалению, сложное для освоения [4, 5]. Пока в России существует единственный источник иттриевого сырья — Ловозерское месторождение лопаритовых руд, в которых содержится около 1 % оксидов РЗЭ преимущественно цериевой группы (97 %). Объем производства лопаритового концентрата ограничен производственной мощностью Соликамского магнезиевого комбината — 10–12 тыс. т/год [6], и в настоящее время в планах руководства ОАО «Соликамский магнезиевый завод» заявлено создание мощностей по разделению редкоземельных элементов на соединения индивидуальных металлов [7].

Красные шламы (КШ) глиноземного производства могут стать перспективным источником иттрия. Этих отходов на шламохранилищах предприятий накопились многие десятки миллионов тонн, их приблизительный макрокомпонентный состав, масс. %: Fe_2O_3 — 44, Al_2O_3 — 16, CaO — 10, SiO_2 — 9, TiO_2 — 5, Na_2O — 4; кроме этого содержится значительное количество РЗЭ,

г/т: лантанидов — 1100, иттрия — 350, скандия — 110 и др. При производстве глинозема около 1 млн т в год на каждом алюминиевом заводе Урала («УАЗ» и «БАЗ» филиалы ОАО «СУАЛ», ОК «РУСАЛ») в шламохранилища поступает более 500 т оксида иттрия [8].

Иттрий имеет повышенную растворимость в разбавленной соляной кислоте относительно других компонентов, что можно использовать для его получения. При частичном вскрытии КШ достигается удовлетворительное извлечение иттрия в раствор [9, 10]. Такой иттрийсодержащий раствор в среднем содержит, мг/дм³: Y — 90; Al — 2700; Fe — 1400; Ca — 1300; Mg — 500, свободной HCl — 10000.

Экстракционные и сорбционные методы выделения, разделения и концентрирования веществ обладают высокой эффективностью. Эти методы нашли широкое применение в химической и гидрометаллургической промышленности [11]. Для экстракционного извлечения иттрия из водных растворов в публикациях и патентах последних лет предлагается использовать: трибутилфосфат (ТБФ) [12], олеиновую кислоту [13] и изооктиловый спирт [14] в инертных разбавителях. Каждый из приведенных экстрагентов имеет свои достоинства и недостатки. Наиболее интересны исследования по использованию бинарных экстрагентов — ионных пар для экстракции из растворов азотной кислоты [15]. В качестве экстрагента для выделения ионов Y(III) из растворов авторами был выбран и исследован известный экстрагент — ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК). Такой выбор оказался удачным для извлечения иттрия из слабых солянокислых растворов [8]. Сорбционный способ извлечения иттрия проводили на двух различных сорбентах: Purolite 590 и Purolite 597. По результатам исследования можно рекомендовать Purolite 597 [16] в качестве сорбента для количественного извлечения иттрия из кислых растворов после обработки КШ соляной кислотой.

Полученные экспериментальные данные показывают приемлемость создания технологии, если и не полной утилизации КШ, то хотя бы с частичным вовлечением их в экономику России, для получения иттрийсодержащих солянокислых растворов и, возможно, коагулянтов на основе кислотного обработанного шламового остатка. Выбор остается за собственником, и если исходить из масштаба потребления коагулянтов в 1270 т для нейтрализации щелочных стоков взамен существующей на заводе кислотной нейтрализации, то получатся значительные объемы иттрийсодержащих растворов, позволяющие выделить 3000 кг Y₂O₃/год. Получаемый коагулянт обеспечивает более глубокую очистку сточных вод [17].

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования ИХТТ УрО РАН.

Список литературы

1. Каблов Е. Н., Оспенникова О. Г., Вершков А. В. Редкие металлы и редкоземельные элементы — материалы современных и будущих высоких технологий // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. Спец. вып. 2. С. 3–10.
2. U. S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries. February 2019. 200 p.
3. Ажажа В. М., Борц Б. В., Ванжа А. Ф. [и др.]. Возможности применения редкоземельных элементов при создании конструкционных материалов для атомной промышленности Украины // *Вопросы атомной науки и техники*. 2008. № 1. Серия № 17. С. 195–201.
4. Толстов А. В., Лапин А. В., Похиленко Н. П., Овчинников И. В. Скандий и иттрий Томторского рудного пояса // *Цветная металлургия*. 2015. № 4. С. 37–43.
5. Тарасов А. В., Демидов И. Л. Перспективы освоения Томторского месторождения РЗМ // *Цветная металлургия*. 2015. № 4. С. 29–36.
6. Чуб А. В., Дробот Д. В., Мельников Д. Л. Производство редкоземельной продукции на Соликамском магниевом заводе: История и перспективы // *Матер. конф. «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции» («СЕС-13»)*. Санкт-Петербург, 2013. С. 124–126.
7. Цурика А. А., Чуб А. В. Краткая история развития Соликамского магниевом завода и его роль в регионе // *Металлургия цветных металлов: матер. конф., посв. 100-летию со дня рождения С. И. Кузнецова*. Екатеринбург, 2018. С. 93–96.
8. Пягай И. Н., Медянкина И. С., Скачкова О. В. [и др.]. Экстракционное извлечение иттрия из кислых растворов // *Химическая технология*. 2016. № 9. С. 403–407.
9. Патент РФ № 2057196. Способ извлечения иттрия / Диев В. Н., Сабирзянов Н. А., Анашкин В. С., Скребнева Л. М., Яценко С. П. Опубл. 1996, Б. И. № 15.

10. Пасечник Л. А., Яценко А. С., Яценко С. П., Скрыбнева Л. М. Селективное извлечение иттрия из шламов глиноземного производства // Цветные металлы. 2013. № 12. С. 39–44.
11. Золотов Ю. А., Цизин Г. И., Моросанова Е. И., Дмитриенко С. Г. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа // Успехи химии. 2005. 74:1. С. 41–66.
12. Патент РФ № 2441087. Способ экстракции редкоземельных элементов иттрия (III), церия (III) и эрбия (III) из водных растворов / Чиркст Д. Э., Литвинова Т. Е., Луцкий Д. С. и др. Оpubл. 2012, Б. И. № 3.
13. Патент РФ № 2478724. Способ извлечения иттрия (III) из растворов солей / Лобачева О. Л., Чиркст Д. Э., Джевага Н. В. Оpubл. 2013, Б. И. № 10.
14. Пак Л. О. Экстракция иттрия, скандия и редкоземельных металлов бинарными реагентами // Химия и химическая технология в XXI веке: сб. Томск: НИТПУ, 2015. С. 127–129.
15. Панышин А. М., Пашков Г. Л., Флейтлих И. Ю. [и др.]. Совершенствование процессов экстракции индия из сульфатных растворов цинкового производства с использованием экстракторов смесительно-отстойного типа // Сб. докл. конгресса «Цветные металлы». Красноярск, 2012. С. 214–220.
16. Скачкова О. В., Пасечник Л. А., Скачков В. М. [и др.]. Сорбционное извлечение иттрия из солянокислых растворов // Тр. конгресса «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». Екатеринбург: УрО РАН, 2017. С. 541–543.
17. Патент РФ № 2085509. Способ очистки щелочных сточных вод, коагулянт для очистки щелочных сточных вод и способ его получения / Диев В. Н., Сабирзянов Н. А., Яценко С. П., Анашкин В. С., Скрбнева Л. М. Оpubл. 1997, Б. И. № 21.

УДК 620.21

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕЛОВОЙ ВСКРЫШИ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЯХ

Е. А. Морозова¹, В. И. Матюхин¹, В. В. Брагин²

(1 — Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, morosova@mail.ru; 2 — НППВ «ТОРЭКС», г. Екатеринбург, Россия, v.bragin@torex-nppv.ru)

Мел относится к жестким полускальным породам. Его прочность во многом зависит от исходной влажности. Временное сопротивление сжатию в воздушно-сухом состоянии изменяется от 1000 до 4500 МПа. Сухой мел имеет модуль упругости от 3000 МПа (для рыхлого мела) до 10000 МПа (для плотного) и ведет себя как упругое тело. Поэтому тепловая обработка мела может быть осуществлена только в агрегатах, характеризующихся низким силовым воздействием на отдельные куски обжигаемых материалов, например, во вращающихся печах.

Наиболее крупные месторождения качественного мела находятся в Белгородской области. Разведано свыше 29 месторождений мела с утвержденными запасами 1,0 млрд т. Прогнозные запасы мела практически не ограничены. К наиболее крупным разведанным месторождениям мела относятся Лебединское и Стойленское, где мел добывают как вскрышную породу. Одновременно с этим Лебединский ГОК потребляет значительное количество привозного кускового известняка для производства офлюсованных окатышей.

Основная задача нашего исследования состояла в оценке возможности использования подготовленной меловой вскрыши в качестве заменителя известняка. Для изменения свойств мела было предложено использовать его предварительную термическую обработку.

Предварительные исследования качественных показателей мела вскрышных пород ОАО «Лебединский ГОК» показали, что в нем находится более 92 % CaCO_3 . При этом испытываемая порода отличается непостоянством гранулометрического состава (преимущественно класса — 50 мм). Отдельные элементы меловых композиций отличаются плохой смачиваемостью.

С целью установления возможностей обжига мела были выполнены дериватографические исследования с получением кривых сканирующей калориметрии при скорости нагрева 5 град./мин. (рис.). Анализ полученных данных показывает, что процесс разложения мела интенсивно начинает развиваться при температурах выше 709 °С и заканчивается уже при 798 °С. При этом общая потеря массы минеральной основы достигает 43,87 %.

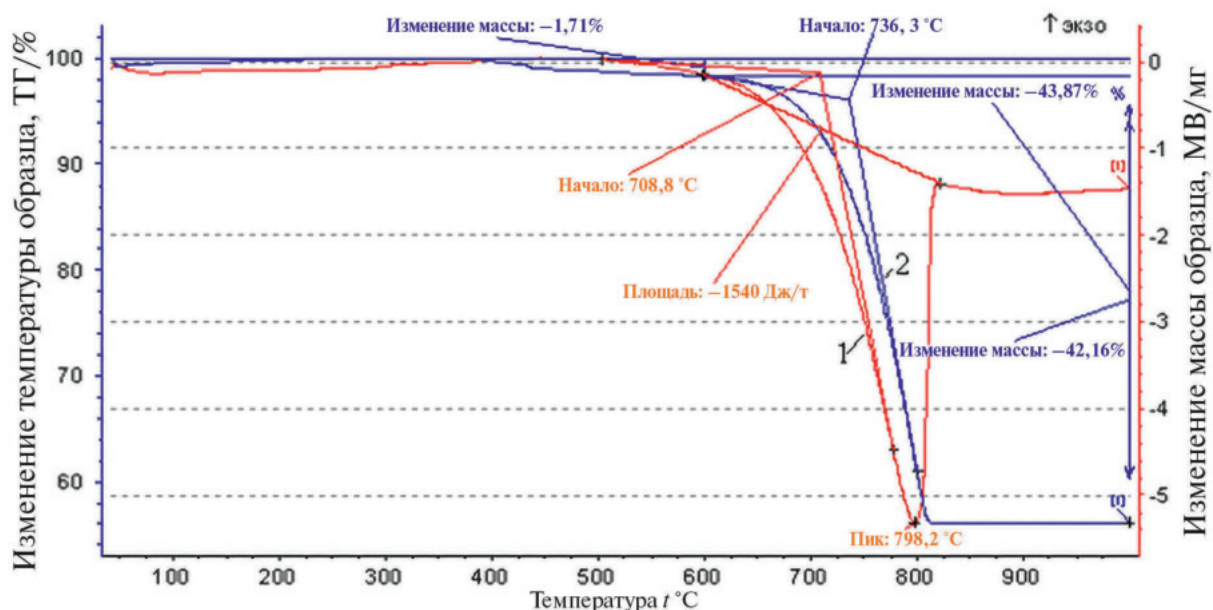


Рис. Кривые ДСК исходного образца мела: 1 – потеря массы (TG), 2 – тепловые эффекты (DTA)

Изменяя условия обжига мела (температуру и время обжига), были получены его образцы с различной степенью завершения процесса декарбонизации. Для оценки изменения активности полученной извести были выполнены исследования суммарного содержания активных оксидов кальция и магния по ГОСТ 9179–77. Анализ результатов (табл. 1) показал, что с увеличением степени декарбонизации проб мела содержание активных оксидов кальция и магния непрерывно возрастает. При этом максимальное содержание активных оксидов CaO и MgO достигает значительной величины (более 90 %).

Таблица 1

Содержание активных оксидов кальция и магния в термообработанном меле

Степень завершенности декарбонизации мела, %	Объем раствора 1N HCl, израсходованного на титрование, мл	Содержание активных оксидов кальция и магния в обожженной пробе, %
0	4,7	13,18
20	7,8	21,87
40	13,9	38,98
60	23,8	66,74
80	29,7	83,28

Для изучения процесса гашения получаемой извести были проведены исследования по оценке температуры и времени гашения по ГОСТ 22688–77. Полученные данные (табл. 2) показывают, что с увеличением степени завершенности процесса декарбонизации меловых проб их конечная температура гашения возрастает, что связано с реакцией образования гидроксида кальция, протекающей со значительным тепловым эффектом. Представленные данные позволяют также отметить, что с увеличением степени завершенности процесса декарбонизации время полного гашения меловых проб сокращается. В наибольшей степени это изменение происходит до степени обжига ниже 60 %. По времени гашения все сорта воздушной негашеной извести делятся на три группы: быстрогасящаяся (время гашения не более 8 минут); среднегасящаяся (время гашения не более 25 минут); медленногасящаяся (время гашения не менее 25 минут). Представляется возможным при обжиге мела варьировать активность гашения извести от быстрогасящей до среднегасящей извести за счет глубины протекания процесса декарбонизации, что значительно при производстве строительных материалов.

Определение температуры и времени гашения меловых проб

Степень завершенности процесса декарбонизации меловых проб, %	Начальная температура гашения, °С	Конечная температура гашения меловых проб, °С	Время полного гашения меловых обожженных проб, с
0	24	31	600
20	26	43	330
40	25	71	120
60	23	69	135
80	22,5	88,5	140

Для предварительной оценки возможности использования добавок мела при производстве железорудных окатышей были выполнены соответствующие испытания. Поскольку меловые компоненты отличаются низкой комкуемостью, разработан ряд технических решений, позволяющих получить окомкованные материалы высокой прочности. Для сопоставления этих данных применили методику сравнительного анализа прочностных свойств окомкованных материалов различного состава. Полученные с применением обожженного мела брикеты выдерживали при комнатной температуре 24 °С в течение суток, после чего подвергали испытаниям на разрывной машине. Состав исходных брикетов и основные результаты исследований представлены в таблице 3.

Сравнение данных серий 1, 2 и 3 показывает, что замена известняка мелом (необожженным или обожженным) сопровождается повышением прочности образцов. При отсутствии дополнительной связки прочность брикетов с обожженным мелом выше их базовой прочности в 2,87 раза, а брикетов с необожженным мелом — только в 2,01 раза.

Таблица 3

Результаты измерения прочности брикетов

№ п/п	Содержание концентрата, %	Количество и вид флюса	Количество бентонита, %	Количество и вид связки	Прочность на раздавливание, кг/брикет	Относительная прочность по отношению к базе, %
1	73	25 % сырого известняка	2	-	1,74	100
2	73	25 % необожженного мела	2	-	3,5	201
3	73	25 % обожженного мела со степенью обжига 60 %	2	-	5,0	287
4	71	25 % необожженного мела	2	2 % полипласт 5СВ	20,72	1162
5	71	25 % обожженного мела	2	2 % полипласт 5СВ	18,32	1053
6	71	25 % известняка	2	2 % полипласт 5СВ	35,46	2038

Введение дополнительного связующего в виде органической связки типа Полипласт 5СВ (серии 4, 5, 6) обеспечивает существенное увеличение прочностных свойств получаемых брикетов. При использовании необожженного мела прочность брикетов возрастает в 11,62 раза. Использование обожженного мела способствует повышению прочности брикетов в 10,53 раза. Использование органического связующего типа Полипласт 5СВ в количестве 2 % в традиционной технологии приводит к возрастанию прочности сырых окомкованных материалов в 20,38 раза.

Таким образом, меловая вскрыша может быть использована в качестве заменителя кускового известняка в различных металлургических технологиях. Такая замена позволяет не только снизить затраты на основное производство и вовлечь в переработку забалансовые материалы, но и улучшить качество получаемых продуктов при организации подготовки мела (сушка, помол, обжиг).

ПОДГОТОВКА И УТИЛИЗАЦИЯ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ МИНЕРАЛОВАТНОГО ПРОИЗВОДСТВА

С. Я. Журавлев, В. И. Матюхин, А. В. Матюхина, А. В. Хандошка, А. Я. Журавлева
(Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, Россия, stepan.zhuravlyov@gmail.com)

Существующая технология производства формованных теплоизоляционных материалов через стадии расплавления минеральных компонентов, распыления расплава с образованием волокнистых элементов, их механического формования с применением жидкого связующего и низкотемпературное упрочнение изделий предполагает образование до 10–12 тыс. т твердых отходов в год на каждую технологическую линию [1] производительностью около 6 т/ч готовой продукции.

Оценка возможных количественных соотношений твердых отходов при производстве минераловатных изделий выполнена на одном из отечественных заводов за период один месяц. Основную долю твердых отходов минераловатного производства (77,24 %) составляют волокнистые элементы, плотность которых изменяется в пределах от 30 до 200 кг/м³. Отличительной особенностью таких отходов является присутствие в их составе до 4,5 % жидкого связующего, содержащего до 1,5 % органической связки на основе фенолов, что позволяет отнести их ко второму классу опасности.

В исходном состоянии эти материалы отличаются высокой пористостью (до 50–60 %), неопределенностью формы кусков и плохой сыпучестью. Данные по их гранулометрическому составу получены с помощью пневматического классификатора типа ПК-2А с ситами 4,75; 1,18; 0,425 и 0,075 мм (табл. 1). Согласно полученным данным, волокнистые отходы минераловатного производства представлены преимущественно в виде отдельных кусочков. Они пожаровзрывобезопасны, не токсичны.

Таблица 1

Гранулометрический состав волокнистых отходов минераловатного производства

Номер пробы	Выход классов по ситам (мм), %				
	4,75	1,18	0,425	0,075	-0,075
1	59,5	3,5	8,6	25,4	3,0
2	64,9	2,4	5,7	22,4	4,6
3	44,5	6,1	14,6	31,4	3,4
Среднее	56,3	4,0	9,63	26,4	3,67

На основании анализа механизма уплотнения волокнистых отходов минераловатного производства [2] было установлено, что они отличаются значительной упругостью, и для организации процесса последующего формования брикетов все структуры слоя обязательно должны быть подвигнуты помолу с получением однородных по гранулометрическому составу дисперсных частиц. Для этого используют различного вида помольное оборудование.

Для выбора конструкции оборудования при подготовке волокнистых отходов были выполнены лабораторные работы по оценке их разрушения. При изучении параметров мельниц оценивали возможную их производительность на 1 м³ объема рабочего пространства, гранулометрический состав исходных и конечных материалов, кратность измельчения, равную отношению среднего размера частиц материала до и после помола.

Критическая оценка работы измельчителей минераловатных отходов различных конструкций показала, что условия их эксплуатации существенно отличаются. Максимальной производительностью обладает (табл. 2) вертикально-молотковая мельница МНВ-360 (аналог валковой дробилки). Однако при ее использовании возникает ряд технологических затруднений (неравномерность размола, ограниченная скорость помола, невозможность достижения требуемых параметров получаемого продукта).

Молотковый измельчитель ИМ-600, хотя и способен обеспечить приемлемую производительность по исходному материалу, однако имеет ряд конструктивных (условия загрузки) и технологических (неудовлетворительный помол, сложность выгрузки продуктов) ограничений.

Испытанные конструкции горизонтального распушителя ГР и вертикально-ножевой мельницы ВМР не могут быть предложены для промышленного использования вследствие их ограниченной производительности и неудовлетворительного качества измельчения. Работа лабораторной вертикально-молотковой дробилки в процессе испытаний характеризовалась плохой транспортабельной способностью сырья в рабочем пространстве.

Большую эффективность в эксплуатации показала вибрационно-шаровая мельница МВ-20, имеющая среднюю производительность около 1,714 т/(ч·м³). Помол волокнистых отходов в ней отличается простотой обслуживания, высокой производительностью и возможностью изменения кратности измельчения увеличением продолжительности помола. Оценку особенностей процесса измельчения минераловатных отходов в виброшаровой мельнице производили по гранулометрическому составу исходных и конечных продуктов. После этого эффективность помола оценивали по кратности измельчения.

Измерения среднего диаметра молотого продукта показали, что увеличение длительности помола в вибрационно-шаровой мельнице МВ-20 более 4 минут нецелесообразно. При этом кратность помола волокнистых отходов возрастает преимущественно в интервале до 6 минут. В дальнейшем условия изменения дисперсности материалов и кратности помола изменяются незначительно. Поэтому для обеспечения реальной степени помола исходных компонентов общее время помола в лабораторных исследованиях установлено в пределах 6–8 минут.

Таблица 2

Показатели работы лабораторного измельчительного оборудования

Вид измельчителя	Наименование продукта	Гранулометрический состав, % по ситам, мм					Производительность, т/(ч·м ³)	Средний диаметр, мм	Степень измельчения, доли ед.
		4,75	1,18	0,425	0,075	-0,075			
Горизонтальный распушитель ГР	Исходный	9,6	8,0	38,0	35,0	9,4	1,414	0,742	0,879
Горизонтальный распушитель ГР	Молотый	15,3	2,7	10,2	39,4	32,4	1,414	0,844	
Вертикальная ножевая мельница ВМР	Исходный	9,6	8,0	38,0	35,0	9,4	0,043	0,742	4,114
Вертикальная ножевая мельница ВМР	Молотый	1,4	4,0	2,9	53,0	38,7	0,043	0,180	
Вибрационно-шаровая мельница МВ-20	Исходный	9,6	8,0	38,0	35,0	9,4	1,714	0,742	6,327
Вибрационно-шаровая мельница МВ-20	Молотый	1,5	0,6	0,3	2,7	94,9	1,714	0,117	
Литейные бегуны ЛМВД	Исходный	9,6	8,0	38,0	35,0	9,4	1,671	0,742	1,160
Линейные бегуны ЛМВД	Молотый	55,8	1,2	7,0	29,7	6,3	1,671	2,719	
Молотковая мельница ИМ-600	Исходный	9,6	8,0	38,0	35,0	9,4	3,571	0,742	1,457
Молотковая мельница ИМ-600	Молотый	6,3	8,1	15,8	55,3	14,5	3,571	0,509	
Вертикальная молотковая дробилка МНВ-360	Исходный	9,6	8,0	38,0	35,0	9,4	14,28	0,742	2,880
Вертикальная молотковая дробилка МНВ-360	Молотый	4,0	0,8	1,6	43,1	50,5	14,28	0,258	

Наиболее простым способом утилизации твердых отходов минераловатного производства является их складирование и размещение на специальных полигонах. Однако такое решение проблемы отличается нерациональным использованием материальных ресурсов, что удорожает

получение конечной продукции и повышает экологическое воздействие на окружающую среду. По ориентировочным расчетам, стоимость размещения твердых промышленных отходов на полигоне составляет около 660–950 руб./т.

При создании экологически чистого производства одним из основных способов утилизации таких отходов является использование огневых процессов с рециркуляцией их продуктов в плавильный процесс в качестве добавок к исходной шихте через стадию брикетирования [3] или получение конечной продукции по отдельной технологии. В таблице 3 представлены сравнительные расчетные данные материального баланса работы минераловатной вагранки в обычном режиме и с применением 20 % брикетов на цементном связующем.

Таблица 3

Материальный баланс минераловатной вагранки в обычном режиме и с применением 20 % брикетов

Приход массы				
Статьи	Обычное сырье		20 % брикетов	
	кг/100 кг	%	кг/100 кг	%
Минеральное сырье	100	38,39	100	37,13
Кокс	28,8	7,68	41,47	10,70
Воздушное дутье	140,49	53,93	140,49	52,7
Расход массы				
Расплав	102,0	39,16	76,5	27,13
Ваграночные газы	171,048	65,66	205,46	72,87
Итого:	260,49	100	281,96	100

Эти данные показывают, что при использовании в ваграночной шихте до 20 % брикетов на цементной связке выход конечной продукции (расплава) снижается со 102 кг до 76,5 кг на 100 кг исходной шихты и сопровождается увеличением количества отходящих газов со 171,048 до 205,46 кг, т.е. на 20 %. При этом общий расход кокса на переплав возрастает с 28,8 до 41,7 кг, т.е. на 65,63 %.

Таблица 4

Тепловой баланс минераловатной вагранки в обычном режиме и с применением брикетов

Приход теплоты				
Статьи	Обычное сырье		С 20 % брикетов	
	кДж/100 кг	%	кДж/100 кг	%
Теплота сгорания кокса	457307	79,39	658133	85,03
Физическая теплота воздуха	107418	18,65	107418	13,88
Теплота шлакообразования	11281	1,96	8461	1,06
Расход теплоты				
Физическая теплота нагрева и перегрева расплава	176477	31,64	176477	22,90
Физическая теплота отходящих газов	65599	10,39	206397	26,67
Потери теплоты с химическим недожогом	171624	29,79	228832	29,56
Потери теплоты с механическим недожогом	18292	3,18	18292	2,36
Потери теплоты в окружающую среду	144014	20,00	144014	18,61
Итого:	576006	100,00	774012	100,00

Расчет теплового баланса вагранки (табл. 4) показал, что использование экспериментальных брикетов сопровождается снижением теплового КПД вагранки с 31,64 до 22,9 %, (на 27,62 отн.%) за счет меньшей эффективности переплава и повышения доли тепловых потерь. Этот переход характеризуется повышением общего расхода тепла на процесс с 576006 до 774012 кДж/100 кг (на 34,38 отн.%) за счет снижения производительности агрегата, увеличения расхода кокса, повышения потерь теплоты с отходящими газами с 10,39 % до 26,67 %.

Поэтому для брикетированных отходов минераловатного производства необходимо использовать более эффективные технологии с применением современных технических приемов, позволяющих решать одновременно несколько задач совершенствования процессов ваграночной плавки (уменьшение материальных затрат на производство и снижение тепловых потерь) [4]. Одним из таких решений является использование в брикетируемой шихте топливных добавок, которые в процессе переплава в условиях ваграночной плавки могут выступать в качестве внутреннего источника тепла [5]. Это позволяет увеличить производительность плавильного агрегата и снизить топливные затраты на основной процесс получения расплава.

Сравнение усредненной себестоимости брикетов на цементном связующем (около 1900 руб./т) с затратами по размещению отходов минераловатного производства на специальных полигонах указывает на экономическую целесообразность их временного хранения. Однако при этом наносится существенный вред окружающей среде, а использование материальных ресурсов следует считать нерациональным.

Выводы и рекомендации. При работе минераловатных производств образуется до 10–12 тыс. отходов, основную часть которых (до 77,24 %) составляют волокнистые элементы плотностью от 30 до 200 кг/м³. Для организации процесса формования волокнистые элементы необходимо подвергать механическому разрушению.

Оценка работы различных измельчителей твердых минераловатных отходов позволила выделить виброшаровую мельницу как наиболее эффективный агрегат по кратности помола.

Получение брикетов с цементным связующим позволяет обеспечить их холодную прочность более 250 кг/брикет. Использование таких материалов в ваграночной шихте в количестве до 10–15 % сопровождается понижением производительности плавильного агрегата, увеличением количества отходящих газов, повышением общего расхода кокса, снижением теплового КПД и увеличением общего расхода тепла на 34,38 %.

Для повышения производительности плавильного агрегата, снижения энергетических затрат на получение минерального расплава с использованием брикетов из минераловатных отходов при их изготовлении предлагается использовать топливные добавки.

Список литературы

1. Жилин А. И., Гаврилов Е. К. Шлаковая вата. Свойства, получение и применение. М.: Стройиздат, 1946. 132 с.
2. Ничипоренко С. П. Физико-химическая механика дисперсных структур в технологии строительной керамики. Киев: Наукова думка, 1968. 76 с.
3. Лотош В. А. Способ и технология утилизации твердых отходов производства минеральной ваты // Известия Томского политехнического университета. 2004. Т. 307. № 6. С. 89–92.
4. Физико-химическая механика дисперсных минералов / под общ. ред. Н. Н. Круглицкого. Киев: Наукова думка, 1974. 246 с.
5. Матюхин В. И., Матюхина А. В., Пуненков С. Е. Выбор и обоснование технологии производства экзотермических брикетов из минераловатных отходов // Тр. конгресса «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». Екатеринбург: УрО РАН, 2014. С. 96–101.

ОБОГАЩЕНИЕ МЕДНЫХ И МЕДНО-ЦИНКОВЫХ РУД ЮЖНОГО УРАЛА МЕТОДОМ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОЙ СЕПАРАЦИИ

В. С. Шемякин, С. В. Скопов, Р. С. Мамонов, Р. В. Маньковский
(ООО «Научно-производственная компания «Техноген», г. Екатеринбург, Россия,
shemiyakin@mail.ru)

В течение последних пятнадцати лет вопросами продвижения технологии рентгенометрической сепарации медьсодержащих руд на Урале активно занимается научно-производственная компания «Техноген». За это время было проведено множество опытно-промышленных испытаний по обогащению балансовых и забалансовых медных и медно-цинковых руд различных месторождений России и Казахстана [1].

Типичными представителями этой группы полезных ископаемых являются медные и медно-цинковые руды месторождений Южного Урала. [2]. По минералогическому и химическому составу руды месторождений «Маук» и «Чебачье» относятся к сульфидным многокомпонентным образованиям, типичным для медно-колчеданных месторождений Урала. Основными полезными компонентами, определяющими промышленную ценность и значимость месторождений, являются медь и цинк.

Нами были проведены исследования и опытно-промышленные испытания по рентгенометрическому обогащению двух представительных проб (массой до 5–7 тонн каждая) этих месторождений. Рассмотрим эффективность использования рентгенометрической сепарации при обогащении медной руды месторождения «Маук» и медно-цинковой руды месторождения «Чебачье».

Предварительные исследования и опытно-промышленные испытания по рентгенометрической сепарации проводили по методике, которая включает в себя:

- определение выхода класса крупностью +300 мм (негабаритов), его дробление и объединение дробленого материала с остальной массой руды;
- рудоподготовку исходной представленной технологической пробы с классификацией ее по крупности и выделением машинных (–300+150, –150+100, –100+50 и –50+30 мм) и несепарируемого (–30 мм) классов;
- отбор от каждого машинного класса крупности –100+50 мм по 50 наиболее характерных кусков руды и разубоживающей породы для проведения предварительных исследований;
- предварительные исследования на отдельных кусках руды, включающие выбор алгоритмов, порогов разделения и условий сепарации;
- проведение опытно-промышленных испытаний по обогащению машинных классов крупности на промышленных сепараторах при выбранном алгоритме и порогах разделения;
- проборазделка продуктов обогащения (дробление, сокращение, измельчение и отбор проб для химического анализа);
- определение содержания основных полезных элементов в продуктах обогащения методами химического анализа.

На стадии предварительных исследований производили:

- выбор материала анода рентгеновской трубки, анодного напряжения и тока, толщины материала фильтров ослабителей для создания оптимального спектра первичного рентгеновского излучения, обеспечивающего оптимальный по интенсивности и качеству аппаратный спектр вторичного рентгеновского излучения;
- выбор аналитических областей регистрации анализируемых и сопутствующих элементов (медь, цинк и железо) и рассеянного излучения;
- выбор алгоритма для $P_i = f(C_i)$, конечной целью которого является обеспечение требуемой чувствительности измерений и соответствующего качества разделения и обогащения руды.

Перед проведением опытно-промышленных испытаний на стадии предварительных исследований был определен оптимальный материал анода рентгеновской трубки. В связи с тем, что вторичные характеристические рентгеновские спектры меди и молибдена расположены значительно ближе друг к другу (в таблице рентгеновских характеристик элементов периодической системы они находятся под номерами 29 и 42 соответственно), чем спектры меди и рения (которые расположены под номерами 29 и 75 соответственно), то на промышленном сепараторе СРФ2-300 для проведения исследований и испытаний была установлена рентгеновская трубка с рениевым анодом.

Также были установлены границы, и выбраны аналитические области регистрации характеристического рентгеновского излучения анализируемых элементов и рассеянного рентгеновского излучения. По мишеням, изготовленным из железа и меди, определены реперные точки отсчета для нахождения аналитических областей. Установлено, что пик железа находится в 50 канале, а пик меди — в 64 канале. В этом случае аналитическая область регистрации характеристического рентгеновского излучения была принята: для железа — 58–70 каналы (пик в 62–64 каналах); для меди — 74–88 каналы (пик в 79–80 каналах) и для рассеянного излучения — 100–250 каналы.

Также были определены параметры работы рентгеновской трубки для обеспечения необходимой интенсивности излучения. Принято напряжение на трубке $U = 40,0$ кВ и ток $I = 100,0$ мкА.

На стадии предварительных исследований осуществлен выбор оптимального аналитического параметра P_i (алгоритма разделения). Учитывая, что на обогащение поступили пробы сульфидной медной и медно-цинковой руды, изучалась возможность разделения, учитывающая значения интенсивностей меди и рассеянного излучения:

$$P_{Cu} = N_{Cu} \cdot N_S, \text{ ед.},$$

где N_{Cu} — регистрируемое от куска вторичное характеристическое рентгеновское излучение меди; N_S — регистрируемое также от этого же куска характеристическое рассеянное рентгеновское излучение источника рентгеновского облучения — портативного маломощного рентгеновского излучателя ПРАМ-50М (специально изготавливаемого для целей рентгенорадиометрической сепарации фирмой ООО «Синтез-НПФ») с рентгеновской трубкой прострельного типа БХВ-10.

На рисунках 1 и 2 (в качестве примера) приведены рентгеновские спектры богатого и бедного по содержанию меди кусков руды Маукского месторождения.

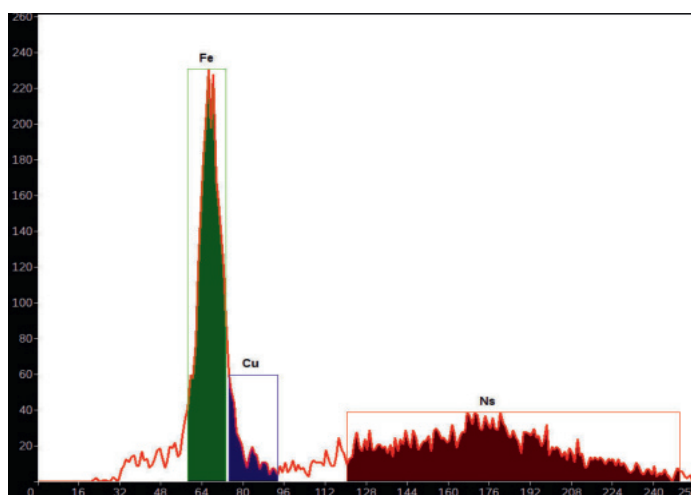


Рис. 1. Спектр куска с низким (0,05 % Cu) содержанием меди и низким $P_{Cu} = 0,55$ ед.

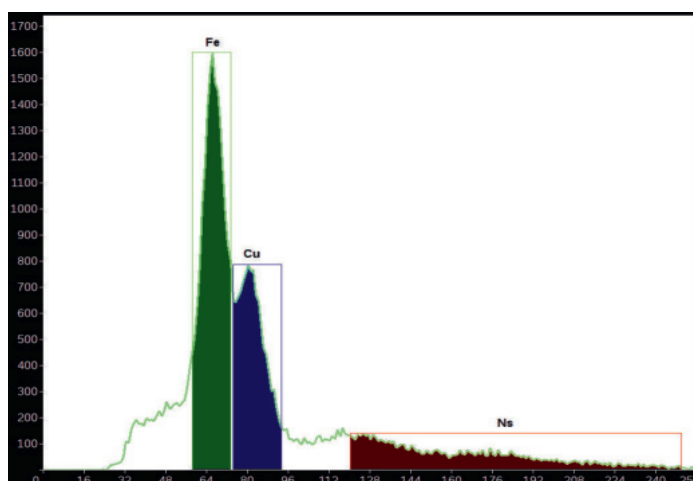


Рис. 2. Спектр куска с высоким (3,2 % Cu) содержанием меди и высоким $P_{Cu} = 2,90$ ед.

При анализе вторичных характеристических рентгеновских спектров наиболее характерных образцов различных машинных классов проб медной руды месторождения «Маук» и медно-цинковой руды месторождения «Чебачье», полученных на стадии предварительных исследований и при корректировке режимов сепарации на стадии опытно-промышленных испытаний, установлено, что величина P_{Cu} колеблется в достаточно широком диапазоне.

Диапазон P_{Cu} от 0,15 до 4,89 ед. позволяет предполагать возможность получения продуктов как с низким, так и с повышенным содержанием меди. Выполненные экспериментальные работы позволили выбрать пороги разделения машинных классов крупности на различные продукты рентгенорадиометрической сепарации и предложить технологические схемы для проведения опытно-промышленных испытаний. На стадии подготовки машинных классов к испытаниям из исходной руды выделяли несортируемый класс крупности –30 мм. На основании предварительных опытов установлены оптимальные пороги разделения для машинных классов каждой руды. Для обогащения машинных классов руды месторождения «Маук» был использован алгоритм $P_{Cu} = 0,55$ ед., а для месторождения «Чебачье» — $P_{Cu} = 1,00$ ед. При выбранных порогах разделения машинные классы месторождений «Маук» и «Чебачье» были подвергнуты сепарации на промышленном рентгенорадиометрическом сепараторе СРФ2-300. Основные показатели сепарации представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты опытно-промышленных испытаний по рентгенорадиометрическому обогащению технологических проб руды месторождений «Маук» и «Чебачье»

Месторождение	Продукты сепарации	Выход		Содержание, %		Извлечение, %	
		кг	%	Cu	Zn	Cu	Zn
«Маук»	концентрат	2842	55,6	1,94	-	89,0	-
	хвосты сепарации	2272	44,4	0,30	-	11,0	-
	Итого: машинный класс –300+30 мм	5114	100,0	1,21	-	100,0	-
«Чебачье»	концентрат	1727	45,1	2,28	1,77	98,1	96,7
	хвосты сепарации	2105	54,9	0,04	0,05	1,9	3,3
	Итого: машинный класс –300+30 мм	3832	100,0	1,05	0,83	100,0	100,0

Полученные результаты позволили рекомендовать технологическую схему для обогащения медных руд месторождения «Маук» и медно-цинковых руд месторождения «Чебачье» (рис. 3).

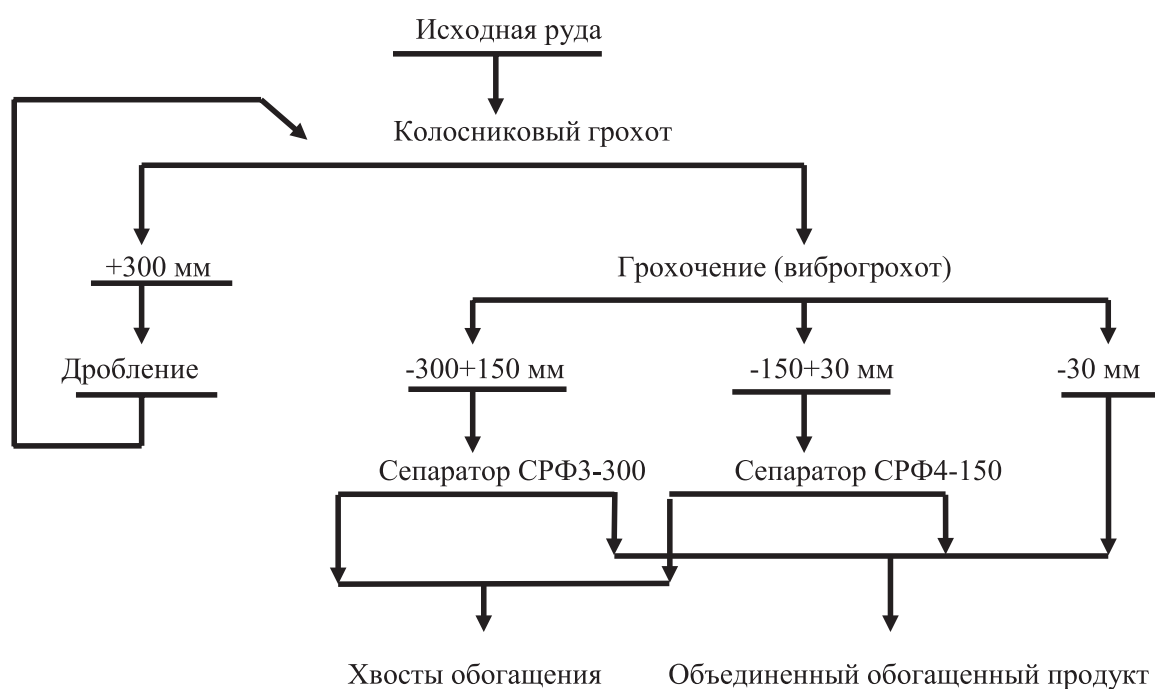


Рис 3. Рекомендуемая технологическая схема обогащения медной и медно-цинковой руд

Список литературы

1. Шемякин В. С., Цыпин Е. Ф., Федоров Ю. О., Скопов С. В. Теория и практика рентгенорадиометрического обогащения. Екатеринбург: Форт Диалог-Исеть, 2013. 253 с.
2. Беневольский Б. И., Мызенкова Л. Ф., Августинчик И. А. и др. Минерально-сырьевая база меди и никеля — ретроспектива и прогноз // Руда и металлы. 2008. № 1. С. 6–44.

УДК 620.17

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СТРУЖКОВЫХ ОТХОДОВ СИЛУМИНА

Н. Н. Загиров¹, Ю. Н. Логинов², Е. В. Иванов¹, Р. Р. Ризаханов¹

(1 — ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия, kafomd_1@mail.ru;

2 — ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия, j.n.loginov@urfu.ru)

При решении задач, направленных на поиск и реализацию наиболее эффективных путей вовлечения в производственный оборот сыпучих стружковых отходов алюминиевых сплавов, возможны два принципиально разных подхода. Первый, традиционный, основан на их переплаве в свободно засыпаемом или брикетированном виде, т.е. доведении до состояния расплава. Негативные стороны такого способа, связанные со значительным окислением поверхности и повышенным угаром металла, приводят к большим потерям, поэтому стружка как вторичное сырье оказывается наименее ценным компонентом шихты [1, 2].

Другой подход, на наш взгляд, более перспективный, подразумевает полный отказ от переплава стружковых отходов и заключается во встраивании в общую технологическую схему их переработки отдельных приемов порошковой металлургии и обработки давлением, в частности операций брикетирования, горячей экструзии и холодного волочения [3, 4]. В этом случае брикеты из стружки с определенной долей условности можно рассматривать как своего рода заготовки для получения пресс-изделий и проволоки традиционными способами с использованием стандартного оборудования [5].

В работе указанный подход был опробован применительно к переработке сортных сыпучих стружковых отходов силумина марки АК12, образующихся при механической обработке заготовок литых дисков колес, производимых на одном из предприятий, входящих в систему РУСАЛа. В общем виде предлагаемая технологическая схема, отражающая основные этапы изготовления прутково-проволочной продукции, представлена на рисунке 1. При этом на стадии компактирования стружки в брикеты были рассмотрены два пути реализации операции брикетирования: холодное, проводимое при комнатной температуре, и горячее, осуществляемое с предварительным нагревом пресс-формы вместе со стружкой до температуры порядка 400–420 °С.

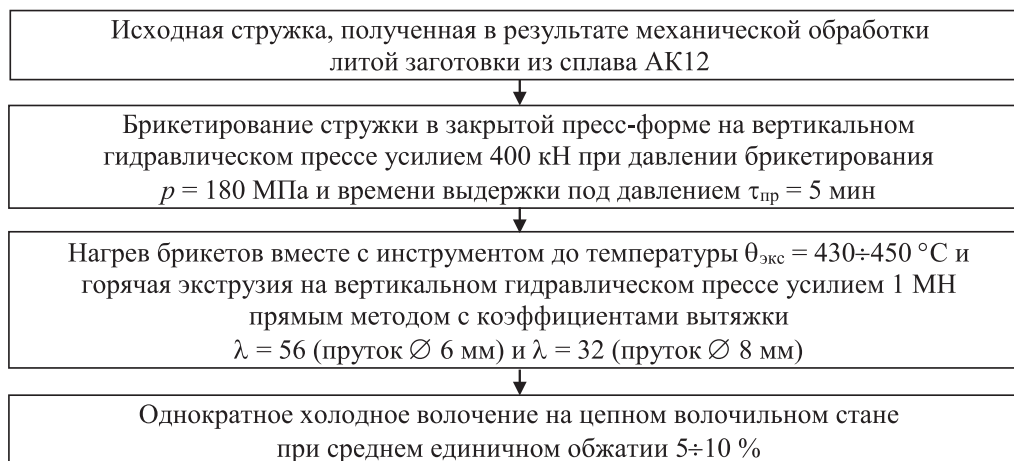


Рис. 1. Технологическая схема изготовления прутков и проволоки круглого поперечного сечения из стружки силумина с использованием традиционной схемы дискретной экструзии

Целью работы являлся поэтапный сравнительный анализ механических свойств прутково-проволочной продукции, получаемой в целом с применением единого подхода к ее изготовлению из стружки сплава АК12 в одном случае из холоднбрикетированных, а в другом — из горячепрессованных заготовок-брикетов (рис. 2).



Рис. 2. Внешний вид стружки сплава АК12 (а), холоднбрикетированной (б) и горячепрессованной (в) заготовок-брикетов

Предварительно были проведены эксперименты по брикетированию указанной стружки в закрытой пресс-форме при разных температурах брикетирования. Масса навески стружки каждый раз составляла около 100 г. Диаметр контейнера был равен 42 мм. Максимальное прикладываемое давление брикетирования принято равным 180 МПа, выдержка при этом давлении — 5 мин.

По ходу брикетирования и в конце его определяли величину текущей и конечной интегральной плотности брикетов, значения которых в зависимости от температуры и давления брикетирования приведены на рисунке 3. Выявленные зависимости для диапазона температур от 20 до 400 °С имеют практически линейный вид с прослеживанием некоторой тенденции к снижению интенсивности уплотнения с увеличением температуры брикетирования.

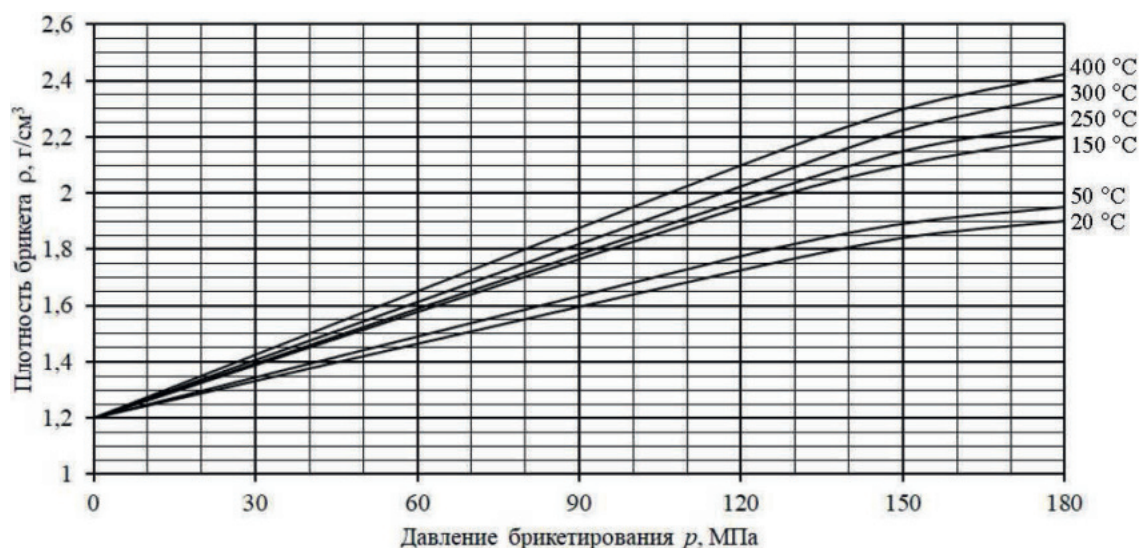


Рис. 3. Изменение плотности брикетов (ρ) от давления брикетирования (p) при различных температурах

Очевидно, что чем ниже начальная плотность используемых для изготовления прутков исходных брикетов, зависящая в первую очередь от выбранного температурного и силового режима проведения операции брикетирования, тем относительно более продолжительный отрезок времени занимает стадия предварительного уплотнения их перед началом истечения металла из матрицы. При этом важно учитывать и величину используемой навески стружки, с увеличением которой усиливается неоднородность проработки при брикетировании всего объема компактируемой массы, вплоть до возникновения ситуации с нераспространением прикладываемого давления уплотнения требуемого уровня до нижних, наиболее удаленных от перемещаемого пуансона,

слоев стружки. Разрешением такого развития событий может служить использование при горячей экструзии составного, состоящего из нескольких частей брикета, общая высота которого в этом случае будет ограничена только длиной рабочей втулки контейнера и максимально развиваемым усилием применяемого пресса.

Реализуемый температурно-скоростной режим экструзии при использовании как цельных, так и составных брикетов-заготовок, полученных как холодным, так и горячим брикетированием стружки, оставался неизменным. Он соответствовал параметрам, рекомендуемым для горячего прессования прутков из труднодеформируемых алюминиевых сплавов: температура нагрева заготовки $\theta = 430 \div 450$ °С, скорость прессования $v_n = 5 \div 10$ мм/сек [6].

При экструзии алюминиевых заготовок, в том числе и высокопористых, можно обеспечить изотермические условия деформирования, т.е. равенство температур нагрева инструмента и деформируемого металла. В экспериментах брикеты с нанесенной на все контактные поверхности с инструментом смазкой в виде смеси графита с маслом нагревали вместе с инструментальной оснасткой. Для этого использовали установку, снабженную специальным стационарным нагревательным устройством.

В работе экструзией попарно получали прутки диаметром 6 мм (коэффициент вытяжки при этом составлял $\lambda \approx 56$) и 8 мм ($\lambda \approx 32$). После экструзии у полученных прутков отделяли передний слабдеформированный конец длиной около 80÷100 мм. Далее один из двух отпрессованных прутков каждого диаметра, полученных из разных по типу (цельная или составная) заготовок, шел на изготовление образцов для проведения механических испытаний на растяжение. Отдельные фрагменты для механической обработки (вытачивание) брали из разных мест по длине прутка. Другие прутки, полученные в условиях, идентичных с первыми, служили заготовками для последующей холодной обработки волочением.

Механические испытания на растяжение проводили согласно ГОСТ 10446–80 на универсальной испытательной машине LFM 400. Для этого из пресс-изделий и тянутых прутков диаметром 5 мм и более изготавливали гантелеобразные образцы с соотношением размеров рабочей части $l_0/d_0 = 5$, а из проволоки диаметром менее 5 мм отбирали фрагменты с длиной рабочего участка порядка 50 мм. Весь ход испытания выведен на экран дисплея, что позволяло оформлять соответствующий протокол. Эксперименты проводили в параллели по трем образцам, за конечный результат при определении временного сопротивления разрыву (σ_b), относительного удлинения (δ) и относительного сужения (ψ) принимали средние значения.

Последующее холодное волочение осуществляли на цепном волочильном стане ЦВС-3 по следующим маршрутам (изменение диаметра проволоки по переходам волочения, мм):

- а) $\varnothing 8$ мм $\rightarrow \varnothing 7,5$ мм $\rightarrow \varnothing 7,2$ мм $\rightarrow \varnothing 6,6$ мм $\rightarrow \varnothing 6,0$ мм;
- б) $\varnothing 6$ мм $\rightarrow \varnothing 5,7$ мм $\rightarrow \varnothing 5,4$ мм $\rightarrow \varnothing 5,0$ мм.

При достижении конечных диаметров 6 и 5 мм с использованием единого режима ($\theta_{отж} = 400$ °С, $\tau = 1$ ч) осуществляли отжиг полученных полуфабрикатов.

Анализируя результаты, можно сделать ряд выводов. На уровень свойств прутково-проволочной продукции из стружки сплава АК12 в диапазоне диаметров от 5 до 8 мм не оказывает принципиального влияния то, каким способом, холодным или горячим брикетированием, формируется заготовка-брикет и какой диаметр прутка закладывается при осуществлении процесса горячей экструзии. Так, например, у прутка $\varnothing 8$ мм, полученного с коэффициентом вытяжки 32, прочностные характеристики, вне зависимости от способа формирования заготовки-брикета, находятся на уровне значений $\sigma_b = 160 \div 175$ МПа, а пластические — на уровне значений $\delta = 15 \div 20$ % и $\psi = 25 \div 40$ %. Увеличение коэффициента вытяжки при экструзии до 56, соответствующее уменьшению диаметра прессуемого прутка до 6 мм, хотя и вызывает некоторое повышение прочности материала, к заметному изменению механических свойств практически не приводит, что свидетельствует о сопоставимости состояния материала прессованного прутка в рассматриваемом диапазоне изменения степеней деформации при экструзии.

Дополнительная холодная обработка, как и следовало ожидать, вызывает повышение прочности материала прутка с одновременным снижением пластических характеристик. Причем, чем выше степень деформации при волочении, тем в большей мере проявляются эти особенности изменения свойств, в первую очередь это касается прочности. В частности, например, при суммарном относительном обжати при волочении $\varepsilon_s = 19$ % временное сопротивление разрыву (σ_b) составляет 210–230 МПа, а при значении $\varepsilon_s = 44$ % величина σ_b находится в пределах 240–270 МПа. При этом

относительное удлинение (δ) снижается до значений 2–5 %, а относительное сужение (ψ) до значений 10–20 %. Отсюда можно сделать вывод: для получения проволоки диаметром 2–3 мм (такие размеры рекомендованы ТУ 1-808-274-2003 для сварочной проволоки из сплава АК12) в общую схему по ее изготовлению необходимо обязательно вводить как промежуточный технологический, так и окончательный эксплуатационный отжиги.

Подкрепляющие эти утверждения эксперименты показали, что после осуществления отжига по указанному выше режиму на диаметрах 5–6 мм после холодной деформации со степенями 31 % и 44 % соответственно прочность проволоки (σ_b) снижается до уровня значений 155–175 МПа, а пластичность, наоборот, повышается до значений δ в пределах 10–25 % и ψ — 25–45 %. При этом верхние пределы указанных показателей соответствуют продукции, полученной из холоднокомпактированной заготовки-брикета, нижние — из горячепрессованной.

Существуют и другие предложения по переработке стружковых отходов силуминов, например, с применением процесса прокатки — прессования [7, 8], оценка напряженного состояния для которого выполнена в работе [9].

В целом применение методов переработки стружки в твердом состоянии позволяет решить проблему влияния оксидов алюминия на процесс переплава тонкомерных отходов алюминиевых сплавов.

Список литературы

1. Ab Rahim S. N., Lajis M. A., Ariffin S. A Review on Recycling Aluminum Chips by Hot Extrusion Process /12th Global Conference on Sustainable Manufacturing // Procedia CIRP. 2015. V. 26. P. 761–766.
2. Shamsudin S., Lajis M., Zhong Z. W. Evolutionary in Solid State Recycling Techniques of Aluminium: A review // Procedia CIRP. 2016. V. 40. P. 256–261.
3. Chiba R., Yoshimura M. Solid-state recycling of aluminium alloy swarf into c-channel by hot extrusion //Journal of Manufacturing Processes. 2015. V. 17. P. 1–8.
4. Haase Matthias, Tekkaya Erman. Cold extrusion of hot extruded aluminum chips //Journal of Materials Processing Technology. 2015. V. 217. P. 356–367.
5. Загиров Н. Н., Логинов Ю. Н. Технологические основы получения материалов и изделий из сыпучих стружковых отходов меди и ее сплавов методами обработки давлением. Красноярск: СФУ, 2015. 171 с.
6. Ерманок М. З., Фейгин В. И., Сухоруков Н. А. Прессование профилей из алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1977. 264 с.
7. Zagirov N. N., Loginov Y. N., Sidel'nikov S. B., Ivanov E. V. Alternative Technology for Manufacturing Rod–Wire Products from AK12 Silumin // Metallurgist. 2018. V. 62(5–6). P. 587–596.
8. Загиров Н. Н., Сидельников С. Б., Соколов Р. Е., Логинов Ю. Н. Сравнительный анализ технологий изготовления сварочной проволоки из эвтектического силумина с применением совмещенных методов обработки // Цветные металлы. 2017. № 4. С. 86–92.
9. Ершов А. А., Логинов Ю. Н., Загиров Н. Н., Иванов Е. В. Моделирование уплотнения пористого материала в совмещенном процессе прокатки-прессования // Metallurg. 2016. № 6. С. 14–17.

УДК 669.531.5

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФИД ЦИНКА

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)

Цинк в оксидной форме (ZnO) встречается в пыли дуговых сталеплавильных печей и колошниковой пыли доменных печей. Для извлечения оксидных форм цинка используют вельц-процесс, осуществляемый во вращающихся печах. В условиях вельц-процесса в сырьевую смесь добавляют углеродсодержащий материал, который обеспечивает восстановление оксида цинка и его возгон при

температуре около 1100 °С. Вельц-процесс основан на восстановлении оксида цинка до металлического цинка с помощью углерод-содержащего материала по реакции



В некоторых техногенных образованиях, таких как шламы от производства синтетических волокон, цинк находится в сульфидной форме (ZnS). Извлечение цинка из таких техногенных образований при помощи вельц-процесса затруднено.

На рисунке 1 приведены результаты термодинамических расчетов изменения энергии Гиббса в зависимости от температуры.

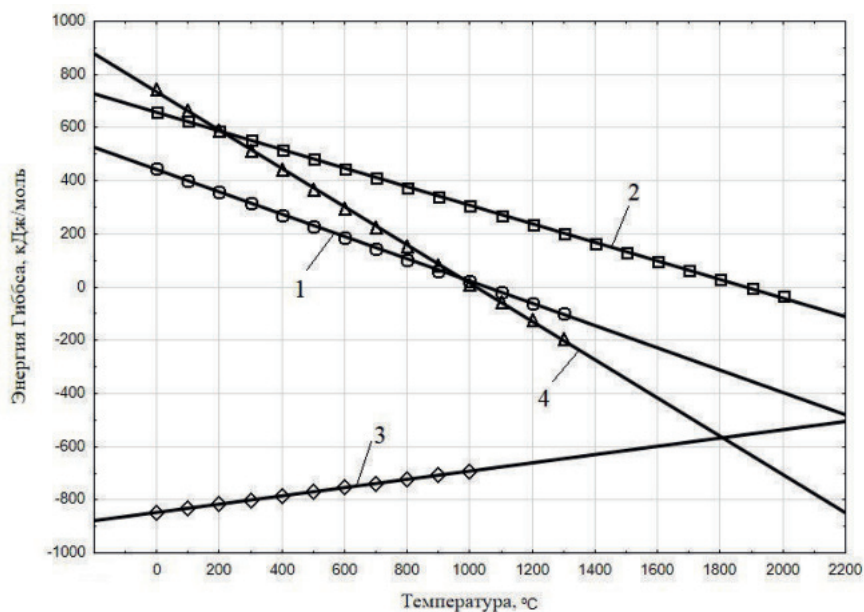


Рис. 1. Изменение энергии Гиббса реакций (1)–(4) от температуры

Поскольку цинк находится в сульфидной форме, то его восстановление углеродом возможно только при весьма высоких температурах:



Результаты термодинамических расчетов свидетельствуют, что протекание реакции (2) возможно только выше температуры 1900 °С. Для реализации на практике подобной технологии потребуются использование специальных высокотемпературных агрегатов, что экономически нецелесообразно.

Удаление серы из сульфидных форм цинка возможно продувкой кислородом, при этом сера удаляется в виде газа SO_2 , а цинк переходит в оксидную форму по реакции



При реализации подобной схемы удаления серы цинк остается в сырьевой смеси в оксидной форме и для его возгонки потребуются восстановительная стадия, т.е. для возгонки цинка в сырьевую смесь необходимо ввести углеродсодержащий материал. Это означает, что данная технология реализуема только в две стадии, поскольку углеродсодержащий материал, введенный в сырьевую смесь перед продувкой кислородом, выгорит, не восстановив оксид цинка.

Наиболее привлекательными для преобразования сульфидной формы цинка в оксидную являются известняк, магнезит и доломит. При использовании известняка для разложения сульфида цинка и возгона цинка протекает следующая реакция:



Результаты термодинамических расчетов свидетельствуют, что протекание реакции (4) возможно выше температуры 1100 °С, при которой энергия Гиббса становится отрицательной. Также результаты расчетов указывают на термодинамическое предпочтение протекания реакции (4) при температуре 1100 °С.

Оценку параметров разложения сульфида цинка, находящегося в техногенном образовании, осуществляли путем нагрева шлама от производства синтетических волокон, располагающегося в районе г. Балаково Саратовской обл. В данном шламе концентрация сульфида цинка зависит от глубины залегания, поэтому в таблице 1 приведен усредненный химический состав шлама.

Таблица 1

Усредненный химический состав шлама

Наименование материала	Содержание, масс.%						
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZnS	SO ₃	Ост.
Шлам	20,4	9,1	3,6	2,5	22,7	32,6	9,1

Данные фазового анализа (табл. 2) свидетельствуют, что шлам, помимо сульфида цинка, содержит значительное количество известняка, который будет способствовать разложению сульфида цинка по реакции (4). По стехиометрии реакции 4 для полной ее реализации дополнительно следует вводить незначительное количество известняка (2 %) и около 3 % углерода. На основе представленного соотношения компонентов готовили сырьевую смесь.

Таблица 2

Фазовый состав шлама

Наименование фазы	Химическая формула	Содержание, масс.%
Кальцит (известняк)	CaCO ₃	55,41
Гипс дигидрат	CaSO ₄ ·2H ₂ O	18,24
Сульфид цинка	ZnS	12,77
Кварц	SiO ₂	13,58
Итого:		100,00

Компоненты сырьевой смеси тщательно перемешивали путем совместного помола и брикетировали с добавлением воды при давлении 50 МПа. Брикетировали при температурах 1100, 1200 и 1300 °С без изотермической выдержки. Обжиг осуществлялся в камерной высокотемпературной электропечи марки СКВ 12/14-В. Прокаленные образцы подвергались количественному фазовому анализу.

В таблице 3 приведены сводные результаты по содержанию цинковых фаз в пробе при реализованных температурах обжига.

Результаты фазового анализа продуктов обжига (табл. 3) свидетельствуют о том, что с увеличением температуры обжига количество сульфида цинка в пробах уменьшается, а оксида цинка — увеличивается. Отсюда следует заключение о правильности теоретических выводов и возможности реализации предлагаемой технологии для извлечения цинка из сульфидной формы.

Таблица 3

Содержание фаз в пробах

Температура обжига, °С	Содержание в пробе, масс.%			Цинковый возгон, масс.%
	ZnS	ZnO	ZnS+ZnO	
0	34,4	0	34,4	0
1100	15,3	9,3	24,6	9,8
1200	10,0	14,8	24,8	9,6
1300	6,87	17,6	24,5	9,93

После извлечения цинка в продуктах обжига остается значительное количество силикатных продуктов, которые для обеспечения комплексной переработки шлама целесообразно преобразовать в товарные продукты, например портландцементный клинкер.

В продуктах обжига присутствует (табл. 4) значительное количество гипса-ангидрита. Из практики производства портландцемента известно, что из сырьевой смеси, содержащей значительное количество гипса-ангидрита, являющегося источником SO_3 , сложно получить качественный клинкер. По данным [1, 2], с увеличением содержания в сырьевой смеси SO_3 количество двухкальциевого силиката C_2S увеличивается, а трехкальциевого силиката C_3S — уменьшается. Поскольку трехкальциевый силикат является самым активным и тугоплавким компонентом портландцементного клинкера, то его уменьшение приводит к снижению огнеупорности и активности клинкера. В работе [3] установлено, что при увеличении содержания в портландцементном клинкере SO_3 снижается не только содержание C_3S , но и C_3A . Причины уменьшения содержания трехкальциевого силиката в портландцементном клинкере при увеличении содержания в нем SO_3 в литературных источниках не найдены.

Таблица 4

Фазовый состав продуктов обжига

Наименование фазы	Химическая формула	Содержание, масс.%
Геленит	$2CaO \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3$	23,50
Сульфид цинка	ZnS	15,3
Майенит	$12CaO \cdot 7Al_2O_3$	6,75
Оксид цинка (Zincite)	ZnO	9,27
Ларнит	$2CaO \cdot SiO_2$	22,07
Гипс ангидрит	$CaSO_4$	9,11
Сульфидоксид цинка (Wurtzite)	$Zn(S_{0,988}O_{0,12})$	14,0
Итого:		100

Для выявления причин торможения образования алита в высокосульфатном клинкере обжигу подвергали сырьевые смеси, рассчитанные на получение типового портландцементного клинкера с модульными характеристиками $КН = 0,92$, $n = 2,3$ и $p = 1,69$.

Для приготовления портландцементного клинкера использована сырьевая смесь на основе известняка, глины, кварцевого песка и природного гипса. Общее количество гипса в смеси составляло 5 %. Компоненты сырьевой смеси тщательно перемешивались путем совместного помола в течение 30 минут. Усредненную смесь увлажняли и прессовали при давлении 50 МПа. Образцы подвергали обжигу при температурах от 1100 до 1300 °С. Данные фазового анализа продуктов обжига приведены на рисунке 2.

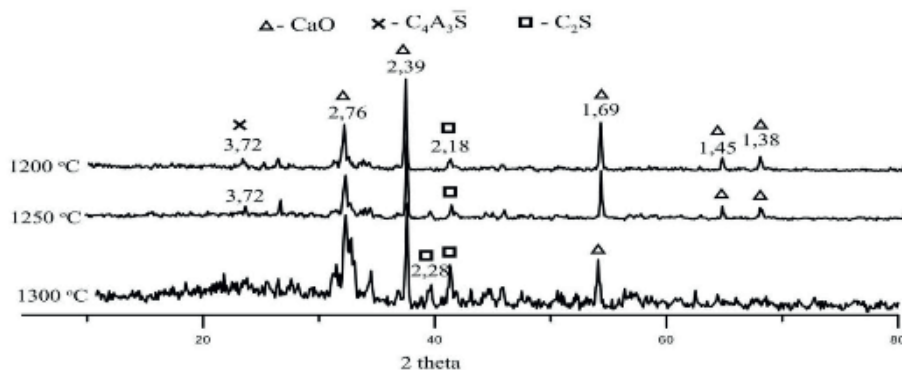


Рис. 2. Результаты фазового анализа клинкера на основе сырьевой смеси с добавкой 5 % гипса

Результаты испытаний свидетельствуют, что трехкальциевый силикат в продуктах обжига не образуется, а сформированный клинкер содержит значительное количество свободной извести (табл. 5).

Содержание свободной извести в клинкере

Наименование материала	Содержание $\text{CaO}_{\text{св}}$ в клинкере, масс.%, при температуре обжига, °С		
	1100	1200	1300
Клинкер на основе сырьевой смеси с добавкой 5 % гипса	14,0	13,84	11,6

Термодинамический анализ реакций клинкерообразования в присутствии гипса-ангидрита показал, что при отсутствии в клинкере SO_3 синтез C_3A и C_4AF термодинамически возможен из простых минералов — CaO , Al_2O_3 и Fe_2O_3 , а при наличии в клинкере SO_3 термодинамически предпочтительно образование сульфоалюмината кальция $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$. Сульфоалюминат кальция формируется из моноалюмината кальция CA , который синтезируется при температуре около 900 °С. В присутствии моноалюмината кальция образование C_3A и C_4AF термодинамически невозможно. Следовательно, если расчет сырьевой смеси ведется на формирование в клинкере, содержащем SO_3 , высокоосновных минералов C_3A и C_4AF , а фактически в таком клинкере формируются низкоосновные алюминаты и ферриты кальция, то за счет разности содержания извести в данных минералах в клинкере может образоваться значительное количество свободной извести. Хорошо закристаллизованная свободная известь препятствует образованию трехкальциевого силиката.

С учетом полученных результатов была разработана методика расчета состава сырьевой смеси, содержащей гипс-ангидрит, позволяющая формировать значительное количество трехкальциевого силиката в портландцементном клинкере. Данные фазового анализа (рис. 3) свидетельствуют, что в продуктах обжига на основе шлама от производства синтетических волокон удалось сформировать типовые фазы портландцементного клинкера.

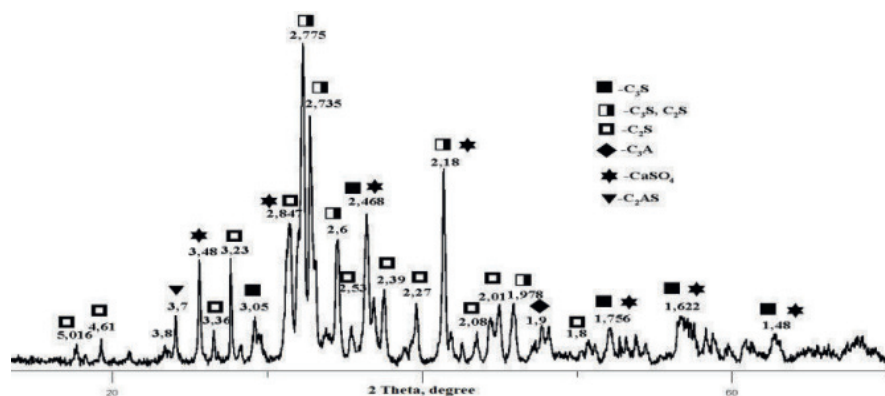


Рис. 3. Данные фазового анализа

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18–29–24064\18.

Список литературы

1. Javed I. Bhatti Role of Minor Elements in Cement Manufacture and Use. Portland Cement Association, Skokie, Illinois, 1995. P. 24–25.
2. Sayed Horkoss. Influence of the clinker SO_3 on the cement characteristics / Horkoss Sayed, Ltief Roger, Rizk Toufic // Cement And Concrete Research. 2011. 41. P. 913–919.
3. Sayed Horkoss. Calculation of the C_3A Percentage in High Sulfur Clinker / Horkoss Sayed, Ltief Roger, Rizk Toufic // International Journal of Analytical Chemistry Volume. 2010. Article ID102146. 5 p.

ОКУСКОВАНИЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ СПОСОБОМ ВАЛКОВОГО БРИКЕТИРОВАНИЯ

Л. И. Полянский¹, К. Н. Зеленковский², Ю. Н. Логинов³, Н. А. Бабайлов⁴

(1 — ООО «Спайдермаш», г. Екатеринбург, Россия, info@spaidermash.ru;

2 — ООО «ВазМетАбразивбрикет», г. Волжский, Россия; 3 — ФГАУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия, j.n.loginov@urfu.ru; 4 — ФГБУН «Институт машиноведения УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия, n.a.babailov@urfu.ru)

В настоящее время брикетирование как способ окускования мелких материалов взято на вооружение различными отраслями промышленности. Существует много способов окускования: брикетирование на валковом прессе [1], экструзия [2], вибропрессование [3], прессование низкими давлениями [4], окатывание [5] и др. Эффективным способом окускования в настоящее время является брикетирование на валковом прессе [6] с высокими давлениями прессования, что обеспечивает необходимую производительность и экономическую эффективность [7–9].

При производстве карбида кремния на ООО «Волжский абразивный завод» получают кристаллический продукт с величиной частиц размером 0–5 мм — 70 %, 5–20 мм — 30 %. Качественный кристаллический карбид кремния используется при производстве абразивных материалов, а низкокачественный продукт используют в металлургии для раскисления стали. Металлургический карбид кремния является хорошим раскислителем стали, поэтому он нашел широкое применение при выплавке трубной и рельсовой стали. Однако фракционный состав карбида кремния 0–10 мм не позволяет эффективно его использовать из-за высокого пылевыноса и запутывания мелких фракций в шлаке, т.е. его усвоение в стали является неудовлетворительным. Крупные куски карбида кремния также имеют недостатки — они медленно растворяются в металле по причине высокой температуры плавления карбида кремния 2730 °С. Плотность кристаллического карбида кремния составляет 3,21 г/см³.

Так как карбид кремния, предлагаемый для черной металлургии, имеет фракционный состав 0,0–5,0 мм, наиболее эффективным является использование его в виде брикетов. Технологию производства брикетов из мелких материалов подразделяют на два вида: без использования связующих добавок и с вводом специальных связующих веществ.

Металлургический карбид кремния инертен, имеет кристаллическое строение, зерна игольчатой формы, плоские поверхности, ломаные края в виде треугольников и многоугольников, поэтому единственным способом окускования карбида кремния является брикетирование со связующим, так как обеспечивается прочность брикета за счет свойств специально добавляемых связующих веществ. Опыт научно-исследовательских работ показывает целесообразность брикетирования карбида кремния фракционного состава 0–10 мм.

Целью брикетирования карбида кремния является его окускование до фракции 10 ÷ 40 мм для того, чтобы обеспечить максимальное усвоение и максимальную скорость растворения. Требования к брикетам из карбида кремния: отсутствие вредных добавок; минимальное количество инертных добавок (балласта); максимальное количество основного элемента; сохранение прочности при температуре до 300 °С; растворимость брикета в металле; максимальная плотность брикета; минимальный пылевынос; удобство транспортировки, пересыпки, подачи в агрегат и др.

Завершающая стадия брикетирования мелких материалов состоит из двух этапов: создания прочной структуры требуемой плотности (т.е. прочного «сырого» брикета) и набора прочности брикета за счет свойств связующего материала (т.е. прочного «сухого» брикета). «Сырую» прочность структуры (брикета) определяют после воздействия сил (давления) на исходный материал, а «сухую» — после сушки, вылеживания, автоклавирования или дополнительной химической обработки, последняя проявляется за счет упрочняющих свойств связующих добавок в исходном материале.

Для процесса брикетирования на валковом прессе важно понимание, какие факторы влияют на «сырую» прочность, так как это определяет технологию брикетирования и качество (потребительские свойства) брикетов. «Сухая» прочность брикета чаще всего является следствием «сырой» прочности. Для потребителя важна «сухая» прочность, но кроме прочности потребителю нужна плотность брикета и минимальное количество балласта (связующего). Свойства связующего и его

количество влияют на первоначальную «сырую» и на конечную «сухую» прочность брикета, а также на себестоимость и другие показатели потребительских свойств брикета.

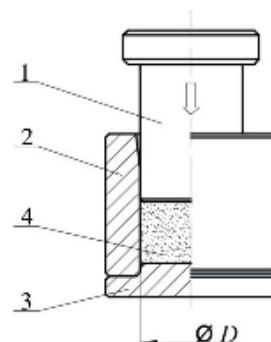
Технология производства карбида кремния определяет форму и размер зерен, имеющих игольчатую, ломаную или остроконечную форму, что создает проблемы при его брикетировании. На реологические свойства карбида кремния, на связи в структуре и ее прочность оказывает основное влияние форма или тип парного контакта взаимодействующих частиц, устанавливаемый по принципу сходства с формами макротел непорошковой природы и формируемый на основе парного сочетания трех геометрических тел (фигур): шара (круга), конуса (треугольника) и параллелепипеда (плоскости).

Для определения параметров металлургических брикетов из карбида кремния (фракционный состав 0–5 мм) были изготовлены образцы методом одностороннего прессования в закрытой пресс-форме. Смешивание шихты с жидким стеклом перед прессованием осуществляли в лабораторном смесителе.

Исследовано прессование в диапазоне напряжений от 25 до 100 МПа. Также варьировали влажность брикетируемой шихты, которая составляла 0 %, 2 % и 4 %. Экспериментальные исследования по прессованию карбида кремния были проведены на универсальной испытательной машине модели EDZ-20 усилием 200 кН (рис. 1) в исследовательской лаборатории ООО «Спайдермаш».



а



б

Рис.1. Универсальная испытательная машина модели EDZ-20 (а) и пресс-форма для прессования брикетов (б): 1 — пуансон; 2 — корпус (втулка контейнера); 3 — основание; 4 — брикет (стрелкой показано направление прессования)

На основе практики брикетирования ООО «Спайдермаш» получены промышленные партии брикетов из мелких фракций карбида кремния. Анализ полученных данных показал, что при давлении 100 МПа плотность брикета достигает 2,24–2,36 г/см³, что на 70 % (или в 1,7 раза) выше насыпной плотности (1,35 г/см³) и на 47 % (или в 1,47 раза) выше плотности брикетов, получаемых с помощью вибропрессования.

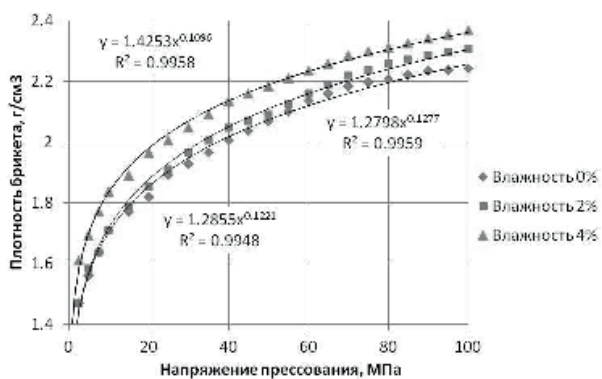


Рис. 2. Влияние напряжения прессования на плотность брикета из карбида кремния

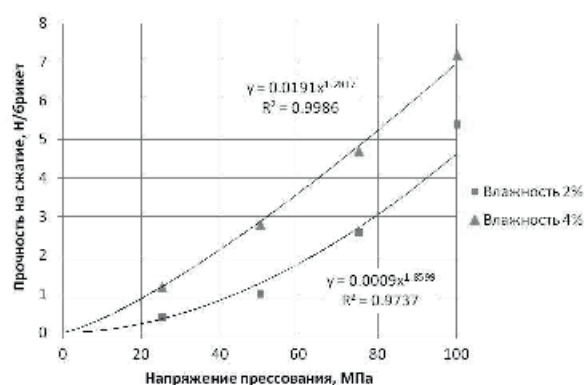


Рис. 3. Влияние напряжения прессования на прочность брикета из карбида кремния

На рисунке 2 приведены компрессионные кривые плотности брикета от напряжения прессования для карбида кремния в зависимости от влажности брикетированной шихты. Результаты обработки экспериментальных данных показали хорошую сходимость с показательной функцией $y = ax^b$.

На рисунке 3 показано влияние напряжения прессования на прочность структуры при влажности 2 % и 4 %. Сухая структура (брикет) практически не имеет прочности при любом напряжении прессования (в том числе высоком). Структура (брикет) с влажностью 4 % при увеличении напряжения формируется и увеличивает свою прочность. Причем данная зависимость не является прямой. При высоких напряжениях прессования коэффициент упрочнения структуры выше.

Образование брикетов в валковом прессе происходит в результате сжатия материала, затягиваемого в сужающееся пространство между вращающимися валками. На свободно сформированную шихту накладывается внешнее усилие бандажей валкового пресса. По мере сближения ячеек, выполненных на валках, шихта уплотняется, в результате чего происходит изменение не только кажущейся плотности, но и соотношения сил, определяющих прочность брикетированной структуры.

В настоящее время получены промышленные партии брикетов из мелких фракций карбида кремния. Брикет (рис. 4) изготовлен в компании ООО «ВазМетАбразив» (г. Волжский) на валковом брикетировочном прессе ПБВ-600/250–100 производства ООО «Спайдермаш», с добавлением упрочняющего связующего (жидкое стекло).

Характеристики промышленных брикетов из карбида кремния, полученных валковым брикетированием на брикетировочном прессе на ООО «ВазМетАбразив», приведены в таблице.



Рис. 4. Валковый брикетировочный пресс ПБВ-600/250–100 (а) и брикеты из карбида кремния, полученные на нем (б)

Таблица

Характеристика брикетов из карбида кремния

Наименование параметра	Единица измерения	Значение
Размер	мм	40×30×20
Плотность	г/см ³	2,3 ÷ 2,4
Масса брикета	г	40 ÷ 46
Объем брикета	см ³	16 ÷ 19
«Сырая» прочность на раздавливание	Н/брикет	60
«Сухая» прочность на раздавливание	Н/брикет	1500

Как показали проведенные исследования, при приложении внешнего воздействия на деформируемый брикет регулятором его прочности является не только внешнее напряжение прессования, но и количество жидкой фазы в брикетированной шихте.

Работа выполнена в рамках бюджетной темы № 0391–2016–0001 (ААА-А18–118020790140–5) и при частичной финансовой поддержке Правительства РФ (Постановление № 211, контракт № 02. А03.21.0006).

Список литературы

1. Polianski L. I., Babailov N. A., Loginov Yu. N., Pervukhina D. N. Industrial recycling of technogenic wastes and mineral ore processing // AIP Conference Proceedings. 2016. V. 1785. № 0400464.
2. Загиров Н. Н., Логинов Ю. Н., Иванов Е. В. Рециклинг кусочных отходов медной проволоки в исходную длинномерную продукцию методами обработки давлением // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г. И. Носова. 2016. Т. 14. № 4. С. 50–56.
3. Polyanskii S. N., Butakov S. V., Burmistrov G. V. Experimental installation for vibropressing articles from powder materials // Refractories. 1995 V. 36(5). P. 154–155.
4. Loginov Y. N., Babailov N. A., Polyansky L. I. The properties of coke breeze briquettes produced by ram briquetting // AIP Conference Proceedings. 2017. V. 1915. № 040034.
5. Yadav U. S., Srinivas D., Uma Devi, Prabhu M., Gururaja Prasad C. S. Recycling of steel plant wastes through pellet // Steel Times International. 2006. V. 30(4). P. 48–52.
6. Loginov Yu. N., Babailov N. A., Burkin S. P. Bulk deformation in roller briquetting of metallurgical waste // Russian Metallurgy (Metally). 2000. V. 1. P. 53–58.
7. Guigon P., Simon O., Saleh K. et al. // Handbook of Powder Technology. 2007. T. 11. C. 255–288.
8. Машенко В. Н., Книсс В. А., Кобелев В. А. и др. Подготовка окисленных никелевых руд к плавке. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 321 с.
9. Логинов Ю. Н., Буркин С. П., Бабайлов Н. А., Полянский Л. И. Механика валкового брикетирования сыпучих материалов. Екатеринбург: АМБ, 2011. 304 с.

УДК 669.712:669.162:661.862.22

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ БОКСИТОВ И КРАСНЫХ ШЛАМОВ

Л. А. Пасечник, С. П. Яценко, В. М. Скачков, С. А. Бибанаева, В. Г. Бамбуров
(Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, pasechnik@ihim.uran.ru)

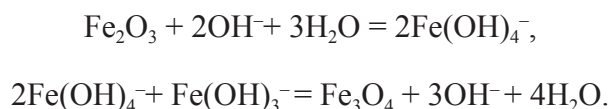
Ограниченное количество качественных бокситов при возрастающих объемах производства глинозема и алюминия требует создания подхода для рационального использования сырья. Во всем мире переработка бокситов ограничивается только извлечением глинозема и складированием красных шламов (КШ), содержащих, например, на ОАО «БАЗ-СУАЛ» (масс.%): 45,1 Fe₂O₃; 13,8 Al₂O₃; 9,3 SiO₂; 11,0 CaO; 3,5 Na₂O; 4,6 TiO₂; 1,1 MgO; 0,7 P₂O₅. В шламах других заводов содержание Al₂O₃ может достигать 26,8 %, а SiO₂ — 24 % и более. Перспективным техногенным сырьем делает шламы значительное количество содержащихся в них редких и других цветных металлов [1–4]. Объемы выбросов щелочных токсичных шламов значительно превышают объемы получаемого глинозема, и этот шлам в виде пульпы перекачивают в наземные шламохранилища, занимая сотни гектаров земли. Токсичные подшламовые растворы, содержащие мышьяк, ванадий, хром, ртуть, щелочь и радиоактивные элементы, могут проникать в водоносные слои. Разрушения и протечки в ограждающих дамбах приводят к затоплению местности токсичной пульпой (Венгрия, г. Айка; Китай, г. Пин-Го), а в засушливых регионах (КНР, Три ущелья; Украина, Николаевский глиноземный завод) — к пылевым бурям.

На основе лабораторных и укрупненных исследований некоторых этапов в Институте химии твердого тела УрО РАН разработана технология безотходной переработки боксита с извлечением глинозема, переводом соединений железа в магнетит (Fe~60 % для металлургии), получением «белой сажи» (тонкодисперсного SiO₂), извлечением редких металлов. Известные технологии, например, восстановительный обжиг с последующим электропереплавом для получения сплава Fe –(16–20 %) Si, плавка КШ с углеродом при 1500 °С с разделением чугуна и шлака, введение добавок до 1 % КШ в агломерат и «окатыши» при доменном процессе, требуют проведения предварительной сушки КШ и снижения содержания щелочей. Кроме того, увеличение доли вводимого КШ снижает качество чугуна за счет загрязнения серой и фосфором. Большим минусом этих решений являются высокие энергетические затраты и, как правило, низкое качество получаемых чугунов.

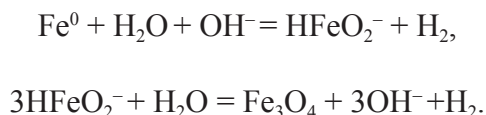
Ранее было замечено, что после размола бокситов (СУБР) по существующей технологии магнетит и «намолотое» железо проходят по технологической цепочке и выводятся с КШ. Таким

образом, до обработки боксита методом Байера магнетит может быть предварительно извлечен мокрой магнитной сепарацией (ММС). Ранее нами на различных установках проведена ММС байеровского КШ. В условиях слабоинтенсивной ММС (Н 32–48 кА/м) выход железного концентрата составлял ~3 %, а при высокой интенсивности поля (Н 800 кА/м) выход концентрата возрастал до 10–15 %. При этом содержание оксидов железа снижалось с 65–60 % до 50 % и ниже. Конечный продукт — черно-коричневого цвета, хорошо отстаивается и может быть отделен декантацией. Однако потенциальных потребителей такого концентрата не устраивает низкое содержание железа, а технологов — низкое извлечение, сложность предварительного обезвоживания тонкодисперсного шлама (<40 мкм) и необходимость сушки для предотвращения смерзаемости при перевозках. С целью глубокого извлечения соединений железа из боксита или из шлама, а также более полного выделения глинозема и получения других продуктов в ИХТТ УрО РАН проводятся дальнейшие исследования. Повышение комплексности использования природного минерального сырья является одним из основных требований, предъявляемых к современным разрабатываемым техническим решениям в металлургии. В этом плане внимание уделяется как созданию новых безотходных технологий для исходного природного сырья, так и вовлечению в переработку накопленного и текущего техногенного сырья.

Магнетит. Измельченный боксит по технологии Байера в шаровой мельнице обрабатывают оборотным раствором с добавками каустической щелочи и извести. Размолотый боксит поступает в автоклав, где растворяются Al-содержащие минералы — гиббсит, бемит, диаспор. Затем выщелоченную автоклавную пульпу разбавляют и направляют на разложение алюминатного раствора выкручиванием с отделением красного шлама [5]. При введении восстановителя (порошка железа, солей железа (II) и др.) в исходную сырьевую смесь в шаровую мельницу в процессе автоклавной обработки протекают следующие химические реакции:



В присутствии дисперсного порошка железа протекают реакции:



Количество железного порошка, рассчитанное от массы Fe_2O_3 в КШ, составит 8,75 % [6]. При этом частично железный порошок переходит в магнетит, не взаимодействуя с Fe_2O_3 . Доля гематита, восстановленного до магнетита, в щелочном растворе при 260 °С и 49 атм. составляла 5 % [7]. Автоклавным выщелачиванием в лабораторных условиях в течение 1 часа в присутствии восстановителей (FeSO_4 , карбонильного железа или водорода) более 80 % соединений железа (III) переходило в магнетит [8]. Магнетитовый продукт может быть отделен среднеинтенсивной магнитной сепарацией (Н 80–120 кА/м) при Ж/Т = 3 ÷ 6. Магнетитовый концентрат характеризуется интенсивной черной окраской и содержанием >90 % Fe_3O_4 и <8 % Fe_2O_3 , сумма остальных примесных оксидов — не более 5 %. Выделение соединений железа непосредственно из боксита позволит снизить расход реактивов и повысить извлечение глинозема.

Аморфный кремнезем — «белая сажа». Байеровский и тем более спекательный шламы содержат большое количество простых и сложных алюмосиликатов, гидрогранатов и даже кварца [9]. Эти соединения разлагаются под действием гидрофторидных солей [10], а также в присутствии фосфорной кислоты [11]. В лабораторной установке из нержавеющей стали с вкладышем из никелевой пластины проводили спекание шлама с гидрофторидом аммония (NH_4HF_2). Выделяющийся гексафторосиликат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ улавливали при пропускании газовых продуктов через водный раствор. Гидрофторид аммония плавится при 126–230 °С, а образующийся гексафторосиликат аммония начинает возгоняться при 209,6 °С с полной сублимацией при 292,4 °С. Гематит в КШ превращается в гексафтороферрат аммония $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, разлагающийся выше 400 °С

с образованием: первоначально NH_4FeF_4 , а затем исходного оксида железа [12]. В нелетучем остатке остаются фториды кальция, щелочных и РЗМ. При малом остаточном содержании $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ может быть удален промывкой твердого остатка водой. Фторидный остаток может быть использован как добавка в электролизе при первичном получении алюминия и высокотемпературном синтезе в солевом расплаве алюминиевых лигатур РЗМ. Получаемый кремнезем также может быть использован для выделения кремния электролизом в солевых расплавах.

Скандий, титан, цирконий. В ИХТТ создана и на оборудовании опытного участка отработана технология перевода в растворимое состояние соединений скандия, циркония и титана, а также связывания натрия из КШ. В циркулирующем растворе эти элементы вместе с тонкой взвесью шлама накапливаются до приемлемых концентраций (при обработке партий КШ одним и тем же содовым — карбонатно-бикарбонатным раствором). В результате происходит обогащение этими РЗМ, например, до содержания по скандию $40\text{--}50\text{ г/м}^3$ [13]. По сравнению с растворами подземного извлечения урана ($0,3\text{--}0,8\text{ г/м}^3\text{ Sc}$), при переработке КШ получают растворы с концентрацией скандия на два порядка более высокими. Это позволяет упростить и значительно удешевить себестоимость дорогого товарного продукта (патенты РФ № 2478725, 2483131, 2247788) и использовать его для получения алюмо-скандиевой лигатуры (патент РФ № 2421537). В результате стадийного гидролиза раствора получают богатый скандиевый концентрат, после растворения которого осаждают комплексные сульфаты скандия, например, $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SO}_4)_2$ или $(\text{NH}_4)_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3$ [14]. Такие соли являются исходным продуктом для дальнейшей перекристаллизации солей, пригодных для получения оксида скандия (ОС-99,0) или лигатуры (Al — 2 % Sc). Обработка шламовой пульпы топочными газами печей спекания боксита с содой (кальцинации глинозема или извести) снижает ее щелочность с рН 11–12 до 8–9. Улавливание топочных газов, содержащих 10–19 % CO_2 , оксиды серы (до 0,1 %), азота (до 0,01 %) и щелочь (NaOH до 0,05 %), в свою очередь, также является важным фактором для улучшения экологии. Полученный карбонизированный КШ будет оказывать меньшее воздействие на окружающую среду за счет снижения содержания Na_2O с $>4\%$ в исходном до менее 1,5 % в карбонизированном, что позволяет использовать его в черной металлургии. Карбонизированный красный шлам, содержащий ~3 % CO_2 , показал высокую способность для очистки производственных сточных вод в цветной металлургии или рудничных вод медно-колчеданных месторождений Урала. В среднем минерализация этих кислых стоков достигает $20\text{--}30\text{ г/дм}^3$, а в приотвальных водах Башкирского медно-серного комбината (Сибай), сбрасываемых в реку Карагайлы, концентрации достигают $0,6\text{ г/дм}^3\text{ Cu}$ и $0,7\text{ г/дм}^3\text{ Zn}$ [15]. Изучена очистка серноокислых растворов (рН 2,0–5,5) от ионов меди, цинка и свинца. Удельная производительность используемого шлама при насыщении указанными ионами обычно превышала 10 % от массы сухого шлама. Извлечение меди карбонизированным шламом выше, чем отвальным, в 1,5–2 раза.

Карбонатно-гидрокарбонатный раствор обогащается титаном и цирконием, выщелачиваемыми из КШ, благодаря образованию малорастворимых комплексных соединений $\text{Na}_4[(\text{Zr}, \text{Ti})(\text{CO}_3)_4]\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Титановый концентрат (~40 % по TiO_2), отделяемый первым гидролизом, после промывки, фильтрования (на фильтр-прессе) и сушки может быть отправлен потребителю. Цирконий после осаждения комплексных сульфатов скандия остается в растворе и затем введением смеси фторида щелочного металла и плавиковой кислоты отделяется в виде комплексного фторцирконата натрия или калия. Этот продукт можно направлять потребителю или использовать для получения цирконий-содержащих лигатур и других материалов.

Заключение. Выполняемые в ИХТТ исследования по разработке способов переработки исходного минерального сырья — бокситов и отходов глиноземного производства — красных шламов позволяют рекомендовать для опытно-заводской проверки безотходную переработку боксита и шлама с глубоким ($>90\%$) извлечением глинозема, трансформацией гематита для последующего отделения магнетитового концентрата ($>60\%$ Fe), получением аморфного кремнезема («белой сажи»), а также редкоземельной продукции — соединений скандия, циркония, концентрата диоксида титана (~40 %). В то же время при постадийном внедрении всей технологии высокощелочной отвальный шлам может быть выведен в шламоотвалы в виде менее токсичного отхода — карбонизированного шлама, который является хорошим коллектором цветных и тяжелых металлов при их концентрировании. Предлагаемый вариант последовательности гидрохимических и высокотемпературных процессов технологической схемы представлен на рисунке.

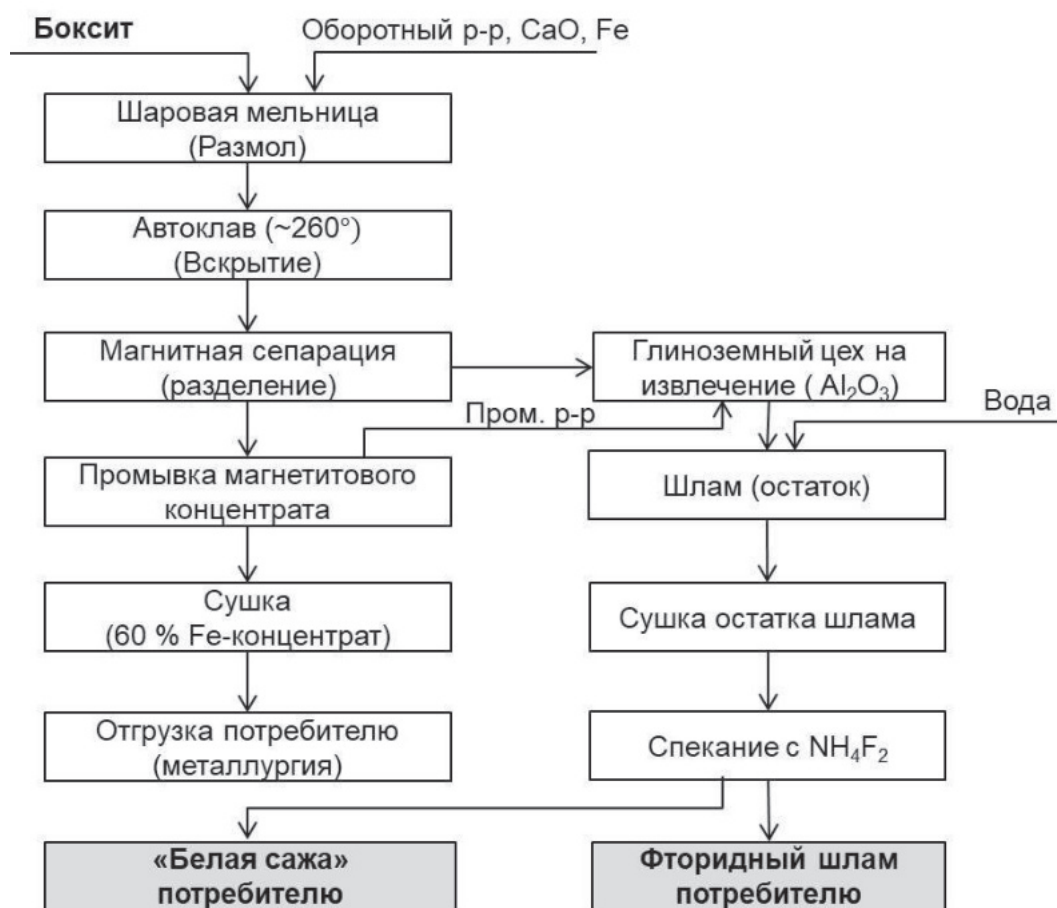


Рис. Схема переработки бокситов

Два действующих на Урале предприятия цветной металлургии — Богословский и Уральский алюминиевый заводы — вносят значительный вклад в ухудшение среды обитания. Несмотря на реализуемые владельцами заводов природоохранные мероприятия, шламоотвалы, подшламовые воды, газовые выбросы продолжают оказывать негативное влияние на окружающую экологическую обстановку в непосредственной близости от населенных пунктов. Техногенное сырье в настоящее время остается невостребованным, безвозвратно поглотив трудозатраты и капиталовложения. Предлагаемые процессы разрабатываемой технологии направлены как на ресурсосбережение, так и на взаимную нейтрализацию образующихся отходов, а также на вовлечение в переработку текущих и накопленных выбросов с расширением номенклатуры производимой продукции в целях улучшения экономического и экологического благосостояния региона.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами научно-исследовательских работ ИХТТ УрО РАН.

Список литературы

1. Бибанаева С.А., Пасечник Л.А., Скачков В.М. и др. Физико-химические основы довыщелачивания красных шламов глиноземного производства // Труды Кольского научного центра РАН. 2018. Т. 9. № 2–2. С. 818–821.
2. Рысбекова А.Д., Ковзаленко В.А., Едилова Б.Х. и др. Исследование автоклавного извлечения оксида алюминия из красного шлама при различной дозировке известкового молока // Известия НАН Республики Казахстан. Сер. химическая. 2008. № 4. С. 78–82.
3. Atasoy A. The comparison of the Bayer process wastes on the base of chemical and physical properties // J. Therm. Anal. Calorim. 2007. V. 90. P. 153–158.
4. Pascual J., Corpas F.A., Lopes-Beceiro J. et al. Thermal characterization of Spanish Red Mud // J. Therm. Anal. Calorim. 2009. V. 96. P. 407–412.
5. Лайнер А.И. Производство глинозема: учебное пособие для вузов. М.: Metallurgizdat, 1961. 619 с.
6. Li X. B., Liu N., Qi T. G. et al. Conversion of ferric oxide to magnetite by hydrothermal reduction in Bayer digestion process // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2015. V. 25. P. 3467–3474.

7. Yanagisawa K., Yamasaki N. Reduction of haematite to magnetite under controlled hydrothermal conditions with hydrogen gas // J. Mater. Sci. 1991. V. 26. P. 473–478.
8. Пасечник Л. А., Медянкина И. С., Скачков В. М. и др. Отходы глиноземного производства — перспективное сырье для черной и цветной металлургии // Труды Кольского научного центра РАН. 2018. Т. 9. № 2–2. С. 884–889.
9. Корнеев В. И., Сусс А. Г., Цеховой А. И. Красные шламы: свойства, складирование, применение. М.: Металлургия, 1991. 143 с.
10. Римкевич В. С., Пушкин А. А., Гиренко И. В. Фторидный метод получения наночастиц аморфного кремнезема из кремнеземсодержащего сырья // Фундаментальные исследования. 2015. № 2. С. 6055–6060.
11. Deng B, Li G., Luo J. et al. Enrichment of Sc_2O_3 and TiO_2 from bauxite ore residues // J. Hazard. Materials. 2017. Vol. 331. P. 71–80.
12. Медянкина И. С., Пасечник Л. А., Сабирзянов Н. А. и др. Особенности фторирования гематита в составе красного шлама // Перспективные материалы. 2016. № 4. С. 67–72.
13. 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.
14. Pasechnik L. A., Tyutyunnik A. P., Enyashin A. N. et al. Synthesis and crystal structure of 3R and 1T' polytypes of $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SO}_4)_2$ // J. Solid State Chem. 2017. V. 255. P. 50–60.
15. Ротермель М. В., Бучельников Д. Ю., Красненко Т. И., Сирина Т. П. Мониторинг уровня техногенных загрязнений водных объектов, расположенных на территории медно-колчеданных месторождений Урала // Техноферная безопасность. 2013. № 1 (1). С. 63–65.

УДК 669.243.82; 669.054.83

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ГАЛЬВАНОШЛАМОВ

О. Ю. Маковская, К. С. Костромин

(Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия, o.i.makovskaia@urfu.ru)

Гальваническое производство связано с образованием большого количества стоков. В результате последующей физико-химической обработки сточных вод образуются твердые отходы, называемые гальваническими шламами. Гальванические шламы считаются одним из самых высокотоксичных видов отходов, их складировать главным образом в шламохранилищах, что не имеет каких-либо экономических или экологических преимуществ.

Для уменьшения экологической опасности отходов гальванических производств, выпавших в осадок, используют методы химической фиксации, производимой путем ферритизации твердой фазы отходов, силикатизации, отверждения отходов с использованием неорганических и органических вяжущих, а также спекания [1–3]. Одним из направлений переработки гальваношламов является их применение в качестве наполнителей и пластификаторов в бетонах, асфальтобетонах и строительных растворах [4, 5].

Вместе с тем шламы можно рассматривать как крупный источник тяжелых цветных металлов и хрома. Разработка альтернативных и эффективных способов снижения воздействия на окружающую среду и извлечения ценных металлов, содержащихся в этих шламах, таких как медь, хром, никель или цинк, содержание которых может достигать 30 % на сухой вес, имеют первостепенное значение.

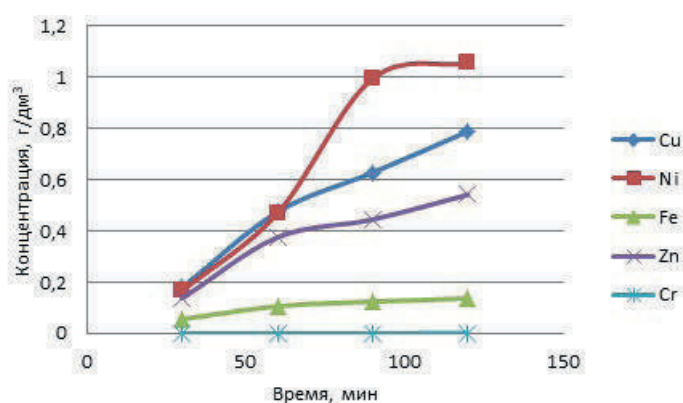
Значительная неоднородность шлама по составу создает дополнительные трудности для разработки комплексной схемы его переработки. Наиболее целесообразным способом переработки такого сложного сырья является гидрометаллургический, обеспечивающий селективное извлечение цветных металлов.

В работе исследованы шламы, произведенные установками никелирования/хромирования Димитровградского автоагрегатного завода. Образцы шлама, взятые из разных точек шламохранилища, имеют заметные вариации в составе (табл. 1), поэтому взятые для исследования образцы усредняли. Фазовый состав шлама представлен следующими соединениями: $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Ca_2SiO_4 , SiO_2 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Шлам в значительной степени смешан с кремнеземом, что обусловлено условиями его размещения в шламохранилище.

Химический состав исходного шлама

Образец	Содержание, %						
	Ni	Zn	Cu	Pb	Fe	Ca	Cr
1	3,97	1,26	0,82	0,035	0,58	0,01	4,71
2	6,98	1,43	1,14	0,11	0,64	1,71	8,02
3	3,88	1,73	1,03	0,25	0,81	0,84	2,11
4	3,46	1,65	0,93	0,21	0,74	2,19	1,81
5	7,06	1,94	1,55	0,23	0,98	1,21	7,11
Усредненный	6,64	1,33	1,06	0,13	0,58	1,26	7,41

Было проведено аммиачное выщелачивание исходного шлама при следующих параметрах: $\text{pH} = 8-9$, $T = 25^\circ\text{C}$, масса шлама — 20 г, объем раствора — 150 см^3 , продолжительность процесса — 1,5 часа. Результаты эксперимента приведены на рисунке 1.

Рис. 1. Кинетика выщелачивания шлама в растворе NH_4OH

В результате аммиачного выщелачивания в течение 90 мин. получены растворы, содержащие около 1 г/дм^3 никеля и $0,628\text{ г/дм}^3$ меди. При дальнейшем выщелачивании скорость перехода никеля в раствор снижается. Преимуществом аммиачного выщелачивания является минимальный переход в раствор железа и полное отсутствие хрома в растворе выщелачивания. Однако извлечение в раствор никеля не превышает 50 % от исходного содержания в шламе.

Серная кислота зарекомендовала себя как один из лучших реагентов из ранее опробованных растворителей [6, 7], поэтому последующие эксперименты по выщелачиванию были проведены с использованием серной кислоты.

Серноокислотное выщелачивание исходного шлама проводили при следующих параметрах: $\text{pH} = 1,5$; $T = 25^\circ\text{C}$, масса шлама = 10 г, объем раствора = 100 см^3 , pH регулировали капельным введением H_2SO_4 (1M). Кинетика выщелачивания представлена на рисунке 2.

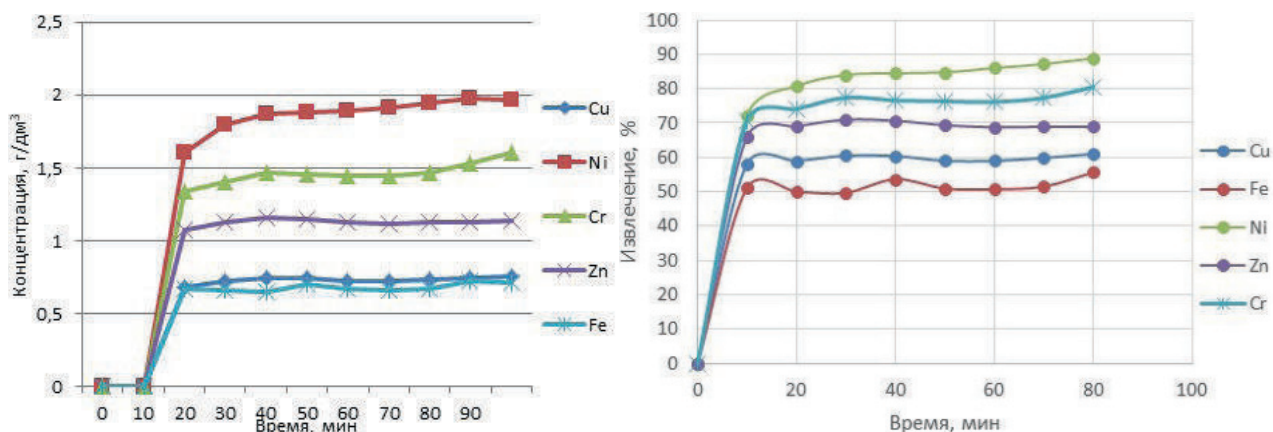


Рис. 2. Изменение концентраций металлов в растворе и их извлечения от продолжительности выщелачивания

При выщелачивании в растворе серной кислоты за 90 мин. извлечение никеля достигло 90 %. Основным недостатком сернокислотного выщелачивания является отсутствие селективности. В раствор переходит до 80 % хрома и до 50 % железа, содержащихся в шламе. При дальнейшей переработке растворов необходимо решать проблему разделения этих элементов.

Для выделения из растворов сернокислого выщелачивания никеля использована сорбция на ионообменных смолах. Целесообразно использовать сорбент, который максимально поглощает никель, при сохранении хрома в растворе. На основании литературных данных для испытаний были выбраны следующие сорбенты: КУ-2×8, Lewatit TP-207, Purolite C-104, Purolite S930.

Для определения статической обменной емкости все иониты переведены в H^+ -форму путем промывки их 1Н H_2SO_4 . Навеску ионита массой 0,5 г приводили в контакт с 50 см³ раствора (1 г/дм³) никеля (II). Для определения емкости по хрому (III) использовали раствор с его концентрацией 0,63 г/дм³. Для каждого ионита была рассчитана статическая обменная емкость, результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Статическая обменная емкость ионитов по никелю и хрому

Ионит	СОЕ по Ni(II), г/г	СОЕ по Cr(III), г/г
Purolite S930	0,039245	0,0002
Lewatit TP-207	0,040525	0,0001
КУ-2×8	0,043695	0,0266
Purolite C104	0,03046	0,0077

Исходя из полученных данных выбран ионит Lewatit TP-207, как имеющий лучшие показатели по селективности металлов. Ионит Lewatit TP-207 — слабоосновный макропористый катионит с хелатными группами иминодиуксусной кислоты. Ионит предназначен для селективного удаления ионов тяжелых цветных металлов из слабокислых и слабощелочных растворов. Данный ионит показал высокую сорбционную емкость по отношению к никелю, но при этом мало сорбировал хром.

Результативность процесса сорбции во многом зависит от величины рН, поэтому был проведен эксперимент по исследованию влияния величины рН на процесс сорбции никеля. При рН = 2 концентрация ионов H^+ в функциональных группах высока и вытесняет катионы металла в раствор из-за высокой степени протонирования функциональных групп, т.е. наблюдается конкуренция между ионами H^+ и катионами металлов. При рН = 2–4 ионы H^+ и катионы металлов по-прежнему полностью заполняют функциональные группы, но последние начинают депротонироваться. При рН = 7 остаток карбоновой кислоты функциональной группы депротонирован, а при рН = 12 полностью депротонируется иминодиацетатная группа (рис. 3).

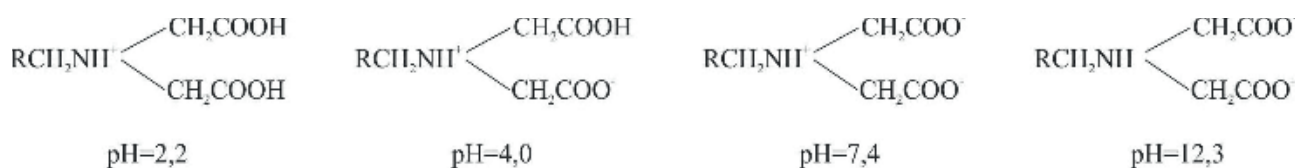


Рис. 3. Влияние рН на иминодиацетатные функциональные группы

Хотя последний случай более благоприятен для извлечения катионов из-за отсутствия ионов водорода в функциональных группах, катионы металлов в основном поглощаются при рН около 5.

Для изучения влияния рН на сорбцию никеля (II) были приготовлены модельные растворы никеля с различными рН. Навески ионита массой 1г в H^+ форме приводили в контакт с раствором. Продолжительность сорбции 24 часа, результаты приведены на рисунке 4.

Из полученных данных следует, что максимальную емкость по Ni (II) ионит Lewatit TP207 проявляет при рН = 4–4,5. Таким образом, при проведении операции выщелачивания следует стремиться к получению растворов с рН, близким к этому значению, либо проводить корректировку рН раствора.

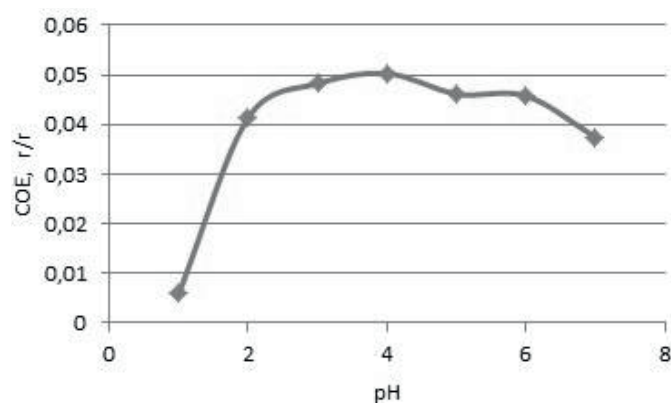


Рис. 4. Изменение СОЕ по Ni (II) от величины pH

Таким образом, для переработки никель-хромовых гальваношламов может быть использована гидрометаллургическая технология, включающая операции выщелачивания шлама растворами серной кислоты, корректировку pH растворов и селективную сорбцию никеля на синтетической ионообменной смоле.

Список литературы

1. Климов Е. С., Семенов В. В. Химическая стабилизация гальванических шламов и возможность их использования в процессах очистки сточных вод // Экологическая химия. 2003. 12(3). С. 200–207.
2. Stanisavljevic M., Krstic I., Zec S. Eco-technological process of glass-ceramic production from galvanic sludge and aluminium slag // Science of Sintering. 2010. 42. P. 125–130.
3. Ozdemir O. D., Figen A. K., Piskin S. Utilization of galvanic sludge as raw material for production of glass // International Conference on Chemistry and Chemical Process, IPCBEE. 2011. 10. P. 45–49.
4. Тимофеева С. С. Комплексная оценка технологий утилизации осадков сточных вод гальванических производств // Химия и технология воды. 1991. № 1. С. 26–29.
5. Bednarik V., Vondruska M., Koutny M. Stabilization/solidification of galvanic sludges by asphalt emulsions // Journal of Hazardous Materials. 2005. 122(1–2). P. 139–145.
6. Makovskaya O. Yu., Kostromin K. S. Leaching of non-ferrous metals from galvanic sludges // Materials Science Forum. 2019. Vol. 946. P. 591–595.
7. Silva J. E., Soares D., Paiva A. P., Labrincha J. A., Castro F. Leaching behaviour of a galvanic sludge in sulphuric acid and ammoniacal media // Journal of Hazardous Materials. B121. 2005. P. 195–202.

УДК 669.22

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СОВМЕСТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД И ГАЛЬВАНОШЛАМОВ

М. В. Бошняк, О. Б. Колмачихина

(УрФУ, г. Екатеринбург, Россия, o.b.kolmachikhina@urfu.ru)

В Уральском регионе накоплено значительное количество техногенных отходов, в том числе шламов гальванического производства. Это связано с тем, что в машиностроении многие предприятия для повышения коррозионной стойкости и улучшения внешнего вида металлических деталей наносят на них гальванические покрытия из водных растворов или расплавов солей металлов. В частности, широкое распространение получило никелирование в сернокислотных электролитах, содержащих различные блескообразователи, в том числе хлористые и сернокислые соли кобальта и кадмия. Нанесение покрытий по этой технологии приводит к тому, что в гальваническом производстве образуется большое количество токсичных сточных вод, содержащих кислоты и соли тяжелых металлов.

Широко применяемый способ обезвреживания подобных стоков — нейтрализация известью. Такой метод дешев и доступен: он не требует сложной аппаратуры, дорогих реагентов и позволяет за одну операцию получить хорошую степень нейтрализации и очистки стоков. Полученные при этом шламы представляют собой гидроксиды металлов — никеля, цинка, железа и др. и являются промышленными отходами. Переработка гальваношамов затруднена в связи со сложным составом и низким содержанием цветных металлов (содержание никеля в шламах различных производств оценено на уровне 2–6 %). В настоящее время эти отходы захоранивают на специальных полигонах. Это вынужденная мера, наносящая определенный ущерб экологии регионов, с одной стороны, и требующая значительных затрат на обустройство и обслуживание полигонов токсичных отходов, с другой [1].

В то же время Урал располагает большим количеством окисленных никелевых руд (ОНР), которые долгое время были сырьем для уральских предприятий (АО «Уфалейникель» Челябинская обл., АО «Режникель» Свердловская обл. и др.). Никель в подобных рудах находится в виде сложных окисленных соединений, содержание никеля в рудах около 1 %. Пирометаллургические схемы переработки окисленных никелевых руд, применяемые на уральских предприятиях, нерентабельны. Связано это, в первую очередь, с невозможностью обогащения ОНР и необходимостью плавки огромного количества шихты с низким содержанием металла. Использование подобных технологий привело к остановке всех никелевых заводов Урала в период 2012–2018 гг. Тем не менее наличие рудного сырья, большого количества никельсодержащих отходов, а также производственных мощностей делает поиск новых технологий весьма актуальной задачей как с экологической, так и с экономической точки зрения.

Интерес может представлять технология, которая позволила бы вовлечь в переработку как ОНР, так и никельсодержащие гальваношламы. Для проведения исследований по совместной переработке ОНР и гальваношамов выбрали руды Буруктальского месторождения и шламы гальванического производства, отобранные на законсервированном шламохранилище. Основной задачей исследования была оценка возможности совместной гидрометаллургической переработки этого сырья. Химический анализ проб шлама и ОНР проведен на атомно-абсорбционном спектрофотометре AAS vario 6 фирмы Analytik Jena AG (табл. 1).

Таблица 1

Состав исходных материалов по основным элементам, %

Материал	Fe	Si	Ni	Cr	Ca	Mn	Cu
Гальваношламы	2,46	16,49	2,7	6,76	5,79	0,15	2,39
ОНР	37,69	21,48	1,35	1,43	0,85	0,61	-

На первом этапе провели исследования по определению кислотоемкости ОНР, которые показали, что удельный расход серной кислоты находится на уровне 0,67–0,78 г/г руды, что является достаточно высоким показателем, особенно с учетом низкого извлечения никеля в раствор — максимальное значение составило порядка 76 %. Подобные показатели характерны для ОНР различных месторождений Урала.

Для повышения извлечения никеля провели предварительную сульфатизацию руды путем ее спекания с концентрированной серной кислотой в муфельной печи при температуре 270–420 °С. Расход кислоты варьировали в пределах 0,37–1,1 г/г руды. Физико-химическая сущность процесса сульфатизации окисленных никелевых руд основывается на образовании водорастворимых сульфатов цветных металлов и железа в ходе термической обработки руды серной кислотой. Верхний температурный предел сульфатизации смеси окисленных руд и кислоты близок к 700 °С. При дальнейшем повышении температуры происходит разложение сульфатов никеля и кобальта до оксидов, из-за чего снижается степень извлечения этих металлов в раствор при последующем выщелачивании [2]. После спекания полученный полупродукт выщелачивали водой в течение нескольких часов при температуре 50 °С. Результаты опытов представлены на рисунке 1.

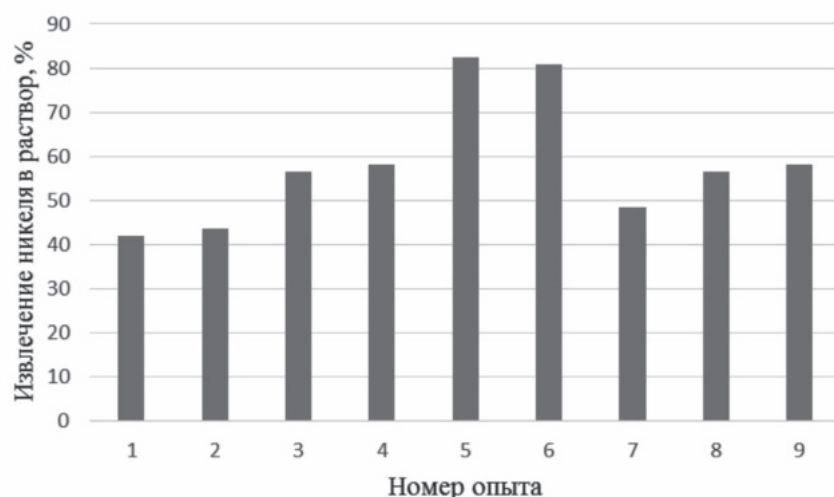


Рис. 1. Извлечение никеля в раствор

Таким образом, максимальное извлечение никеля в раствор при выщелачивании ОНР после сульфатизации составило 82 %. Условия сульфатизации в данном случае: расход серной кислоты 0,73 г/ г руды, температура обжига — 420 °С, продолжительность обжига — 60 мин. Концентрация никеля в таком растворе была 5,5 г/дм³. Также можно отметить, что при повышении расхода кислоты извлечение никеля в раствор резко снижается. Значения рН полученных растворов находятся в диапазоне 3–4. Для осаждения никеля из подобных растворов необходимо провести нейтрализацию раствора. В качестве нейтрализатора предложено использовать шламы гальванического производства, так как в них содержится кальцит, реагирующий с серной кислотой по следующей реакции:



Значения рН растворов после нейтрализации должны быть на уровне 6–7. При более низких значениях начинается выпадение в осадок гидроксидов никеля. Нейтрализацию проводили, порционно добавляя гальваношламы в раствор, при постоянном перемешивании и контроле рН. Полученные данные представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты экспериментов по нейтрализации растворов

№ опыта	Исходный раствор			Навеска гальвано-шлама, г	Конечный раствор		
	Объем, дм ³	рН	Концентрация никеля, г/ дм ³		Объем, дм ³	рН	Концентрация никеля, г/ дм ³
1	0,302	4,2	4,5	35	0,295	5,8	8,9
2	0,302	4,2	4,5	45	0,295	6,1	11,4
3	0,302	4,2	4,5	50	0,295	6,4	12,7
4	0,302	4,2	4,5	60	0,295	6,9	15,2

Добавка гальваношлямов позволила нейтрализовать исходный раствор. Кроме того, за счет частичного растворения хромита никеля в серной кислоте общая концентрация никеля в растворе существенно повысилась. Из подобных растворов возможно селективно извлечь никель сорбционными методами, а затем из чистого раствора выделить никель электроэкстракцией. Это направление выбрано для дальнейших работ. По результатам проведенных исследований предложена схема гидрометаллургической переработки окисленной никелевой руды и шламов гальванического производства, представленная на рисунке 2.

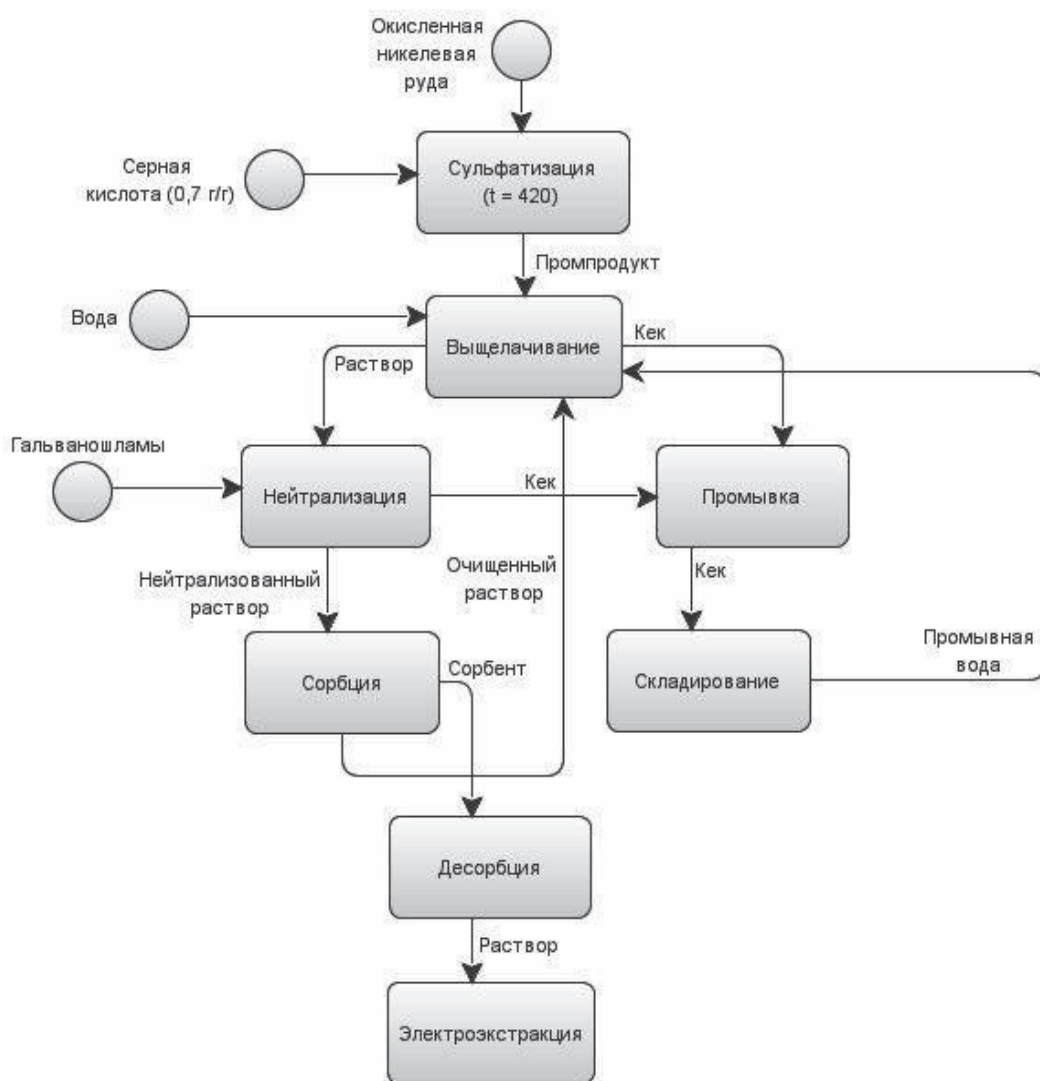


Рис. 2. Предлагаемая схема совместной переработки ОНР и шламов

Внедрение технологии приведет к освобождению полигонов хранения гальваношламов; избавлению от выбросов, образующихся в результате стандартной пирометаллургической переработки ОНР; повышению качества извлекаемого никеля; организации практически безотходного производства.

Список литературы

1. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство. М.: Глобус, 1998. 315 с.
2. Патент РФ 2596510. Метод переработки окисленных никелевых руд / Сенченко А. Е., Рыбкин С. Г., Аксенов А. В., Гринкевич А. В. Оpubл. 10.09.2016, Бюл. № 25.

УМЕНЬШЕНИЕ ОТХОДОВ ПРИ ПРОКАТКЕ ТРУБНЫХ ЗАГОТОВОК В РЕДУКЦИОННОМ СТАНЕ

*А. Г. Орлов, Ю. Н. Логинов
(УрФУ, г. Екатеринбург, Россия, alor110@mail.ru)*

Процесс обработки трубных заготовок связан с появлением отходов на различных этапах производства. Часто к этим отходам относятся как к определенному виду металлического лома, который необходимо отправить в переплав. Однако такой возврат металла в начало металлургического процесса и его переплав сопровождается большими расходами энергии. Более эффективным подходом является, например, дополнительное формоизменение самих отходов, что позволило бы получать другие виды продукции, как это предлагалось, например, в патентах Уральского федерального университета RU2579856 [1], RU2580257 [2].

Одной из особенностей процесса редуцирования труб с натяжением является образование утолщенных концов. Причиной утолщения концов является неравномерное межклетевое натяжение, действующее на концевых участках трубы при их прохождении через головные и чистовые клети во время прокатки [3]. Одна из клеток такого стана представлена на рисунке 1.

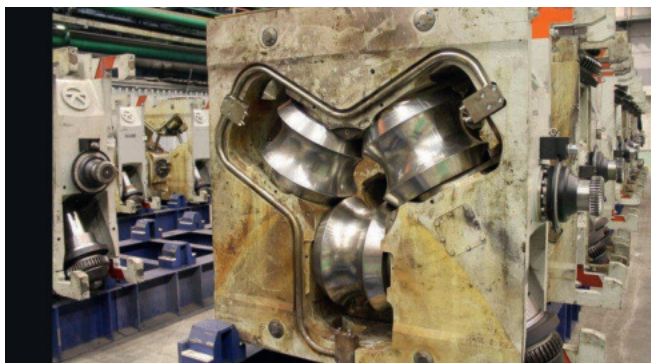


Рис. 1. Внешний вид прокатной клети

В результате этого концы труб прокатываются с меньшим натяжением или без него, и возникает концевая разностенность. Толщина стенки на концах готовых труб может превышать допустимые значения, и концевые участки с утолщенной стенкой подлежат обрезке, что приводит к повышенному расходу металла. Внешний вид таких отходов показан на рисунке 2.

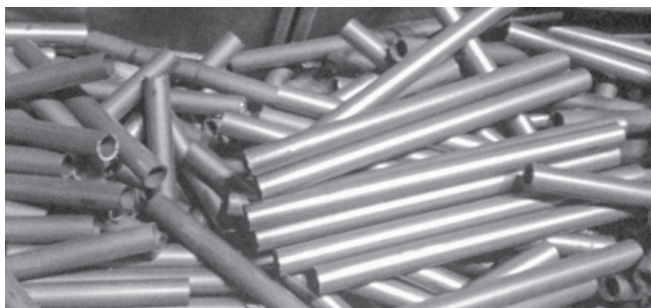


Рис. 2. Внешний вид отходов

Одним из известных способов борьбы с концевой разностенностью является предварительное утонение концевых участков на раскатном стане с целью компенсации последующего утолщения стенки в редуционном стане [4, 5]. Для этого на ряде трубных заводов внедрены автоматизированные системы утонения концов труб при прокатке на непрерывных станах в составе трубопрокатных агрегатов, которые позволяют существенно уменьшить концевую обрезь [6, 7]. Для разработки

режимов утонения выполнено моделирование процесса прокатки. На рисунке 3 показано расположение валков редуционного стана при постановке задачи в программном модуле QFORM.



Рис. 3. Расположение валков редуционного стана при постановке задачи

Как видно из приведенной схемы, сам процесс прокатки представляет собой дискретное обжатие трубной заготовки. На рисунке 4 приведена чередующаяся последовательность очагов деформации при прокатке с полями интенсивности напряжений и цветовым ключом.

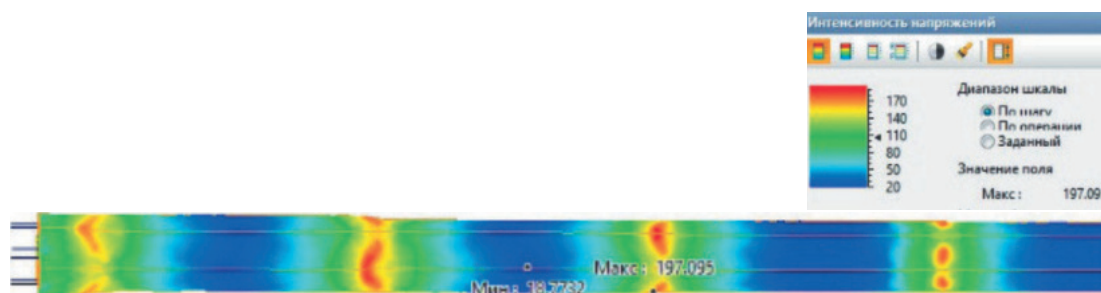


Рис. 4. Чередующаяся последовательность очагов деформации при прокатке с полями интенсивности напряжений и цветовым ключом

Зоны с повышенными значениями интенсивности напряжений соответствуют центрам зон контакта заготовки с рабочими валками. Эта ситуация лучшим образом просматривается на рисунке 5.

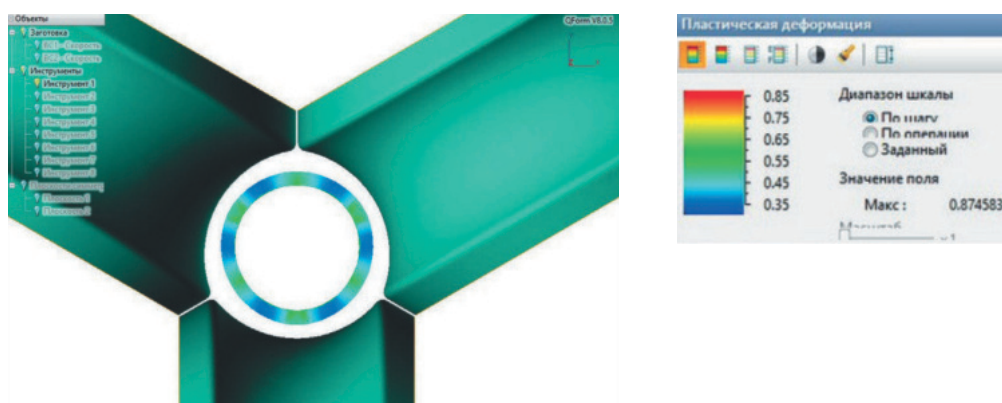


Рис. 5. Представление очага деформации в поперечном сечении с полями степени деформации и цветовым ключом

В дальнейшем анализе использована опция, предусмотренная интерфейсом программного модуля QFORM, — «Дистанция до инструмента» (рис. 6). С ее помощью удастся более точно оценить толщину стенки трубной заготовки.

Решением задачи установлено образование при редуцировании переднего и заднего утолщенных концов длиной 680 мм и 540 мм соответственно при прокатке по штатной технологии. Мо-

делирование прокатки трубы с утоненными концами в редуционном стане показало отсутствие утолщенных концов, так как все значения толщины стенки уложились в пределы допускаемых отклонений.

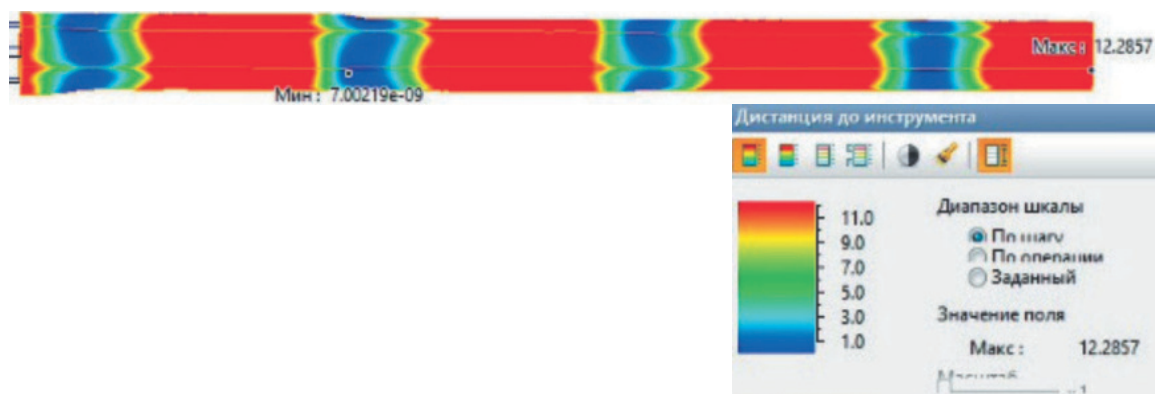


Рис. 6. Применение опции «Дистанция до инструмента» и цветовой ключ

Таким образом, корректировка режимов прокатки заключается в предварительном утонении концевых участков при раскатке на оправке непрерывного стана с целью компенсации последующего утолщения стенки в редуционном стане. Анализ результатов моделирования показал возможность снижения длины утолщенных концов не менее чем на 10 %, что, соответственно, приводит к снижению отходов производства.

Список литературы

1. Патент RU2579856. Способ получения полос из немерных отрезков труб / Логинов Ю. Н., Мальцева Л. А., Батуева Е. А. Заявл. 05.05.2014, опубл. 10.04.2016, Бюл. № 10.
2. Патент RU2580257. Способ получения изделий типа стакан из немерных концов труб / Логинов Ю. Н., Мальцева Л. А., Батуева Е. А. Заявл. 29.04.2014, опубл. 10.04.2016, Бюл. № 10.
3. Гуляев Г. И., Ившин П. Н., Ерохин И. Н. и др. Технология непрерывной безоправочной прокатки труб. М.: Металлургия, 1975. 264 с.
4. Черных И. Н., Струин Д. О., Шкуратов Е. А. Определение величины концевой обрезки труб, формирующейся в условиях ТПА с непрерывными станами PQF, FQM // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2014. Т. 14. № 4. С. 71–76.
5. Данченко В. Н., Чус А. В. Продольная прокатка труб. М.: Металлургия, 1984. 136 с.
6. Гуляев Г. И., Нечипоренко А. И., Анзорге Э. и др. Устройства и системы автоматического управления для прокатки труб с утоненными концами на установках 140 // Сталь. 1977. № 11. С. 1031–1033.
7. Орлов Г. А., Гагаринов В. А., Бодров А. Ю. и др. Исследование концевой разностенности труб после трубопрокатного агрегата с непрерывным станом // Сталь. 2016. № 8. С. 55–57.

УДК 669.295

ВАРИАНТЫ ПЕРЕРАБОТКИ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ВСМПО

В. Г. Цикарев¹, А. В. Бряков², А. В. Климов³, А. А. Филиппенков¹

(1 — ООО «Научно-производственное предприятие ФАН», г. Екатеринбург, Россия;

2 — Каменск-Уральский экспериментальный металлургический завод, Россия;

3 — УрФУ, г. Екатеринбург, Россия, avb.gk-kemz@mail.ru)

При производстве титановых сплавов и изделий из них в ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» на площадке ВСМПО (г. Верхняя Салда) постоянно образуются твердые титансодержащие отходы, которые в настоящее время либо недостаточно эффективно утилизируются, либо направляются в отвал.

В перечень твердых отходов производства, имеющих в своем составе ценные элементы: титан, ванадий, цирконий, молибден, ниобий, алюминий, входят:

- шлак огневого реза титана и его сплавов;
- титановая окалина, образующаяся при нагреве и деформации заготовок;
- шламы и пыли от блоков зачистки заготовок.

Шлак огневого реза титана и его сплавов (ШОР). Этот отход имеет двухфазное строение: одна часть состоит из кусков оплавленного металла (в обиходе получила название «горелый» титан), а вторая — полностью окисленной (шлаковая) титановой окалины.

«Горелый» титан из шлака огневого реза титана представляет определенный интерес для тех, кто использует продукт в виде небольших добавок в шихту при выплавке 70 %-го ферротитана из ломов в индукционных печах, либо для тех, кто использует его для выплавки ферротитана в электрошлаковых печах, где потребление «горелого» титана может быть заметно выше.

Доля «горелого» титана в общей массе шлака огневого реза титана составляет 40–50 %, и он может быть извлечен при многоразовом дроблении (галтовании) ШОР и сопутствующих циклических отсевах шлаковой части.

Наиболее перспективным техническим решением по утилизации «горелого» титана является разработанная и испытанная в производственных условиях инновационная технология получения из него нового композиционного материала на основе нитридов и оксинитридов (оксикарбонитридов) титана современным методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1].

Материал содержит 88–92 % нитридов и оксинитридов титана, характеризующихся высокой микротвердостью 16000–20000 МПа и температурой плавления более 2200 °С, а также стойкостью в агрессивных средах. Цена нового композиционного материала в 5–7 раз ниже аналогов, имеющих подобные свойства. Такой композиционный материал может быть использован, в частности, для плазменного напыления на детали в целях улучшения их эксплуатационных свойств.

Данный материал фракции (100–150 мкм) напыляли с помощью сверхзвуковой плазменной установки МАК-100 в лаборатории порошковых, композиционных и наноматериалов ИМЕТ УрО РАН на графитовую поверхность с целью защиты ее от воздействия кислорода (воздуха) в момент плавления продукции в плавильном агрегате (электродуговая печь на базе ЭШП). Средняя скорость потока газовой струи составляет 1200 м/с. За счет большой скорости частицы и температуры частицы равномерно прогревались по всему объему, высаживались на поверхность графита и реагировали с ним. При соударении данной частицы с поверхностью за счет большой кинетической энергии она плотно высаживается на поверхность графита, образуя плотный слой. Несмотря на плохую природную смачиваемость графита, получается хорошая адгезионная прочность покрытия и плотный равномерный слой. Работы будут продолжены.

Прорабатываются идеи использования горелого титана для получения прессованных титановых фильтров для обработки промышленных вод, а также в рецептурах пиротехнических изделий — фейерверков и малогазовых замедлительных составов.

Титановая окалина. Основными компонентами титановой окалины являются: TiO_2 (в пересчете) — 88–92 %; Al_2O_3 — 2,5–5,0 %; V_2O_5 — 2–4 %. В окалине могут присутствовать в количествах до 1 %, по отдельности или в сочетаниях, оксиды элементов, входящих в разные титановые сплавы, в частности ZrO_2 , Nb_2O_5 , MoO_3 .

Была разработана и реализована технология использования титановой окалины при выплавке товарного ферротитана. В качестве плавильного агрегата использована электродуговая печь на базе печи ЭШП. Ток подводили через расходимый графитированный электрод. В водоохлаждаемый кристаллизатор или стальной ковш с периклазовой футеровкой и нижним полым медным водоохлаждаемым электродом загружали основную часть металлической шихты, а также смесь шлакообразующих компонентов с подготовленной титановой окалиной. По мере проплавления и формирования слитка вели загрузку титаносодержащих материалов. Для обеспечения необходимого теплового режима и производительности, а также эффективного тепловыделения поддерживали оптимальный состав шлака. Титановую окалину перед плавкой дробили до нужной фракции (0–5 мм) и смешивали с флюсующими добавками (известь, плавиковый шпат, железная окалина)

и порошкообразным алюминием в качестве восстановителя. Данная технология обеспечивает стабильное получение товарного ферротитана с содержанием титана на уровне 30–32 %.

Другим путем утилизации является использование титановой окалины при изготовлении сварочных электродов взамен ильменитового концентрата. Данное направление утилизации титановой окалины также успешно опробовано в промышленных условиях и имеет большой потенциал развития.

Было опробовано использование окалины в качестве компонента красок повышенной механической прочности и коррозионной стойкости, что характерно для красок на основе диоксида титана. В данном случае речь идет не о белизне красок, которые характерны для стандартного пигментного диоксида титана, а важны ее высокие потребительские свойства. Получен патент РФ на водно-дисперсионную краску с введением в рецептуру титановой окалины [2], в соответствии с которым изготовлена краска темно-бежевого цвета. Такие краски при заметно более низкой стоимости и при сравнительно небольшом объеме производства, безусловно, найдут свою нишу применения.

Возможно использование титановой окалины вместо диоксида титана при производстве фритты для эмалирования внутренних поверхностей труб. Это направление по эмалированию труб сейчас широко развивается, а качественная фритта всегда содержит оксиды титана.

Таким образом, для эффективной утилизации титановой окалины и сокращения объемов вывоза ее в отвал имеются широкие перспективы.

Шламы (пыли) от блоков зачистки (БЗ) слитков и заготовок титана и его сплавов. Эти виды отходов представлены двумя типами:

- порошки и спекшиеся из порошка куски — БЗ;
- улавливаемая пыль в циклонах при очистке воздуха, окружающего зачистные станки — циклонная пыль (БЗЦ).

В состав БЗ входят титановая окалина и механические примеси корунда с двуокисью циркония (в связи с применением для обдирки заготовок алюмо-циркониевых кругов). При этом в БЗ наряду с мелкими вкраплениями титана присутствуют достаточно крупные скрапины.

Утилизация БЗ заключается в его дроблении и расसेве с выделением:

- крупных металлических составляющих титана и его сплавов с последующим использованием их при выплавке ферротитана в индукционных или электрошлаковых печах;
- мелких (менее 5 мм) металлических составляющих титана и его сплавов, которые могут быть использованы в качестве шихты при СВС-процессах получения новых композиционных титаносодержащих материалов.

Циклонная пыль представляет собой материал с фракцией менее 2–3 мм, при этом фракция более 0,5 мм представлена в основном скрапинками титана и его сплавов. Показано, что циклонная пыль (БЗЦ) пригодна для использования при выплавке ферротитана в описанных выше печах для ЭШП. Данный материал подают в смеситель с аналогичными флюсующими добавками, что и для титановой окалины, и перерабатывают по представленной технологии. Отличие данного материала от титановой окалины состоит в том, что в нем присутствует чистый титан, который не требует восстановления (алюминиевый порошок марки АПЖ ТУ 1791-99-024-99), а также материал не нужно подвергать предварительному дроблению для подготовки шихты.

Таким образом, проводимые исследования позволяют находить пути эффективной утилизации названных выше твердых титаносодержащих отходов ВСМПО и дают возможность сократить вывоз в отвал, в частности, титановой окалины и отходов от блоков зачистки титановых заготовок.

Список литературы

1. Патент РФ № 2518363. Способ получения неорганического материала на основе оксинитридов титана / Воеводин М. В., Филиппенков А. А., Мельников Н. К., Карев В. А., Цикарев В. Г., Заболотный Ю. Л. Оpubл. 10.06.2014, Бюл. № 16.
2. Патент РФ № 2538901. Краска водно-дисперсионная / Мельников Н. К., Филиппенков А. А., Санников Л. Г., Цикарев В. Г. Оpubл. 10.01.2015, Бюл. № 1.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КРАСНОГО ШЛАМА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Е. С. Герасимова, Е. С. Гумирова

(ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия, e.s.gerasimova@urfu.ru)

Глинозем — это технический оксид алюминия — белый кристаллический порошок, состоящий из модификаций α - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3 . Его получают способом Байера, суть которого заключается в выщелачивании подготовленного боксита щелочно-алюминатным раствором с дальнейшим выделением из раствора гидроксида алюминия. Алюминийсодержащие минералы взаимодействуют с раствором каустической щелочи (NaOH), в результате чего алюминий переходит в раствор в виде алюмината натрия [1].

При получении глинозема по методу Байера в качестве побочного продукта образуется мелкодисперсное вещество — красный шлам. Характерная особенность таких шламов — высокое содержание оксидов железа и алюминия. Также они содержат значительное количество оксидов кремния, титана, кальция, натрия и других ценных элементов, поэтому могут рассматриваться как нужное и полезное сырье. Существует ряд работ, направленных на разработку мероприятий по переработке этого вида отхода, а также на извлечение полезных элементов из него [2–7].

К сожалению, основную массу бокситовых шламов сливают в отвалы, что создает экономические и экологические проблемы. Содержание шламовых полей — очень дорогое мероприятие, кроме этого под них занимают большие территории плодородных земель. При высыхании шлама тонкодисперсные частицы поднимаются в воздух и разносятся ветром на многие километры вокруг, покрывая землю красным налетом. Также нельзя избежать и дренирования подшламовых щелочных вод за пределы поля и загрязнение земли и воды [8–9].

Для решения подобных вопросов не прекращаются научно-исследовательские работы по поиску возможных способов утилизации красных шламов в производстве строительных материалов [10–12]. Высокое содержание оксидов железа не позволяет применять их в качестве основного сырья для производства цемента, поэтому их можно вводить в сырьевую смесь только в качестве корректирующей добавки при производстве портландцементного клинкера. Также разработаны технологии производства керамического и силикатного кирпича с использованием бокситовых шламов. Сухой шлам можно применять как наполнитель пластмасс, красок, мастик и других материалов [13].

В связи с актуальностью этого вопроса на кафедре материаловедения в строительстве УрФУ выполнена работа по изучению возможности использования красного шлама в составе цементной композиции. В качестве исходных материалов использовали портландцемент ЦЕМ I 32,5 Н по ГОСТ 31108–2016 и обезвоженный красный шлам ОАО «Богословский алюминиевый завод» (г. Краснотурьинск). Химический состав портландцемента приведен в таблице 1, красного шлама — в таблице 2.

Таблица 1

Химический состав портландцемента

$\Delta M_{\text{прк}}$, %	Массовое содержание оксидов, %					
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3
4,00	25,96	3,54	3,61	56,43	1,30	2,93

Таблица 2

Химический состав шлама

$\Delta M_{\text{прк}}$, %	Массовое содержание оксидов, %									
	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	P_2O_5	CaO	MgO	Na_2O	MnO	SO_3
7,80	44,00	16,40	8,80	4,60	0,96	9,60	1,10	3,00	0,30	2,90

В соответствии с химическим составом красный шлам характеризуется высоким содержанием Fe_2O_3 , имеет модуль основности, равный 0,42. Несмотря на то что шлам представляет собой тонкодисперсный материал, его удельная поверхность на 41 % меньше, чем у портландцемента, т.е. он почти в два раза крупнее вяжущего (табл. 3). Остальные свойства цемента соответствуют стандарту и имеют следующие показатели: нормальная густота — 31 %, начало схватывания — 2 ч 30 мин., конец схватывания — 6 ч 40 мин., класс по прочности на сжатие соответствует заявленному производителем.

Таблица 3

Дисперсность материалов

Характеристика	Портландцемент	Шлам
Удельная поверхность, м ² /кг	320	186
Остаток на сите № 008, %	2	56

Работы проведены с использованием математического планирования экспериментов. Условия проведения полного факторного эксперимента 2² показаны в таблице 4. В качестве факторов были выбраны водовязущее отношение (В/В) и количество вводимого шлама.

Таблица 4

Условия проведения эксперимента

Наименование фактора	Символ	Среднее значение фактора	Интервал X_i	Значение на уровнях	
				+1	-1
В/В	X_1	0,5	0,2	0,6	0,4
Количество шлама, % (замена цемента)	X_2	15,0	30,0	30	0

Выяснили, что введение шлама ускоряет начало схватывания цементного теста в 2–3 раза, также его введение загущает тесто, снижая его подвижность (табл. 5). Это может быть связано с присутствием алюминатных фаз, которые, как правило, ускоряют процессы гидратации портландцементных минералов. Снижение подвижности теста в присутствии шлама можно объяснить особенностями строения его частиц, скорее всего, они имеют разветвленную поверхность, что повышает водопотребность смеси.

Таблица 5

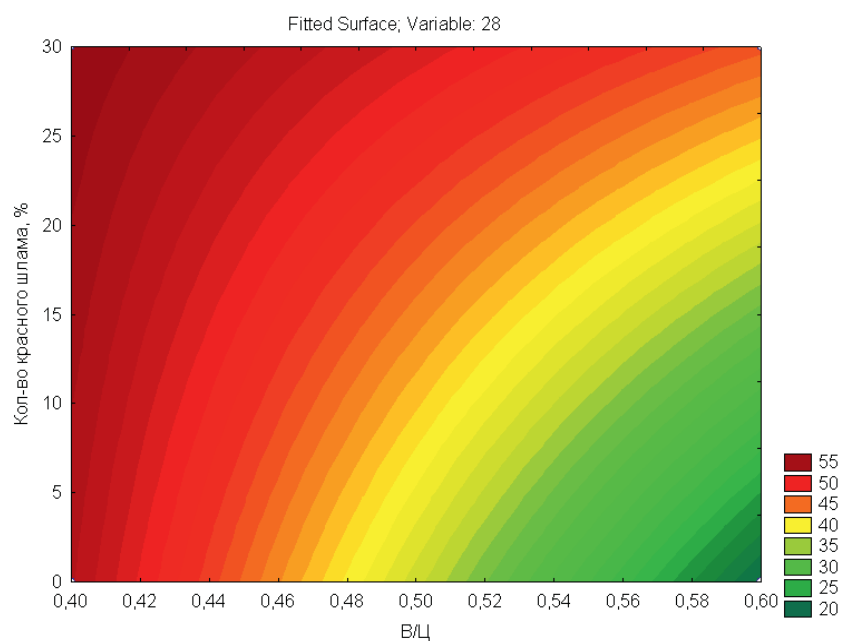
Результаты определения подвижности и сроков схватывания цементного теста

№ состава	В/В	Содержание, %		Сроки схватывания		Характеристика смеси
		ПЦ	Ш	начало	конец	
1	0,4	100	0	4 ч 10 мин	8 ч 00 мин	смесь связная, но не расплывается
2	0,4	70	30	1 ч 30 мин	5 ч 30 мин	смесь рассыпается
3	0,6	100	0	5 ч 15 мин	9 ч 10 мин	5,0 см (расплав кольца)
4	0,6	70	30	2 ч 10 мин	6 ч 50 мин	смесь связная, но не расплывается

Далее из полученных смесей формовали образцы, которые хранили в воздушно-влажностных условиях и испытывали на сжатие при достижении контрольных сроков твердения (табл. 6). Независимо от возраста цементного камня тенденция зависимости прочности на сжатие от выбранных факторов сохраняется. В присутствии шлама цементный камень динамичнее схватывается и набирает прочность. С учетом расчета коэффициентов уравнения регрессии для прочности на сжатии камня в возрасте 28 суток (рис. 1) выяснили, что увеличение В/В отрицательно сказывается на прочности образцов (–10,988), а введение красного шлама положительно (+7,108). Одновременное введение шлама и уменьшение В/В положительно влияет на прочность камня (+5,733). Установили, что введение шлама не снижает прочности цементного камня при минимальном В/В. Прочность состава, содержащего 30 % красного шлама, достигает 55 МПа, что сравнимо с прочностью контрольного состава.

Результаты определения прочности на сжатие цементного камня

№ состава	Прочность на сжатие, МПа, в возрасте, суток						
	1	2	3	7	14	21	28
1	6,9	15,1	21,1	37,0	46,4	51,5	53,1
2	23,7	24,3	25,6	40,8	50,0	52,3	55,9
3	1,7	6,7	7,5	10,4	11,7	14,7	19,7
4	5,7	13,4	11,8	22,8	30,2	34,6	45,3



$$Y = 43,538 - 10,988X_1 + 7,108X_2 + 5,733X_1X_2$$

Рис. 1. Проекция криволинейной зависимости прочности цементного камня от количества красного шлама в возрасте 28 суток

В результате проведения первого этапа работы выяснили, что прочность цементного камня при введении 30 % шлама незначительно увеличивается по сравнению с прочностью контрольного состава, поэтому на втором этапе провели эксперимент по замене большего количества портланд-цемента. Были заформованы композиции, содержащие 40 и 50 % шлама. Водовязущее отношение составляло 0,4, образцы также хранили в воздушно-влажных условиях. Результаты определения подвижности и сроков схватывания цементного теста и прочности на сжатие камня показаны в таблице 7 и на рисунке 2.

Таблица 7

Результаты определения характеристик цементного теста

Содержание, %		Сроки схватывания		Характеристика смеси
ПЦ	Ш	начало	конец	
60	40	1 ч 00 мин	3 ч 20 мин	смесь рассыпается
50	50	0 ч 50 мин	2 ч 50 мин	смесь рассыпается

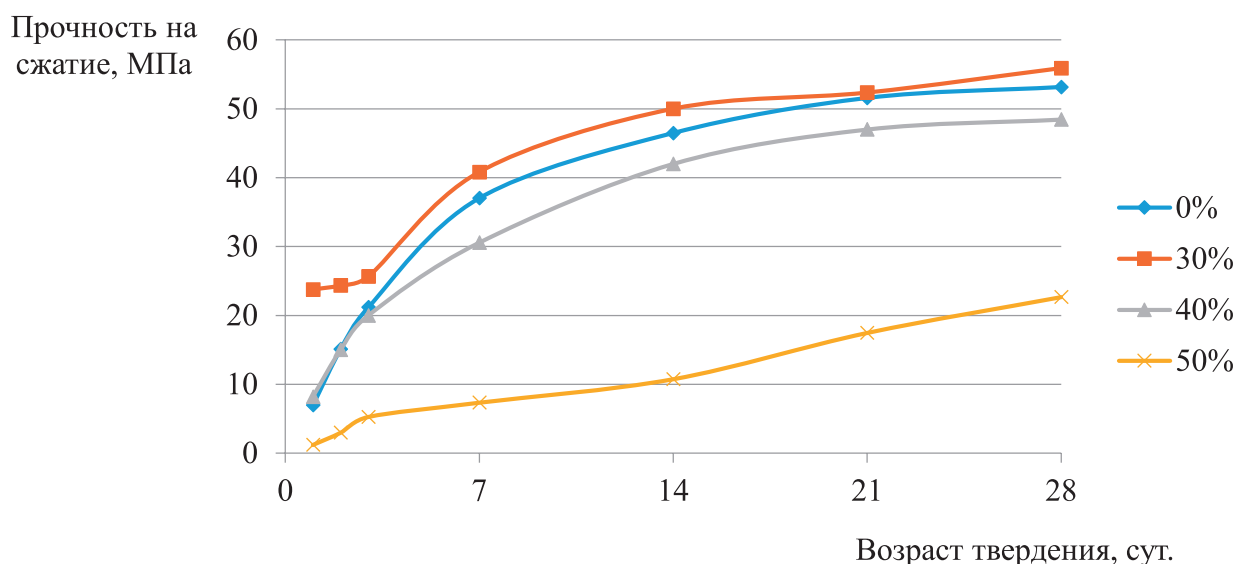


Рис. 2. Зависимость прочности цементного камня от количества шлама и сроков твердения

Выяснили, что дальнейшее увеличение доли шлама приводит к снижению прочности цементного камня: при введении 40 % — в среднем на 13 %, при введении 50 % — в 2,5 раза. В результате сделан вывод о том, что введение шлама до 30 % оправдано с точки зрения прочностных показателей. Дополнительно установили, что при введении 30 % шлама водопоглощение камня увеличивается на 19 %, а его коэффициент размягчения снижается на 10 % по сравнению с этими показателями контрольного состава.

Таким образом, можно рекомендовать красный шлам (в количестве до 30 %) в качестве активной минеральной добавки к портландцементу для приготовления смешанного вяжущего, получения растворов и бетонов, а также в качестве компонента для создания быстротвердеющих композиций, в частности ремонтных составов и пр. Конечно, представленные результаты можно считать начальным этапом для более масштабных и точных исследований.

Список литературы

1. Логинова И. В., Кырчиков А. В., Пенюгалова Н. П. Технология производства глинозема: учеб. пособие. Екатеринбург: Уральский университет, 2015. 336 с.
2. Пягай И. Н. Блочная переработка бокситовых шламов глиноземного производства // Цветные металлы. 2016. № 7 (883). С. 43–51.
3. Liu Z., Li H. Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud. A review // Hydrometallurgy. 2015. Vol. 155. P. 29–43.
4. Яценко С. П., Сабирзянов Н. А., Пасечник Л. А. и др. Гидрохимическая переработка шламов глиноземного производства // Экология и промышленность России. 2012. № 11. С. 10–13.
5. Klauber C., Gräfe M., Power G. Bauxite residue issues: II. Options for residue utilization // Hydrometallurgy. 2011. Vol. 108. P. 11–32.
6. Подгородецкий Г. С., Ширяева Е. В., Горбунов В. Б., Козлова О. Н. Проблемы эффективной переработки красных шламов // Экология и промышленность России. 2015. Т. 19, № 12. С. 46–53.
7. Липин В. А. Комплексное использование бокситов как способ решения экологических проблем получения глинозема // Экология и промышленность России. 2006. № 11. С. 12–14.
8. Перспективы использования отходов глиноземного производства [Электронный ресурс]. URL: <http://www.rusopt.ru/news/news1110.html>.
9. Шароглазова М. «РУСАЛ» расширяет карту шламовых полей в Свердловской области // Правда УрФО: сетевое издание. 12.11.2015. URL: <http://pravdaurfo.ru/print/123719>.
10. Ахметбек А. Н., Касенов А. Ж. Возможность использования красного бокситового шлама в строительстве // Образование и наука без границ. 2017. Т. 12. С. 64–67.
11. Ребрик И. И., Смола И. В., Утков В. А., Сизяков В. М. Критерии возможности переработки красных шламов как техногенного сырья // Экология и промышленность России. 2008. № 11. С. 26–28.

12. Лайнер Ю. А. и др. Комплексная переработка красных шламов // Новые материалы и технологии: сб. тр. XIII Российско-Китайского симпозиума. 2015. С. 346–351.

13. Бокситовый (красный) шлам [Электронный ресурс]. URL: http://www.vserinki.ru/stroika/?Ispolmzzovanie:Boksitovi_%28krasnyi%29_shlam.

УДК 669.22.053.4

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ УЧАЛИНСКОГО ГОКА

Е. Г. Дмитриева, Г. И. Газалеева
(ОАО «Уралмеханобр», г. Екатеринбург, Россия)

Хвостохранилища обогатительных фабрик являются одним из основных источников техногенных запасов черных, цветных и редких металлов, извлечение которых на фоне истощения основных месторождений полезных ископаемых в настоящее время может стать рентабельным. Содержание металлов и полезных компонентов даже в одном хвостохранилище колеблется в широких пределах, %: 0,2–0,7 меди, 0,2–0,9 цинка, 15–35 серы, 0,6–1,35 г/т золота и до 15 г/т серебра [1].

Золото в медно-пиритных и в полиметаллических рудах в основном находится в тесной ассоциации с пиритом и в меньшей степени связано с сульфидами меди [2]. Однако существуют определенные трудности при механическом обогащении пиритных хвостов: в сплошных колчеданных рудах золото не раскрывается даже при ультратонком измельчении (до 10 мкм), так как оно находится в «законсервированном» состоянии в кристаллической решетке пирита [1]. Разрушения кристаллов пирита можно добиться, либо нагрев его в нейтральной атмосфере до температуры разложения с образованием пирротина, либо в окислительной атмосфере с образованием гематита. Для решения проблемы улавливания сернистого ангидрида, образующегося при обжиге пирита, можно использовать как традиционные способы очистки сернистых газов, например, мокрую газоочистку с образованием двухводного гипса, образование которого снова будет способствовать накоплению новых шламов, так и добавку извести или известняка при пирротинизирующем обжиге концентрата. В этом случае большая часть оксидов серы, содержащихся в газе, прореагирует с CaO, при этом образуется безводный гипс, который можно будет применять в качестве связующего, например, для брикетирования медных концентратов. Подобный способ удаления серы имеет широкое применение при переработке как техногенных отходов, например, фосфогипса [3], так и при переработке непосредственно полиметаллических концентратов [4].

Кроме того, для повышения условий извлечения цветных металлов из огарков пиритных хвостов также применяется низкотемпературный хлорирующий обжиг. Например, в институте ОАО «Уралмеханобр» в 70–80 гг. была изучена технологическая схема, включающая: окислительный обжиг (для сырья, содержащего более 10 % серы); низкотемпературный хлорирующий обжиг в кипящем слое; выщелачивание прохлорированного огарка; флотацию кека (при содержании в нем менее 60 % железа); извлечение цветных металлов из раствора [5].

Эта технология была опробована для переработки ряда концентратов и огарков различного состава. Окислительный обжиг проводили в режиме, принятом для сернокислотного производства. Хлорирующий обжиг проводили при 580–620 °С, огарки выщелачивали смесью соляной и серной кислот концентрацией 15–25 г/дм³.

Таким образом, анализ существующих технологий извлечения цветных металлов (меди, золота, серебра) из пиритных огарков показал, что для каждого химического и минералогического состава исходных хвостов необходимо подбирать соответствующую технологию. Поэтому при переработке хвостов Учалинского ГОКа, предоставленных ОАО «Уралмеханобр» (табл. 1), были испытаны четыре вида основных технологий обжига.

Таблица 1

Химический состав исходных хвостов Учалинского ГОКа

Наименование	Массовая доля, %								
	Fe _{общ}	S _{общ}	SO ₃	CaO	SiO ₂	Cu	As	Au, г/т	п. п. п.
Содержание	41,3	45,4	0,25	0,61	5,95	0,24	0,14	0,8	30,0

Исследования проводили в три стадии: термогравиметрические и лабораторные эксперименты с последующим обжигом в полупромышленных условиях по оптимальной технологии во вращающейся печи. При проведении на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA 449 F3 термогравиметрических исследований исходных хвостов имитировали условия обжига, приведенные в литературе и применяемые на промышленных печах. Лабораторные исследования в камерной печи и укрупненный обжиг во вращающейся печи проводили в нейтральной и окислительной атмосфере, а также с различными добавками (известь — CaO и хлорид натрия — NaCl). Навеску (8–10 мг) нагревали до 1100 °С со скоростью 10 °С/мин и выдерживали 10 мин. Пробы с солью нагревали до 850 °С. По результатам исследований были уточнены термогравиметрические характеристики, основные химические реакции и их кинетические параметры.

При проведении лабораторных опытов масса навески составляла от 20 до 50 г, в качестве добавок использовали известь и хлорид натрия. Термообработку проводили в камерной печи по следующему режиму: нагрев со скоростью от 15 до 25 °С до заданной температуры и выдержка при этой температуре в течение от 30 до 50 мин. Для укрупненных опытов по обжигу хвостов брали навеску материала массой до 400 г и помещали во вращающуюся печь диаметром 0,3 м и длиной 0,8 м. Обжиг проводили по заранее выбранному при лабораторных исследованиях оптимальному режиму. После охлаждения печи до температуры ниже 250 °С материал из печи выгружали, и если по технологии требовалось, то подвергали либо сухой магнитной сепарации, либо выщелачиванию. Для изучения полученных проб обожженного материала применяли химический и минералогический методы анализа.

При использовании пиритного обжига протекает следующая основная реакция [6] — разложение пирита до пирротина в атмосфере H₂S (при 550–575 °С):



Результаты обжига пиритных хвостов представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты лабораторного пирротинизирующего обжига пиритных хвостов

№ опыта	Температура обжига, °С	Время выдержки, мин	Содержание в пробе после обжига, %				Степень десульфурации по сульфидной сере, %
			S _{общ}	SO ₃	S _{SO4}	S _s	
1	750	20	32	1,45	0,58	31,42	30,79
2		30	32,4	1,1	0,44	31,96	29,60
3		40	29,4	1	0,40	29,00	36,12
4	850	20	31,3	0,64	0,256	31,044	31,62
5		30	29,1	0,74	0,296	28,804	36,56
6		40	28,9	1,11	0,444	28,456	37,32

При наработке обожженного материала для последующего обжига были исследованы следующие технологические параметры процесса: агрегат — вращающаяся печь; режим работы вращающейся печи — прямоточный; температура газов — не более 700 °С; содержание кислорода в продуктах горения — не более 10–12 %; время термообработки — не менее 1,0 ч. Химический состав продукта, полученного при использовании оптимального режима обжига хвостов во вращающейся печи, представлен в таблице 3.

Таблица 3

Химический состав продукта, полученного при пирротинизирующем обжиге во вращающейся печи

Наименование	Массовая доля, %					Степень десульфурации по сульфидной сере, %
	Fe _{общ}	S _{общ}	SO ₃	As	Au, г/т	
Содержание	49,39	28,6	1,91	0,094	2,0	38,68

Второй технологией, испытанной при проведении лабораторного обжига, является окислительный обжиг хвостов до полного удаления серы и получения гематита. При этом протекают следующие основные реакции: окисление пирита по уравнениям, представленным в [6], затем продукты реакции окисления в окислительной атмосфере также начинают взаимодействовать друг с другом:



а при дальнейшем повышении температуры до 900 °С сульфат железа распадается с образованием гематита или магнетита в обратном направлении по реакциям:



Результаты лабораторного окислительного обжига представлены в таблице 4.

Таблица 4

Результаты лабораторного окислительного обжига пиритных хвостов

№ опыта	Температура обжига, °С	Время выдержки, мин	Содержание в пробе после обжига, %				Степень десульфурации, %
			S _{общ}	SO ₃	S _{SO4}	S _S	
1	750	20	3,81	3,56	1,42	2,39	94,74
2		30	2,29	2,95	1,18	1,11	97,56
3		40	0,96	2,35	0,94	0,02	99,96
4	850	20	3,76	1,66	0,66	3,10	93,18
5		30	2,59	1,76	0,70	1,89	95,85
6		40	2,89	1,62	0,65	2,24	95,06

При наработке обожженного материала для последующего обжига были выявлены следующие технологические параметры процесса: агрегат — вращающаяся печь; режим работы — противоточный; требуется предварительное окомкование концентрата; температура газов — не более 750 °С; содержание кислорода в продуктах горения — 17–19 %; время термообработки — не менее 1,5 ч. Химический состав продукта, полученного при использовании оптимального режима обжига хвостов во вращающейся печи, представлен в таблице 5.

Таблица 5

Химический состав продукта, полученного при окислительном обжиге во вращающейся печи

Наименование	Массовая доля, %					Степень десульфурации по сульфидной сере, %
	Fe _{общ}	S _{общ}	SO ₃	As	Au, г/т	
Содержание	52,94	3,22	3,32	0,15	2,2	95,83

В настоящей работе при использовании третьей технологии были опробованы известь и известняк в качестве поглотителей серы при обжиге пиритного концентрата, полученного из хвостов обогащения Учалинского ГОКа в бескислородной атмосфере.

Так как процесс взаимодействия пирита и пирротина с СаО в области низких и средних температур (до 1000 °С) является малоизученным, то предварительно был проведен расчетный термодинамический анализ реакций, возможных в системе, которые затем были подтверждены в лабораторных опытах. При этом было установлено протекание следующих реакций: разложение пирита до пирротина (с 550 °С), кинетика которой подробно рассмотрена в работе [6], и взаимодействие пирита с известью (с 550 °С):



и образование сульфата кальция (до 850 °С):



Затем происходит образование сульфата железа (с 750 °С) и его последующее разложение с образованием гематита и FeO в составе магнетита:



Результаты лабораторного обжига пиритных хвостов с известью представлены в таблице 6.

Таблица 6

Результаты лабораторного обжига пиритных хвостов с известью

№ опыта	Температура обжига, °С	Время выдержки, мин.	Содержание в пробе после обжига, %				Степень десульфурации, %
			S _{общ}	SO ₃	S _{SO4}	S _S	
1	750	30	20,80	15,40	6,16	14,64	67,75
2		40	15,00	25,10	10,04	4,96	89,07
3	850	30	16,20	16,70	6,68	9,52	79,03
4		40	11,80	18,20	7,28	4,52	90,04

При наработке обожженного материала для последующего обжига и магнитной сепарации были выявлены следующие технологические параметры процесса: агрегат — вращающаяся или камерная печь; режим работы — противоточный; температура газов — не более 1000 °С; кальцийсодержащий материал — известняк; соотношение концентрат-известняк 3:2; содержание кислорода в продуктах горения — 7–9 %; время термообработки — не менее 1,0 ч. После обжига необходимо проводить сухую магнитную сепарацию с целью получения немагнитного продукта, содержащего CaS и CaSO₄, и магнитного продукта, представленного в основном гематитом и магнетитом с небольшим содержанием пирротина. Химический состав продуктов, полученных при использовании оптимального режима обжига хвостов во вращающейся печи и сепарации, — в таблице 7.

Таблица 7

Химический состав продукта, полученного при обжиге с известью во вращающейся печи

Наименование	Массовая доля, %						Степень десульфурации по сульфидной сере, %
	Fe _{общ}	S _{общ}	SO ₃	CaO	As	Ац, г/т	
Магнитный продукт	51,6	5,47	0,97	11,5	0,14	1,9	88,8
Немагнитный продукт	17,25	14,8	4,23	41,6	0,22	—	—

Использование хлорирующего обжига для извлечения ценных металлов из хвостов обогащения в настоящее время малоизучено, поэтому предварительно был проведен расчетный термодинамический анализ реакций, возможных в системе, которые затем были подтверждены в лабораторных опытах. При этом было установлено протекание следующих реакций: взаимодействие NaCl с пиритом (с 350 °С):



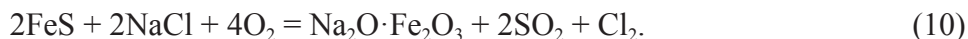
и взаимодействие NaCl с пирротинном (с 400 °С):



При дальнейшем нагреве происходит разложение пирита до пирротина с 550 °С и распад хлорида железа (с 600 °С) и его окисление до гематита:



После этого происходит взаимодействие пирротина с хлоридом натрия и образование феррита натрия (с 750 °С):



Результаты лабораторного хлорирующего обжига пиритных хвостов представлены в таблице 8.

Таблица 8

Результаты лабораторного хлорирующего обжига пиритных хвостов

№ опыта	Температура обжига, °С	Время выдержки, мин.	Содержание в пробе после обжига, %				Степень десульфурации, %
			S _{общ}	SO ₃	S _{SO4}	S _s	
1	400	90	11,32	20,40	8,16	3,16	93,04
3	600	90	12,36	21,90	8,76	3,60	92,07

При наработке обожженного материала для последующего выщелачивания были установлены следующие технологические параметры процесса: агрегат — вращающаяся печь; режим подачи газов — противоточный; температура газов — не более 700 °С; натрийсодержащий материал — NaCl; необходимо окомковать до крупности от 5 до 8 мм; связующее — любое с содержанием SiO₂ менее 5 %; соотношение концентрат-соль 3:2; время термообработки — не менее 2,0 ч.

Химический состав продуктов, полученных при использовании оптимального режима обжига хвостов во вращающейся печи и выщелачивания, — в таблице 9.

Таблица 9

Химический состав продукта, полученного при хлорирующем обжиге во вращающейся печи

Наименование	Массовая доля, %						Степень десульфурации по сульфидной сере, %
	Fe _{общ}	S _{общ}	SO ₃	Na ₂ O	As	Au, г/т	
Обожженный продукт	29,6	15,3	7,22	16,4	0,026	0,9	72,7
Выщелачиваемый продукт	47,2	21,1	2,89	1,43	0,042	1,6	56,0

Таким образом, по результатам исследований процесса термической обработки пиритных хвостов, полученных путем обогащения медной руды ОА «Учалинский ГОК», был определен механизм протекания основных реакций их разложения, окисления и взаимодействия со щелочными добавками, а также разработаны технологические рекомендации по их промышленной переработке. В результате проведенных исследований было установлено, что наиболее оптимальным по содержанию золота в продукте обжига и наименьшим экономическим затратам является окислительный обжиг пиритных хвостов.

Список литературы

1. Бочаров В. А., Игнаткина В. А., Чантурия Е. Л. Основные направления решения проблем комплексной переработки пиритных хвостов флотации медно-цинковых руд // Цветные металлы. 2011. № 12. С. 20–26.
2. Чантурия В. А., Шадрунова И. В. Технология обогащения медных и медно-цинковых руд Урала. М.: Наука, 2016. 387 с.
3. Авдюков В. И. Комплексная переработка цинковых кеков и пиритных концентратов // Металлург и металлостроитель. 1974. Вып. 3. С. 102–107.
4. Ермилов В. В. Солянокислый метод переработки медносвинцовых концентратов // Вестник АН КазССР. 1976. С. 53–59.
5. Аннотация о проведенных работах по комплексному использованию руд, содержащих цветные и благородные металлы, и продуктов их обогащения (1980–1990 гг.). Свердловск: Уралмеханобр, 1990. 105 с.
6. Абзалов В. М., Горбачев В. А., Евстюгин С. Н. и др. Физико-химические и теплотехнические основы производства железорудных окатышей. Екатеринбург: НПВП «ТОРЭКС», 2012. 340 с.

ИССЛЕДОВАНИЯ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ПЕРСПЕКТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ СОВМЕСТНОЙ УТИЛИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

*И. Н. Танутров, М. Н. Свиридова, С. А. Лямкин, Ю. А. Чесноков, Л. А. Овчинникова, Л. А. Маршук
(Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, intan38@live.ru)*

В настоящее время красные шламы (КШ) от переработки бокситов, в том числе уральских заводов, в полном объеме не утилизируют, а накапливают в шламохранилищах, 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 шламохранилищ 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 [1]. Многочисленными исследованиями установлено, что КШ содержит повышенные количества железа, алюминия, галлия, ванадия, скандия и РЗМ. Кроме того, в составе КШ присутствуют карбонат и гидроксид натрия [2].

Учитывая важность проблемы утилизации КШ, предложено множество способов их утилизации. Известные технические решения можно разделить на три группы: гидрометаллургические, пирометаллургические и комбинированные. В монографии [2] наиболее перспективной указана блочная технология, включающая предварительное разделение компонентов шлама с применением обогатительных методов. В других работах, например [3–5], пирометаллургические методы, связанные с получением чугуна (ферросилиция) и глиноземистых шлаков, отмечены как наиболее эффективные. Отличительными чертами разработанных способов являются их многостадийность, что требует значительных инвестиций, а также невысокое качество сырья и получаемых продуктов. В частности, при пирометаллургической переработке содержание железа в шламе недостаточно для эффективного его извлечения, а при гидрометаллургической — его или не выделяют совсем, или переводят в продукт недостаточно высокого качества.

Не менее сложной задачей утилизации отходов черной металлургии является замасленная прокатная окалина (ЗПО). 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. Другая часть (3–5 % от массы окалины) химически связана с поверхностью материала из-за окисления предельных углеводородов (основы смазки). В известных способах утилизации окалины находящиеся на ее поверхности органические соединения удаляются лишь термической обработкой. При этом органическая составляющая или выжигается с образованием газов и сажистого углерода, или переводится в конденсат, состоящий из широкого спектра органических соединений. В обоих случаях утилизация ЗПО существенно усложняется [6].

Таким образом, несмотря на многочисленные исследования и испытания ведущих организаций, проблемы переработки КШ и ЗПО до сих пор остаются одними из актуальных в области переработки техногенных отходов.

Авторами выполнен поиск технических решений по литературным источникам и патентам в области переработки КШ и ЗПО. Был разработан новый подход к утилизации упомянутых выше отходов [7]. Суть его заключается в совместной переработке этих техногенных отходов с получением продукта, пригодного для извлечения основных компонентов способом плавки на чугун и глиноземистый шлак. Предпосылками нового подхода к утилизации КШ и ЗПО можно считать следующее:

— окисленные органические соединения (например, жирные кислоты и их соли) переходят в водорастворимые соединения в присутствии щелочей [6]. Поскольку в состав шламов входит оксид натрия в виде соды и гидроксида, целесообразно использовать его для удаления окисленных железосодержащих солей жирных кислот из окалины. 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 плавки на чугун;

— красный шлам обладает хорошими связующими свойствами для окускования дисперсного железосодержащего сырья [7, 8];

— в Уральском регионе сосредоточены предприятия, имеющие отвалы замасленной окалины и красного шлама, а также предприятия, перерабатывающие железорудное сырье с добавками боксита доменным процессом с получением двух товарных продуктов — чугуна и глиноземистого шлама, перерабатываемого затем на высокоглиноземистый цемент.

Наибольший интерес как перспективный объект представляет собой Каменск-Уральский промышленный узел, в котором расположен Уральский алюминиевый и Синарский трубный заводы. Первый из них имеет несколько шламохранилищ, а второй — отвал мелкой фракции замасленной прокатной окалины, непригодной для возврата в цикл производства железа через агломерацию из-за высокого содержания органики.

Для оценки совместной переработки КШ и ЗПО с помощью современных методик и аппаратуры, в том числе с применением оборудования ЦКП «Урал-М», экспериментально изучены физико-химические свойства техногенных отходов. Установлено, что основными компонентами КШ (табл. 1, образец 1) являются: железо (35,7 %) в виде гематита и сложных гидроалюмосиликатов (рис. 1), кальций (11,0 %) в виде кальцита и гидроалюмосиликатов, алюминий (6,8 %), кремний (4,7 %) в составе гидроалюмосиликатов, натрия (2,8 %) в составе гидроалюмосиликатов, карбоната и гидроксида и, наконец, титан (2,5 %) в виде рутила. Подтверждено, что кроме перечисленных компонентов присутствует ряд других элементов в количествах, не превышающих десятые доли процента. Влажность образца шлама, отобранного с откоса шламохранилища Уральского алюминиевого завода, составила 11,9 %.

Таблица 1

Составы красного шлама и замасленной прокатной окалины

Красный шлам 1		Красный шлам 2		Окалина 3		Окалина 4	
Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %
Al	6,80	Al	7,03	Al	1,27	Al	1,12
		As	0,029				
Ca	11,04	Ca	10,95	Ca	0,537	Ca	0,504
Ce	0,079	Ce	0,076				
Cl	0,037	Cl	0,038				
Co	0,075	Co	0,082	Co	0,163	Co	0,15
Cr	0,0363	Cr	0,0362	Cr	0,234	Cr	0,251
Cu	0,0679	Cu	0,0735	Cu	0,186	Cu	0,18
Fe	35,72	Fe	36,31	Fe	71,01	Fe	70,83
		Ga	0,0046				
K	0,166	K	0,147	K	0,0772	K	0,0738
Mg	0,55	Mg	0,547	Mg	0,749	Mg	0,683
Mn	0,469	Mn	0,478	Mn	0,636	Mn	0,609
				Mo	0,0251	Mo	0,0228
Na	2,76	Na	2,31	Na	0,21	Na	0,881
Nb	0,0071	Nb	0,0072				
O	33,30	O	33,20	O	19,40	O	20,30
P	0,338	P	0,36	P	0,48	P	0,49
Pb	0,021	Pb	0,021				
S	0,966	S	0,582	S	0,244	S	0,049
Si	4,65	Si	4,71	Si	2,87	Si	2,80
Sr	0,181	Sr	0,188				
Ti	2,516	Ti	2,563	Ti	0,0255	Ti	0,0244
V	0,047	V	0,049	V	0,014	V	0,014
Y	0,0285	Y	0,0305				
Zn	0,046	Zn	0,045	Zn	0,0328	Zn	0,0285
Zr	0,115	Zr	0,124				

Основными компонентами ЗПО (табл. 1, образец 3) являются: железо (71 %) в виде (рис. 2) магнетита, вюститита и гематита при очень малом количестве фаялита. Содержания кремния (в виде кварца), алюминия и фосфора (не образующих отдельных фаз) находятся в пределах 1–3 %. В этих же пределах находится сумма других примесей (хрома, марганца, кобальта, меди). Влажность ЗПО, отобранной из отвала Синарского трубного завода, составила 16,3 %, содержание неотмываемой в воде органики — 4,0 %.

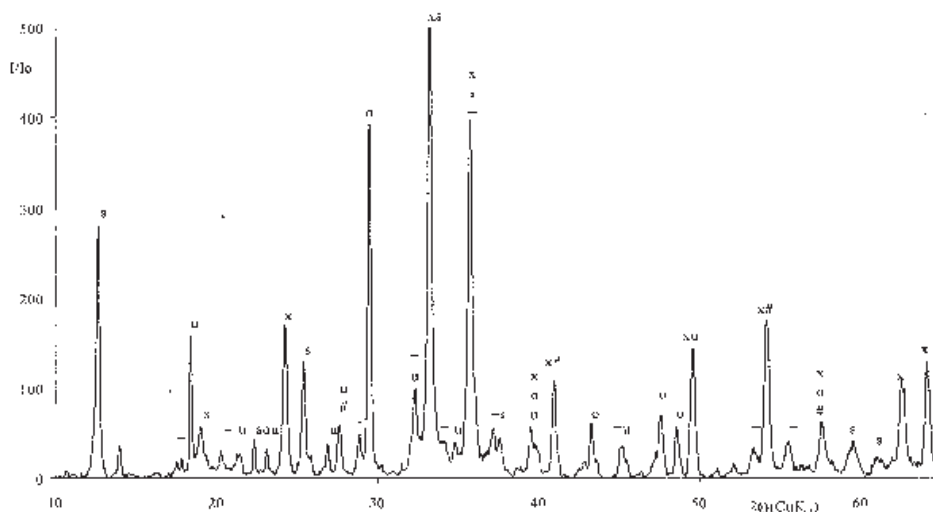


Рис. 1. Дифрактограмма красного шлама 1 (до обработки):
 x — Fe_2O_3 ; o — CaCO_3 (кальцит); s — $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_3(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$;
 = — $\text{Ca}_3(\text{Fe}_{0,87}\text{Al}_{0,13})_2(\text{SiO}_4)_{1,65}(\text{OH})_{5,4}$; u — $\text{Ca}_3\text{Na}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$; # — TiO_2 (рутил)

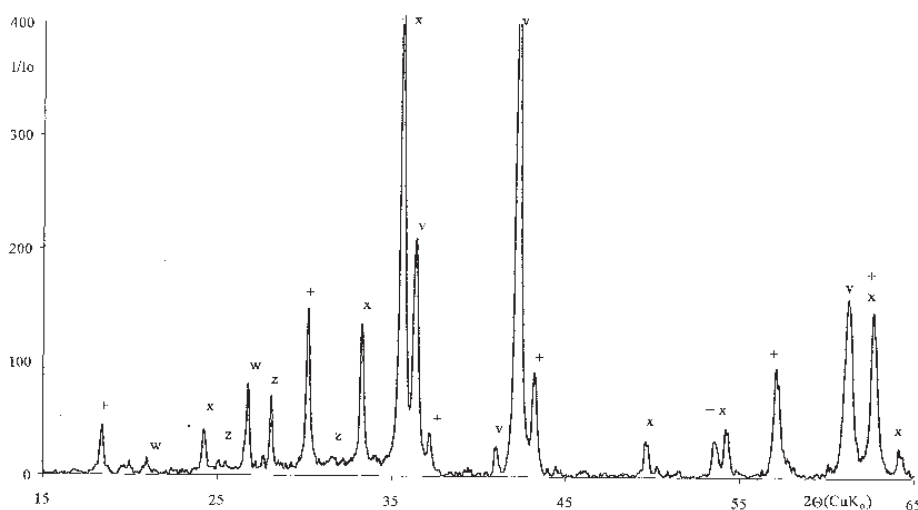


Рис. 2. Дифрактограмма окалины 3 (до обработки):
 v — FeO ; + — Fe_3O_4 ; x — Fe_2O_3 ; w — SiO_2 (кварц); z — $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$

Гранулометрический состав КШ (рис. 3, табл. 2) характеризуется высокой дисперсностью. При среднем диаметре 1,6 мкм все размеры частиц находятся в области 0,5–12 мкм. Распределение частиц по размерам близко к нормальному, за исключением области частиц менее 1,2 мкм. Гранулометрический состав ЗПО отличается сложностью. При среднем диаметре 8,6 мкм в распределении частиц по размерам наблюдаются максимумы 0,9 мкм и 15 мкм и минимум около 1,2 мкм. Разница в дисперсности отражается и в удельной поверхности обоих материалов. Она составляет у КШ $23,7 \text{ м}^2/\text{г}$, а у ЗПО — $1,9 \text{ м}^2/\text{г}$. Изучено изменение свойств отходов после воздействия водных

растворов щелочей и кислот, нейтрализующих влияние органических (ЗПО) и щелочных (КШ) поверхностных соединений, препятствующих отдельной утилизации. Показано, что нейтрализация водной суспензии КШ раствором HCl приводит к удалению с поверхности щелочной пленки.

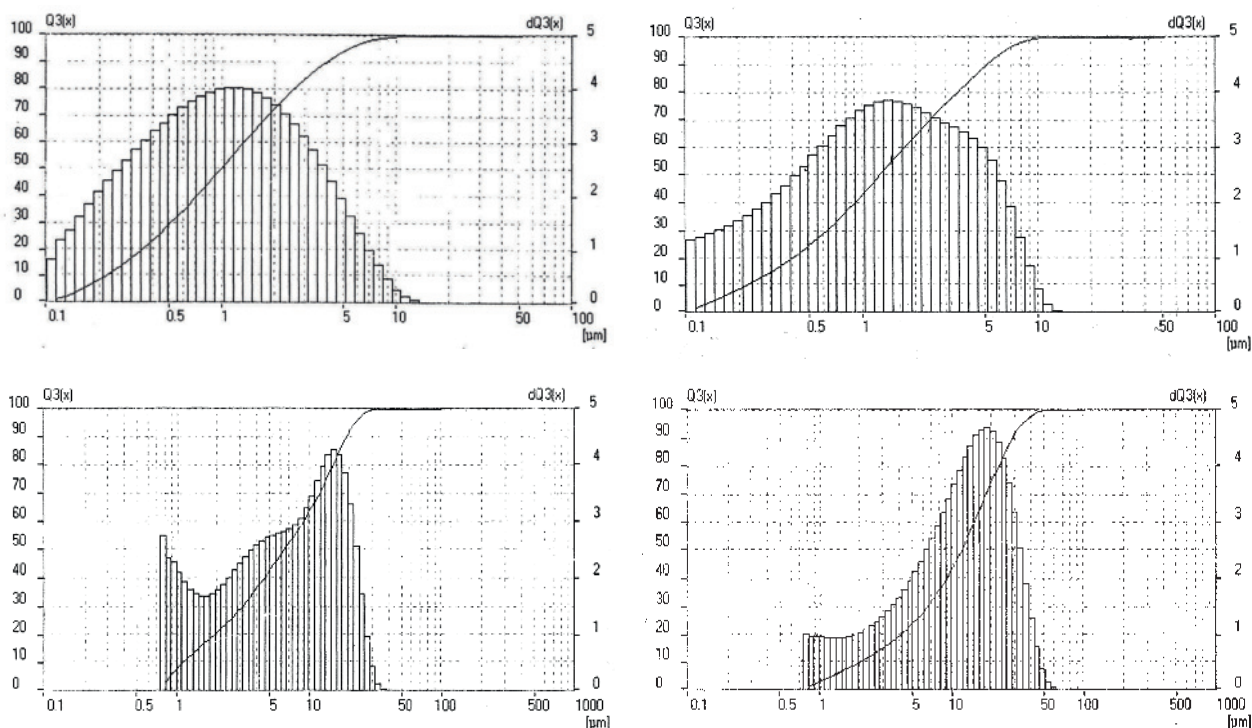


Рис. 3. Распределение частиц по размерам в образцах КШ 1 и ЗПО 3 — до обработки, КШ 2 и ЗПО 4 — после обработки

Таблица 2

Статистические значения размера частиц (по рис. 3)

Параметр	Диаметр частиц, μm			
	КШ 1	КШ 2	ЗПО 3	ЗПО 4
Среднеарифметический	1,629	2,037	8,585	14,022
Среднегеометрический	0,969	1,173	5,526	9,580
Среднегармонический	2,386	2,905	11,125	17,543
Среднеквадратический	0,570	0,622	3,164	5,286

Обработка ЗПО водным раствором гидроксида натрия обеспечивает (образец 4) разрушение агрегатов частиц, скрепленных нерастворимым в воде продуктом окисления индустриального масла. В результате воздействия реагентов наблюдается уменьшение содержания водорастворимых компонентов в продуктах обработки. Изменения в составе последних отражаются в гранулометрических составах. При этом средние размеры частиц КШ и ЗПО увеличиваются соответственно до 2 и 14 мкм, удельная поверхность до 25,7 и 2,3 м²/г. Распределение частиц по размерам у КШ (образец 2) практически не изменяется, а у ЗПО (образец 4) — примерно на 5 и 10 % сглаживаются максимум и минимум в области менее 0,5 и 15 мкм. Подобные эффекты наблюдаются при совместном водном выщелачивании замасленной окалины и красного шлама, имеющего в своем составе гидроксид натрия.

Выполненное исследование может служить основой для дальнейшей разработки перспективной технологии совместной переработки красного шлама и замасленной прокатной окалины.

Работа выполнена в рамках Проекта Российского фонда фундаментальных исследований № 18–29–24143.

Список литературы

1. Корнеев В. И., Сусс А. Г., Цеховой А. И. Красные шламы, свойства, складирование, применение. М.: Металлургия, 1991. 242 с.
2. Сабирзянов Н. А., Яценко С. П. Гидрохимические способы комплексной переработки боксита. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 385 с.
3. Иванов А. И., Кожевников Г. Н., Ситдиков Ф. Г., Иванова Л. П. Комплексная переработка бокситов. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 180 с.
4. Леонтьев Л. И. Комплексная переработка железоглиноземистого сырья // Ресурсы. Технологии. Экономика. 2005. № 7. С. 10–14.
5. Леонтьев Л. И., Ватолин Н. А., Шаврин С. В., Шумаков Н. С. Пирометаллургическая переработка комплексных руд. М.: Металлургия, 1997. 432 с.
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. No. 2. P. 136–142.
7. 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.

УДК 621.365.2: 669.2/8

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПРОМПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД В ПРОЦЕССАХ ОБЕДНЕНИЯ ШЛАКОВ МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

К. В. Булатов, Г. П. Харитиди, В. П. Жуков
(ОАО «Уралмеханобр», г. Екатеринбург, Россия, umbr@umbr.ru)

Медеплавильное производство характеризуется высоким выходом шлака, достигающим 5–6 т на 1 т металла, в которых находится 0,5–0,8 % меди и других цветных металлов, содержащихся в рудном сырье [1]. Только в Уральском регионе накоплено свыше 110 млн т медных шлаков [2], а под отвалы использованы десятки тысяч гектаров земли. Наличие техногенных отходов неблагоприятно влияет на экологическую обстановку в местах их хранения.

На медеплавильных предприятиях УГМК ежегодно образуется ~1700 тыс. т шлаков и продуктов их доработки. С ними теряется 9450 т меди, 150 кг золота, 4,0 т серебра. Вместе с тем при организации различных вариантов (внутрипечного или внепечного) обеднения шлаков, например, до содержания 0,3 % Cu, потери меди могут быть сокращены на 4350 т, Au до 0,05 г/т — на 65 кг, Ag до 1,5 г/т — на 2,3 т. Поэтому решение проблемы получения шлаков с низкой концентрацией меди и сопутствующих цветных металлов, утилизации накопленных медьсодержащих промпродуктов обогащения является актуальным.

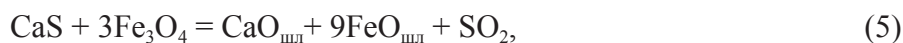
Среди разнообразных способов переработки шлаков одно из ведущих мест занимает восстановительно-сульфидирующая технология, позволяющая одновременно переводить летучие компоненты шлака и различных серосодержащих материалов в возгоны, а меди в штейн [3, 4]. Процесс осуществляют с наведением бедного (10–25 % меди) штейна для получения равновесного отвального шлака с низким содержанием (<0,3–0,35 %) меди. В качестве восстановителя используют кокс (мелочь), клинкер цинковых заводов, содержащих до 20 % свободного углерода, 10–20 % Fe_{мет}, и другие углеродистые материалы. В качестве сульфидизаторов применяют сернистые руды, пиритный концентрат, бедные по меди сульфидные полупродукты, которые совместно с углеродом образуют восстановительно-сульфидирующий комплекс (ВСК). Известно [5], что наиболее эффективные способы обработки шлаков (ВСК) получены на основе комплексных систем Fe-FeS₂-C, CaO-FeS₂-C, CaSO₄-Fe-FeS₂-C, которые в окускованном и тщательно перемешанном виде загружают на поверхность шлаковой ванны. В этом случае при нагреве на откосах протекают твердофазные процессы:



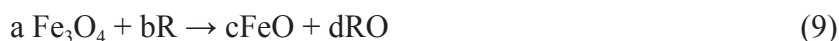
а также реакции:



В результате образуются эффективные восстановительно-сульфидирующие реагенты CaS, Fe_{мет}, участвующие в дальнейших восстановительно-обменных взаимодействиях



Общей физико-химической основой, несмотря на разнообразие существующих технологий и аппаратурного оформления процессов обеднения шлака, является наличие химических стадий восстановления магнетита различными реагентами (R):



и сульфидирования оксида меди (1) шлака сульфидами MeS с переводом (Cu₂O) в извлекающую фазу штейна [Cu₂S]:



В этом случае остаточная концентрация меди в шлаке определяется термодинамическими условиями протекания реакции (10) и соответствует равновесному распределению металлов между фазами.

Методика исследований. Целью работы является оценка равновесного распределения Cu, Pb, Zn и состава продуктов обеднения шлака автогенной плавки полиметаллического концентрата в системе «медеплавильный шлак — ВСК — кокс — штейн — вторичный шлак — газ — возгоны». Для решения поставленной задачи использовали метод термодинамического моделирования с применением пакета прикладных программ HSC Chemistry 6, разработанного компанией Outokumpu, и входящие в него подпрограммы Reaction Equations, Equilibrium Calculation (Финляндия), подробно описанные в работе [6]. При этом расчет возможных технико-экономических показателей обеднения осуществляли применительно к сырьевой базе и материалам ООО «Медногорский медно-серный комбинат». В качестве исходных реагентов (ВСК) принимали сульфидный медно-цинковый промпродукт, содержащий, %, масс.: 5,75 Cu; 27,00 Zn; 0,50 Pb; 21,00 Fe; 37,8 S; 0,50 CaO; 2,50 SiO₂; 4,95 прочие; кокс, %, масс.: 80,00 C; 11,20 SiO₂; 2,00 CaO; известняк 94, 91 CaCO₃; 3,19 SiO₂; 0,95 Al₂O₃; 0,95 Fe₂O₃.

Результаты и их обсуждение. Первоначально моделировали равновесное распределение металлов и соединений с участием медно-цинкового промпродукта в зависимости от количества вводимого в ВСК сульфидизатора и кислорода дутья при постоянной исходной массе углерода 4,3 кг. В результате было показано, что экстремальный вид концентрационных кривых наблюдается в диапазоне изменения массы углерода 5,0–25,0 кг (рис.). Данное обстоятельство при наличии встроеного в программу алгоритма пошагового расчета численных значений количества участвующих в процессе фазовых соединений исходных реагентов и продуктов взаимодействий позволяет решать задачу по оценке состава продуктов и коэффициентов извлечения металлов.

Из рисунка (а) видно, что в интервале изменения массы углерода 9–24 кг происходит резкое снижение содержания в шлаке фаз ZnFe₂O₄, ZnSiO₄ и в меньшей степени — PbSiO₂, Fe₃O₄. При

массе углерода более 10 кг уменьшается также концентрация $ZnSiO_2$ и свободного ZnO . Наиболее существенное изменение содержания PbO протекает при добавках углерода менее 10 кг. Заметное обеднение шлака по меди наблюдается при введении углерода до 9 кг. Экстремальный характер концентрационных кривых в диапазоне изменения массы углерода 9–24 кг (рис.) подтверждается также данным, из которого следует, что на этом участке происходит увеличение концентрации паров цинка. Причем, если уменьшение в газах (тонкой пыли) содержания N_2 , PbS , SO_2 закономерно объясняется повышением концентрации CO , то увеличение паров цинка и относительно слабое изменение содержания свинца обусловлено более благоприятными термодинамическими условиями протекания реакций их восстановления. Данное обстоятельство подтверждается соответствующим снижением концентраций оксидов цинка и свинца в равновесной смеси шлаковой фазы.

На основе равновесных составов рассчитаны вероятные технологические показатели: коэффициенты извлечения Cu , Pb , Zn в штейн, вторичный шлак, возгоны (тонкая пыль) и содержание указанных компонентов в продуктах обеднения (таблица).

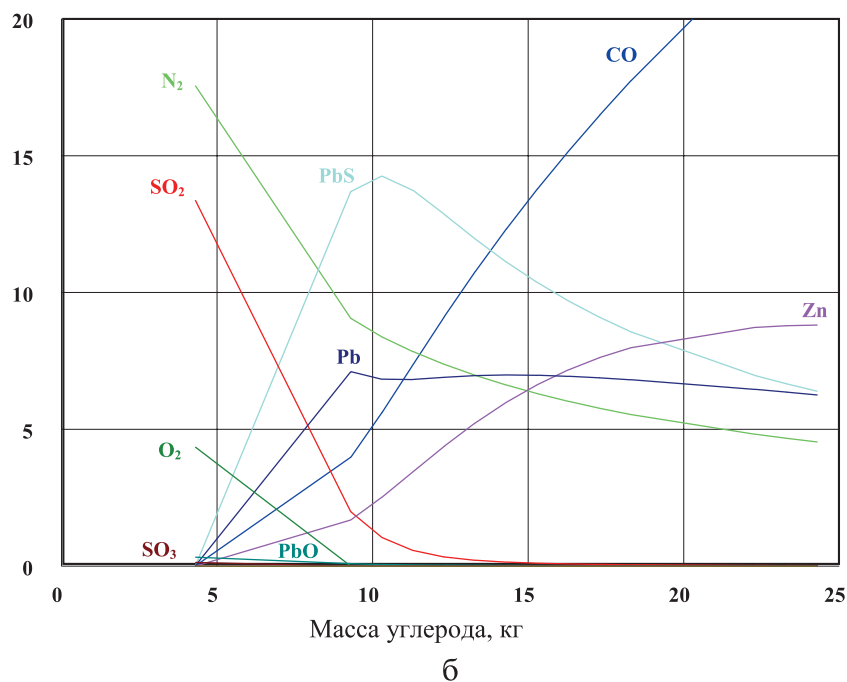
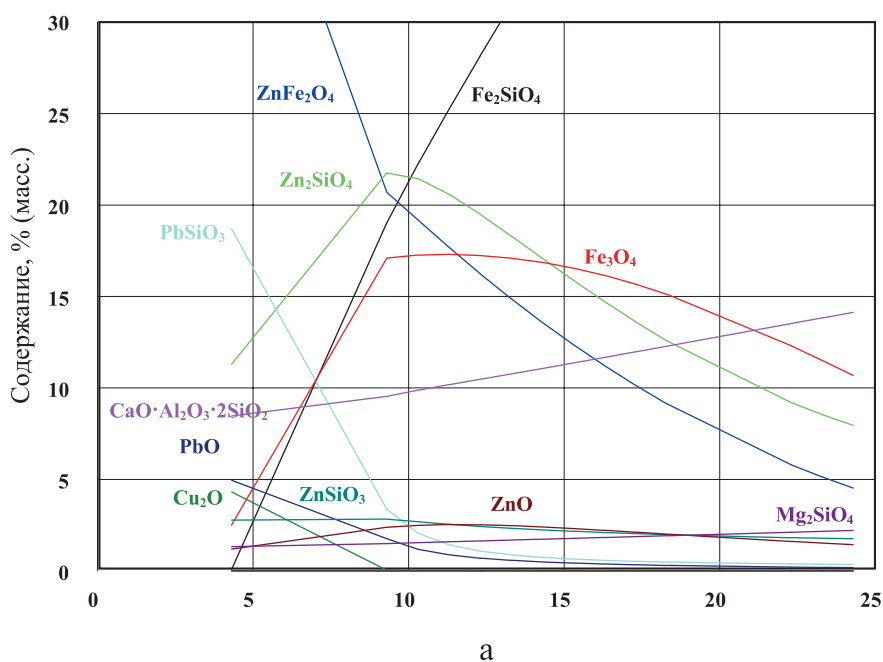


Рис. Изменение состава ($T = 1523\text{ K}$) исходного шлака автогенной плавки (а) и газовой фазы (б) в зависимости от массы введенного углерода (масса известняка 3,2 кг, количество кислорода 16 кг)

Материальный баланс процесса обеднения полиметаллических шлаков ПАП

Материал	Сухая масса, кг	Содержание, % (кг)			Извлечение, %		
		Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn
Полиметаллический шлак	75,5						
Концентрат Cu-Zn	4,9	2,5 (1,87)	17,6 (13,3)	18,4 (13,9)			
Кокс	25,4 ¹⁾	5,8 (0,30)	-	22,4 (1,1)	-	-	-
Известняк	3,2	-	-	-	-	-	-
Дутье	20,7 ²⁾	-	-	-	-	-	-
Итого	129,7	2,17	13,3	15,0	-	-	-
Штейн	27,5	7,8 (2,15)	2,4 (0,6)	3,6 (1,0)	99,1	4,5	6,7
Шлак	15,9	0,13 (0,02)	0,6 (0,1)	-	0,9	0,7	-
Газ	59,6	-	-	-	-	-	-
Pb-Zn возгоны	26,7	-	47,2 (12,6)	52,4 (14,0)	-	94,7	93,3
Итого	129,7	2,17	13,3	15,0	-	-	-

1) 80 % (по массе) C; 2) 75 %, об. O₂

Результаты термодинамического моделирования равновесного распределения Cu, Pb, Zn свидетельствуют о высокой эффективности переработки шлака автогенной плавки полиметаллических концентратов совместно с медно-цинковым промпродуктом, известняком и коксом. В промышленных условиях технология обеднения подобных шлаков и полупродуктов может быть организована в электропечах переменного или постоянного тока. Последние позволяют использовать преимущества электрохимического восстановления металлов, интенсификации возгонки летучих и осаждение нелетучих металлов в донную фазу за счет электрокапиллярного эффекта [7]. Возможна также обработка расплавов в электрообогреваемых отстойниках, которыми оборудовано большинство печей с погружной вертикальной фурмой (TSL) [1]. В этом случае удастся совместить автогенные процессы плавки с электротермической переработкой техногенного сырья в непрерывном режиме. Кроме фьюминговых печей для этой цели целесообразно применять любые аппараты барботажного типа (печь Ванюкова, плавильный агрегат «Победа» (ПАП) [8]). Во всех вышеприведенных вариантах аппаратного оформления интенсивная конвекция расплава приближает систему к равновесному состоянию и, следовательно, к технологическим показателям, полученным в результате термодинамического моделирования.

Список литературы

1. Жуков В. П., Скопов Г. В., Холод С. И. Пирометаллургия меди. Екатеринбург: Служба оперативной полиграфии АХУ УрО РАН, 2016. 632 с.
2. Сабанова М. Н., Савин А. Г., Шадрюнова И. В., Орехова Н. Н. Типизация медных шлаков Уральского региона, практика и перспективы флотационной переработки на действующих обогатительных фабриках // Цветные металлы. 2013. № 8. С. 14–19.
3. Харитиди Г. П., Растяпин В. В., Тихонов А. И. Обезмеживание конвертерных шлаков продуктом обесцинкования медно-цинковых материалов // Цветные металлы. 1975. № 5. С. 24–27.
4. Харитиди Г. П., Скопов Г. В., Худяков И. Ф. и др. Восстановление халькопирита твердым углеродом в присутствии оксида кальция // Известия АН СССР. Металлы. 1981. № 6. С. 21–27.
5. Купряков Ю. П. Шлаки медеплавильного производства и их переработка. М.: Металлургия, 1987. 201 с.
6. Агеев Н. Г., Набойченко С. С. Металлургические расчеты с использованием пакета прикладных программ HSC CHEMISTRY. Екатеринбург: УрФУ, 2016. 124 с.
7. Нус Г. С. Электротермия постоянного тока в пирометаллургии тяжелых цветных металлов // Цветные металлы. 2005. № 11. С. 32–36.
8. Булатов К. В., Скопин Д. Ю., Якорнов С. А. Переработка полиметаллических концентратов в плавильном агрегате «Победа» на ООО «Медногорский медно-серный комбинат» // Цветные металлы. 2014. № 10. С. 39–44.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТВАЛЬНЫХ КРАСНЫХ ШЛАМОВ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА ПРИ ГРАНУЛЯЦИИ РАСПЛАВЛЕННЫХ СЕРСОДЕРЖАЩИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ШЛАКОВ

А. Б. Лебедев, В. А. Утков, В. Ю. Бажин

(Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Россия, 2799957@mail.ru)

Проведена оценка поглотительной способности пульпы красных шламов (КШ) по отношению к сернистым газам технологических процессов черной металлургии.

Лабораторные исследования проведены с использованием установки (рис. 1) для определения сорбционных свойств КШ по отношению к оксидам серы. Оксиды серы, полученные при обжиге алунита, смешивали в заданных дозируемых количествах (пропорциях) с воздухом. Образованную смесь пропускали через емкость со шламовой пульпой с помощью водоструйного или вакуум-насоса. Газовую смесь, пробарботированную через пульпу, направляли в поглотительную емкость, заполненную раствором NaOH.

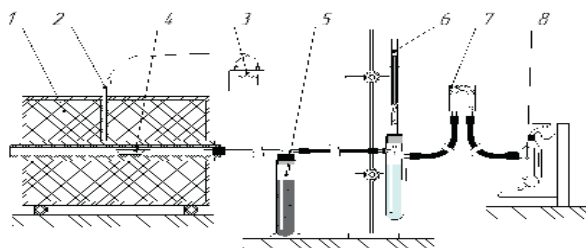


Рис. 1. Экспериментальная установка для поглощения оксидов серы: 1 — силитовая печь; 2 — термопара; 3 — милливольтметр; 4 — лодочка с образцом; 5 — склянка Дреколера с пульпой; 6 — бюретка с раствором NaOH; 7 — счетчик; 8 — водоструйный насос

Во время работы с сернистым газом SO_2 в раствор щелочи дополнительно вводили 3 % перекиси водорода с целью окисления серы до SO_3 , который, взаимодействуя со щелочью, переходит в сульфаты. Количество поглощенного газа определяли по изменению концентрации NaOH титрованием до изменения окраски индикатора при полной нейтрализации раствора. По общему количеству SO_2 , полученному в печи и поглощенному в контрольной емкости, определяли количество газа, поглощенного шламовой пульпой в рабочей емкости.

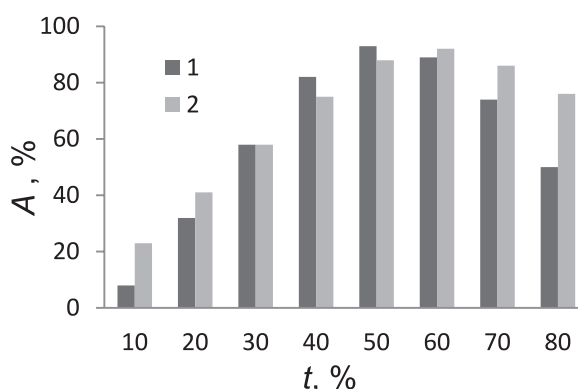
В качестве источника оксидов серы использовали алунит — $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, при обжиге которого выделяются SO_2 и SO_3 . Выбор реагента определялся тем, что в зависимости от условий обжига имеется возможность получать SO_2 либо SO_3 . В окислительных условиях (при избытке воздуха) разложение алунита идет с образованием серного газа — SO_3 . В присутствии восстановителя (молотый уголь) SO_3 восстанавливается до сернистого газа — SO_2 . Таким образом, при незначительном изменении режима обжига на одном и том же оборудовании получали разные оксиды серы. Расчет количества газов, образующихся при обжиге определенной навески алунита, выполнен с учетом содержаний SO_3 и суммы K_2O и Na_2O в реальной алунитовой породе.

Среднюю концентрацию оксидов серы в газо-воздушной смеси устанавливали на уровне 0,1 % от общего объема. Эта величина была выбрана для моделирования состава промышленных газовых выбросов. Для приготовления сорбирующих шламовых пульп было приготовлено одиннадцать параллельных проб производственных красных шламов глиноземного производства (табл. 1).

Поскольку на практике для очистки от сернистого газа в большинстве случаев используют известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$, сравнение проведено именно с этим реагентом. Установлено, что КШ по сравнению с известью обладает не худшими сорбционными свойствами. На рисунке 2 приведены сравниваемые данные по использованию тонкомолотой извести и КШ, где на оси t показано относительное время взаимодействия, а на оси A — степень сорбционной способности пульпы. По своей эффективности рассматриваемые материалы практически равны, но КШ значительно технологичнее и дешевле (более чем на два порядка).

Химический состав образцов красного шлама

№	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O
1	11–13	50–57	8–10	1,5–2
2	17–20	47–52	–	2,5–3,8
3	16–19	45–49	8–11	4–5
4	14–15	37–39	11–13	3–4
5	14–16	32–35	13–15	4–6
6	14–15	32–39	11–13	3–4,5
7	13–14	36–42	11–13	3–4
8	12–13	30–32	22–26	4–6
9	12–14	38–40	13–15	4–5
10	4–5	22–24	39–41	2–2,5
11	7–9	20–24	35–37	4–5

Рис. 2. Сравнение сорбционной способности по улавливанию SO₂: 1 — пульпы с Ca(OH)₂; 2 — пульпы с КШ

Промышленные испытания по использованию КШ для очистки от серы выбрасываемых в атмосферу промышленных газов проведены на предприятии «Северсталь» (табл. 2). Испытания показали, что при использовании КШ степень очистки от серосодержащих газов достигает 94–100 %. Недостатком использования КШ для очистки промышленных газов от серы является проблема с использованием насыщенного сорбента, который сливают в шламохранилище.

Более выгодным является использование КШ вместо извести при грануляции доменных шлаков. Предлагаемый метод грануляции доменных шлаков с использованием КШ обеспечивает безотходную технологию. Процесс грануляции шлака сопровождается выделением на рабочую площадку большого количества сероводорода, намного превышающего ПДК (0,008 мг/м³) [1–7]. Содержание сернистых газов может быть уменьшено на два порядка.

Таблица 2

Среднегодовые данные по очистке промышленных газов при использовании КШ

Характеристики выбрасываемых в атмосферу газов	ТЭЦ		Мартеновский цех		Агло-производство	
	–	КШ	–	КШ	–	КШ
Содержание SO ₃ , мг/м ³	150–400	13–17	100–200	8–11	250–950	12–17
Степень очистки, %	95–100		97–100		94–100	
Производительность, тыс. м ³ /час	2400		200–300		1630–1900	
Температура, °С	120–150		190–250		125–145	
Запыленность после электрофильтров, г/м ³	0,1–0,14		0,1–0,19		0,1–0,15	

В промышленных испытаниях было использовано около 200 т КШ. При определении содержания SO_2 в парогазовых выбросах после очистки выявлен положительный результат. Остаточное содержание сероводорода в очищенной газовой смеси составляет 0,007–0,008 мг/м³, что значительно ниже показателей при способах грануляции с использованием других материалов. Содержание сернистых газов уменьшилось более на два порядка и достигло уровня ПДК (табл. 3).

Таблица 3

Уровень загрязнения отходящих промышленных газов

Название примеси	Уровень загрязнения в отходящих газог м ³			
	Без добавок	Ca(OH) ₂	КШ	ПДК
H ₂ S	110	0,010	0,008	0,008
SO ₂	150	0,045	0,045	0,050
SO ₃	75	0,008	0,008	0,100

Важно отметить, что технология использования КШ при грануляции доменных шлаков является безотходной, так как КШ после грануляции остается в составе граншлака, что повышает его технологические свойства. Увеличивается скорость сушки этого материала для снижения затрат на транспортировку (рис. 3), а также уменьшается расход электроэнергии на размол граншлака перед вводом в состав шлакопортландцементов (рис. 4).

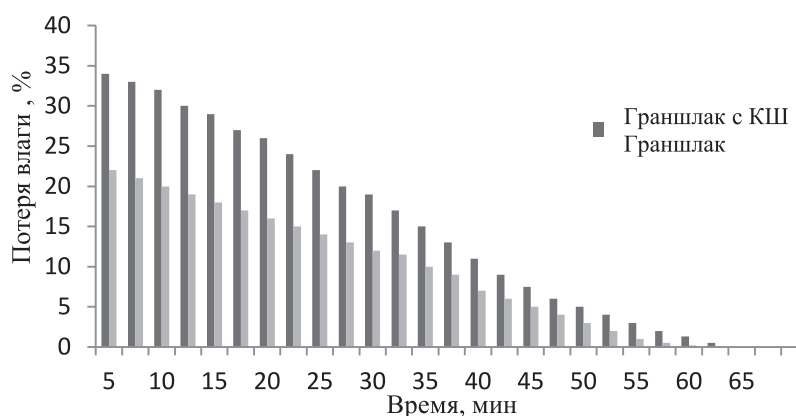


Рис. 3. Сравнительная скорость сушки материала

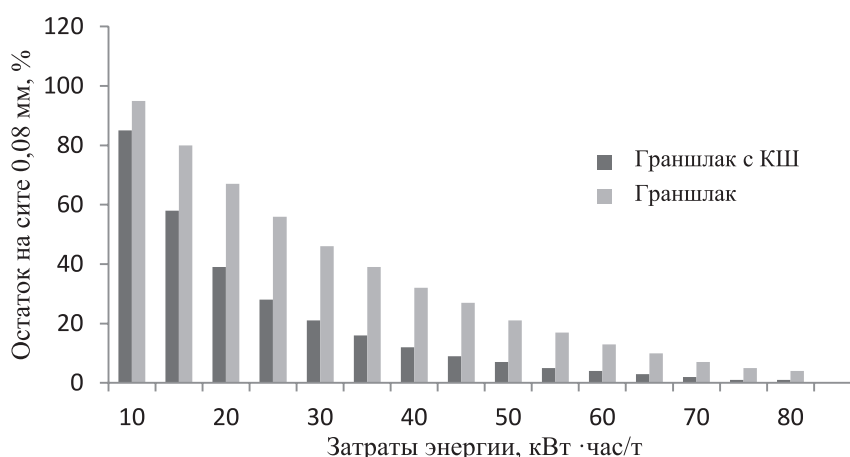


Рис. 4. Сравнительные затраты на размол

Выводы. Хранение отходов глиноземного производства КШ в шламонакопителях наносит вред окружающей среде, требует создания технологий, обеспечивающих их полную утилизацию.

Экспериментально установлена возможность использования пульпы КШ для очистки выбрасываемых в атмосферу газов от соединений серы, что дает экономический эффект за счет

замены дорогостоящих извести и известняка, а также снижения затрат на эксплуатацию шламоакопителей.

Промышленными испытаниями доказано, что содержание сероводорода уменьшается на два порядка при грануляции шлаков в пульпе КШ. Улучшаются технологические свойства граншлака: повышается скорость его сушки, и уменьшаются затраты на его размол.

Список литературы

1. Трушко В.Л., Утков В.А., Бажин В.Ю. Актуальность и возможности полной переработки красных шламов глиноземного производства // Записки горного института: СПб., 2017. Т. 227. С. 547–553.
2. Sushil S., Batra V. Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: A review // Appl. Cat. B-Environ. 2008. Vol. 81, № 1–2. P. 64–77.
3. Patel S., Pal B. K. Current Status of an Industrial Waste: Red Mud an Overview // IJLTEMAS. 2015. Vol. IV, № VIII. P. 16.
4. Lebedev A. V., Utkov V. A., Kaygorodova O. A. Use of dumped red mud of alumina industry at granulation of the molten sulfur-containing blast furnace slag // Periódico tchê química. 2019. Vol. 16, № 31. P. 837–845.
5. Сорокин Ю.В., Демин Б.Л. Экологические и технологические аспекты переработки сталеплавильных шлаков // Черная металлургия: бюллетень. 2003. № 3. С. 75–79.
6. Сенник А.И., Милюков С.В., Прошкина О.Б. Образование выбросов сероводорода при внешней грануляции доменных шлаков // Вестник МГТУ им. Г.Н. Носова. 2008. № 3. С. 75–79.
7. Арбузов В.А., Исанова Б.Х., Белякова М.О. Очистка дымовых газов ТЭЦ от оксидов серы и азота // Литье и металлургия. 2009. № 3 (52). С. 99–103.

УДК 669.162:669.2/8

ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ УТИЛИЗАЦИЯ КРАСНЫХ ШЛАМОВ

А. Н. Дмитриев, Л. И. Леонтьев

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

Красный шлак является одним из массовых отходов алюминиевой промышленности. Выход красных шламов колеблется в зависимости от состава и свойств перерабатываемого бокситового сырья в пределах 0,8–1,2 т на тонну производимого глинозема. В мире за год сбрасывают более 50 млн т красных шламов в отвалы или водоемы. За 60 лет эксплуатации глиноземного цеха Уральского алюминиевого завода построено три шламохранилища площадью более 500 га, в которых находятся более 63 млн т красных шламов. Такая же картина и на Богословском алюминиевом заводе: шламохранилища занимают площадь более 400 га, содержится в них более 40 млн т красных шламов.

В настоящее время в России в целом накоплено около 600 млн т красных шламов, и это количество ежегодно увеличивается. Негативное воздействие на окружающую среду обосновывает актуальность проблемы утилизации красных шламов. К тому же в них находятся полезные компоненты с содержанием на промышленном уровне, что повышает перспективность утилизации красных шламов. Однако наличие в красных шлаках других компонентов, влияющих на технологический процесс в доменной печи, состав и свойства продуктов плавки, требует детального изучения этого воздействия [1–10, 14]. На шламохранилища Свердловской области приходится более 137 млн т, и каждый год образуется еще до трех миллионов тонн опасных отходов. Несмотря на многолетние исследования по разработке технологий утилизации красных шламов, требуются значительные усилия по доведению их до промышленного внедрения.

В 2011 г. специалисты РУСАЛа совместно с учеными Уралмеханобра, Уралпромэнергопроекта, Качканарского ГОКа, Института химии твердого тела УрО РАН, Института металлургии УрО РАН, Московского института стали и сплавов провели ряд научно-исследовательских работ по изучению свойств красного шлама и созданию технологии его комплексной переработки, включающих обесщелачивание, обезвоживание, обогащение и извлечение редкоземельных металлов. Результаты работ положены в основу создания опытно-промышленной установки

переработки красных шламов расчетной производительностью 200 тыс. т шлама в год на Уральском алюминиевом заводе.

В таблице 1 приведен химический состав красного шлама текущего производства Уральского алюминиевого завода (шлам 1) и обесщелоченного красного шлама после вышеуказанной установки (шлам 2) [11].

Таблица 1

Химический состав красного шлама, %

Материал	Fe _{общ}	FeO	CaO	MgO	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	R ₂ O	П. п. п.
Шлам 1	28,36	5,88	21,32	0,63	9,24	4,14	12,35	0,30	0,60	0,90	0,76	10,30
Шлам 2	27,80	5,79	20,9	0,8	9,85	4,06	11,9	0,35	0,31	0,36	—	11,00

Исследования выполнены в рамках Государственного контракта № 14.515.11.0036 от 19.03.2013 уральскими специалистами [11]. Они состояли из лабораторных опытов, промышленных испытаний и расчетов с помощью математической модели.

Спекание компонентов шихты проводилось на аглочаше диаметром 320 мм, установленной в лаборатории ОАО «Уралмеханобр». Состав агломерационной шихты для аглофабрики АО «Качканарский ГОК» приведен в таблице 2 (п.п.п. — потери при прокаливании).

Таблица 2

Химический состав компонентов агломерационной шихты

Материал	Массовая доля, %									
	Fe _{общ}	FeO	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	P	S	C	П. п. п.
Железорудный концентрат	62,1	28,1	3,6	1,06	2,06	2,44	<0,01	0,025	—	2,33
Известняк	—	—	1,39	53,2	0,32	0,71	—	—	—	42,4
Кокс	—	—	—	—	—	—	—	0,54	83,8	83,8
Зола кокса	6,13	1,08	48,0	8,02	1,96	24,4	0,32	1,34	—	—

После проведения спекания готовый агломерат испытывали на прочность, сбрасывая с высоты 3 м в соответствии с ГОСТ 25471–82, затем определяли гранулометрический состав полученного агломерата, выход годного, барабанную прочность и истираемость по ГОСТ 15137–77. Отбор проб агломерата для всех типов испытания проводили по ГОСТ 26136–84. Изучали металлургические свойства агломерата: восстановимость определяли по ГОСТ 17212–84; прочность при восстановлении — по ГОСТ 19575–84; температуры размягчения и плавления — по ГОСТ 26517–85. Результаты испытаний приведены в таблицах 3 и 4. Анализ полученных результатов показал, что агломерат обладает высокими металлургическими свойствами. Один из важнейших показателей качества — горячая прочность при восстановлении (по Линдеру) — не ниже, чем у агломератов текущего производства, получаемых в промышленных условиях.

Для получения окатышей использовали концентрат АО «ЕВРАЗ КГОК», бентонит и красные шламы. Химический состав материалов представлен в таблице 5. Содержание частиц класса менее 0,071 мм в концентрате составляет — 90 масс.%, в бентоните и красных шламах — 100 масс.%.

Таблица 3

Результаты испытаний по спеканию агломерата с добавками красного шлама, %

Показатель	0 %	1 %	2 %	3 %
Холодная прочность, %	68,73	72,93	67,07	67,73
Истираемость, %	7,13	6,07	11,00	8,27
Удельная производительность, т/(м ² ·ч)	1,13	1,07	0,65	0,86
Выход годного, %	76,83	71,32	64,08	69,68

Таблица 4

Металлургические свойства железорудного агломерата при использовании красного шлама

Содержание красного шлама, %	Прочность +5 мм, %	Истираемость -0,5 мм, %	Восстановимость, %	Прочность по Линдеру	Температуры размягчения-плавления
0	68,7	7,1	65,2	36,5	1153–1266
1	72,9	6,1	73,7	27,4	1178–1334
2	67,1	11,0	69,6	31,5	1169–1313
3	67,7	8,27	69,0	32,1	1168–1309

Таблица 5

Химический состав компонентов шихты для получения окатышей с различным содержанием красных шламов, %

Элементы/материал	Fe _{общ}	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	S _{общ}	п. п. п.	Σ
Качканарский концентрат	61,9	28,3	57,0	3,93	1,10	2,68	2,19	2,75	—	1,0	98,95
Бентонит	3,6	1,3	3,7	58,5	2,43	2,86	18,3	—	—	5,0	92,09
Красные шламы	27,7	5,79	33,14	7,24	19,9	0,74	12,8	—	0,36	11,1	91,07

Опытно-промышленные испытания производства железорудных окатышей проводили в условиях АО «ЕВРАЗ КГОК». Результаты представлены в таблицах 6–8 (1–0,22 % связующего, 1 % красных шламов; 2–0,22 % связующего, 2 % красных шламов; 3–0,44 % связующего; 4–1 % красных шламов без связующего; 5–2 % красных шламов без связующего; 6–0,44 % связующего). Анализ таблиц показывает, что качество железорудных окатышей (как сырых, так и обожженных), в которых часть бентонита заменена на красный шлам, достаточно для их использования в качестве железорудной шихты в доменной плавке.

Таблица 6

Результаты промышленных испытаний (качество шихтовых материалов)

№	Концентрат		Связующее			Шихта	
	W, %	Рассев, %	W, %	Рассев	Набухаемость, раз	W, %	Рассев, %
1	9,3	95,4	4,1	93,2	7,6	9,15	95,5
2	9,3	95,4	4,1	93,2	7,6	9,45	95,5
3	9,3	95,4	—	—	—	—	—
4	8,95	94,2	—	—	—	9,0	93,6
5	8,95	94,2	—	—	—	8,95	93,4
6	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 7

Результаты промышленных испытаний (качество сырых окатышей)

№	W, %	Пластичность, раз	Прочность, кг/окатыш		Гранулометрический состав, %					
			сырые	сухие	20	15	12	10	8	-8
1	8,0	5,1	1,23	3,84	13,5	40,8	21,8	18,5	4,2	1,2
2	8,85	5,8	1,46	4,0	4,2	39,1	46,0	8,8	1,6	0,3
3	8,85	9,1	1,3	5,0	1,5	30,2	47,6	15,9	3,2	1,6
4	9,35	13,8	1,06	1,37	0,0	12,6	19,7	24,9	36,1	6,7
5	9,55	4,3	0,7	1,54	1,9	10,3	20,8	32,0	29,0	6,0
6	8,8	6,8	1,12	3,31	1,3	35,0	45,0	12,5	5,0	1,2

Результаты промышленных испытаний (качество обожженных окатышей)

№	Прочность на сжатие, кг/окатыш	Лабораторная мельница		FeO
		> 5,0 мм	< 0,5 мм	
1	231,4	96,2	2,5	2,7
2	245,2	97,0	2,7	2,5
3	211,0	98,5	1,4	2,0
4	251,7	96,0	3,0	2,3
5	257,6	97,5	2,5	2,1
6	255,0	97,0	2,0	3,3

В соответствии с полученными при проведении лабораторных испытаний свойствами опытных агломератов были рассчитаны с помощью математической модели [12] варианты доменной плавки с введением в агломерационную шихту 1 % и 3 % красных шламов [13]. Согласно расчетам, расход кокса в доменной плавке составил: в базовом варианте, при содержании красного шлама в агломерате 1 % и 3 % — 396,6 кг/т чугуна, 394,5 и 397,9 кг/т чугуна соответственно. Производительность доменной печи составила, соответственно, 6241, 6235, 6141 т/сутки. Объем доменной печи 2200 м³, содержание агломерата в доменной шихте 40 %.

Анализ результатов расчета показал, что положительное влияние улучшения прочности агломерата при использовании красного шлама практически сглаживается снижением общего содержания железа в доменной шихте. Для сохранения содержания железа на уровне базовых значений в шихте доменной плавки можно использовать несколько вариантов: снижение основности агломерата с одновременным поднятием отношения CaO/SiO₂ в железофлюсе; добавление новой железосодержащей составляющей в агломерационную шихту, например, окалины [13].

Таким образом, лабораторные и расчетные исследования и промышленные испытания подтвердили возможность утилизации красных шламов в качестве железосодержащей добавки (агломерат) и связующего как заменителя части бентонита (окатыши). Эта технология может быть реализована на металлургических предприятиях Свердловской области (АО «ЕВРАЗ КГОК», АО «ЕВРАЗ НТМК») и Челябинской области (ПАО «ЧМК», ПАО «ММК»).

Список литературы

1. Утков В. А. Перспективы развития способов переработки красных шламов в СССР и за рубежом. М.: Цветметинформация, 1981. 31 с.
2. Шморгуненко Н. С. Корнеев В. И. Комплексная переработка и использование отвальных шламов глиноземного производства. М.: Металлургия, 1982. 129 с.
3. Трушко В. Л., Утков В. А., Бажин В. Ю. Актуальность и возможности полной переработки красных шламов глиноземного производства // Записки Горного института, 2017. Т. 227. С. 547–553.
4. Трушко В. Л., Утков В. А., Сивушов А. А. Улучшение экологии доменного производства // Сталь. 2017. № 8. С. 63–65.
5. Утков В. А., Леонтьев Л. И., Яковлев М. Г. Уменьшение содержания щелочей, серы и фосфора при термическом окусковании красного шлама // Сталь. 2013. № 2. С. 12–13.
6. Газалеева Г. И., Орлов С. Л., Сопина Н. А. и др. Влияние вещественного состава красных шламов на технологические показатели их обогащения // Сб. тр. конгресса «Цветные металлы — 2012», Красноярск, 2012. С. 128–130.
7. Газалеева Г. И., Мушкетов А. А., Сопина Н. А. и др. Выбор схемы обогащения красных шламов // Цветные металлы. № 7. С. 46–50.
8. Братыгин Е. В., Газалеева Г. И., Дмитриева Е. Г. и др. Использование обогащенных красных шламов при производстве высокоофлюсованного агломерата с целью дальнейшей их переработки в доменных печах // Черная металлургия. 2013. № 1. С. 30–34.
9. Подгородецкий Г. С., Горбунов В. Б., Коровушкин В. В. и др. Исследование структуры красного шлама текущего производства Уральского алюминиевого завода // Известия вузов. Черная металлургия. 2012. № 3. С. 24–29.
10. Подгородецкий Г. С., Горбунов В. Б., Коровушкин В. В., Панов А. В. Исследование структуры красного шлама текущего производства Уральского алюминиевого завода после термической обработки в восстановительной газовой среде // Известия вузов. Черная металлургия. 2012. № 5. С. 8–14.

11. Отчет о НИР: Разработка научно-технических основ утилизации и переработки отходов металлургического производства для применения их при получении железорудного сырья для доменного производства чугуна / Государственный контракт № 14.515.11.0036 от 19.03.2013. Институт металлургии УрО РАН. 2013.

12. Ченцов А. В., Чесноков Ю. А., Шаврин С. В. Балансовая логико-статистическая модель доменного процесса. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 164 с.

13. Чесноков Ю. А., Леонтьев Л. И., Шешуков О. Ю. и др. Пирометаллургическая переработка отходов алюминиевого производства // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г. И. Носова. 2013. № 3 (43). С. 19–22.

14. Andrey Dmitriev. The Comprehensive Utilisation of Red Mud Utilisation in Blast Furnace // Recovery and Utilization of Metallurgical Solid Waste. Edited by Yingyi Zhang. London, United Kingdom: IntechOpen. 2019. P. 83–97.

УДК 621.928.6

ТЕХНИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ ПО УТИЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ ШЛАКОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ С ПОЛУЧЕНИЕМ АБРАЗИВНЫХ ПОРОШКОВ

В. Б. Пономарев¹, А. В. Катаев¹, И. В. Постовой²

(1 — Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, v.b.ponomarev@urfu.ru; 2 — ООО «Химинжиниринг», г. Екатеринбург, Россия, chems-ing@mail.ru)

На сегодняшний момент наиболее распространенным сырьем для получения порошков абразивоструйной очистки является гранулированный шлак медеплавильного и никелевого производства [1]. Гранулы шлака имеют высокую твердость по шкале Мооса и острую угловатую форму. Купершлак и никельшлак содержит кварц только в связанной форме, что экологически отличает его от кварцевых порошков. Так как удельная плотность гранул шлака выше по сравнению с большинством абразивных материалов, он обладает большей кинетической энергией удара. Абразив не является металлическим сплавом, поэтому он соответствует стандарту ISO 11126 [2]. Исходный гранулометрический состав частиц абразива находится в пределах 0,1–3,5 мм, однако по ISO 11126 максимальный размер зерен не должен превышать 3,15 мм, а минимальное содержание фракции минус 0,2 мм должно быть не более 5 %.

Грануляция купершлаков и никельшлаков производится, как правило, механическим дроблением (распылением) минерального расплава в воде. Для получения необходимой фракции абразива требуется высушить исходный материал и провести его сортировку.

Основным методом сухого разделения сыпучих материалов по крупности зерен является грохочение [3, 4] — разделение исходного материала по размеру зерен на просеивающей поверхности с калиброванными отверстиями. На эффективность грохочения влияет размер отверстий сит. При прохождении сырья через сито через каждое отверстие проходит только определенное количество зерен, и это число постоянно, причем данное явление не зависит от размеров отверстий. Общеизвестно, что грохочение по тонким границам требует в десятки раз больше производственных площадей и с учетом значительного абразивного износа тонких сеток малопригодно для задач сухого обогащения. Наиболее рациональное использование грохочения определяется размером граничного зерна не менее 1–1,5 мм.

Альтернативным способом тонкого грохочения является пневматическая классификация — разделение с использованием аэродинамических характеристик зерен в воздушном потоке по их массе и форме. Многочисленные исследования [5–8] показывают высокую эффективность применения воздушной классификации по границам менее 1 мм. Имеющийся опыт промышленного внедрения воздушных классификаторов для фракционирования гранулированных шлаков [9, 10] выявил наиболее подходящую конструкцию сепаратора — аппарат с наклонной жалюзийной решеткой с обратным прососом воздуха [11] (рис. 1). Отличительной особенностью аппарата является отсутствие герметизации узлов загрузки исходного и выгрузки крупного материала, а мелкий продукт осаждается первоначально во встроенной с классификатором осадительной камере и затем в циклоне.

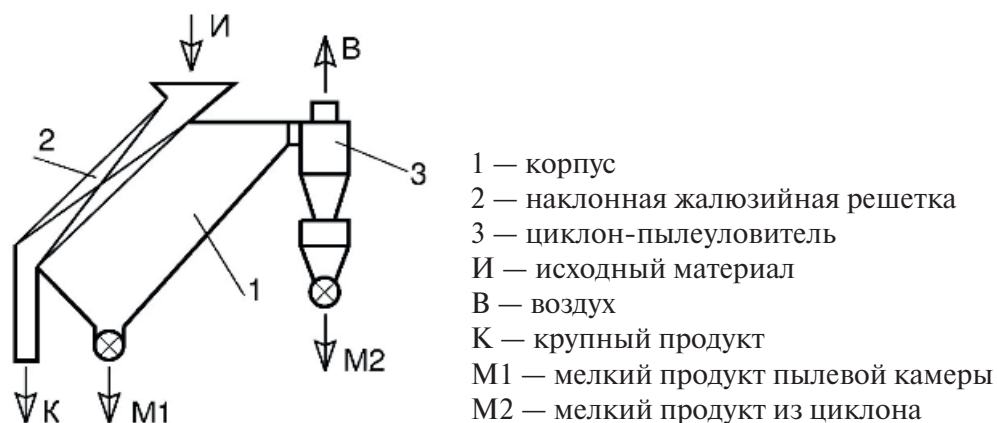


Рис. 1. Схема классификатора

При проектировании промышленного классификатора важно знать не только «остроту» или четкость разделения порошка по заданной границе разделения, но и его энергоэффективность, напрямую связанную с удельной нагрузкой по исходному питанию. Для выявления этого параметра (отношение расхода материала к расходу воздушного потока) проведен эксперимент, в котором расходную концентрацию исходного купершлака изменяли в пределах от 1 до 7 кг/м³.

Из полученных данных (рис. 2) следует, что классификатор работает стабильно до концентрации 6 кг/м³ с эффективностью по критерию Эдера-Майера [12] около 60 %. На классификацию подавался шлак (табл. 1) крупностью менее 5 мм.

Таблица 1

Исходный гранулометрический состав шлака

Размер фракций, мм	> 3,0	2,5–3,0	1,6–2,5	0,8–1,6	0,5–0,8	0,2–0,5	0,2–0,0
Содержание фракций, %	12,24	9,63	21,54	34,60	14,51	2,71	1,15

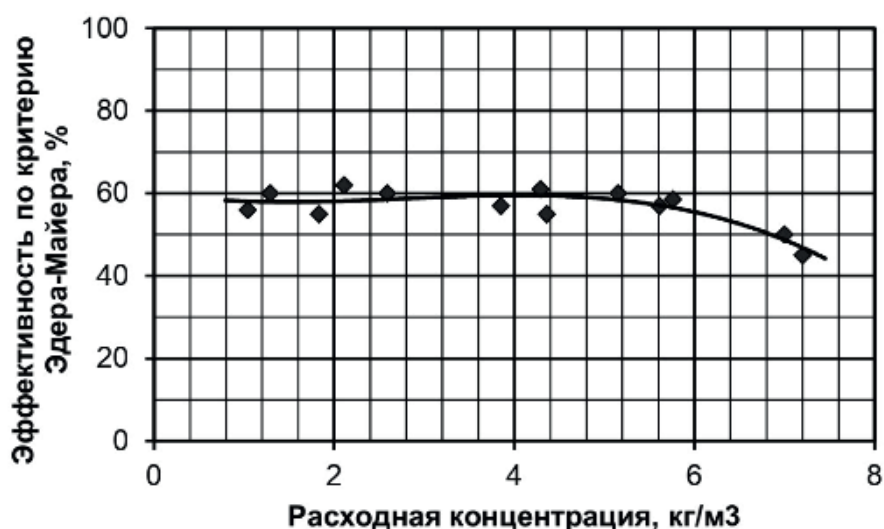


Рис. 2. Изменение эффективности разделения от расходной концентрации

Зная исходный гранулометрический состав, заданную производительность по исходному питанию, эффективность и границу разделения, несложно рассчитать основные размеры промышленного классификатора [13]. При этом для выбора вентилятора необходимо знать влияние скорости воздушного потока на граничное зерно (рис. 3).

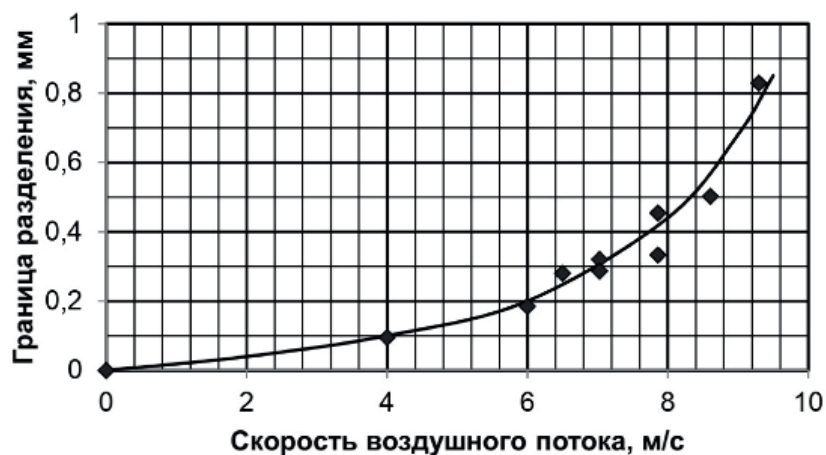


Рис. 3. Зависимость скорости воздушного потока на границу разделения материала

Согласно методике [13] была построена математическая модель процесса разделения купершлака по границе 500 мкм с производительностью по исходному питанию 50 т/ч, определены прогнозируемые режимные характеристики (табл. 2) и основные геометрические размеры аппарата.

Ориентировочный размер решетки промышленного классификатора — 900×2000 мм с проходным сечением 25 %, необходимый расход воздуха по границе 500 мкм составляет 9000 м³/ч.

Таблица 2

Прогнозируемые режимные характеристики процесса разделения купершлака

Скорость потока (w), м/с	Граница разделения (x ₅₀), мкм	Крупный продукт				Мелкий продукт			
		Выход, %	Остаток (%) на сите (мм)			Выход, %	Остаток (%) на сите (мм)		
			0,2	0,5	0,8		0,2	0,5	0,8
8	430	90,78	99,97	98,12	84,99	9,22	59,79	19,38	3,13
9	680	81,13	99,99	99,38	91,35	18,87	79,12	37,44	8,02

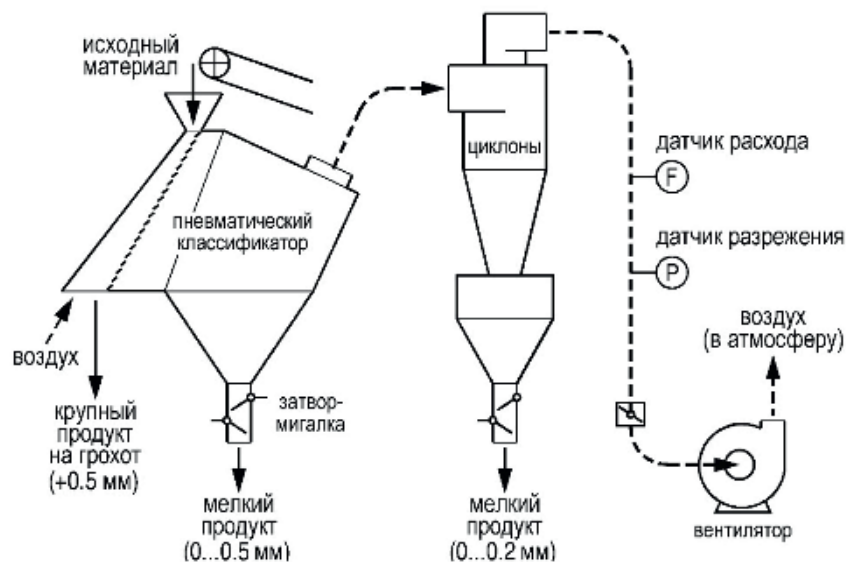


Рис. 4. Технологическая схема промышленной установки

На основании экспериментальных исследований и расчетов по модели процесса классификации в 2018 г. спроектирована и внедрена промышленная установка для получения абразивных порошков на предприятии ООО «Карабашский абразивный завод» производительностью 50 т/ч. Технологическая схема установки изображена на рисунке 4. Результаты процесса классификации купершлака на промышленной установке следующие: выход крупного обеспыленного продукта

83 %, остаточное содержание мелкой фракции 0–0,5 мм не более 3,5 %, фактическая граница разделения 0,45–0,50 мм при скорости воздушного потока через решетку 8–8,5 м/с, эффективность разделения 55–57 %.

Исходный купершлак после сушки в барабане поступает в пневматический классификатор, где осуществляется отдув мелкой фракции 0–0,5. После классификатора на грохоте производится отсев крупной фракции +3,5 мм.

Таким образом, можно заключить, что основные параметры промышленного аппарата для разделения купершлака достаточно точно соответствуют разработанной экспериментально-расчетной модели процесса пневматической классификации.

Список литературы

1. Козлов Д. Ю. Бластинг: Гид по высокоэффективной абразивоструйной очистке. Екатеринбург: Феникс, 2007. 216 с.
2. ISO 11126–3:1993. Технические условия на неметаллические абразивы для дробеструйной очистки. Ч. 3: Медные шлаки.
3. Ока У., Majima H. A. A theory of size reduction involving fracture mechanics // Canadian Metallurgical Quarterly. 1970. 2. P. 429–439.
4. Газалеева Г. И., Цыпин Е. Ф., Червяков С. А. Рудоподготовка. Дробление, грохочение, обогащение. Екатеринбург: Уральский центр академического обслуживания, 2014. 914 с.
5. Гальперин В. И. Воздушная классификация сыпучих материалов (об одной малоизвестной области техники). Ч. 3. Способы и устройства. Гравитационные воздушные классификаторы // Химическая промышленность сегодня. 2006. № 3. С. 33–44.
6. Borschev V. Ya., Dolgunin V. N., Dronova M. Yu. Cascade Gravity Separation of particulate Solids: Technological Peculiarities and mathematical modeling // Transactions of the State Technical University. 2005. Vol. 11, No. 4. P. 903–909.
7. Барский Е. М., Барский М. Д. Оптимальные скорости потока воздуха в гравитационных процессах разделения и их соотношение со скоростями витания и осаждения частиц // Обогащение руд. 2002. № 2. С. 60–63.
8. Шуина Е. А., Мизонов В. Е., Мисбахов Р. Ш. Влияние поперечной неоднородности потока газа на кривую разделения гравитационного классификатора // Вестник Ивановского государственного энергетического университета. 2015. № 5. С. 60–63.
9. Пономарев В. Б. Переработка металлургических шлаков методом пневматической сепарации // Сталь. 2015. № 2. С. 82–83.
10. Пономарев В. Б. Пневматическая сепарация никелевых шлаков для получения абразивов // Международный научно-исследовательский журнал. 2013. № 10–2 (17). С. 69–70.
11. Ponomarev V. Dry processing of rock breaking waste // Gornyi Zhurnal. 2015. № 12. P. 50–52.
12. Пономарев В. Б. Расчет и проектирование оборудования для воздушной сепарации сыпучих материалов: учебное пособие. Екатеринбург: Урал. ун-т, 2017. 96 с.
13. Пономарев В. Б., Шишкин А. С., Катаев А. В. Расчет каскадных пневматических классификаторов // Огнеупоры и техническая керамика. 2018. № 7–8. С. 35–38.

УДК 662.613.13:622.675

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ УГОЛЬНЫХ ТЭС

Ю. В. Рябов, Л. М. Делицын, Р. В. Кулумбеков

(Объединенный институт высоких температур РАН, г. Москва, Россия, delitzin@ihed.ras.ru)

В настоящее время уголь среди источников, используемых для производства электроэнергии, занимает первое место в мире. Его доля в общем топливном балансе составляет почти 40 %, и, судя по прогнозам, она вряд ли будет снижаться. Ежегодно в золоотвалы мира поступает до 750 млн т золошлаковых отходов (ЗШО), что требует больших площадей для их складирования. В России количество ЗШО составляет >1,5 млрд т. Золошлаковые отходы являются крупнейшим источником загрязнения почвы, атмосферы, попадания вредных компонентов, содержащихся в золе,

с фильтрами через дно шлакоаккумуляторов в грунтовые воды. В таблице 1 приводятся данные по годовым объемам ЗШО, образующихся при сжигании углей в основных странах — производителях электроэнергии, и процент их использования в промышленности [1].

Таблица 1

Годовые объемы производства золы в странах — производителях электроэнергии на основе угольного топлива

Страна	Производство ЗШО, млн т	Использование золы, %
Китай	385,0	70
США	118,0	54
Индия	105,0	45
Члены Евросоюза	52,6	90
Россия	26,6	10

В Европейском союзе по состоянию на 2004 г. около половины объема летучей золы использовали в качестве наполнителей и вяжущих веществ в производстве бетонов, а также в виде добавок в цементной промышленности. В России золы используют в основном без их предварительного обогащения. Они широко применяются при мелиорации почв, обладая преимуществами перед известью и доломитом, благодаря большей степени влагоудержания, способности поддерживать оптимальную щелочность, что очень важно для буферизации почв. Однако при таком подходе к применению ЗШО не учитывается тот факт, что эти отходы, и в первую очередь летучая зола, содержат в себе практически все элементы таблицы Менделеева и могут быть источником производства многообразных полезных для народного хозяйства продуктов. Наибольшую экономическую ценность представляют собой содержащиеся в золах оксиды алюминия и кремния, которые могут быть извлечены в виде алюмосиликатного продукта для использования в производстве стройматериалов. Для его получения требуется предварительное извлечение углерода (недожога) и железосодержащих минералов. Это достигается путем привлечения физических и физико-химических способов обогащения, которые широко используют в переработке минерального сырья. Извлеченный из золы углеродный продукт применяют в качестве топлива на ТЭЦ, а железосодержащий концентрат, имеющий в своем составе легирующие элементы, в металлургии. Интерес представляют также и микросферы, образующиеся в процессе сжигания каменного угля и имеющие вид полых шариков, оболочка которых состоит из практически чистого глинозема (Al_2O_3). Такие микросферы обладают уникальными свойствами и имеют широкую область применения. Пригодность золошлаковых отходов для получения указанных продуктов определяется требованиями к их составу, сформулированными в стандартах как России, так и других стран. Так, потери массы при прокаливании золы, пригодной для производства цемента и бетона, не должны превышать 3–5 %, а для производства аглопоритового гравия — 10 % [2].

В работе [3] дан обзор способов использования ЗШО и тенденций развития технологий их предварительного обогащения на зарубежных и отечественных угольных электростанциях с целью получения вышеназванных полезных продуктов. Среди так называемых сухих способов обогащения рассмотрены механическая активация, электростатическая и магнитная сепарация. Широкое применение нашли электростатические сепараторы фирмы Separations Technologies LLC (ST) (США), которые обеспечивают разделение угольных частиц и частиц золы за счет приобретения частицами угля положительного заряда в электрическом поле сепаратора. Применение этого способа на отечественных ТЭС сдерживается, поскольку подавляющее большинство из них использует режим мокрого золоудаления. Среди мокрых способов обогащения ЗШО следует отметить гидроклассификацию и флотацию. При гидроклассификации используют различие в плотности угольных и зольных частиц. Фирмой Schauenburg MAB (Германия) была разработана, изготовлена и поставлена на ТЭЦ-22 Московской области установка для утилизации золошлаковых отходов, однако информация о ее промышленной эксплуатации отсутствует. При флотации используется различие свойств поверхности частиц угля (недожога) и золы. Введение поверхностно-активных веществ (собирателей) приводит к гидрофобизации частиц недожога и их прилипанию к пузырькам воздуха, вводимым в минеральную суспензию флотационной камеры.

Обстоятельные исследования, проведенные в ОИВТ РАН на золах многих отечественных ТЭС, сжигающих угли Кузнецкого бассейна, показали высокую эффективность флотации. Наиболее детально они были выполнены на летучей золе и золошлаковых отходах Каширской ГРЭС. Было установлено, что поверхностные свойства частиц недожога не идентичны свойствам частиц, поступающим в топку электростанций. В процессе горения частицы угля теряют летучие вещества, происходит графитизация и стеклование их поверхности, частичное «сращивание» углерода с алюмосиликатной матрицей золы. Эти изменения поверхностных свойств частиц флотируемого угля в результате термического воздействия приводят к существенному снижению их флотационной активности и увеличению расхода флотационных реагентов. В опытах по флотации проб золы Каширской ГРЭС показана эффективность применения в качестве реагентов-собирателей смеси керосина с тяжелым вакуумным газойлем, введения в эту смесь реагента-модификатора ПАВ-2, являющегося высокомолекулярным поверхностно-активным веществом, получаемым сополимеризацией нонилфенола с оксидом этилена. Использование ПАВ-2 позволяет уменьшить средний размер капель эмульсии газойля, что улучшает контакт собирателя с флотируемой частицей и снижает расход собирателя. Другой нежелательной примесью, которая может отрицательно сказаться на свойствах золы, используемой в производстве стройматериалов, являются железосодержащие частицы. В отличие от железорудного природного сырья железо в золе после сжигания находится в виде магнитных шариков (микросферы). Они слагаются магнитными, слабомагнитными и парамагнитными фазами, что оказывает определяющее влияние на выбор способов и аппаратов магнитной сепарации. Лабораторные опыты, проведенные на пробах золы Каширской ГРЭС, показали преимущества ленточного электродинамического сепаратора конструкции Ю. Н. Голубева, в котором вращающаяся магнитная система из постоянных магнитов (неодим — железо — бор) с чередующимися полюсами приводит к образованию, под воздействием вихревых токов, магнитных полей вокруг токопроводящих частиц. При взаимодействии индуцирующего и индуцируемого магнитных полей эти частицы выделяются из золы в виде «магнитного» продукта.

Последние годы отмечены разработкой комплексных технологий, включающих в себя гравитационные, флотационные и магнитные способы обогащения. Перспективными представляются комплексные технологии для золы ТЭС РФ, использующими угли непостоянного минерального состава. В качестве примера успешного применения такой комплексной технологии можно назвать завод фирмы Rock Top (Великобритания), который был введен в эксплуатацию в 1986 г. На заводе, работающем круглогодично, способами флотации, магнитной сепарации, при использовании вспомогательных процессов (сгущение, фильтрация, сушка) перерабатывают 800 тыс. т золы в год. При этом получают 4 тыс. т микросфер, 140 тыс. т углеродного продукта, 40 тыс. т сферического магнетита и 616 тыс. т алюмосиликатного продукта [4].

Результаты лабораторных исследований, выполненных на пробах золы Каширской ГРЭС в ОИВТ РАН, легли в основу интеграционной технологии, направленной на круглогодичную переработку ЗШО с получением всего диапазона ценных для народного хозяйства продуктов: алюмосиликатного, углеродного, железорудного и микросфер. Принципиальная схема данной технологии, основными операциями которой являются флотация и магнитная сепарация, представлена на рисунке.

Из золы первоначально во флотационной камере без подачи флотационных реагентов в аэрированной воде извлекают микросферы вместе с примесями. Пенный продукт из флотационной камеры поступает в сгуститель, в сливе которого концентрируются наиболее чистые сферы с неповрежденной гладкой поверхностью. В разгрузку сгустителя поступают тяжелые примеси, большие глобулы с мелкими сферами в полостях и впадинах. Камерный продукт операции флотации микросфер направляют на электродинамический сепаратор, в котором в магнитную фракцию выделяют сильно- и слабомагнитные минералы. Немagnetная фракция подвергается основной флотации при подаче в качестве собирателя смеси керосина и термогазойля, а в качестве вспенивателя реагент Т-66. Черновой концентрат направляют на перечистную флотацию, в результате которой получают конечный углеродный концентрат, состав которого приведен в таблице 2. Хвосты основной флотации и камерный продукт перечистки, так называемый промежуточный продукт, образуют при смешении четвертый продукт, получаемый в данной технологии, — алюмосиликаты, содержащие < 5 % С.

Характеристики четырех продуктов, полученных из золы Каширской ГРЭС, содержащей 0,4 % микросфер, 11,6 % углерода (недожога), 7,15 % Fe_2O_3 , представлены в таблице 2. Потери продуктов в процессе обогащения составили 4,8 % от исходной золы.



Рис. Основные операции схемы комплексной технологии обогащения золы, разработанной в ОИВТ РАН:
НМФ — немагнитная фракция; МФ — магнитная фракция

Характеристики продуктов, полученных из золы Каширской ГРЭС по технологии, разработанной в ОИВТ РАН

Таблица 2

Продукт	Содержание углерода, %	Содержание Fe ₂ O ₃ , %	Выход продукта, %	Извлечение продукта, %
Микросфера (средний диаметр 136–147 мкм)	0,36	3,84	0,2	48,0
Углеродный	64,5	—	14,5	80,6
Магнитный (Fe ₂ O ₃)	—	62,2	3,0	26,1
Алюмосиликатный	1,5–3,0	5,2	77,5	—

Разработанная в лабораторном масштабе комплексная технология переработки ЗШО Каширской ГРЭС проходит проверку на пилотной установке непрерывного действия фирмы ООО «Коралайна Инжиниринг» (г. Электрогорск Московской области).

Список литературы

1. Blisset R. S., Rowson N. A. A review of the multicomponent utilization of coal fly ash // Fuel. 2012. V. 97. P. 1–23.
2. Состав и свойства золы и шлака ТЭС: справочное пособие / под ред. В.А. Мелентьева. Л.: Энергоатомиздат, 1985. 288 с.
3. Рябов Ю. В., Делицын Л. М., Ежова Н. Н., Сударева С. В. Методы обогащения золошлаковых отходов угольных ТЭС и пути их вовлечения в хозяйственный оборот (обзор) // Теплоэнергетика. 2019. № 3. С. 1–21.
4. RockTron — Solution of the ash-and-slag waste problem // Vest. (Strit., Arkhit., Infrastruktura), 2012. No. 7. URL: <http://xn-8sbebnbtqnpzjefgfd2s.xn-plai/archive/articles/4474.html>.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БАКАЛЬСКИХ СИДЕРИТОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СТОЙКОСТИ ФУТЕРОВКИ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ АГРЕГАТОВ

В. С. Гуляков, А. С. Вусихис

(Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, gvs49@mail.ru)

Запасы сидеритов на Южном Урале составляют около 1 млрд т [1]. Эти руды имеют сравнительно низкое содержание железа (28–33 %) и повышенное (8–14 %) оксида магния. В настоящее время единственный реализованный способ переработки сидеритовых руд — доменная плавка. Технология подготовки, реализованная на Бакале, включает дробление сырой руды до класса 60–0 мм, выделение класса 10–60 мм, обжиг в шахтных печах. Обоженную руду рассеивают на классы 60–8 мм и 8–0 мм. Класс 60–8 мм подвергают сухой магнитной сепарации. Концентрат содержит 49–50 % железа при извлечении его около 75 % [1–4]. Классы 10–0 мм сырой руды и 8–0 мм обожженной являются отходами технологии и в дальнейшем используются как добавка в агломерационных процессах.

В процессе плавки в сталеплавильных агрегатах происходит разрушение их футеровки. В основном это связано с растворением в шлаке оксида магния огнеупоров [5]. Для повышения стойкости футеровки в шлак добавляют различные материалы, содержащие оксид магния.

В настоящей работе оценена эффективность использования для этой цели сырого сидерита класса 10–0 мм. Эксперименты проведены по следующей методике. В тигель из магнезита (%: MgO — 78,9; Al₂O₃ — 4,5; CaO — 2,2; SiO₂ — 2,8; P₂O₅ — 1,4; C — 10,2) с высотой 100 мм, внешним диаметром 70 мм, толщиной стенок 14 мм загружали шлак промышленной плавки ДСП Северского трубного завода (%: CaO — 5,4; FeO — 32,3; SiO₂ — 16,5; MnO — 6,1; Al₂O₃ — 6,3; MgO — 5,0; S — 0,2), к которому добавляли сидерит (Fe_{общ} — 36,64; FeO — 40,47; CaO — 1,95; SiO₂ — 7,2; MgO — 8,01; Al₂O₃ — 0,99; MnO — 1,83; п.п.п. — 33,4), нагревали до 1700 °С, выдерживали 1 час, охлаждали с печью. Параметры экспериментов приведены в таблице. После охлаждения тигли разрезались вдоль оси. Фотографии разрезов тиглей приведены на рисунке 1. На разрезах измеряли минимальную толщину стенок и отбирали пробы шлака для химического и фазового анализа.

Таблица

Параметры экспериментов

Опыт №	Соотношение шлаковой смеси		Толщина стенки тигля после опыта, мм	Температура испытаний, °С
	Шлак ДСП, г	Сидерит, г		
1	100	0,0	6	1650
2	100	0,0	5	1700–1800
3	0,0	140	13	1700
4	80	64	12,5	1700
5	120	40	10	1700
6	140	20	10	1700



Рис 1. Разрез тиглей. Цифры у фотографий соответствуют номеру опыта

Анализ результатов испытаний. Исходный шлак, имеющий основность ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2,1$), подвергали корректировке путем введения высокомагнезиальных добавок (сидерита). При этом существенно изменялся фазовый состав шлака. Происходило увеличение содержания тугоплавкой MeO -фазы с преобладанием в ней MgO (температура плавления 2800°C) и замена монтичеллиновой силикатной составляющей $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ (температура плавления 1498°C) на ларнитовую $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (температура плавления 2130°C). Шлакоустойчивость оценивали по утончению стенок тигля (рис. 2).

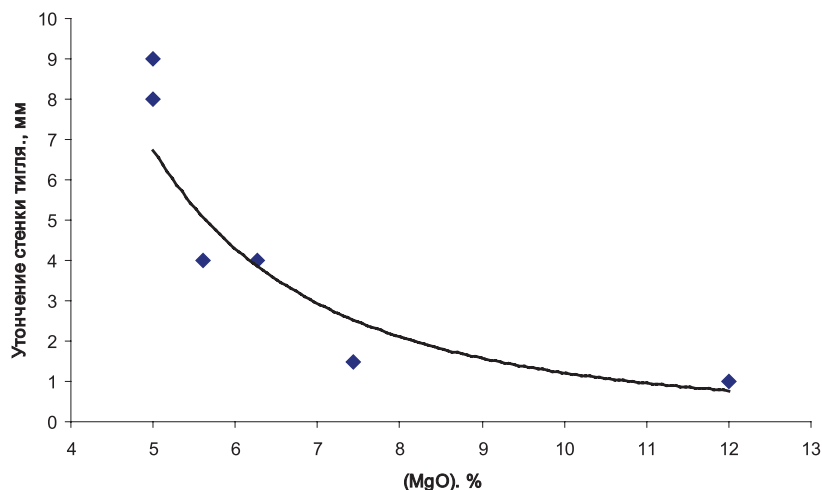


Рис. 2. Оценка шлакоустойчивости тиглей

Результаты эксперимента подтвердили тот факт, что чем больше MgO в шлаке, тем меньше растворяется футеровка [3, 5]. Максимальное разъедание футеровки, т.е. уменьшение толщины стенок тигля (табл., рис. 2) зафиксировано, когда не было добавок MgO в шлак — опыты 1 и 2. При внесении в шлак дополнительного количества MgO разъедание футеровки уменьшается. Опыт 3 проведен с загрузкой только сидерита. Конечный шлак содержал более 11 % MgO . Зафиксировано минимальное разъедание футеровки (1 мм). В опыте 4 долю MgO в шлаке довели до 7,5 % и получили близкое растворение футеровки (1,5 мм). Даже незначительное внесение дополнительного количества MgO (доля MgO в шлаке 5,5 и 6,5 %) сокращает разъедание шлаком футеровки (опыт 5 и 6) до 4 мм. Зафиксировано, что при добавке сидерита содержание тугоплавкой MeO -фазы (температура плавления более 2000°C) в шлаке возрастает примерно на 30 %, что весьма существенно для службы футеровки.

Таким образом, лабораторными исследованиями подтверждена необходимость повышения содержания MgO в шлаке (основностью выше 2) от 5 до 11 %. Магнийсодержащими добавками, в конкретном случае сидеритом, можно увеличить стойкость магнезиальной футеровки сталеплавильных агрегатов.

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

Список литературы

1. Вусихис А. С., Леонтьев Л. И., Кудинов Д. З. Применение сидеритовых руд Бакальского месторождения в производстве чугуна и стали // *Металлург.* 2017. № 2. С. 27–32.
2. Леонтьев Л. И., Ватолин Н. А., Шаврин С. В., Шумаков Н. С. Пирометаллургическая переработка комплексных руд. М.: *Металлургия*, 1997. 432 с.
3. Вусихис А. С., Гуляков В. С., Кудинов Д. З. Анализ эффективности использования бакальских сидеритов в металлургических процессах // *Металлургические процессы и оборудование.* 2013. № 2 (32). С. 16–24.
4. Вусихис А. С., Леонтьев Л. И., Гуляков В. С., Кудинов Д. З. Эффективность использования бакальских сидеритов в доменном процессе // *Проблемы черной металлургии и материаловедения.* 2015. № 1. С. 29–34.
5. Бабенко А. А., Кривых Л. Ю., Левчук В. В. Влияние содержания оксида магния на рафинирующие свойства конвертерных шлаков // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия.* 2010. № 4. С. 20–23.

УЛУЧШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ НОРИЛЬСКОГО ПРОМЫШЛЕННОГО РАЙОНА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИИ НЕПРЕРЫВНОГО КОНВЕРТИРОВАНИЯ МЕДНЫХ ШТЕЙНОВ

С. С. Озеров¹, С. Ю. Ерошевич², В. Б. Грицких², Р. А. Пахомов¹, Л. Б. Цымбулов¹
(1 — ООО «Институт Гипроникель», г. Санкт-Петербург, Россия, OzerovSS@nornik.ru;
2 — ПАО «ГМК «Норильский Никель», г. Санкт-Петербург, Россия)

На текущий момент на Медном заводе (МЗ) Заполярного филиала (ЗФ) ПАО «ГМК «Норильский Никель» получение черновой меди осуществляют по традиционной технологии конвертирования медных штейнов в горизонтальных конверторах Пирс-Смитта. Данная технология имеет известные недостатки:

- периодичность процесса, вызванная необходимостью прекращения подачи дутья на период заливки штейна, слива продуктов плавки (шлака, сульфидной массы, черновой меди) и загрузки твердых материалов;
- невозможность применения дутья, в значительной степени обогащенного кислородом, из-за снижения стойкости футеровки фурменного пояса и необходимости использования фурм специальной конструкции;
- несовершенство конструкции горизонтального конвертера, что в условиях периодического процесса обеспечивает наличие значительного количества низких выбросов SO₂ содержащих газов.

Следствиями приведенных выше недостатков традиционной технологии конвертирования медных штейнов является образование нестабильного потока отходящих газов с низкой концентрацией SO₂, что усложняет и удорожает их утилизацию. По этим причинам бедные конвертерные газы в ЗФ ПАО «ГМК «Норильский Никель» не утилизируют, что неблагоприятно сказывается на экологической обстановке близлежащих населенных пунктов. Таким образом, традиционная технология конвертирования медных штейнов не удовлетворяет современным экологическим требованиям.

Коренное решение экологических проблем возможно при переходе к технологии непрерывного конвертирования медных штейнов, осуществляемого в печах Ванюкова. Специалистами ООО «Институт Гипроникель» совместно со специалистами ПАО «ГМК «Норильский Никель» разработана технология непрерывного конвертирования медных никельсодержащих штейнов на базе печей Ванюкова, которая характеризуется: высокой удельной производительностью; возможностью переработки материалов различной крупности и влажности; вариативностью по использованию различных видов топлива (жидкое, твердое, газообразное); низким расходом топлива; возможностью ведения процесса на максимальном обогащении дутья кислородом вплоть до работы на технологическом кислороде, что создает благоприятные условия для утилизации отходящих газов; низким пылевыносом (~ 1 % от массы прогруженной шихты); низкими эксплуатационными затратами.

Разработанная технология непрерывного конвертирования планируется к реализации на Надеждинском металлургическом заводе (НМЗ) с использованием двух каскадно расположенных печей Ванюкова (рис. 1): печи Ванюкова конвертерной (ПВК) и печи Ванюкова обеднительной (ПВО), совместно образующих комплекс непрерывного конвертирования (КНК). В ПВК реализуется процесс непрерывного конвертирования с получением черновой меди и конвертерного шлака, в ПВО — процесс обеднения конвертерного шлака ПВК с получением Cu-Ni-Fe сплава и отвального шлака.

Продуктами плавки медного штейна ПВ в ПВК являются черновая медь и конвертерный шлак. Окислительный потенциал процесса конвертирования регулируют таким образом, чтобы содержание серы в черновой меди не превышало 0,05 %, а никеля — 0,5 %. Черновую медь направляют на передел анодного рафинирования. Состав черновой меди таков, что в ходе анодного рафинирования необходимо удалить только кислород, поэтому требуется одна восстановительная стадия процесса и не предполагается образование анодного шлака.

Отходящие газы ПВК направляют в систему мокрой газоочистки, аналогичную действующей на ПВ МЗ, где происходит их охлаждение и очистка от пыли до остаточной запыленности

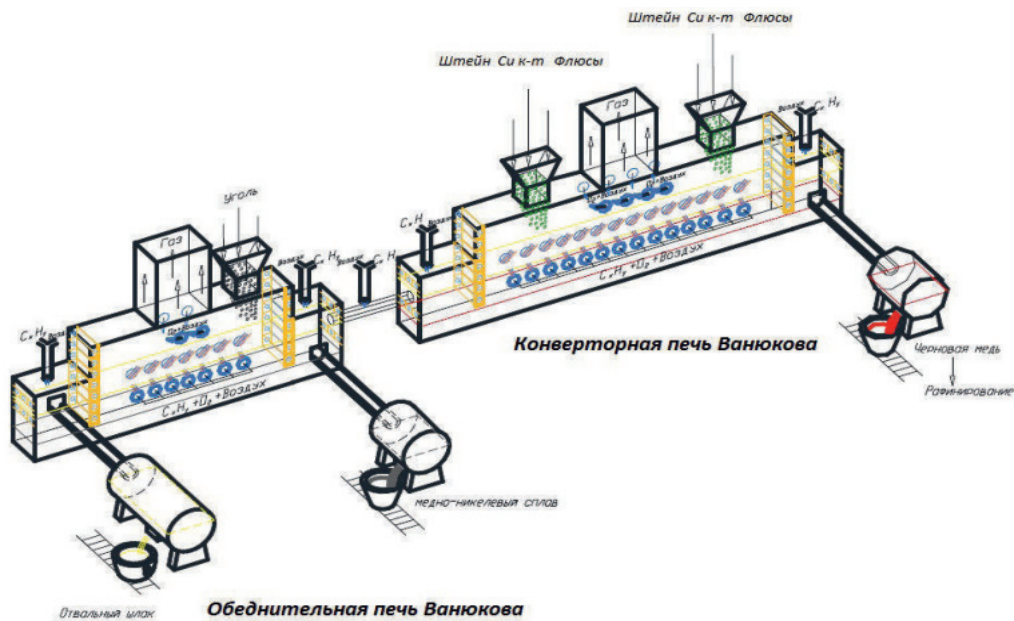


Рис. 1. Схематичное изображение КНК

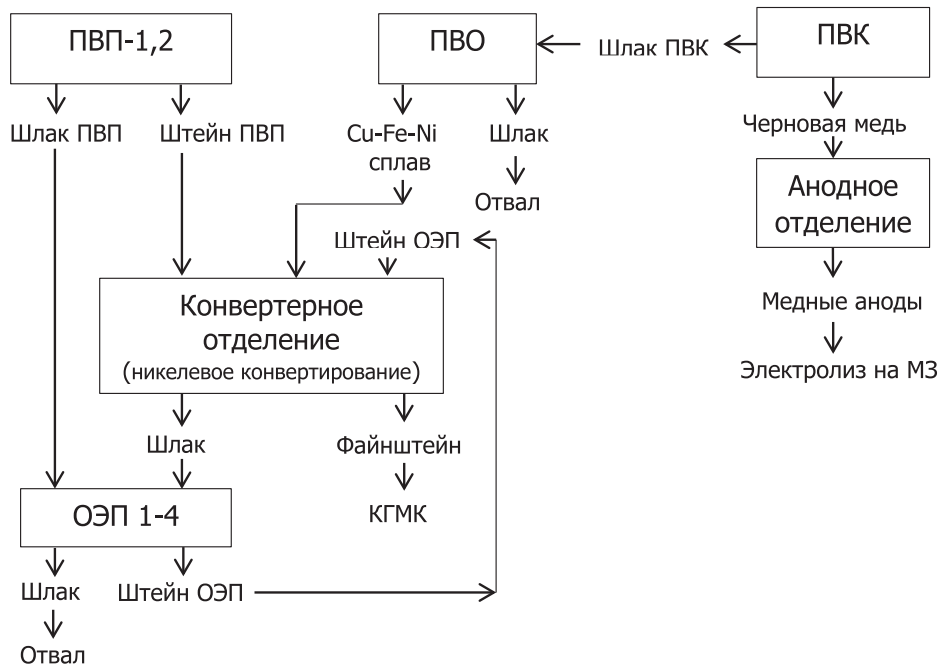


Рис. 2. Схема пирометаллургического производства НМЗ с учетом КНК

0,017 г/м³. Использование мокрой газоочистки позволяет предотвратить образование значительных количеств сернистого ангидрида и серной кислоты. Образующуюся в результате очистки отходящих газов пульпу осветляют в ламельных сгустителях. Осветленный раствор циркулирует в системе мокрой газоочистки, где его используют в качестве орошающей жидкости. Сгущенная пульпа после дегазации поступает на стадию фильтрации. Полученный кек возвращают в переработку в ПВК, а фильтрат выводят на нейтрализацию. Охлажденные и очищенные газы ПВК поступают на участок утилизации отходящих газов. Переход от традиционной технологии конвертирования медных штейнов ПВ в горизонтальных конвертерах к технологии непрерывного конвертирования на базе печей Ванюкова с утилизацией отходящих газов ПВК позволяет снизить выбросы диоксида серы на ~ 235000 т в год.

Образующийся при получении черновой меди в ПВК конвертерный шлак по желобу поступает в ПВО. Продуктами ПВО являются шлак отвалных кондиций и Cu-Ni-Fe сплав, близкий

по составу к мельхиору. В условиях действующего производства НМЗ вовлечение в переработку Cu-Ni-Fe сплава возможно только в конвертерном отделении (рис. 2). При разработке технологии непрерывного конвертирования рассмотрено 2 способа переработки Cu-Ni-Fe сплава ПВО в конвертерном отделении НМЗ: в виде расплава и в гранулированном виде, в качестве холодных оборотов.

Термодинамические расчеты работы конвертерного передела, выполненные с помощью программы для термодинамических расчетов Factsage, показали нецелесообразность переработки сплава в расплавленном виде по причине существенного перегрева, избыток тепла составит ~ 8–9 %. Кроме того, при транспортировке расплавленного Cu-Ni-Fe сплава от миксера к конвертерам на дне ковшей будут образовываться крупногабаритные недробимые обороты, что также скажется негативно как на работе конвертерного передела, так и на всей технологической цепочке в целом.

Исходя из этого, рациональным способом переработки Cu-Ni-Fe сплава на конвертерном переделе является использование его в качестве холодных оборотов. Для этого Cu-Ni-Fe сплав гранулируется путем диспергации расплава потоком воды от гидромонитора.

Возможны два варианта вовлечения гранулированного Cu-Ni-Fe сплава в качестве холодных оборотов при никелевом конвертировании: на стадии набора богатой массы и на стадии варки фанштейна. Результаты термодинамических расчетов и лабораторных экспериментов показали, что равномерная загрузка гранулированного Cu-Ni-Fe сплава в равных количествах на первом и втором этапе набора ванны является более рациональным вариантом работы конвертерного передела. При таком способе вовлечения в переработку сплава содержание серы в фанштейне практически не меняется и удовлетворяет стандартам предприятия — кондиционное содержание серы в диапазоне 22,0–22,8 %. Различие по содержанию серы в фанштейне или богатой массе с одинаковым содержанием железа при текущей технологии никелевого конвертирования и при вовлечении Cu-Ni-Fe сплава на стадии набора ванны по результатам экспериментов не превышает 4,5 % отн. В то же время загрузка медно-никелевого сплава на стадии «варки» фанштейна приводит к существенному снижению серы в фанштейне — до 19 %.

Вовлечение в переработку Cu-Ni-Fe сплава на стадии никелевого конвертирования позволяет дополнительно снизить выбросы диоксида серы и рационализировать тепловой баланс. При вовлечении металлического сплава ПВО в переработку на стадии конвертирования происходит обменная реакция между сульфидом железа штейнов и цветными металлами сплава в общем виде:



В результате происходит снижение выбросов диоксида серы в окружающую среду на ~56 000 т/год (рис. 3).

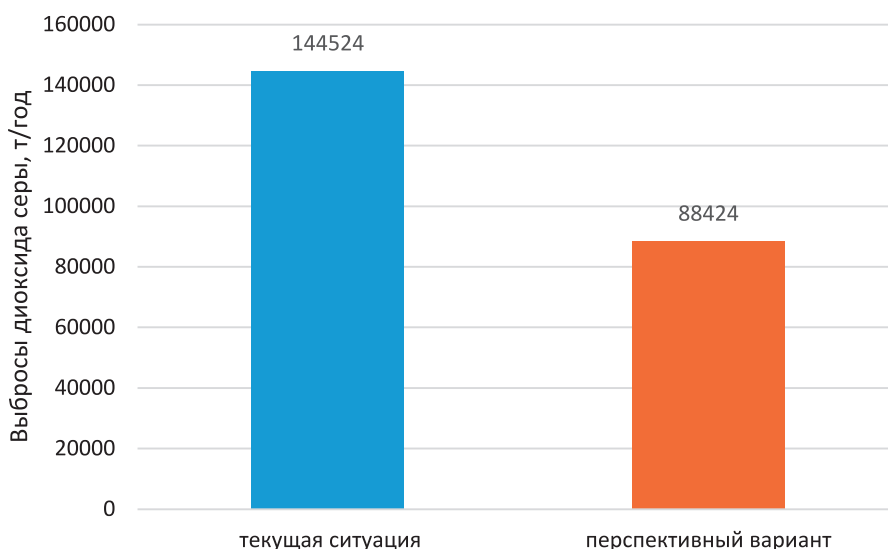


Рис. 3. Выбросы диоксида серы на конвертерном отделении НМЗ в различных конфигурациях производства

Совокупное снижение выбросов диоксида серы в окружающую среду при переходе от традиционной технологии конвертирования медных штейнов ПВ в горизонтальных конвертерах к технологии непрерывного конвертирования на базе печей Ванюкова, с учетом вовлечения в переработку Cu-Ni-Fe сплава на переделе никелевого конвертирования НМЗ, составляет более 291000 т в год. Кроме того, дополнительный благоприятный экологический эффект будет обеспечен за счет переноса конвертерных мощностей с медного завода, находящегося на границе жилой зоны г. Норильска, на Надеждинский металлургический завод, находящийся в относительном удалении от населенных пунктов.

Специалистами института «Гипроникель» выполнены расчеты рассеивания диоксида серы при переходе к технологии непрерывного конвертирования медных штейнов на НМЗ. Расчеты выполнены в соответствии с «Методами расчетов рассеивания выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферном воздухе», утвержденными Приказом Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 06.06.2017 № 273, с использованием унифицированной программы УПРЗА «ЭКОЛОГ» (версия 4.5), разработанной ООО «Фирма «Интеграл» и согласованной ФГБУ «ГГО им. Воейкова» Росгидромета. Характеристики и коэффициенты, определяющие условия рассеивания и местоположение контрольных расчетных точек, приняты в соответствии с действующим проектом ПДВ.

Результаты расчетов рассеивания диоксида серы при переходе к технологии непрерывного конвертирования с утилизацией отходящих газов показали, что приземная концентрация диоксида серы в жилой зоне г. Норильска составляет 0,97 дПДК, в районе Кайеркан — 0,64 дПДК.

Таким образом, переход к технологии непрерывного конвертирования медных штейнов ПВ МЗ позволяет значительно улучшить экологическую обстановку Норильского промышленного района и обеспечить соблюдение гигиенических нормативов в атмосферном воздухе населенных мест.

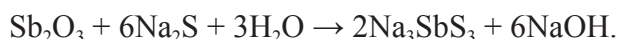
УДК 669.75

ИЗВЛЕЧЕНИЕ СУРЬМЫ ИЗ ПРОМПРОДУКТОВ СВИНЦОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Ф. Ф. Мухамадеев, А. А. Королев, К. Л. Тимофеев, В. А. Шунин, А. А. Кошкин, М. Н. Корякин
(АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия, *mff@elem.ru*)

В настоящее время одной из основных проблем в производстве свинца на АО «Уралэлектромедь» является накопление в технологическом цикле вредных примесей, прежде всего сурьмы и олова, приводящих к увеличению расхода реагентов, энергоресурсов, а также безвозвратным потерям свинца. Одним из каналов накопления сурьмы в технологии являются так называемые промпродукты, образующиеся при плавке окислов. В зависимости от состава окислов содержание сурьмы в образующихся промпродуктах меняется в диапазоне от 10 % до 30 %. Содержание олова не превышает 8–10 %.

Для извлечения сурьмы в отдельный продукт в настоящее время на предприятии была изучена возможность гидрометаллургической переработки данных промпродуктов. При этом за основу был взят известный цикл двух последовательных операций: «сульфидно-щелочное выщелачивание — электроэкстракция сурьмы». Методом рентгенофазового анализа было установлено, что сурьма в промпродукте преимущественно находится в форме Sb_2O_3 . Сульфидизация триоксида сурьмы при выщелачивании протекает по стандартному механизму:



Для оценки показателей извлечения сурьмы из промпродукта в опытно-промышленном масштабе проведено опробование данной схемы. Исходная концентрация сульфида натрия в растворе составляла от 145 до 200 г/дм³, гидроксида натрия от 10 до 30 г/дм³. На выщелачивание направляли измельченный промпродукт, содержащий, %: 41,5 Sb; 3,1 Sn; 0,5 As и 7,7 Pb. Непосредственно сам процесс проводили при температуре выше 95°C в течение 4 часов, что обеспечивало перевод около 72–75 % находящейся в составе промпродукта сурьмы в раствор. Концентрация сурьмы в электролите, получаемая по окончании выщелачивания, в среднем составляла 55 г/дм³.

Последующую электроэкстракцию сурьмы вели с использованием электродов из нержавеющей стали. При этом катодная плотность тока составляла 250 А/м^2 , обеспечивая селективный выход сурьмы в катодный продукт; анодная плотность тока была приближена к 800 А/м^2 , с преимущественным разрядом кислорода. Процесс вели при температуре электролита от 55 до 65°С , общее напряжение на ванне изменялось от $2,8$ до $3,4 \text{ В}$. Ориентиром окончания электроэкстракции считали снижение концентрации сурьмы в электролите ниже 5 г/дм^3 . После чего процесс останавливали и производили разгрузку электролизной ванны. Половину электролита при этом возвращали обратно на сульфидно-щелочное выщелачивание промпродукта — для приготовления исходного сульфидно-щелочного раствора, оставшуюся часть утилизировали.

В результате получен компактный катодный осадок с содержанием сурьмы порядка $96,2 \%$ (черновая сурьма) — это обеспечивало показатели выхода сурьмы по току в среднем диапазоне значений от 32% до 40% . На основании результатов проведенных экспериментов разработана принципиальная аппаратурно-технологическая схема (рис.) по переработке промпродуктов свинцового производства производительностью до 270 т черновой сурьмы в год. При этом необходимо отметить, что кондиция черновой сурьмы, получаемой после электроэкстракции, при последующем окислительном рафинировании может быть улучшена до требований марок СУ-1 или СУ-0.



Рис. Принципиальная технологическая схема переработки промпродуктов свинцового производства гидromеталлургическим способом

УДК 66.087:669.243.27

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ СОДЕРЖАЩИХ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

Л. Я. Агапова¹, С. К. Килибаева¹, Г. С. Рузахунова¹, Н. К. Шегебаев², Ж. Ж. Жумабеков²

(1 — Satbayev University, АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, Казахстан, rm.303.imo@mail.ru; 2 — РГП «Жезказганредмет», г. Жезказган, Казахстан, zhumabekov_1973@mail.ru)

В последнее время большой интерес во всем мире проявляют к жаропрочным никелевым сплавам (ЖНС) последних поколений, которые применяют для изготовления лопастей энергетических турбин и турбин реактивных двигателей. Сплавы, основу которых составляет никель, являются

многокомпонентными, высокоплавкими, высокопрочными и устойчивыми к истиранию. Своими особыми свойствами эти сплавы обязаны включению в их состав редких и дорогих элементов, таких, например, как рений. В настоящее время до 70 % всего производимого в мире рения используется в производстве ЖНС. Отходы обработки и эксплуатации ЖНС, содержащих до 9 % Re, являются одним из наиболее перспективных видов вторичного рениевого сырья. Доля рения, получаемого из вторичного сырья, составляет в мире 15–20 % от объема его производства [1–6].

Кроме рения в своем составе ЖНС содержат также такие металлы, как кобальт, хром, алюминий, вольфрам, молибден, тантал, ниобий, платина и гафний [4] и некоторые другие. Поэтому наряду с дорогостоящим рением также представляет интерес извлечение других ценных цветных и редких металлов в плане комплексной переработки отходов ЖНС. В Казахстане переработка подобного вторичного сырья отсутствует.

Казахстан, благодаря РГП «Жезказганредмет», до 2010 г. занимал третье место в мире по выпуску перрената аммония [7]. Однако на предприятии постепенно сокращалось его производство из-за нехватки сырья. В связи с реконструкцией Жезказганского медеплавильного завода — основного поставщика сырьевого источника рения — объем производства редкого металла снизился. Поэтому РГП «Жезказганредмет» в настоящее время ищет новые сырьевые источники рения, которые можно было бы перерабатывать на имеющемся производстве. Таким источником рения могут быть отходы ЖНС.

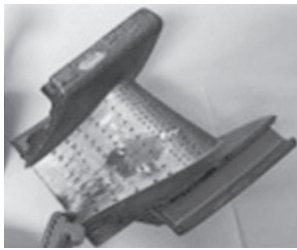
В настоящее время предложены технологии рециклинга рения из отходов ЖНС, сочетающие пиро- и гидрометаллургические методы [1, 5, 6]. Проблему измельчения отходов для их более эффективного гидрометаллургического вскрытия решают с использованием разных приемов: например, высокотемпературное сплавление кусков отходов с гранулированным алюминием в индукционной печи [5, 6]; спекание исходного материала с окислительной шихтой с последующим выщелачиванием [8]. Для переработки мелкодисперсных отходов используют прямое гидрохимическое выщелачивание концентрированными растворами минеральных кислот [1, 3, 5, 6].

Анализ литературы, посвященной вопросам переработки отходов ЖНС, показал, что главной проблемой является вскрытие этих отходов, особенно представленных в виде крупных кусков. Для кусковых отходов ЖНС чаще всего предлагают использовать электрохимические методы, основанные на анодном растворении материала под действием постоянного или переменного токов [4, 9–15]. Из полученных ренийсодержащих растворов рений может быть выделен методами экстракции и/или сорбции [1, 12].

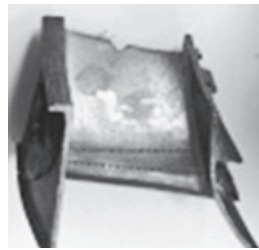
В АО «Институт металлургии и обогащения» разработана комплексная технология переработки металлических ренийсодержащих отходов ЖНС [14, 15], включающая анодное растворение отходов в серноокислых растворах с добавкой азотной кислоты с получением ренийсодержащего раствора и анодного шлама; кислотное растворение полученного шлама с целью доизвлечения в раствор рения, никеля, кобальта и получения концентрата тугоплавких редких металлов; экстракционное извлечение рения из объединенных растворов от анодного вскрытия отходов и химического растворения шлама; осаждение щелочью из рафината после экстракции рения никель-кобальтового концентрата.

Для электрохимического вскрытия отходов ЖНС была специально разработана конструкция и изготовлен лабораторный электролизер объемом 10 дм³, в котором были проведены испытания по анодному растворению различных образцов металлических отходов ЖНС с разной массой. Фотографии некоторых из них представлены на рисунке 1. Образцы отходов ЖНС анализировали химическим и рентгенофлуоресцентным методами. По данным анализа, образцы содержат, масс. %: 44,81–62,07 Ni; 6,57–8,75 Co; 1,95–2,72 Re; 0,57–1,68 Mo; 5,05–13,08 W; 2,96–12,43 Ta; 4,46–7,14 Cr; 0,16–0,64 Si.

Проведенные испытания показали возможность электрохимической переработки достаточно крупных (массой до 2 кг) кусков отходов без их предварительного измельчения. Установлено, что анодное растворение отходов ЖНС наиболее эффективно протекает в серноокислом растворе (100 г/дм³) с добавкой азотной кислоты (20 г/дм³) при плотности тока 500–1000 А/м², температуре 30–40°С, перемешивании раствора сжатым воздухом. В раствор переходит до 80–85 % рения, до 90–95 % никеля, кобальта, хрома и алюминия. В анодный шлак переходят практически полностью вольфрам, тантал, гафний и большая часть молибдена. При этом расход электроэнергии составил 7,1 кВт·ч на 1 кг ЖНС, а соотношение растворенной массы отходов к массе анодного шлама составило 3,55÷3,88 : 1.



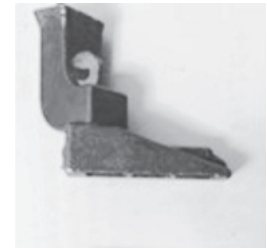
Образец 1
Масса 1 кг 695 г



Образец 2
Масса 460 г



Образец 3
Масса 370 г



Образец 4
Масса 70 г

Рис. 1. Образцы отходов ЖНС

Для проверки технологии в производственных условиях РГП «Жезказганредмет» был изготовлен опытно-промышленный электролизер объемом 100 дм³. Испытания проводили в цехе редких металлов в соответствии с ранее разработанной [14] технологической схемой переработки отходов ренийсодержащих жаропрочных никелевых сплавов (рис. 2).

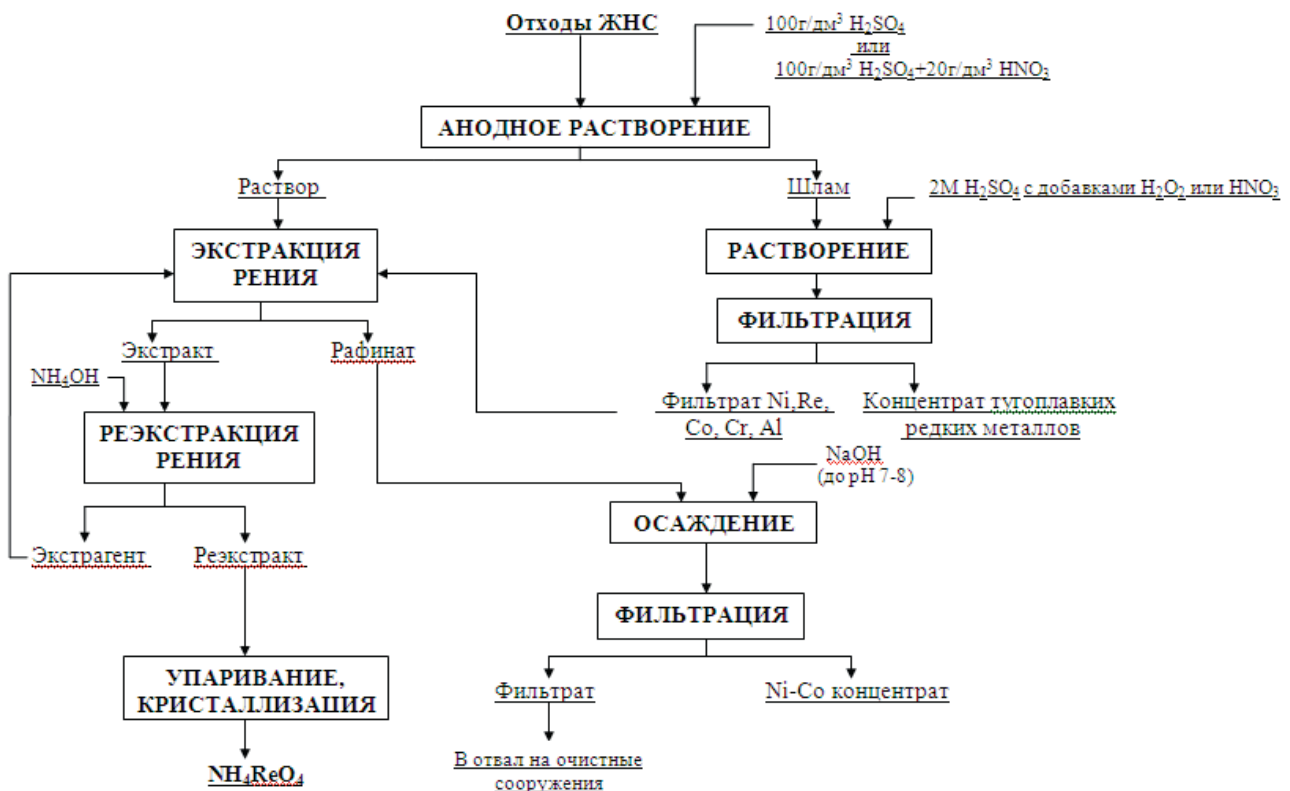


Рис. 2. Технологическая схема переработки отходов ренийсодержащих жаропрочных никелевых сплавов [14]

Испытания включали проведение следующих операций: анодное растворение кусков отходов ЖНС в растворе технической серной кислоты (100 г/дм³) с добавлением азотной кислоты (20 г/дм³) под действием постоянного тока с получением ренийсодержащего раствора и анодного шлама; химическое растворение анодного шлама в 2 М растворе технической серной кислоты с добавкой азотной кислоты с получением нерастворимого кека, представляющего концентрат тугоплавких редких металлов (вольфрам-танталовый концентрат); экстракционное извлечение рения из объединенных растворов от анодного вскрытия отходов ЖНС и химического растворения анодного шлама; осаждение раствором гидроксида натрия никель-кобальтового концентрата из сернокислого раствора рафината после экстракции рения.

Анодное растворение отходов ЖНС проводили при плотности тока до 1000 А/м², так как при этом образуется меньшее количество анодного шлама, что в дальнейшем снижает затраты на его переработку, и достигается довольно высокий выход по току. Каждый час отбирали пробы раствора на содержание рения и кислоты. В процессе анодного растворения отходов периодически

производили дозагрузку кусков ЖНС в электролизер. Через 4 часа электролиза содержание рения в растворе составляло в среднем 0,4–0,7 г/дм³. Раствор из электролизера сливали в накопительную емкость, заливали свежий раствор кислоты и далее продолжали процесс растворения.

За 282 часа работы с остановками на дозагрузку отходов и слив наработанных растворов в полупромышленном электролизере объемом 100 дм³ всего было переработано 134,68 кг отходов ЖНС. Масса нерастворенного остатка отходов составила 4,26 кг. Всего растворилось 130,42 кг отходов ЖНС. Масса анодного шлама составила 23,32 кг, а соотношение растворенной массы отходов к массе анодного шлама — 5,59: 1. Скорость анодного растворения отходов ЖНС составляла в среднем от 0,355 до 0,683 кг/час. Расход электроэнергии на растворение 1 кг отходов ЖНС составил в среднем от 7,9 до 11,75 кВт·ч.

Проведено химическое растворение полученных анодных шламов в 2 М растворе технической серной кислоты с добавкой азотной кислоты. Получен фильтрат, в который из анодных шламов перешло до 70 % Re и 90 % Ni и Co, а также 16,82 кг концентрата тугоплавких редких металлов (вольфрам-танталовый концентрат) с содержанием 35,97 % W и 21,29 % Ta.

Растворы после анодного вскрытия отходов ЖНС и химического растворения анодных шламов, а также воды после промывки концентрата тугоплавких редких металлов объединили и направили на экстракцию рения по существующей в цехе редких металлов технологии. Полученная богатая органика была направлена на твердофазную реэкстракцию. В процессе твердофазной реэкстракции образовалась пульпа черного перрената аммония, из которой был получен черновой перренат аммония с содержанием 68,4 % Re.

Из рафината после экстракции рения раствором гидроксида натрия осадил никель-кобальтовый концентрат, который фильтровали и промывали водой для удаления сульфата натрия и остатков щелочи. Всего получено 191,41 кг никель-кобальтового концентрата с содержанием 38,23 % Ni и 5,16 % Co.

Рассчитано сквозное извлечение металлов из отходов ЖНС в промпродукты и конечные продукты технологии переработки отходов сплавов. Сквозное извлечение рения в раствор, направляемый на экстракцию рения, составляет 96,59 %, а с учетом извлечения в богатую органику — 96,35 %; сквозное извлечение в никель-кобальтовый концентрат никеля составляет 98,75 %, а кобальта — 82,08 %; сквозное извлечение в вольфрам-танталовый концентрат вольфрама составляет 75,45 %, а тантала — 89,66 %.

На основании полученных результатов составлен баланс по рению, никелю, кобальту, вольфраму, танталу. Определены некоторые расходные коэффициенты по операциям переработки отходов ЖНС.

Список литературы

1. Касиков А. Г., Петрова А. М. Рециклинг рения. М.: РИОР: ИНФРАВ-М, 2014. 95 с.
2. Каблов Е. Н., Петрушин Н. В., Светлов И. Л., Демонис И. М. Литейные жаропрочные никелевые сплавы для перспективных авиационных ГТД // Технология легких сплавов. 2007. № 2. С. 6–16.
3. Парецкий В. М., Бессер А. Д., Гедгагов Э. И. Пути повышения производства рения из рудного и техногенного сырья // Цветные металлы. 2008. № 10. С. 17–21.
4. Патент 2313589 RU. Способ выделения ценных металлов из суперсплавов / Штоллер В., Ольбрих А., Меезе-Марктшеффель Ю. и др. Заявл. 14.11.2001; опубл. 10.08.2004.
5. Петрова А. М., Касиков А. Г., Громов П. Б., Калинин В. Т. Извлечение рения из отходов сложнотупленых жаропрочных сплавов на основе никеля // Цветные металлы. 2011. № 11. С. 39–43.
6. Петрова А. М., Касиков А. Г. Извлечение рения из отходов обработки и эксплуатации жаропрочных никелевых суперсплавов // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 3. С. 9–13.
7. Загородняя А. Н., Абишева З. С., Шарипова А. С. Современное состояние производства перрената аммония в Казахстане // Рений, Вольфрам, Молибден — 2016. Научные исследования, технологические разработки, промышленное применение: сб. матер. конф. М.: ГИНЦВЕТМЕТ, 2016. С. 27–30.
8. WO 08/000810. Recycling of superalloys with the aid of an alkali metal salt bath / Olbrich A., Meese-Marktscheffel J., Jahn M. et al. Filing 29.06.07; publ. 03.01.08.
9. Левчук О. М., Палант А. А., Брюквин В. А. и др. Электрохимическая переработка отходов редких тугоплавких металлов под действием переменного тока // Цветные металлы. 2011. № 5. С. 29–34.
10. Яковлев М. А. Извлечение рения из жаропрочного сплава анодным растворением в серной кислоте // Труды молодых ученых. Владикавказский научный центр РАН. 2005. № 1. С. 50–52.

11. Патент 2484159 RU. Способ электрохимической переработки отходов жаропрочных никелевых сплавов, содержащих рений, вольфрам, тантал и другие ценные металлы / Левин А. М., Палант А. А., Брюквин В. А. и др. Заявл. 12.04.2012; опубл. 10.06.2013.
12. Палант А. А., Трошкина И. Д., Чекмарев А. М. *Металлургия рения*. М.: Наука, 2007. 298 с.
13. Чернышева О. В., Дробот Д. В. Варианты электрохимической переработки рений-содержащего жаропрочного сплава // *Химическая технология*. 2017. Т. 18. № 1. С. 36–42.
14. Агапова Л. Я., Абишева З. С., Килибаева С. К., Яхияева Ж. Е. Электрохимическая переработка техногенных отходов ренийсодержащих жаропрочных никелевых сплавов в сернокислых растворах // *Цветные металлы*. 2017. № 10. С. 69–74.
15. Пат. № 33395 РК. Способ электрохимической переработки металлических отходов ренийсодержащих жаропрочных никелевых суперсплавов / Агапова Л. Я., Абишева З. С., Кенжалиев Б. К. и др. Заявл. 06.10.2017; опубл. 18.01.2019, Бюлл. Промышленная собственность РК № 3, 2019.

УДК 669.054.8

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД

А. Г. Булаев

*(ФГУ «ФИЦ «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН», г. Москва, Россия,
bulaev.inmi@yandex.ru)*

Цветная металлургия является одной из важнейших отраслей для экономики России, а по добыче некоторых цветных и благородных металлов страна является мировым лидером. Так, по добыче никеля РФ в 2014 г. занимала второе место в мире (260 тыс. т), по кобальту — пятое (6300 тыс. т), по меди и свинцу — седьмое (850 и 195 тыс. т соответственно), по цинку — одиннадцатое (233 тыс. т) [1–3]. При этом наблюдается истощение запасов легкообогатимого сырья, которое хорошо поддается переработке с помощью традиционно используемых технологий (флотационное обогащение, обжиг, плавка, конвертирование), а многие месторождения, являющиеся сырьевой базой для наиболее значительных предприятий цветной металлургии, в значительной степени выработаны. Накопление большого количества отходов добычи руд, обогащения и металлургических переделов создает высокую нагрузку на окружающую среду, превращают территории вокруг ГОКов и металлургических заводов в зону экологического бедствия. В настоящее время объем накопленных отходов на многих ГОКах России и бывшего СССР точно неизвестен, как и содержание в них металлов, так как учет отходов обогащения в первой половине XX века зачастую не производился. Согласно различным оценкам, ежегодно в странах СНГ складировать в отвалах около 5 млрд т вскрышных пород и 700 млн т хвостов. Всего в отвалах горнодобывающих предприятий Российской Федерации накоплено более 40 млрд т отходов [4]. Отечественные исследователи сходятся на том, что данные хранилища негативно воздействуют на окружающую среду, прежде всего путем загрязнения поверхностных и подземных вод и, как следствие, почв [5, 6]. Постепенное исчерпание месторождений богатых руд приводит к тому, что хранилища отходов металлургических производств начинают рассматривать как техногенные месторождения ценных (цветных и благородных) металлов. Несмотря на это, вовлечение отходов обогащения и металлургического производства в хозяйственный оборот ограничивается отсутствием эффективных технологий для их переработки.

Целью данной работы было исследование процесса выщелачивания лежалых хвостов флотации полиметаллических (медно-цинковых) руд месторождений Урала растворами серной кислоты различной концентрации для определения технологической возможности селективного выделения цветных металлов из отходов обогащения, а также получения растворов трехвалентного железа, которые могут быть использованы для окислительного выщелачивания различного минерального сырья. В наших предыдущих исследованиях было показано, что данные пробы хвостов флотации могут быть подвергнуты биовыщелачиванию, однако получаемые продуктивные растворы характеризовались высоким содержанием ионов двух- и трехвалентного железа (10–15 г/дм³) и низкими концентрациями ионов цветных металлов (0,3–0,45 г/дм³), что затрудняло дальнейшее извлечение цветных металлов из жидкой фазы [7, 8]. Кроме того, было показано, что сернокислотное выщелачивание может позволить получать из образцов лежалых хвостов обогащения продуктивные

растворы с высокими концентрациями ионов Fe^{3+} , которые являются сильным окислителем и могут быть использованы для выщелачивания цветных металлов из различного сырья, включая шлаки и отходы их переработки [9].

Содержание металлов в образцах хвостов флотации показано в таблице 1. Частицы класса крупности -74 мкм составляли 95 % ($P_{95} = 74$ мкм). Пробы хвостов флотации характеризовались высоким содержанием железа в виде пирита и оксидных минералов.

Таблица 1

Содержание железа и цветных металлов в образцах лежалых хвостов флотации

№	$Fe_{\text{сумм}}, \%$	$Cu, \%$	$Zn, \%$
1	17,4	0,26	0,22
2	23,2	0,36	0,23

Выщелачивание цветных металлов из проб лежалых хвостов флотации проводили с помощью растворов серной кислоты (от 0,5 до 10 %) или дистиллированной воды. Выщелачивание проводили в перколяторах и на бутылочном агитаторе. В перколяторы загружали по 100 г лежалых хвостов, а выщелачивание проводили 100 см³ растворов кислоты или 100 см³ воды. При агитационном выщелачивании плотность пульпы (Т : Ж) составила 1 : 5, время выщелачивания составляло 3 ч.

Результаты экспериментов представлены на рисунках 1 и 2. Перколяторное выщелачивание позволило извлечь из первой пробы до 43 и 47 % Cu и Zn . Извлечение было максимальным при выщелачивании 1 и 2,5 % растворами серной кислоты. При агитационном выщелачивании максимальной была степень выщелачивания 2,5 % раствором серной кислоты (52 и 54 % Cu и Zn), но при этом степени выщелачивания всеми растворами, а также дистиллированной водой различались незначительно. Перколяторное выщелачивание позволило выщелочить из второй пробы хвостов до 54 и 37 % Cu и Zn , а агитационное — до 34 и 68 % Cu и Zn . Степень извлечения цветных металлов из второй пробы при выщелачивании водой не отличалась значительно от степени извлечения растворами кислоты. Во всех вариантах эксперимента увеличение концентрации H_2SO_4 вело к увеличению концентраций в продуктивных растворах ионов железа, что усложняет извлечение цветных металлов из растворов. Таким образом, было показано, что при определенных условиях можно достичь селективного выщелачивания цветных металлов и получить растворы с относительно низкими концентрациями ионов железа, что необходимо для дальнейшей эффективной экстракции ионов цветных металлов из раствора.

Так как первая проба хвостов содержала помимо меди и цинка 0,7 г/т золота, то были проведены дальнейшие исследования с целью извлечения золота из данной пробы отходов. Было исследовано влияние кислотного выщелачивания на дальнейшее извлечение золота цианированием. Для исследований использовали пробу хвостов флотации, подвергнутую перколяторному выщелачиванию 1 %-й серной кислотой, так как в этом варианте были достигнуты оптимальные показатели по селективному извлечению цветных металлов. Пробу хвостов после выщелачивания 1 %-м раствором серной кислоты подвергали выщелачиванию 10 %-й серной кислотой. После этого пробу хвостов и остатки кислотного выщелачивания подвергали сорбционному цианированию (концентрация цианида 1 г/дм³, 48 часов). Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2

Извлечение золота цианированием из пробы хвостов флотации и остатков кислотного выщелачивания

Продукт	Извлечение $Au, \%$
Лежалые хвосты флотации	50
Остаток после выщелачивания 1 %-й серной кислотой	49
Остаток после двустадийного выщелачивания 1 %-й и 10 %-й серной кислотой	65

Двустадийное кислотное выщелачивание с 1 %-й и 10 %-й серной кислотой обеспечило наиболее высокое извлечение золота, вероятно, позволив удалить оксидные минералы, что было необходимо для цианирования.

Со второй пробой хвостов были проведены дальнейшие исследования по агитационному выщелачиванию цветных металлов и получению раствора ионов трехвалентного железа, так как при

ее выщелачивании были получены растворы с более высокими концентрациями ионов Fe^{3+} . Для этого были проведены исследования по двустадийному агитационному выщелачиванию пробы хвостов при плотности пульпы Т:Ж = 1 : 2,5. На первой стадии выщелачивание проводили дистиллированной водой, а на второй — 10 %-й серной кислотой.

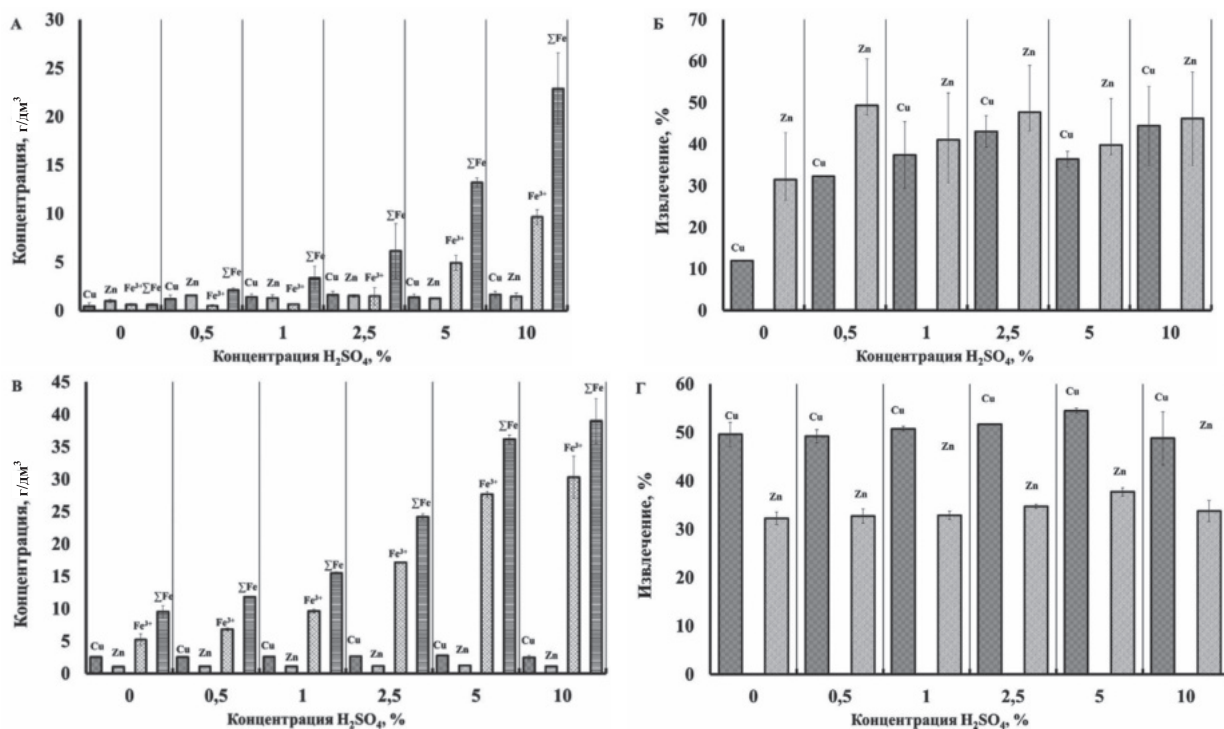


Рис. 1. Концентрации ионов металлов в продуктивных растворах перколяторного выщелачивания и степень выщелачивания меди и цинка: А и Б — первая проба, В и Г — вторая проба хвостов флотации

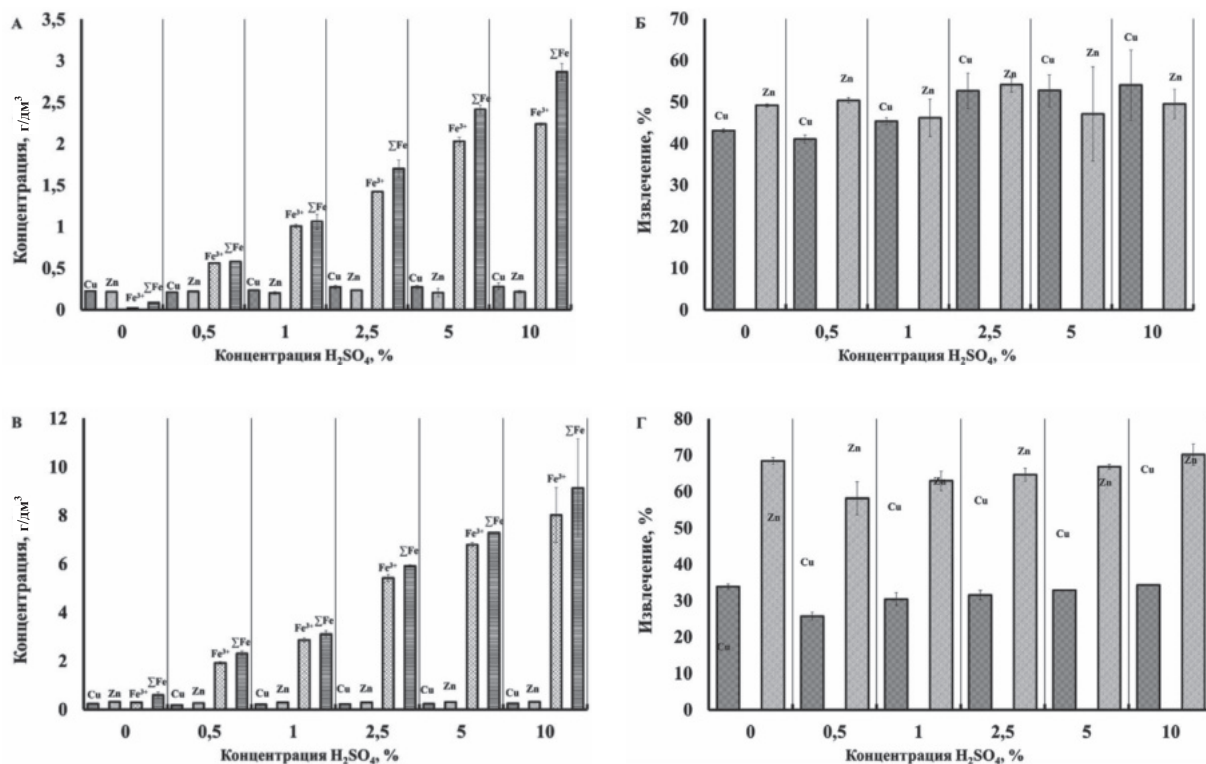


Рис. 2. Концентрации ионов металлов в продуктивных растворах агитационного выщелачивания и степень выщелачивания меди и цинка: А и Б — первая проба, В и Г — вторая проба хвостов флотации

Содержания ионов металлов в продуктивных растворах первой и второй стадий после 3 часов выщелачивания приведены в таблице 3. Показано, что при более высокой плотности пульпы степень выщелачивания меди и цинка на первой стадии была примерно такой же, как и при Т:Ж = 1 : 5 (31 и 64 % соответственно). При этом вторая стадия выщелачивания практически не обеспечила извлечения дополнительного количества цветных металлов, но позволила получить раствор, содержащий около 11 г/дм³ Fe³⁺.

Таблица 3

Содержание ионов железа и цветных металлов в продуктивных растворах двустадийного выщелачивания

Стадия	Fe ³⁺ , г/дм ³	Fe ²⁺ , г/дм ³	Cu ²⁺ , г/дм ³	Zn ²⁺ , г/дм ³
1 (выщелачивание водой)	0,788±0,04	0,7±0,06	0,4575±0,01	0,589±0,02
2 (10 % H ₂ SO ₄)	11,27±0,56	0,665±0,12	0,0638±0,003	0,0478±0,001

Продуктивный раствор второй стадии кислотной обработки пробы лежалых хвостов был использован в эксперименте по выщелачиванию цветных металлов из некондиционного медно-цинкового концентрата, содержащего 16 и 5,3 % меди и цинка. Выщелачивание концентрата проводили при 80 °С в течении 3 ч при Т:Ж = 1 : 10. Показано, что при 80 °С концентрация ионов Fe³⁺ в растворе снизилась за три часа примерно до 2,45 г/дм³. Из этого следует, что ионы трехвалентного железа были восстановлены до ионов Fe²⁺ в процессе окислительного выщелачивания, концентрация которых возросла до 14 г/дм³. Процесс окислительного выщелачивания сопровождался переходом в жидкую фазу железа, меди и цинка, содержащихся в концентрате. За 3 часа удалось извлечь в раствор около 14 % меди и 47 % цинка. Таким образом, было показано, что продуктивный раствор кислотного выщелачивания лежалых хвостов флотации может быть успешно использован для окислительного выщелачивания, например, некондиционных медно-цинковых концентратов, из которых можно удалять избыток цинка гидрометаллургическими методами.

Результаты данной работы показывают, что для переработки лежалых хвостов обогащения, содержащих ценные металлы, могут быть разработаны эффективные гидрометаллургические методы, позволяющие добиться не только высокой степени извлечения металлов, но и высокой селективности. При этом кислотное выщелачивание не только позволяет извлекать цветные металлы, но и увеличивает степень извлечения золота. Показана возможность получать продуктивные растворы, имеющие высокие концентрации ионов трехвалентного железа, которые могут быть использованы для выщелачивания других типов сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18–29–24103.

Список литературы

1. Стратегия развития цветной металлургии России на 2014–2020 годы и на перспективу до 2030 года / Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации. М., 2014. 261 с.
2. Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2014 году». М.: Минерал-Инфо, 2015. 319 с.
3. U. S. Geological Survey, 2015, Mineral commodity summaries 2015: U. S. Geological Survey, 196 p. URL: <http://dx.doi.org/10.3133/70140094>.
4. Основные показатели охраны окружающей среды // Статистический бюллетень. М.: РОССТАТ, 2015. 88 с.
5. Грановская Н. В., Наставкин А. В., Мещанинов Ф. В. Техногенные месторождения полезных ископаемых. Ростов-на-Дону: ЮФУ, 2013. 93 с.
6. Бурдзиева О. Г., Шевченко Е. В. Эколого-экономические аспекты хранения отходов горного производства // ГИАБ. 2010. № 8. С. 37–42.
7. Kondrat'eva T. F., Pivovarova T. A., Bulaev A. G. et al. Percolation bioleaching of copper, zinc and gold recovery from flotation tailings of the sulfide complex ores of the Ural region, Russia // Hydrometallurgy. 2012. V. 111–112. P. 82–86.
8. Булаев А. Г., Меламуд В. С. Биовыщелачивание цветных металлов из отходов обогащения // Международный научно-исследовательский журнал. 2018. № 12–1 (78). С. 63–71.
9. Muravyov M. I., Bulaev A. G., Kondrat'eva T. F. Complex treatment of mining and metallurgical wastes for recovery of base metals // Minerals Engineering. 2014. V. 64. P. 63–66.

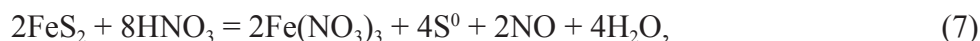
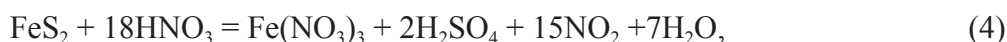
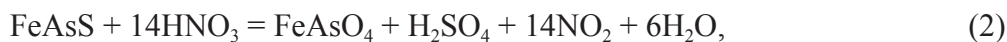
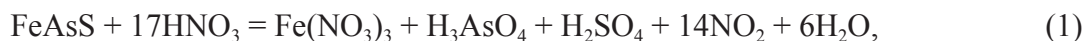
ИССЛЕДОВАНИЕ АЗОТНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ НИЗКОСОРТНОГО СУЛЬФИДНОГО ПРОМПРОДУКТА

*О. А. Дизер, Д. А. Рогожников, А. А. Шонперт, К. А. Каримов, П. С. Потапов
(УрФУ, г. Екатеринбург, Россия, Oleg.dizer@yandex.ru)*

В настоящее время для металлургического комплекса характерно вовлечение в переработку полиметаллических низкокачественных руд, для которых обогатительные фабрики вынуждены применять сложные многостадийные схемы селективной флотации. В процессе флотоселекции образуются различные вторичные низкосортные полупродукты — промпродукты, пиритные концентраты, отвальные хвосты и др. Особенностью этих материалов является то, что, с одной стороны, они содержат некоторые количества ценных элементов — цветные, благородные и редкие металлы. С другой стороны, в них находятся и экологически опасные компоненты, в первую очередь мышьяк [1], а также сурьма [2], в связи с чем складирование или захоронение данных техногенных отходов наносит серьезный урон окружающей среде. Поэтому представляется актуальным поиск способов переработки подобного техногенного сырья, отвечающих экологическим и экономическим требованиям современного общества [3–6].

В настоящее время ведутся исследования гидрометаллургических способов переработки подобного трудновоскрываемого низкосортного сырья [7–8]. Химический и минералогический составы исследуемого промпродукта в основном представлены оксидными фазами в виде Al_2O_3 (5–10 %), SiO_2 (20–25 %), а также сульфидами Fe (20 %), As (10 %), Sb (1–2 %), при содержании серы 20–25 %. Особой ценностью сырья является наличие в нем порядка 20–30 г/т золота и до 100 г/т серебра. Рентгенофазовый анализ показал наличие кварца (SiO_2), пирита (FeS_2), арсенопирита ($FeAsS$), стибнита (Sb_2S_3), мусковита ($KAl[AlSi_3O_{10}]OH_2$).

Взаимодействие основных сульфидных минералов, присутствующих в промпродукте, с азотной кислотой отражено следующими реакциями:



Для данных реакций были рассчитаны значения изменения энергии Гиббса, приведённые в таблице 1. По результатам проведенных термодинамических расчётов установлено, что в рассматриваемом температурном интервале процесс азотнокислотного выщелачивания пирита, арсенопирита и стибнита по представленным реакциям (1)–(8) является термодинамически вероятным. Можно сделать вывод, что для вскрытия представленных минералов и высвобождения благородных металлов из сульфидной матрицы метод их окисления азотной кислотой принципиально может быть применен в данных условиях.

Расчеты значений изменения энергии Гиббса, кДж/моль

Температура, °С	Номер реакции, ΔG , кДж/моль							
	1	2	3	4	5	6	7	8
25	-327,6	-996,7	-2494,8	-547,7	-1317,2	-646,8	-274,5	-1630,5
35	-317,8	-1014,6	-2508,8	-543,3	-1328,1	-652,6	-238,6	-1665,8
45	-308,4	-1032,4	-2522,7	-538,1	-1338,9	-658,3	-142,7	-1700,9
55	-296,2	-1050,1	-2536,6	-535,6	-1349,6	-664,1	-103,3	-1735,8
65	-287,2	-1067,6	-2550,4	-531,8	-1360,3	-669,9	-97,0	-1770,5
75	-278,6	-1085,0	-2564,2	-526,4	-1371,0	-675,7	-58,1	-1804,9
85	-266,3	-996,7	-2494,8	-520,4	-1381,6	-681,4	-17,2	-1839,2

Проведены лабораторные исследования по выщелачиванию изучаемого промпродукта в азотной кислоте. Для экспериментов были выбраны следующие условия: масса навески 100 г, температура 85°C, соотношение Ж: Т в пульпе варьировали от 4:1 до 10:1, время проведения экспериментов от 10 до 100 минут, концентрация кислоты от 2 до 10 моль/дм³.

Опыты проводили на установке (рис.), состоящей из круглодонного стеклянного реактора объемом 2 дм³, имеющего специальное дозирующее устройство для подачи азотной кислоты, а также отверстия для подачи воздуха от компрессора, контроля температуры и вывода нитрозных газов через водоохлаждаемый обратный холодильник. Реактор находился в термостатированных условиях. Перемешивание осуществляли при помощи верхнеприводной мешалки.

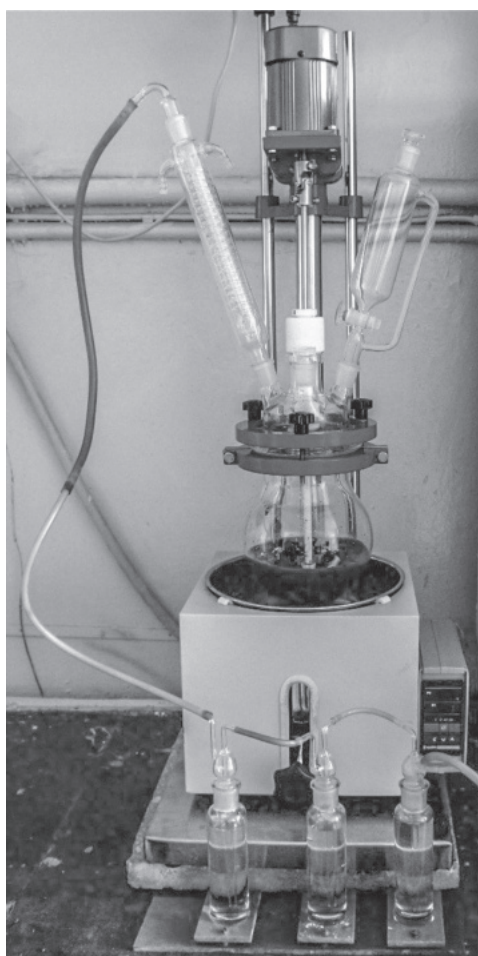


Рис. Реактор для азотнокислотного выщелачивания полиметаллического сульфидного сырья

В ходе подготовки эксперимента навеску концентрата распульповывали в воде, затем постепенно заливали азотную кислоту. По окончании эксперимента раствор выщелачивания фильтровали и анализировали на атомно-абсорбционном спектрометре Analytik Jena novAA 300. Кек выщелачи-

вания промывали, сушили и подвергали рентгенофлуоресцентному анализу на спектрометре Axios MAX фирмы PANalytical. Результаты азотнокислотного выщелачивания представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты азотнокислотного выщелачивания

№	Ж: Т	Концентрация HNO ₃ , моль/дм ³	Время опыта, мин,	Извлечение Fe, %	Извлечение As, %	Извлечение S, %
1	4:1	2	15	28,45	45,39	44,15
2	4:1	2	100	49,19	76,51	67,52
3	4:1	8	100	94,22	89,48	78,43
4	4:1	8	15	88,37	85,87	71,65
5	8:1	2	50	28,98	27,12	11,08
6	8:1	5	10	85,31	79,91	54,89
7	8:1	5	50	92,75	87,15	72,70
8	8:1	5	90	95,85	92,94	75,86
9	8:1	10	50	97,80	94,62	81,28
10	10:1	2	15	64,93	59,80	47,88
11	10:1	2	100	79,88	69,15	54,01
12	10:1	8	15	98,85	96,52	85,89
13	10:1	8	100	98,75	95,85	86,95

На основании проведенной серии опытов можно сделать вывод, что наиболее подходящими параметрами для оптимального перевода железа, мышьяка и серы в раствор и вскрытия соответствующих сульфидов являются: концентрация азотной кислоты 5 моль/дм³, соотношение жидкого к твёрдому 8:1, продолжительность 90 мин. При этих параметрах удается достигнуть извлечения Fe на 95,85 %, As — 92,94 %, S — 75,86 %.

Работа посвящена проблемам комплексного использования природных ресурсов с утилизацией образующихся в производстве техногенных отходов и максимальным извлечением ценных компонентов в виде товарной продукции. Объектом исследований являются полиметаллические труднообогатимые промпродукты, образующиеся при флотации рудных материалов. Показана экономическая и экологическая перспективность применения гидрометаллургических технологий для переработки подобного сырья. В качестве реагента предложено использовать азотную кислоту, позволяющую эффективно вскрывать исследуемые упорные материалы с переводом токсичных соединений мышьяка в раствор для последующей утилизации, а также концентрированием благородных металлов в твердых продуктах выщелачивания, пригодных для дальнейшего их извлечения известными методами.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18–19–00186).

Список литературы

1. Shoppert A. A., Loginova I., Rogozhnikov D. et al. Increased As Adsorption on Maghemite-Containing Red Mud Prepared by the Alkali Fusion-Leaching Method // Minerals. 2019, V. 9. P. 60.
2. Rusalev R. E., Rogozhnikov D. A., Naboichenko S. S. Investigation of complex treatment of the gold-bearing antimony flotation concentrate // Solid State Phenomena. 2018. V. 284. P. 863–869.
3. Болатбаев К. Н. Комплексное использование минерального сырья — состояние, резервы, приоритеты. Казгос ИНТИ, 2002. 33 с.
4. Воробьев-Десятовский Н. В. Упорные и дважды упорные золотосодержащие руды. Российская проблема настоящего и будущего и пути ее решения // Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование: сб. тр. конф. СПб., 2018. С. 18–19.
5. Dreisinger D. Hydrometallurgical process development for complex ores and concentrates // Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. 2009. V. 109. P. 253–271.
6. Козырев В. С. Некоторые тенденции развития сырьевой базы цветной металлургии капиталистических и развивающихся стран // Цветные металлы. 1991. № 12. С. 16–19.

7. Rogozhnikov D. A., Rusalev R. E., Dizer O. A., Naboychenko S. S. Nitric acid loosening of rebellious sulphide concentrates containing precious metals // *Tsvetnye Metally*. 2018. № 16. P. 38–44.

8. Dizer O. A., Rogozhnikov D. A., Naboychenko S. S. Hydrochemical Investigation of Dissolving Sulfide Gold-Bearing Raw Material of Uderey Deposit // *Material Science Forum*. 2019. V. 946. P. 535–540.

УДК 669.531:669.054.82/.83

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦИНКА И УТИЛИЗАЦИЯ ШЛАКОВ И ПЫЛЕЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

С. Н. Тюшняков, Е. Н. Селиванов

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

Проблема утилизации шлаков переработки сульфидных медно-цинковых руд Урала имеет весьма давнюю историю [1]. Свыше 80 лет шлаки отражательной, шахтной, а в последнее время — автогенной (печь Ванюкова, плавильный агрегат «Победа») плавки складировать в отвалы. За этот период накоплены [2] десятки млн т шлаков, содержащих 0,4–1,0 % Cu и 2,0–6,0 % Zn. Особенностью образующихся шлаков является то, что помимо оксидной основы, отвечающей системе FeO_x-SiO_2-CaO , в них содержатся Al_2O_3 , MgO, Cr_2O_3 , а также S, Sb, As, Pb, Cu, Zn и другие элементы, влияющие на категоричность продукта по степени опасности.

Для доизвлечения цветных металлов и загрузки освобождающихся мощностей обогатительных фабрик шлаки подвергают измельчению и флотации с выделением концентрата. При этом извлечение меди достигает 85 % (для медленно охлажденного шлака), а цинка 15–30 % [3]. Безусловно, такое решение проблемы не оптимально, поскольку основная масса шлака не используется, переводится в измельченное состояние, что требует других методов хранения.

Полная утилизация шлака может быть реализована по технологической схеме, включающей электротермическое восстановление, отделение цветных металлов и частично железа, с последующей корректировкой состава оксидного расплава до требований, соответствующих использованию охлажденного продукта в строительных целях. Товарными продуктами в этом случае будут: сплав Fe — Cu с примесями углерода и серы, возгоны (Zn, Fe, Cu, Pb, As, S) и оксидная составляющая, пригодная для получения фракционированного щебня. Эффективность технологии определяется в первую очередь количеством металлического сплава и цинксодержащих возгонов как концентратов ценных металлов. Показатели могут быть повышены съемом тепла при охлаждении шлака и получением низкопотенциальных энергоносителей. Корректировка состава оксидного расплава должна быть минимальной, поскольку введение избыточного количества флюсующих добавок определяет энергетические затраты.

Имея в виду значительное количество цинксодержащих отходов, образующихся на предприятиях черной металлургии (пыли, шламы газоочистки), представляет интерес их использование в качестве добавок, обеспечивающих повышение доли цинка в шихте и корректировку состава оксидного расплава. На первом этапе исследования в качестве таких добавок оценены пыль доменных (до 1,0 % Zn и 25 % C) и электросталеплавильных (до 20,0 % Zn) печей.

Методика исследования. Оценка гранулометрического состава пылей доменных (ДП) и сталеплавильных (СП) печей выполнена с использованием лазерного анализатора размеров частиц HORIBA LA-950. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проведен на дифрактометре ДРОН-2.0 (Cu K α — излучение) с идентификацией фаз по базе данных PDF-2. Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) образцов пылей и шлаков выполнен на растровом электронном микроскопе JSM-5900LV и энергодисперсионном рентгеновском спектрометре Oxford INCA Energy 200. В качестве исходного взят шлак автогенной плавки медно-цинковых концентратов. Составы использованных в работе материалов приведены в таблице. Лабораторные эксперименты по восстановлению металлов из расплава выполнены в печи постоянного тока на базе установки электрошлакового переплава.

Результаты исследования. В ходе ранее проведенного термодинамического моделирования (ТДМ) установлена [4] возможность полной отгонки цинка из шлака за счет обменных реакций

Химический состав цинксодержащих материалов

Материал	Cu	Zn	Fe _{общ.}	CaO	SiO ₂	S	C
Шлак 1	1,0	6,4	39,5	3,7	30,8	2,4	–
Шлак 2	0,8	4,0	35,1	4,9	30,5	0,9	–
Пыль ДП	0,02	0,5	41,1	6,8	5,7	0,2	21,0
Пыль СП	0,32	4,5	41,2	12,6	5,5	0,7	2,8

с участием оксидов железа и одновременного перевода части железа в металлическое состояние при повышенных температурах. Кроме того, подтверждена [5] возможность восстановления цинка монооксидом углерода и углеродсодержащими пылями черной металлургии из оксидно-сульфидного расплава при температурах 1350–1500 °С. На основании полученных при ТДМ данных для восстановления цинка и меди из шлаков при 1350–1500 °С необходимы добавки не менее 15–20 % пыли (20 % С) доменного производства. Совместную переработку шлаков и пылей сталеплавильного производства следует вести для развития восстановительных реакций с добавкой углеродсодержащих материалов (5 % кокса от массы шлака).

Согласно данным РФА, пыль доменных печей ОАО «НТМК» состоит в основном из оксидов железа (гематита — Fe₂O₃ и магнетита — Fe₃O₄) и углерода. По данным гранулометрического анализа, размер частиц пыли находится в интервале от 1,5 до 1170 мкм. Средний размер гранул ($d_{ср.}$) определен равным 150,8 мкм, а медианный (M_d) — 82,9 мкм. По данным РСМА, частицы пыли доменных печей представлены в основном оксидами железа с единичными фрагментами силикатов алюминия, кальция и магния [6]. Согласно данным микроанализа фаз в точках локального зондирования, крупные частицы пыли преимущественно отвечают гематиту Fe₂O₃, содержащему, %: 0,4–5,0 Mg, 0,4–2,8 Al, 0,9–8,3 Si, 0,3–4,0 Ca и 0,4–1,9 Ti. Некоторое количество магния выявлено в фазах ферритов состава MgFe_{0,6–1,4}O_{1,9–3,1}, содержащих до 1,4 % Ca и 1,0 % Zn. Ферритные соединения отвечают составу двухкальциевого феррита — Ca₂Fe₂O₅, в котором обнаружено, %: 3,3 Zn, 1,5 S и 5,2 других элементов-примесей.

Оценка состава единичной частицы пыли (рис. 1), выносимой газовым потоком из доменных печей, показала, что она состоит из основной фазы оксида железа (гематит с 1,1–1,6 % Al и 0,3–1,7 % Ti) с включениями Fe₂TiO₄. Идентифицированный титаномagnetит, содержащий до 2,0 % Al, 0,7 % Mg и 0,4 % Si, соответствует перерабатываемому на комбинате сырью Гусевгорского месторождения.

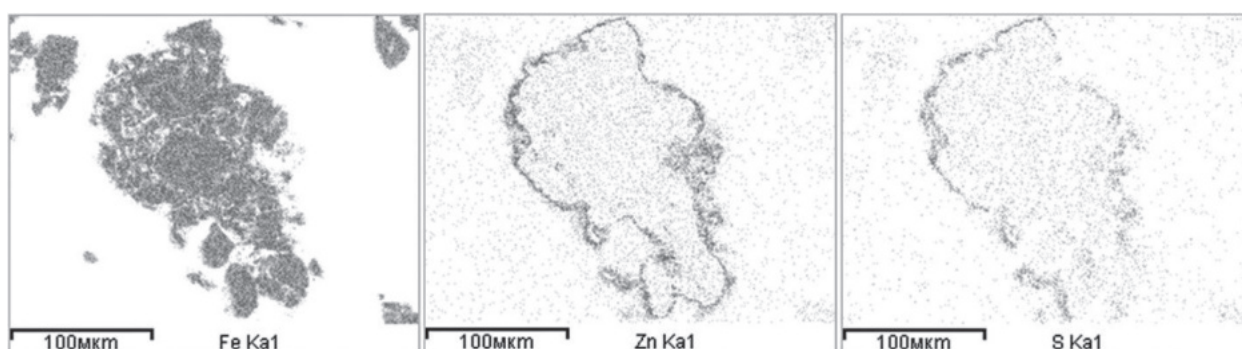


Рис. 1. Вид частицы доменной пыли в характеристическом рентгеновском излучении элементов

Важно отметить высокое (39–72 %) содержание цинка на поверхности частиц пыли, откуда можно предположить формы его нахождения в виде оксида, образованного в результате окисления металла, сконденсированного на поверхности частиц при охлаждении пылегазового потока. Наличие серы на поверхности частицы подтверждает [6] мнение о сульфато- и сульфидообразовании, происходящими при контакте с серосодержащим газовым потоком. Содержание цинка в поверхностном слое (1–5 мкм) достигает 70 %, а серы — 6 %.

В пыли рукавных фильтров сталеплавильных печей ПАО «Северский трубный завод» выявлены [7] оксид железа — Fe_3O_4 и ортосиликат кальция — Ca_2SiO_4 . Согласно данным гранулометрического анализа, данная пыль представлена большим количеством дисперсных (до 10 мкм) частиц, размер которых колеблется от 0,4 до 51,5 мкм. Средний размер частиц (d_{cp}) определен равным 3,6 мкм, а медианный (M_d) — 2,2 мкм.

Согласно данным РСМА, на шлифе пыли сталеплавильных печей основную площадь занимают частицы ферритов кальция сложного состава (рис. 2), содержащие цинк и марганец, фазовый состав которых можно идентифицировать как $\text{Ca}_{0,3-1,0}\text{Fe}_2\text{O}_{3,3-4,0}$. В этих фазах основным примесным элементом является цинк, содержание которого достигает 5,1 %, а также сера (1,1–1,3 %) и хлор (1,6–2,8 %). Источником серы и хлора в пыли являются органические примеси (масла, пластмасса и др.), вносимые в шихту плавки с металлоломом. Наличие в составе шихты электроплавки хлорсодержащих соединений делает возможным протекание процесса хлоридовозгонки [8, 9]. При температурах сталеплавильных процессов хлориды железа и цинка возгоняются, а затем при охлаждении пылегазового потока в очистных сооружениях конденсируются в виде самостоятельных фаз, в том числе на частицах пыли. В пыли газоочистки обнаружены фазы марганец-цинковых ферритов переменного состава — $\text{Zn}_{0,4-0,6}\text{Mn}_{0,3-0,6}\text{Fe}_2\text{O}_{3,9-4,5}$, содержащих до 9,4 Mn и 11,0 % Zn.

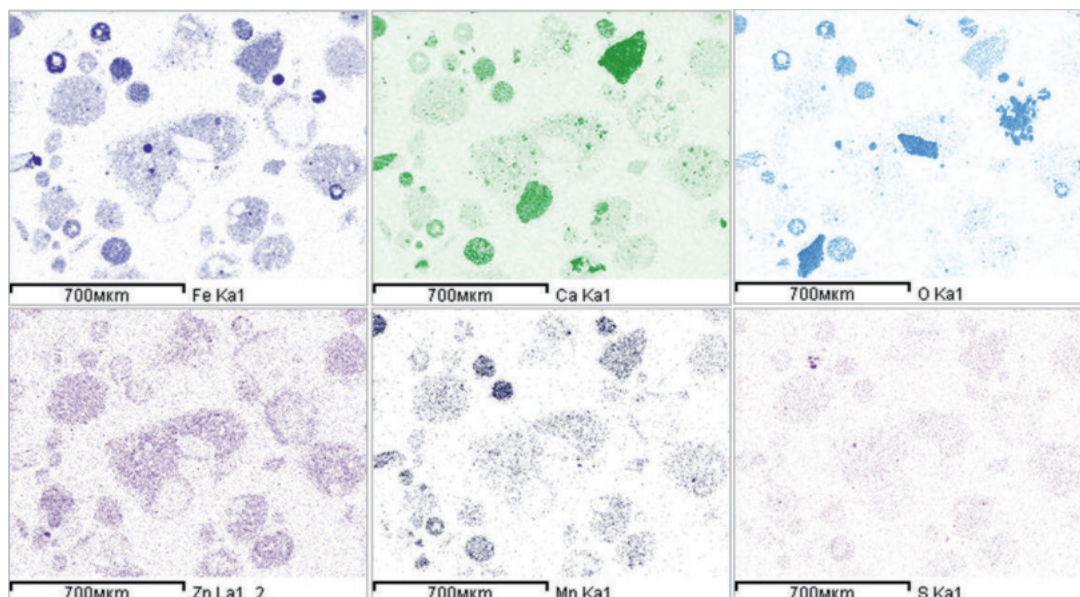


Рис. 2. Вид частиц пыли электросталеплавильных печей в характеристическом рентгеновском излучении элементов

Полученные сведения о структуре и составе пыли позволяют судить о возможных реакциях при их термической обработке.

Параметры восстановления цинка из шлаков оценены по скорости его отгонки на единицу поверхности расплава. Механизм и кинетика карботермического восстановления цинка из шлаковых расплавов изучены достаточно подробно, его лимитирующими стадиями является диффузия ионов к реакционной поверхности. Восстановление цинка может проходить как за счет косвенных реакций с участием монооксида углерода, так и обменных между оксидами цинка и железа (II), а также металлическим железом:



Механизм карботермического восстановления цинка из шлака определяется регенерацией CO. Диффузионные ограничения (рис. 3) вызваны замедленностью переноса ионов Fe^{2+} и Zn^{2+}

в шлаке, поскольку известно, что диффузия ионов Fe^{3+} в расплавах на порядок выше. Перезаряду ионов способствует электронная составляющая проводимости железистых шлаков.

Следует учесть, что диффузионные потоки (j_{Fe} , j_{Zn}) доставки ионов Zn^{2+} в зону реакции значительно меньше, чем ионов Fe^{2+} . С учетом того, что коэффициенты диффузии ионов Fe^{2+} и Zn^{2+} имеют практически равные значения ($D_{Fe^{2+}} \approx D_{Zn^{2+}}$) из-за близости их ионных радиусов, можно записать:

$$j_{Fe}/j_{Zn} = C_{Fe}/C_{Zn}, \quad (3)$$

где C_{Fe} , C_{Zn} — концентрации ионов Fe^{2+} и Zn^{2+} .

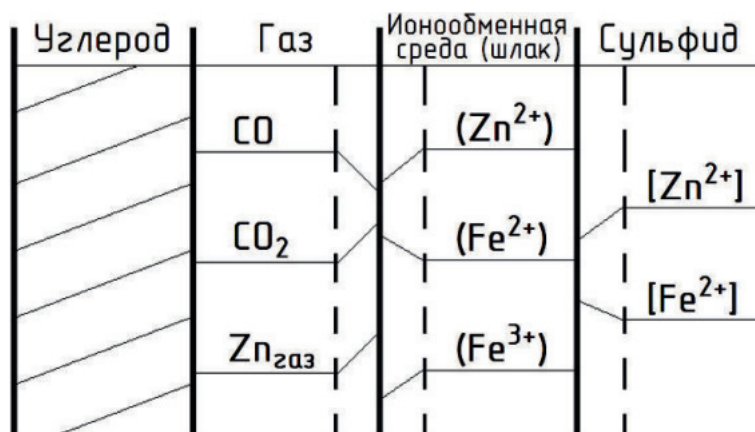
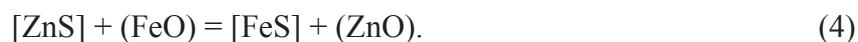


Рис. 3. Схема массопереноса при восстановлении цинка из оксидно-сульфидного расплава

Приведенные сведения поясняют повышенное содержание Fe^{2+} в диффузионном слое на границе газ — шлак.

Основным препятствием образования металлического железа и его накопления является реакция (1), приводящая к насыщению шлака ионами Fe^{3+} . Повышенная концентрация Fe^{3+} осложняет восстановление железа до металла и протекание реакции (2). Лишь при достижении содержания Fe^{3+} менее 1,0 % количество железа металлического как продукта восстановления и диспропорционирования FeO на $Fe_{мет.}$ и Fe_3O_4 достигает значимых величин.

Рассматриваемая шлаковая система по существу относится к оксидно-сульфидной в связи с наличием в своем объеме цинксодержащей сульфидной взвеси в виде механически вынесенных частиц штейна. Помимо того, в дисперсных углеродсодержащих материалах черной металлургии (пыль, шлам) цинк также находится в соединениях с серой. Поэтому последовательность превращений при совместной переработке и отгонке цинка следует дополнить обменной реакцией на границе штейн — шлак



Совместную плавку [10] цинксодержащего шлака и пыли доменного производства (добавка 10 %) можно отнести к карботермическому процессу, сопровождающемуся образованием возгонов (ZnO), оксидного и металлического ($Fe - Cu$) расплавов. После охлаждения силикатный шлак представляет собой стекло, содержащее 23,3 % $Fe_{общ.}$ и 58,6 % SiO_2 , с остаточным содержанием цинка около 0,01 %. Донная металлическая фаза содержит 5,4 % Cu и 0,6 % C . В уловленных возгонах обнаружено 60,1 % Zn , 10,3 $Fe_{общ.}$ и 0,7 % Cu . Согласно данным РФА, их основной фазой является ZnO с примесями SiO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , а также Cu_2O (слабо выраженные рефлексы).

Извлечение цинка в возгоны меняется в зависимости от полноты восстановления железа из шлака и составляет 83 % при остаточном содержании железа 28 % [10], но приближается к 100 %, если эта величина достигает 23,3 %. Степень обеднения шлака по меди, рассчитанная по ее остаточному содержанию, составляет 96 %.

Аналогичные эксперименты проведены [11] со шлаком 2. Показано, что варьирование количества доменной пыли (до 20 %) меняет остаточные содержания цинка и меди в оксидном расплаве.

Интенсивная отгонка цинка из шлака (4,0–6,4 % Zn) и восстановление меди (0,8–1,0 % Cu) имеют место в начале процесса, когда их концентрация снижается до 0,2–1,5 и 0,3–0,8 % соответственно.

Как отмечалось ранее, отгонка цинка из рассматриваемой системы осложнена обменными реакциями, связанными с переводом ZnS из сульфидных включений в шлаке и пыли сначала в оксидную фазу (шлак), а затем в газ. Высокожелезистый шлак, рассматриваемый как среда для реализации массообменных процессов, обеспечивает взаимодействие сульфидов цинка с оксидами железа и образование ZnO, что позволяет достичь высокой полноты извлечения цинка в ходе его восстановления из расплава. На основании полученных данных предложена принципиальная схема (рис. 4) совместной переработки шлака автогенной плавки медно-цинковых концентратов и пыли доменного производства в печах постоянного тока.



Рис. 4. Принципиальная схема переработки цинксодержащих техногенных отходов

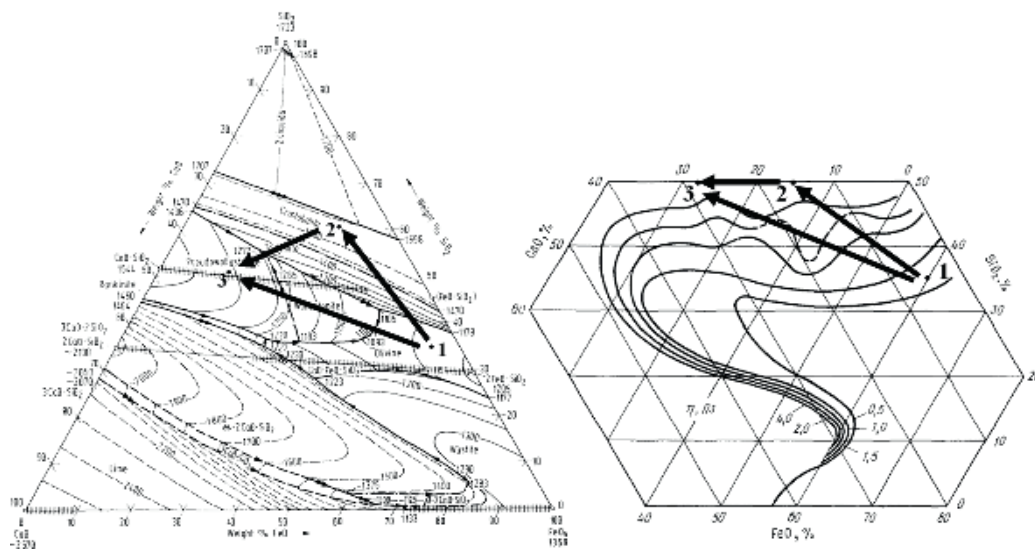


Рис. 5. Изменение состава и вязкости (1400 °С) шлака CaO-FeO-SiO₂ в ходе восстановительной плавки (1–2) и корректировки состава расплава (2–3), а также плавки с введением флюсов (1–3)

Обеспечение необходимых физико-химических свойств расплава в предлагаемом процессе достигнуто введением корректирующих добавок — извести и магнезита, что позволяет оптимизировать свойства шлакового расплава [12], повысить полноту извлечения из него цветных металлов

и железа. Предполагается, что такая корректировка позволит получать шлак с химическим и фазовым составами, отвечающими требованиям к производству строительных материалов (щебень, литье, шлаковая вата).

Исходя из литературных данных, минимальное количество корректирующих добавок, обеспечивающих достижение требуемых прочностных характеристик литья, необходимы при формировании оксидных расплавов, содержащих, %: 47–51 SiO₂, 15–21 CaO, 8–14 MgO, 7–13 FeO, 1–3 Fe₂O₃. Шлак после восстановления металлов содержит 23–36 % Fe_{общ.} и 31–59 % SiO₂. Необходимое количество корректирующих добавок (известь, магнезит) можно определить по диаграмме состояния (рис. 5). Следует учесть, что в ходе корректировки состава будут меняться свойства оксидного расплава: повышаются температура плавления и вязкость.

Наиболее простой способ последующего использования обедненного шлака заключается в изготовлении из него щебня, получаемого отливкой в формы или дроблением охлажденного материала [13]. Охлаждение шлака может быть совмещено с получением средне- и низкопотенциальных энергоносителей.

Таким образом, предложена принципиальная технологическая схема совместной переработки жидких цинксодержащих шлаков медеплавильного производства и пылей (шламов) черной металлургии. Технология обеспечивает утилизацию металлургических отходов с получением востребованных продуктов: цинковистых возгонов, медистого чугуна и шлака для производства строительных материалов. Оценка физико-химических свойств оксидных расплавов, определяющих возможность использования того или иного оборудования, рассматривается как предмет последующих исследований.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН и при поддержке по гранту РФФИ № 18–29–24093.

Список литературы

1. Медно-цинковая проблема Урала: тр. уральской конференции / под ред. А. Н. Вольского. М., Л.: ОНТИ НКТП СССР, 1935. 476 с.
2. Селиванов Е. Н., Брюквин В. А. Оценка масштабов образования цинксодержащих отходов в цветной металлургии России // Тр. конгр. «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов». Екатеринбург: УИПЦ, 2012. С. 56–61.
3. Селиванов Е. Н., Беляев В. В., Гуляева Р. И. и др. Фазовый состав продуктов и распределение металлов при флотации конвертерных шлаков Среднеуральского медеплавильного завода // Цветные металлы. 2008. № 12. С. 23–27.
4. Тюшняков С. Н., Селиванов Е. Н. Термодинамическое моделирование фазообразования при охлаждении цинксодержащего медеплавильного шлака // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 43. № 9. С. 102–107.
5. Тюшняков С. Н., Селиванов Е. Н. Термодинамическое моделирование восстановления цинка из медеплавильного шлака // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 43. № 9. С. 108–115.
6. Селиванов Е. Н., Тюшняков С. Н., Панкратов А. А. Формы нахождения цинка в пыли доменных печей // Металлург. 2018. № 3. С. 35–39.
7. Тюшняков С. Н., Селиванов Е. Н., Панкратов А. А. Формы нахождения цинка в пыли газоочистки электросталеплавильных печей // Металлург. 2018. № 6. С. 8–13.
8. Морозов И. С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов. М.: Наука, 1966. 253 с.
9. Энциклопедический словарь по металлургии: справ. изд. в 2-х т. / гл. редактор Н. П. Лякишев. М.: Интермет Инжиниринг, 2000. 821 с.
10. Тюшняков С. Н., Селиванов Е. Н., Чумарев В. М. Оценка скорости отгонки цинка из шлака в печи постоянного тока // Цветные металлы. 2013. № 12. С. 13–17.
11. Тюшняков С. Н., Селиванов Е. Н. Электротермическая переработка цинксодержащих шлаков и пылей металлургических переделов // Тр. Конгресса «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». Екатеринбург: УрО РАН, 2017. С. 562–566.
12. Selivanov E., Gulyaeva R., Istomin S. et. al. Viscosity and thermal properties of slag in the process of autogenous smelting of copper-zinc concentrates // Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min Metall. C). 2015. V. 124. № 2. P. 88–95.
13. Дворкин Л. И., Дворкин О. Л. Строительные материалы из отходов промышленности: учебно-справочное пособие. Ростов-на-Дону: Феникс, 2007. 368 с.

**ИССЛЕДОВАНИЯ ТРАДИЦИОННЫХ И НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
ПОДГОТОВКИ ЖЕЛЕЗОРУДНОГО СЫРЬЯ В КАДП ПАО «СЕВЕРСТАЛЬ»
С ЦЕЛЬЮ ОЦЕНКИ ПЕРСПЕКТИВ СНИЖЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ
НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ**

Т. В. Деткова, А. А. Калько, А. А. Елисеев

(ПАО «Северсталь», г. Череповец, Вологодская область, Россия, tvdetkova@severstal.com)

Центр исследования сырья (ЦИС), введённый в эксплуатацию в 2005 г. на Череповецком металлургическом комбинате, был создан с целью проведения испытаний по определению металлургических свойств, анализа качественных характеристик железорудного сырья, используемого при производстве агломерата и чугуна, а также физического моделирования процессов окускования. Наряду с такими направлениями разработок, как апробация нового сырья для аглодоменного передела, интенсификация агломерационного процесса, улучшение качества агломерата и исследований для формирования сырьевой стратегии холдинга, одной из целей стала оценка технологических возможностей снижения экологической нагрузки на окружающую среду в процессе агломерации железных руд.

Полный цикл физического моделирования всех технологических стадий получения агломерата — от подготовки шихтовых материалов до обработки спёка — обеспечивает выполнение задач, которые ставит жизнь, производство, бизнес (рис. 1). Контроль состава отходящих газов на содержание O_2 , CO и CO_2 позволяет проводить оценку эколого-энергетической эффективности процесса спекания, а проведённая в 2018 г. модернизация установки вооружила исследователей информацией о выбросах пыли, оксидов азота и серы. Теперь исследования экологической направленности в ЦИС вышли на новый уровень и дают возможность не только расчётным, но и экспериментальным путём определить изменение количества выбросов с агломерационными газами.

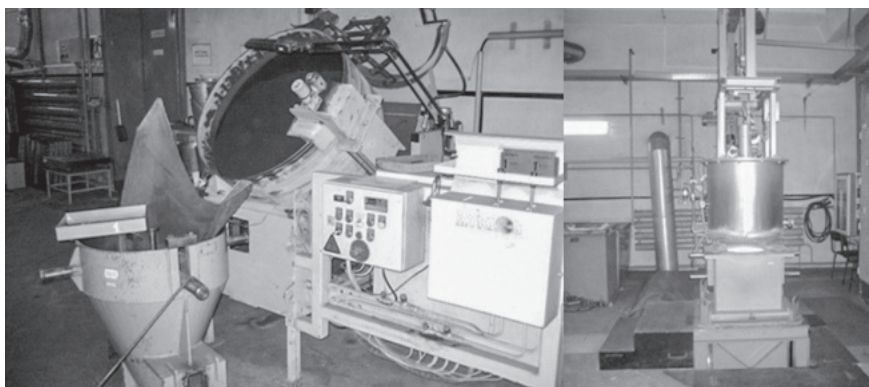


Рис. 1. Получение агломерата в ЦИС ПАО «Северсталь»

Некоторые исследования показали, что увеличение доли утилизируемых отходов в составе аглошихты не только не снижают качественные показатели продукта, а могут привести к их улучшению [1]. В составе комплекса испытательного оборудования ЦИС есть установки для определения как «холодной» (по ГОСТ 15137 и ISO 3271), так и «горячей» (индексы LTD по ISO 13930) прочности агломерата, что даёт дополнительную информацию о поведении полученного продукта в доменной печи. Например, была проведена серия опытных спеканий при увеличении в шихте удельного количества шлако-скраповой смеси с целью оценки изменения показателей процесса спекания и качественных характеристик агломерата.

К обычной оценке изменения удельной производительности по спеку, выхода годного, массовой доли железа в агломерате было показано, что показатель прочности агломерата по ГОСТ 15137 при рассмотренных вариантах шихтовых условий с повышением удельного расхода шлаковой смеси с 50 до 90 кг/т практически не изменился, а индекс горячей прочности показал устойчивую динамику к улучшению (рис. 2). При повышении расхода шлаковой смеси прирост «горячей» прочности

($LTD_{+6,3}$) составил 3,3 % абс., а при повышении основности агломерата получено увеличение «горячей» прочности агломерата ещё на 3,8 % абс.

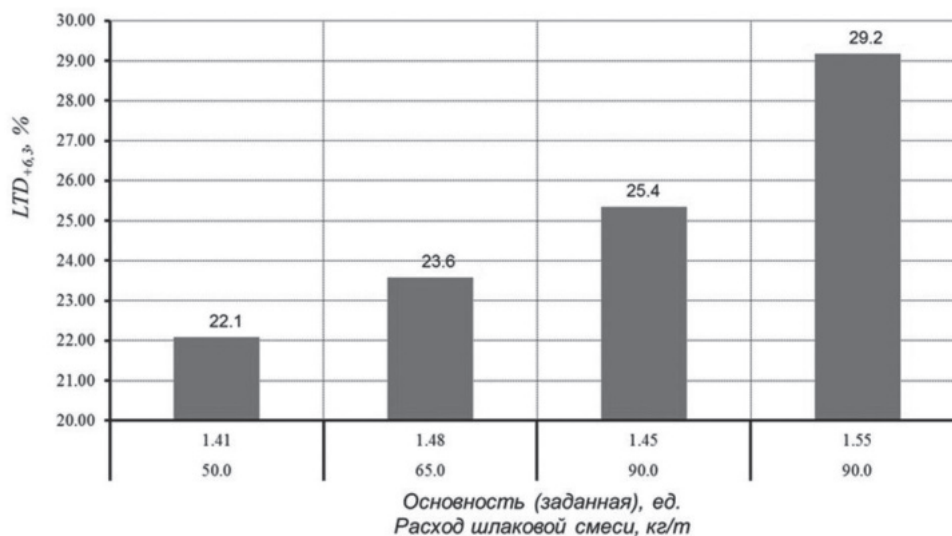


Рис. 2. Значения индекса прочности при восстановлении ($LTD_{+6,3}$) агломерата с разным расходом шлако-скраповой смеси

Полученные результаты были положены в основу перераспределения потоков рециклинга сталеплавильных шлаков на ЧерМК, что позволило скорректировать расходы материалов при производстве чугуна.

При проведении лабораторных исследований особое внимание уделяется отработке технологий вовлечения в рециклинг новых видов отходов [2], которые образуются на всех переделах комбината с пуском современных систем пыле-газоочистки технологических газов, а именно — мелкодисперсных цинксодержащих сухих видов аспирационной пыли. Диапазон отработки технологий составляет от незначительных добавок в агломерационную шихту до создания новых видов продукта для использования не только в доменном, но и сталеплавильном производстве. Это обусловлено тем, что неравномерность образования, повышенное содержание оксидов цинка и щелочных элементов, нестабильность химического состава и физических свойств железо- и флюсодержащих отходов негативным образом влияет на качество доменного офлюсованного агломерата, ход доменной плавки и продолжительность кампании доменных печей, а также ограничивает объемы их использования в аглодоменном переделе.

Разработанная в ЦИС технология альтернативной переработки шламов и пылей сталеплавильного производства — спекание особого вида агломерата или железофлюса, с возможностью его использования и на доменных печах, с применением технологии плавки с промывкой от цинковых отложений или использование железофлюса в предремонтные периоды. Возможно его применение в сталеплавильном производстве в качестве флюсообразующего материала или охладителя плавки. Также были исследованы варианты длительного хранения железофлюса при размещении на открытой площадке, и выполнен подбор технологических режимов для промышленных условий. Данная технология успешно опробована в агломерационном цехе № 2 коксоаглодоменного производства (КАДП) [3].

Важным аспектом отработки технологии было проведение анализа явления, впервые полученного в процессе спекания, — образования значительных отложений на колосниковой решётке и газоходах агломерационной установки (рис. 3). Результаты химического анализа отложений со стенок вакуум-камеры показали присутствие в данном материале значительного количества оксидов щелочных элементов (Na_2O и K_2O) и оксида серы SO_3 (табл. 1). Показано, что длительное применение технологии производства агломерата с использованием в шихте цинксодержащих пылей и шламов сталеплавильного производства может привести к увеличению газодинамического сопротивления колосникового поля агломерационных машин и газового тракта из-за образования отложений и настывей с высоким содержанием соединений щелочных элементов и серы.

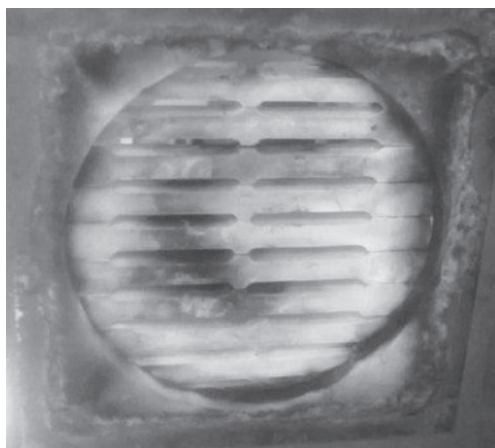


Рис. 3. Вид отложений при спекании железофлюса

Таблица 1

Химический состав отложений (% масс.)

Компонент	SiO ₂	CaO	Fe	ZnO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
Отложения	4,10	3,80	52,7	0,27	1,50	2,70	16,4
Цинксодержащий агломерат	4,31	11,68	56,00	0,41	0,23	0,16	—
Железофлюс	6,90	20,97	45,40	3,61	0,540	0,110	—

Отдельным этапом выполнена оценка возможности длительного хранения продукта на открытом воздухе при воздействии погодных условий. Стабилизированная проба годного агломерата (крупностью более 5 мм) общей массой порядка 240 кг была помещена в деревянном ящике на уличной площадке. Оценку свойств проводили путем периодического определения прочностных характеристик по ГОСТ 15137 (табл. 2).

Таблица 2

Показатели прочности высокоосновного цинксодержащего агломерата при хранении на открытом воздухе

Время хранения, мес.	0	1	2	3	4	5	6
Показатель прочности, %	69,7	70,3	68,6	69,4	69,0	70,4	71,8
Показатель истираемости, %	6,3	5,8	6,2	5,7	6,1	5,9	6,4

Отсутствие существенных изменений прочностных характеристик высокоосновного цинксодержащего агломерата при длительном хранении позволяет организовывать дискретное производство продукта с размещением на открытых складах с последующим периодическим использованием в зависимости от производственной и ремонтной программы комбината в целом. Таким образом, полученный в промышленных условиях железофлюс полностью соответствовал требованиям, предъявляемым к сырью для доменной печи, как по физическим, так и по химическим свойствам. Конечно, с учётом допустимой цинковой нагрузки для доменной печи. Кроме того, данный материал был рекомендован к применению в сталеплавильном производстве в качестве заменителя флюсообразующих материалов и металлолома. Только за один период производства порядка 14 тыс. т железофлюса было утилизировано 4 тыс. т цинксодержащей пыли, которая ранее только размещалась на площадках для складирования.

Исследования процесса спекания с контролем состава агломерационного газа дают возможность количественно оценить эффективность потенциальных технологических мероприятий по снижению выбросов в атмосферу при производстве агломерата. Так, серия экспериментов с распылением воды над спекаемым слоем позволила количественно оценить потенциал снижения величины выбросов оксида углерода (СО). На рисунке 4 показан результат снижения доли СО в аглогазе

при времени распыления воды 3, 10 и 15 минут относительно базового спекания (без распыления воды — синий график).

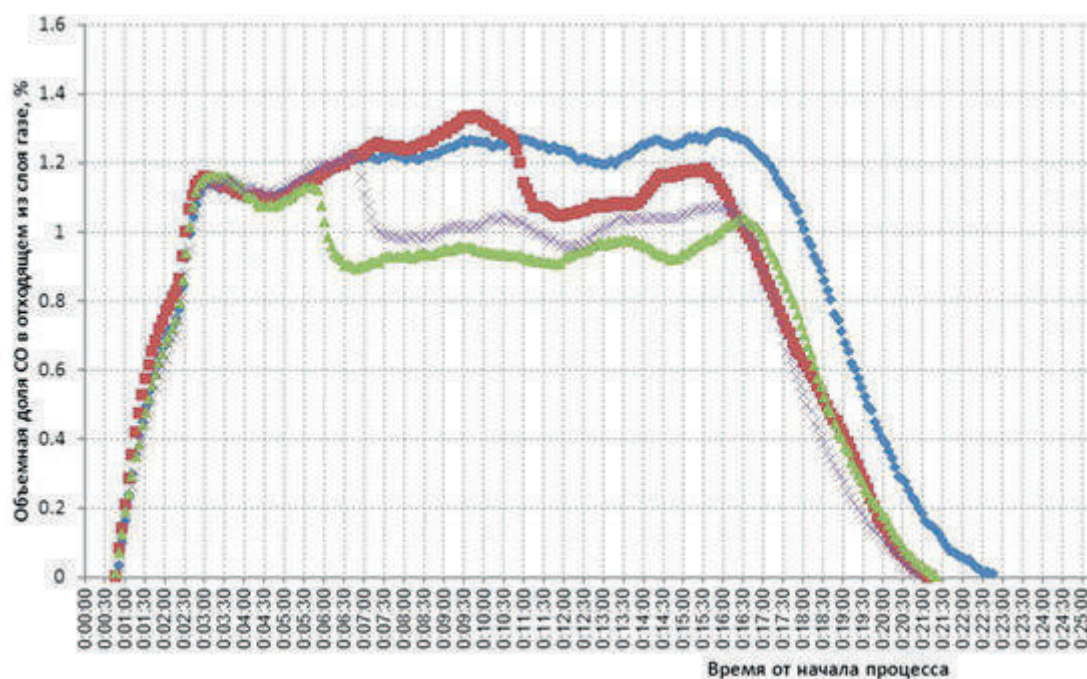


Рис. 4. Объемная доля CO в газе при разных вариантах орошения слоя водой

Установлено, что длительное распыление воды над спекаемым слоем (с продолжительностью распыления 10–15 мин.) после зажигания приводит к существенному снижению (на 18,7–26,4 % отн.) удельного выброса CO на тонну годного агломерата. Прирост удельной производительности по годному агломерату на лабораторной аглоустановке при этом составил от 3,5 до 12,1 % отн.

Новым направлением исследований стало освоение в ЦИС технологии вакуумной экструзии (рис. 5). Из мелкодисперсных отходов металлургических производств получены брикеты различного химического состава. Это направление нацелено на разработку технологии получения брикетов для использования как в доменном, так и в сталеплавильном производствах, приёмов управления прочностными свойствами нового вида окучкованного сырья, вовлечение большего количества отходов металлургических и химических производств в рециклинг.



Рис. 5. Лабораторный вакуумный экструдер в ЦИС и сформированные брикеты

Таким образом, широкомасштабная и планомерная исследовательская работа, проводимая в Центре исследования сырья коксоаглодоменого производства ПАО «Северсталь», подтверждает реальную возможность использования технологических разработок в чёрной металлургии в деле снижения экологической нагрузки на окружающую среду.

Список литературы

1. Патент РФ № 2337978. Способ производства агломерата / М. А. Гуркин, М. С. Табаков, В. Н. Логинов и др. Заявл. 20.11.2006; опубл. 10.11.2008, Бюл. № 31.
2. Патент РФ № 2460812. Способ получения известково-магнезиального агломерата для сталеплавильного производства / М. С. Табаков, С. Б. Ерошкин, М. А. Гуркин и др. Заявл. 20.05.2011; опубл. 10.09.2012, Бюл. № 25.
3. Деткова Т. В., Елисеев А. А., Ишов А. М. Основные направления ресурсосбережения при производстве агломерата на ЧерМК // Матер. конф. «Научно-технический прогресс в чёрной металлургии». Череповец: Череповецкий гос. ун-т., 2013. С. 76–81.

УДК 621.365.21

КОНТРОЛЬ ОКИСЛЕННОСТИ МЕТАЛЛА НА СТАДИИ РАФИНИРОВАНИЯ ВЫПЛАВКИ СТАЛИ В ЭЛЕКТРОДУГОВЫХ ПЕЧАХ

*А. В. Сивцов¹, О. Ю. Шешуков^{1,2}, М. М. Цымбалист¹, И. В. Некрасов¹, Д. К. Егузарьян¹
(1 — ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, aws2004@mail.ru; 2 — ФГАОУ ВО «УрФУ
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия)*

Шлаковый режим и окислительная стадия процесса играют особую роль в технологии электроплавки стального полупродукта, поскольку от их проведения зависят технико-экономические показатели (ТЭП) как самой плавки, так и последующей обработки металла в агрегате «ковш-печь» (АКП). К числу основных задач данного периода относятся: формирование шлакового расплава, науглероживание металла с целью последующей организации интенсивного перемешивания жидкой ванны и окисление металла с удалением углерода и переводом содержащихся в нем примесей в шлак [1, 2].

Наиболее важными параметрами контроля интенсивности и полноты процессов, протекающих на этой стадии, служат основность шлака (на практике преимущественно используют $V_{\text{шл}} = \text{CaO}/\text{SiO}_2$) и окисленность металла ($[\text{O}]_{\text{мц}}$).

Окисленностью металла называют активность кислорода, растворённого в нем. Существуют зонды для определения окисленности металла в ходе процесса. Однако их высокая стоимость, одноразовость и нестабильное срабатывание препятствуют их частому применению [3, 4].

В своих исследованиях, направленных на разработку метода непрерывного контроля окисленности металла, мы применяли разработанные нами автоматизированную систему контроля электрических параметров и способ определения постоянной составляющей электрической дуги [5, 6]. Для оценки влияния параметров и технологических характеристик процесса на постоянную составляющую электрической дуги были проведены исследования электрического режима ДСП-135.

В настоящей работе представлены результаты измерений по 24 плавкам, проведенным в течение суток. Каждые 10 секунд проводились измерения и регистрация электрических параметров. Из паспортов плавков были получены данные о времени и массе загрузок лома, углеродистых и шлакообразующих материалов, длительностях различных стадий плавки, расходе кислорода и природного газа, а также химический состав металла и шлака и данные замеров температуры и окисленности металла.

Рафинирование металлического расплава кислородом начинается с подачи шлакообразующих и углеродистых материалов сразу же после расплавления металллома. В это время практически одновременно протекают три процесса: формирование пенистого шлака, науглероживание расплавленного металла для его последующего перемешивания при окислении («барботаж») и окисление вредных примесей, содержащихся в металлическом расплаве, путем его продувки кислородом. Все эти процессы оказывают влияние на постоянную составляющую (ПС) напряжения дугового разряда. На рисунке 1 приведен фрагмент характеристики изменения ПС напряжения дуги, соответствующий окислительному периоду плавки. Также на нем представлены результаты определения окисленности расплава с помощью зондов (характеристика $[\text{O}]$).

Характеристика имеет два участка: нисходящий и восходящий. Нисходящий участок соответствует процессам формирования шлака и науглероживания расплава. Общая тенденция к снижению ПС напряжения обусловлена линейным процессом накопления углерода в расплавленном металле и процессом взаимного растворения SiO_2 и CaO , имеющим экспоненциальный характер.

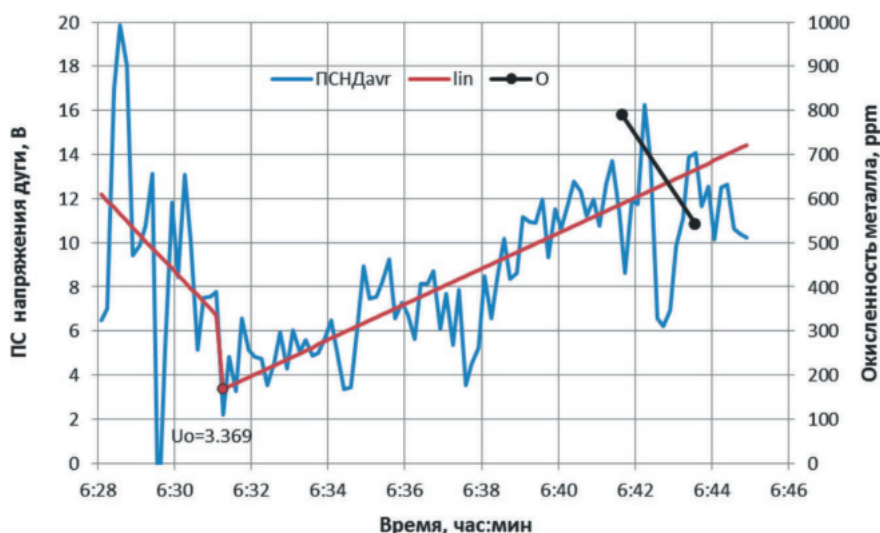


Рис. 1. Изменение постоянной составляющей напряжения дуги по ходу окислительного периода плавки: lin — линейная аппроксимация восходящего и нисходящего участков характеристики; O — окисленность металла

Восходящему участку соответствует процесс растворения кислорода в расплаве, т.е. собственно окислительный процесс. Однако применение этой характеристики непосредственно для контроля окисленности металла не вполне обосновано, поскольку в нее в качестве составляющей входит еще и изменение ПС напряжения дуги, соответствующее окончанию процесса окисления углерода, растворенного в расплаве. Поэтому требуется коррекция этой характеристики за счет выделения из нее составляющих, соответствующих сопутствующим процессам.

Поскольку подача кислорода в печь происходит с постоянной скоростью $q_{O_2} = 9000 \text{ м}^3/\text{час}$, то можно в качестве аргумента этой зависимости вместо времени использовать расход кислорода к данному моменту времени τ

$$G_{O_2}(\tau) = \int_0^{\tau} q_{O_2} dt. \quad (1)$$

На рисунке 2 приведена сглаженная с помощью фильтра скользящего среднего зависимость ПС напряжения дуги (U_0^{sm}) от расхода кислорода:

$$U_0^{sm} = \frac{1}{2N+1} \sum_{i=-N}^N U_{0i}, \quad (2)$$

где (U_{0i}) — ПС напряжения дуги, N — полуширина интервала сглаживания.

Методика определения параметров и характеристик всех трех процессов, влияющих на изменение ПС напряжения, состоит из нескольких этапов. Отметим, что характеристики процессов науглероживания расплава и формирования устойчивой шлаковой пены относятся к переходным процессам и могут быть описаны падающей экспоненциальной зависимостью от времени типа $U(t) = A \exp(-at/\tau)$. При этом параметр имеет смысл постоянной времени переходного процесса. То есть изменение ПС напряжения дуги во времени, обусловленное окислением расплава, можно представить в виде:

$$U_0^{sm}(t) = U_s(t) + U_c(t) + kG_{O_2}(t) + b, \quad (3)$$

где $U_s(t)$ и $U_c(t)$ — переходные процессы стабилизации шлака и обезуглероживания расплава, $G_{O_2}(t)$ — процесс окисления.

Для повышения точности контроля окисленности металла необходимо выделить из общей характеристики изменения $U_0(t)$ составляющую, непосредственно зависящую от подачи в печь кислорода. В теории управления принято, что переходный процесс завершен по истечении временного промежутка, в три раза превышающего его постоянную времени. Таким образом, если мы выберем интервал на последней четверти временной реализации, то можно утверждать, что к этому моменту переходный процесс, вызванный процессом стабилизации шлака, уже закончен.

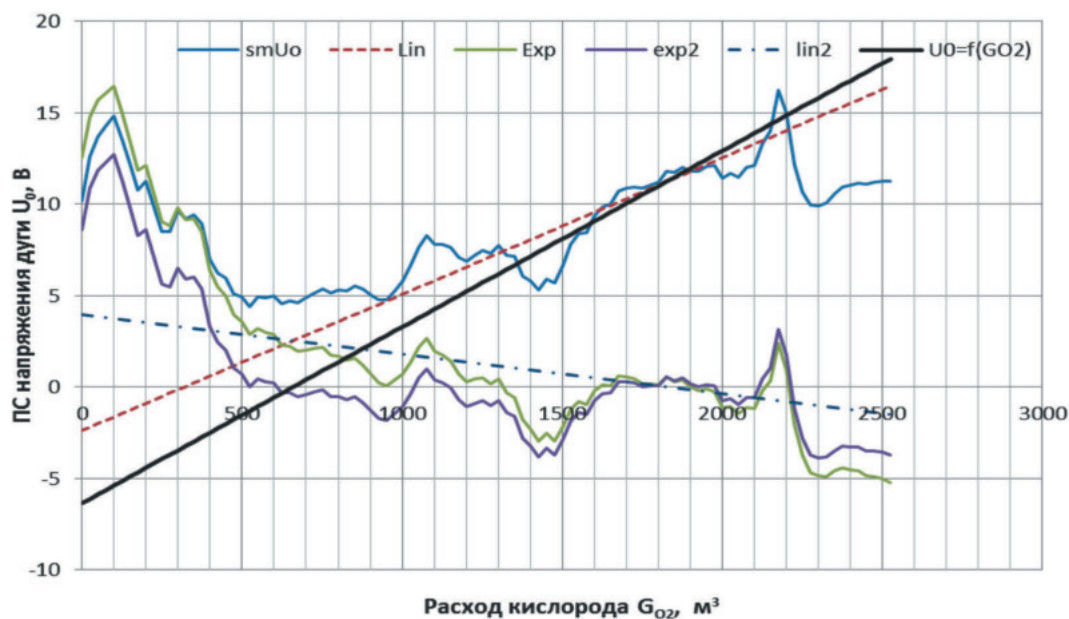


Рис. 2. Определение характеристики окисленности металла: smU_0 — сглаженные значения ПС напряжения дуги; Lin — линейная аппроксимация восходящего участка; Exp — разностная характеристика (уравнение 4); $exp2$ — разностная характеристика (уравнение 5); $lin2$ — линейная аппроксимация нисходящего участка кривой, $U_0 = f(GO_2)$ — скорректированная характеристика окисленности металла

Полагая, что процесс окисления металла линейный, проведем на этом участке аппроксимацию исходной характеристики линейной зависимостью $U_0 = k_1 G_{O_2} + b_1$, вычтем ее из исходной реализации (т.е. на всем временном интервале) и получим

$$U_E = U_0^{sm} - k_1 G_{O_2} - b_1 = U_S + U_C. \quad (4)$$

Тогда характеристика U_E представляет собой отображение суммарного процесса стабилизации шлака и науглероживания металла. На последней четверти временного интервала процесс стабилизации шлака уже закончен, а затухающий участок экспоненты, соответствующей процессу науглероживания, можно представить в виде убывающей линейной функции. Тогда, проведя линейную аппроксимацию ее последней четверти $k_2 G_{O_2} + b_2$ и вычитая ее из кривой U_E , получим экспоненциальную функцию, описывающую процесс стабилизации шлака:

$$U_S = U_E - k_2 G_{O_2} - b_2. \quad (5)$$

То есть мы выделили из общей зависимости характеристики, соответствующие процессам стабилизации шлака и науглероживания расплава. Далее нетрудно путем формирования разностной характеристики двух линейных аппроксимаций получить скорректированную зависимость ПС напряжения дуги от расхода кислорода:

$$\tilde{U}_0(t) = k_1 G_{O_2} + b_1 - k_2 G_{O_2} - b_2 = (k_1 - k_2) G_{O_2} + b_1 - b_2 = k_0 G_{O_2}(t) + b_0. \quad (6)$$

Далее требуется перейти от величин постоянной составляющей напряжения к значениям окисленности металла. Их связь находим по уравнению регрессии (7), полученному при исследовании технологических и электрических параметров ДСП-135 по результатам 260 плавов. График этой зависимости при изменении основности в пределах от 1,8 до 2,0 приведен на рисунке 3.

$$[O]_{Me} = K U_0 + C. \quad (7)$$

В таблице представлены параметры регрессионного уравнения, полученные для различных интервалов изменения основности шлака. Нетрудно видеть, что коэффициенты пропорциональности K практически не различаются, небольшие отличия наблюдаются для значений свободных членов.

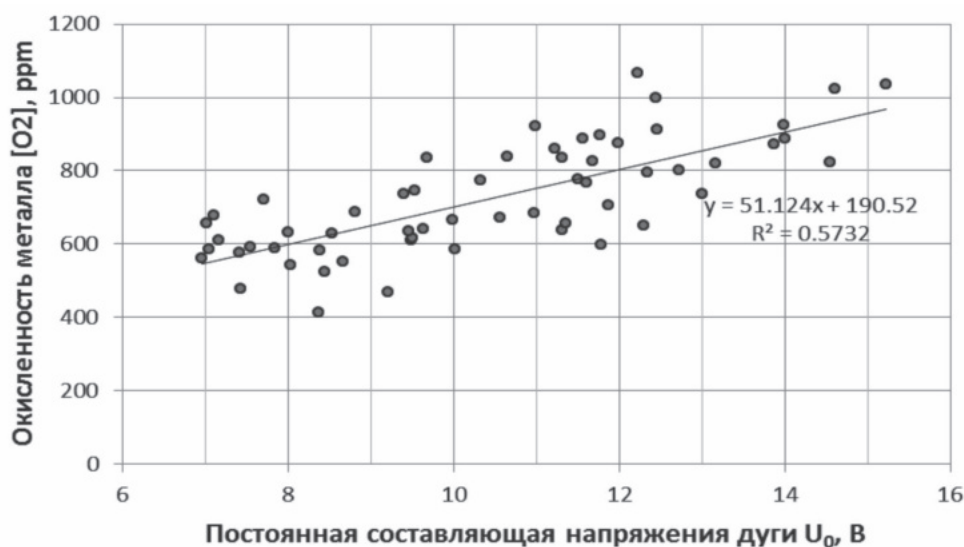


Рис. 3. Связь окисленности металла с ПС напряжения дуги

Таблица

Коэффициенты уравнения регрессии $[O]_{Me} = KU_0 + C$

Основность	К	С
1,6–1,8	51,57	216,3
1,8–2,0	51,12	190,5
2,0–2,2	51,11	211,4
2,2–2,4	51,11	199,7
2,4–2,6	51,91	235,7

Представленная методика ввиду сложности процедуры и «размытости» критерия выбора участков для линейной аппроксимации существенно усложняет ее программную реализацию и требует значительных затрат вычислительных средств. Поэтому для практических целей следует рассмотреть возможность определения окисленности лишь по уравнению для конечного участка исходной характеристики.

Для применения в качестве критерия изменения окисленности металла исходной характеристики ПС напряжения дуги требуется дополнительная информация о параметрах, значения которых определяются только по результатам плавки, поэтому такой прием пригоден только для приближенной оценки интенсивности окислительного процесса. Для оперативного контроля этого параметра необходима математическая обработка исходной характеристики по приведенной выше методике и требуются дополнительные исследования влияния на нее основных технологических факторов. В частности, необходимы контроль и фиксация всех изменений, вносимых в реализацию режима кислородного дутья, и своевременная регистрация всех изменений в режиме загрузки шихтовых материалов. Следует также отметить, что результаты методики пригодны только для конкретных процессов и агрегатов, на которых она была реализована, что, однако, не является критической проблемой при современном развитии средств вычислительной техники и методов автоматизированного контроля параметров технологического процесса.

Список литературы

1. Дюдкин Д. А., Кисиленко В. В. Современная технология производства стали. М., Теплотехник, 2007. 528 с.
2. Дюдкин Д. А., Бать С. Ю., Гринберг С. Е., Маринцев С. Н. Производство стали на агрегате ковш-печь. Донецк: ООО «Юго-Восток, Лтд», 2003. 300 с.
3. Ригин В. Е., Сидоров В. В., Бурцев В. Т. Исследование активности кислорода в расплавах никеля, содержащих рений, при вакуумной индукционной плавке // Электрометаллургия. 2012. № 11. С. 21–26.

4. Лузгин В. П., Зинковский И. В., Покидышев В. В., Иванов А. А. Кислородные зонды в сталеплавильном производстве. М.: Металлургия, 1989. 144 с.

5. Патент РФ № RU2485185. Способ контроля окисленности шлака и металла при выплавке сплавов на основе железа в электродуговых печах переменного тока / Сивцов А. В., Цымбалист М. М., Шешуков О. Ю., Некрасов И. В. Опубл. 20.06.2013, Бюл. № 17.

6. Сивцов А. В., Шешуков О. Ю., Цымбалист М. М., Некрасов И. В., Егиазарьян Д. К. Вентильный эффект электрической дуги и проблемы управления дуговыми печами // Металлург. 2015. № 5. С. 36–40.

УДК 669.295

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ ИЗ ОТХОДОВ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СЛИТКОВ ТИТАНОВОГО СПЛАВА

*О. В. Романова, О. Ф. Рыбалко, М. Н. Захаров, В. А. Паньков, Б. П. Кузьмин
(ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия, pridlize@mail.ru)*

В современном производстве большую роль играют новые материалы и ресурсосберегающие технологии изготовления из них деталей и изделий. Особый интерес представляют титановые сплавы, благодаря своим уникальным свойствам [1, 2]. При изготовлении деталей по традиционной технологии исходными материалами являются слитки титана и его сплавов. Коэффициент использования материала (КИМ) для изготовления деталей из поковок составляет всего 0,08, из штамповок — 0,11–0,26, образуется значительное количество стружки и кусковых отходов, а их масса часто превышает готовые изделия [3]. В работе рассматривается получение композиционных материалов методом порошковой металлургии из материалов, изготовленных из отходов механической обработки слитков сплава ВТ-22 методом плазменного распыления металлического электрода на ОАО «Комполит» (г. Королев Московской обл.).

При исследовании морфологии порошков использовали сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss EVO 40. Размер частиц, степени сферичности и симметричности частиц измеряли на приборе CAMSIZER-XT. Фазовый состав определен на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker AXS, Германия). Исследование микроструктуры частиц проводили на металлографических шлифах с использованием оптического микроскопа Olympus GX-51 (Япония). 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 её 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 также управлять температурой печи в режиме реального времени по заданной программе.

Частицы порошка ВТ-22 фракции меньше 100 мкм имеют округлую и сферическую форму: средний коэффициент сферичности — 0,722, коэффициент симметричности — 0,876, встречаются частицы с субиндивидуумами. Прессовки из порошков сплава ВТ-22 рассыпаются, частицы деформируются, но не сцепляются между собой, поэтому 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 механических свойств заготовок обеспечивается равномерным распределением более пластичных компонентов [4–7]. Поэтому использованы добавки более мелких порошков с частицами с развитой поверхностью: титан, полученный гидриднокальциевым способом (ПТМ-1); никель карбонильный (ПНК); сплавы никель — алюминий (Н70Ю30); медь электролитическая (ПМС). Средний размер частиц и насыпная плотность порошков-добавок представлены в таблице.

Свойства порошков-добавок

Свойство	Марка порошка			
	ПТМ-1	ПНК	ПМС-1	Н70Ю30
C_n , г/см ³	1,08	2,37	1,72	2,67
d_{cp} , мкм	46,3	11,2	15,6	40

По расчетам, выполненным в ИМАШ УрО РАН с помощью имитационного моделирования в гибридном моделирующем комплексе [8], показано, что оптимальное содержание ВТ-22 в смеси должно быть в диапазоне от 50 % до 75 %. В настоящей работе представлены исследования двух композитных составов:

1. 65 % ВТ-22 + 30 % ПТМ-1 + 5 % Н70Ю30;
2. 70 % ВТ-22 + 25 % ПТМ-1 + 5 % ПМС.

Образцы спекали в среде гелия при избыточном давлении 0,05 МПа. Нагрев проводили до 900^oС со скоростью 10 град/мин., затем выдерживали 4 часа и охлаждали в печи до комнатной температуры. После спекания образец 1 имел плотность 4,2 г/см³, твердость 340 НВ, образец 2 имел плотность 4,3 г/см³, твердость 310 НВ. Твердость чистого сплава ВТ-22, по справочным данным, в отожженном состоянии составляет 285 НВ [2].

Металлографические исследования проведены на шлифах с поверхности таблеток и поперечного среза полученных образцов. Нетравленные образцы имеют однородную металлическую поверхность спеченных материалов, с мелкими и средними порами, равномерно распределенными по шлифу. На рисунке 1, а показано распределение пор по образцу 1 с поперечного среза таблетки и металлическая бездефектная поверхность шлифа. Однородную спеченную металлическую структуру с редкими средними порами и множеством мелких круглых или равноосных имеет образец 2 (рис. 1, б). Сравнение поверхности образца 1 и 2 показало, что в последнем больше мелких точечных пор, особенно в средней части.

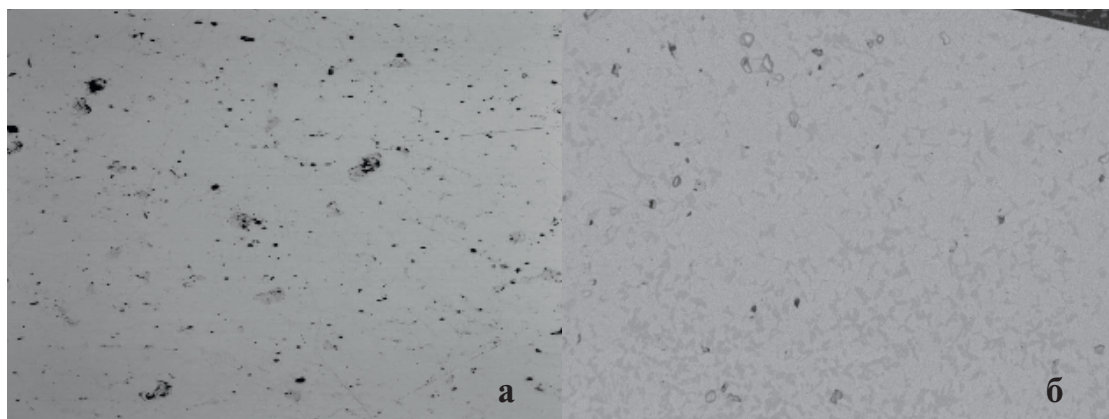
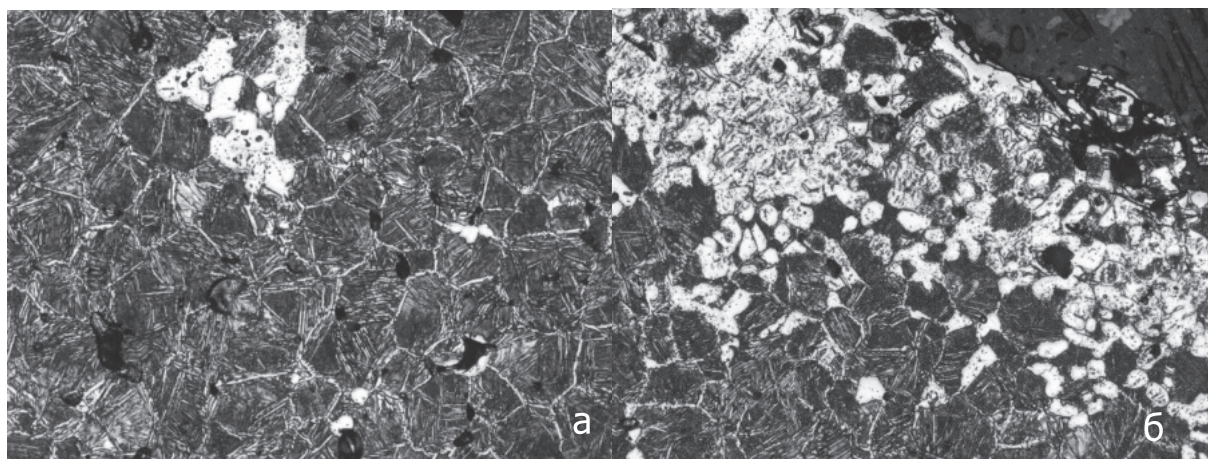


Рис. 1. Металлографический шлиф спеченных образцов при увеличении:
×200 — образец 1(а), ×100 — образец 2 (б)

Травление образцов проводилось раствором (2 мл HNO₃; 2 мл HF; 96 мл H₂O), используемым для титановых сплавов [9]. Образец 1 состоит из однородного по размеру равноосного зерна с β-структурой и выделениями α-фазы по границам β-зерен (рис. 2, а). На участках, близких к поверхности, наблюдаются светлые равноосные включения α-фазы, а также группы таких включений (рис. 2, б). Подобные включения α-фазы встречаются и внутри шлифа, но много реже и мельче (рис. 2, а).

Образец 2 имеет микроструктуру α+β титана (рис. 3, а) и неоднородное по размеру зерно (рис. 3, б).



**Рис. 2. Микроструктура образца 1 после травления при увеличении $\times 200$:
а — центр образца, б — край образца**

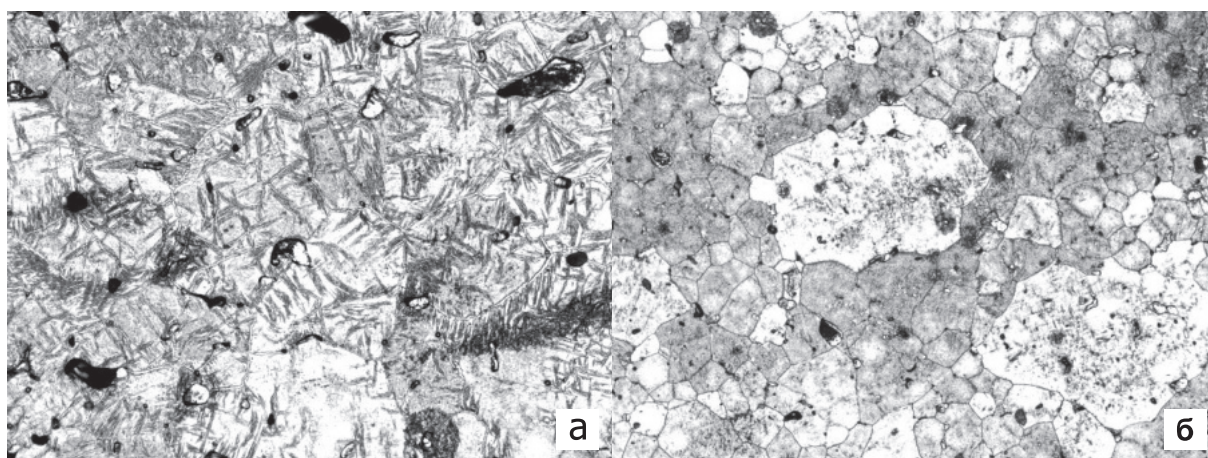


Рис. 3. Микроструктура образца 2 после травления при увеличении: $\times 200$ (а) и $\times 100$ (б)

Анализ микроструктуры образцов показал, что произошло полное спекание и гомогенизация порошковых материалов с образованием единого твердого раствора и образованием α - и β -фаз с последующим охлаждением. Объяснить это можно высоким давлением прессования и длительной выдержкой при спекании. Проведенный рентгенофазовый анализ образцов показал наличие α - и β -фаз титана, что подтверждает данные металлографического исследования.

Получены новые композитные материалы с однородной мелкой структурой методом холодного прессования с последующим спеканием. Образцы имеют структуру сплава ВТ-22, но обладают твердостью выше, чем у исходного материала. В дальнейшем планируются механические испытания полученных материалов.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН в рамках Программы фундаментальных исследований государственных академий с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

Список литературы

1. Titanium Powder Metallurgy: Science, Technology and Applications. Edited Ma Qian Francis H. Froes. Butterworth-Heinemann, 2015. 609 p.
2. Ильин А. А., Колачев Б. А., Полькин И. С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: справочник. М.: ВИЛС–МАТИ, 2009. 520 с.
3. 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: научно-технический журнал. 2017. № 1 (55). С. 28–33.

4. Vêiga C., Davim J. P., Loureiro A. J. R. Properties and applications of titanium alloys: a brief review // *Reviews On Advanced Materials Science*. 2012. V. 32. P. 133–148.
5. Анциферова И. В. Порошковые титановые материалы // *Вестник ОГУ*. 2004. № 2. С. 198–202.
6. Щенникова Т. Л., Залазинский Г. Г., Залазинский Г. Г. (мл.) и др. Исследование свойств порошков сплава ВТ-22 и порошковых материалов на его основе // *Перспективные материалы*. 2015. № 4. С. 15–20.
7. Robertson I. M., Schaffer G. B. Review of densification of titanium based powder systems in press and sinter processing // *Powder Metallurgy*. 2010. Vol. 53. Is. 2. P. 146–162.
8. Свид. о государственной регистрации программы для ЭВМ 2014615774 РФ. Гибридный моделирующий комплекс для оптимизации процессов прессования неоднородных материалов / Д. И. Крючков, А. Г. Залазинский. Заявл. 09.04.2014; опубл. 20.06.2014, Бюл. № 6.
9. Беккет М., Клемм Х. Способы металлографического травления: справочник. М.: Металлургия, 1988. 400 с.

УДК 669.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБЕСЦИНКОВАНИЯ ШЛАКОВОГО РАСПЛАВА

С. Н. Готенко¹, В. А. Сергеев¹, В. А. Меньщиков²

(1 — ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод», г. Ревда, Свердловская область, Россия, sumz@sumz.umn.ru; 2 — ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия, va.menshchikov@urfu.ru)

Пирометаллургическая переработка металлоотходов латуни сопровождается образованием шлаков с высоким содержанием цинка. Согласно проведенным исследованиям и литературным данным [1], увеличение содержания цинка в шлаке выше 30 масс.% приводит к увеличению его вязкости. Рост вязкости приводит к увеличению доли механических потерь меди со шлаком. В ходе анализа заводских данных за продолжительный период выявлена взаимосвязь между содержанием меди и цинка в шлаке (рис. 1). Согласно данным авторов [2], в приведенном диапазоне концентраций цинка происходит гетерогенизация шлакового расплава, что сопровождается значительным увеличением его вязкости.

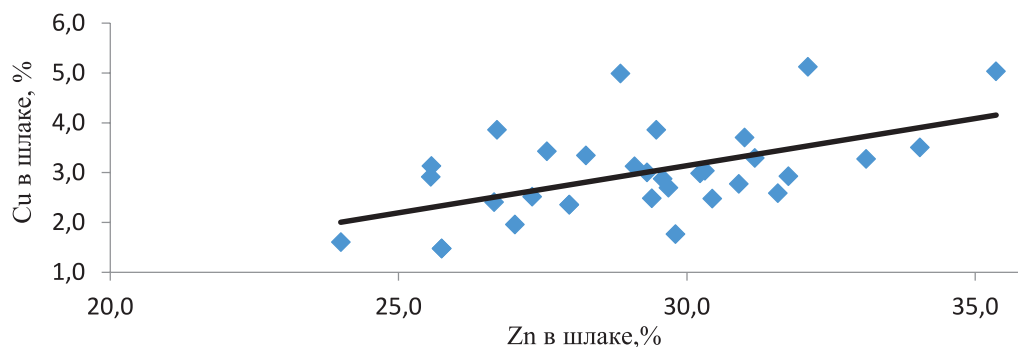


Рис. 1. Изменение содержания меди в шлаке от количества в нем цинка

Наиболее приемлемым способом обеднения высокоцинковистого шлакового расплава по цветным металлам в условиях АО «НМЗ» является корректировка его состава с целью снижения концентрации цинка. Предложен способ корректировки состава шлака за счет отгонки из него цинка путем ввода в расплав восстановителя. В качестве восстановителя выбрано металлическое железо. Рациональный состав шлака для термодинамического моделирования приведен в таблице.

Исходя из особенностей тепловой работы плавильного агрегата для термодинамического моделирования принята температура 1200 °С. Моделирование вели в среде прикладного программного пакета HSC Chemistry согласно методике, предложенной в работе [2]. Результаты моделирования представлены на рисунке 2.

Рациональный состав шлака, %

Соединение	Доля	Si	Al	Ca	Fe	Cu	Zn	Pb	O
$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	11,27	1,7			6				3,5
ZnSiO_3	21,69	4,7					9,7		7,2
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	7,21	1,3		3,3					2,6
PbSiO_3	2,58	0,3						2	0,3
Cu_2O	7,58					7,2			1
SiO_2	7,54	3,8							3,8
Al_2O_3	3,57		1,9						1,7
ZnFe_2O_4	21,61				10		5,8		5,7
$\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	5,64		1,7				2		1,9
Fe_3O_4	4				3				1
Сумма	92,7	11,8	3,6	3,3	19	7,2	17,5	2	28,7

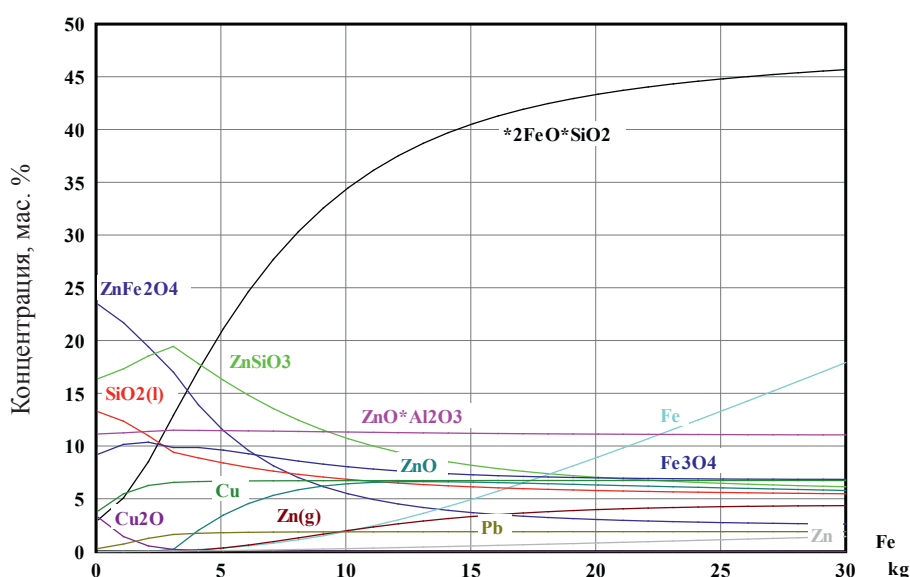


Рис. 2. Диаграмма равновесного состояния шлаковой системы при 1200 °С

Как видно из диаграммы, по мере добавки металлического железа в первую очередь происходит восстановление оксидов меди до металла. При добавке 3 % восстановителя от массы шлака оксид меди практически полностью переходит в металл, и начинается восстановление соединений цинка с образованием цинка в газообразном виде. Распределение цинка по продуктам приведено на рисунке 3.

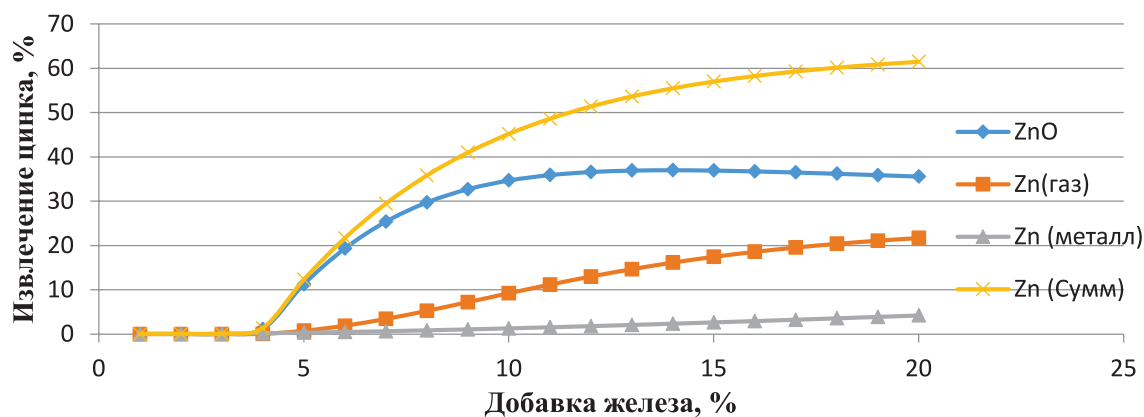


Рис. 3. Распределение цинка по продуктам термообработки

Из приведенных данных следует, что по мере увеличения количества введенного железа возрастает полнота перехода цинка в газ и металл. При этом часть цинка накапливается в металлической фазе в сплаве с медью. Об этом свидетельствует химический анализ черной меди, полученной в ходе проведения испытаний по обеднению шлаков АО «НМЗ». Присутствие 0,6 % цинка в сплаве с медью объяснено диффузионными затруднениями подвода окислителя в объем шлакового расплава.

В ходе дальнейших исследований установлено, что добавка 15 % металлического железа (стального лома) в нейтральной и слабовосстановительной атмосфере позволяет снизить содержание цинка в шлаке с 17 % до 6,5 %, при этом содержание меди в шлаковом расплаве снижено с 7,2 % до 1,2 %. Цинк в виде возгонов, уловленных в рукавных фильтрах, является товарной продукцией.

Список литературы

1. Купряков Ю. П. Производство тяжелых цветных металлов из лома и отходов. Харьков: Основа, 1992. 399 с.
2. Лукавый С. Л. Плотность и температура ликвидус высокомедистых шлаковых расплавов / С. Л. Лукавый, А. Н. Федоров, М. П. Хабиев, Р. П. Хабиев // Цветные металлы. 2012. № 7. С. 24–28.
3. Агеев Н. Г., Набойченко С. С. Металлургические расчеты с использованием пакета прикладных программ HSC Chemistry: учеб. пособие / Н. Г. Агеев, С. С. Набойченко. Екатеринбург: УрФУ, 2016. 124 с.

УДК 669.431.6

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТОНКОЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЫЛИ

А. А. Ковязин¹, В. А. Кочин¹, К. Л. Тимофеев¹, С. А. Краюхин²

(1 — АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия, a.kovuzin@elem.ru;

2 — ТУ УГМК, г. Верхняя Пышма, Россия)

В качестве объекта исследований использована пыль филиала «Производство полиметаллов» АО «Уралэлектромедь». Объем образующейся пыли — 17000 т/год, химический состав представлен в таблице 1, фазовый — на рисунке 1. Вовлечение данного продукта в медное производство на стадии плавки на штейн приведет к существенному увеличению пылевых выносов и «защипыванию» мышьяка, свинца, цинка на одной стадии, а в дальнейшем — к накоплению примесей во всех продуктах переработки и снижению качества выпускаемой продукции (черновая медь) [1, 2]. Целью исследований являлась разработка технологической схемы переработки пыли с получением концентратов, пригодных для вовлечения в текущее производство, и выводом мышьяка с отвальным продуктом.

Таблица 1

Состав пыли, %

Элемент	Cu	Zn	Fe	As	Pb	Sb	Sn	Au	Ag
Содержание	6,0	13,5	8,13	9,2	17,5	1,28	2,17	4,0 г/т	144,5 г/т

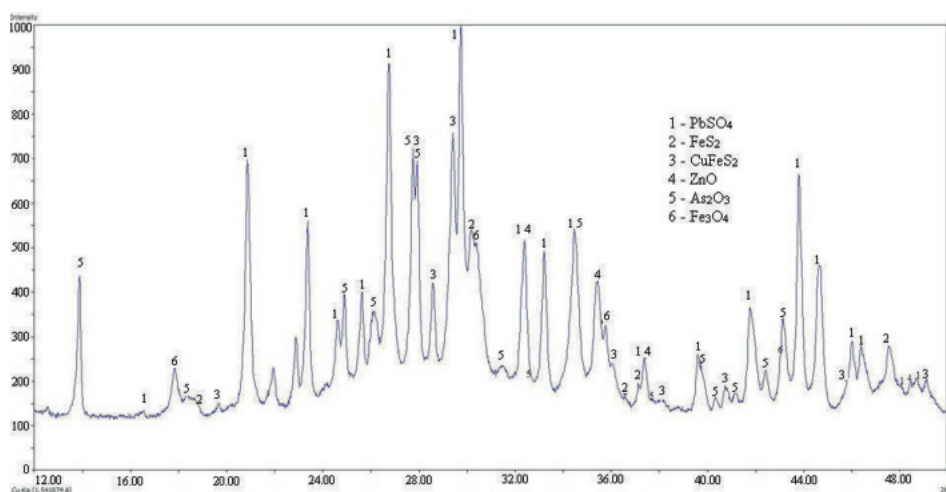


Рис. 1. Дифрактограмма образца

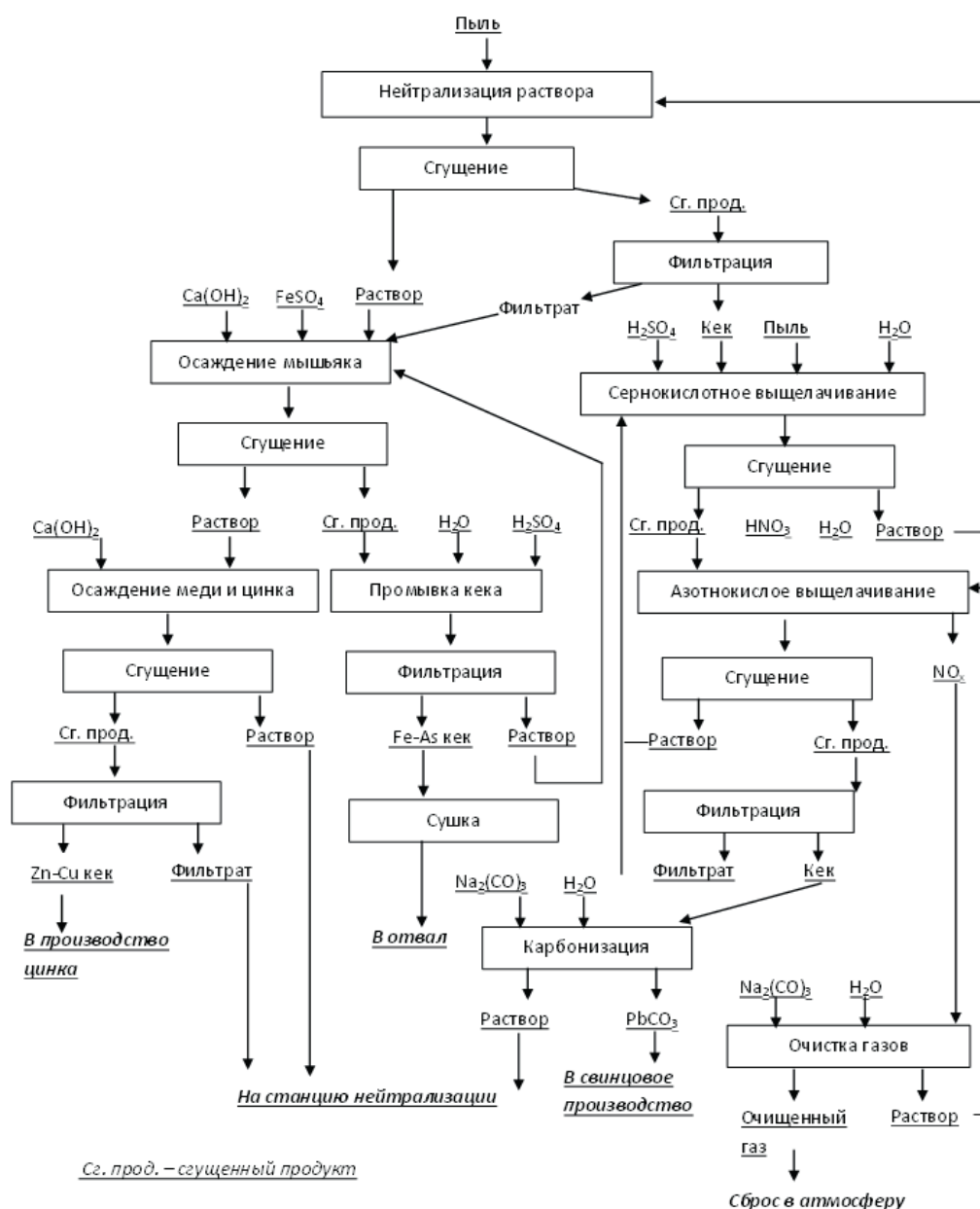


Рис. 2. Технологическая схема переработки пыли

По результатам проведенных лабораторных и укрупненных исследований разработана технологическая схема (рис. 2) переработки пыли, которая состоит из операций: нейтральное выщелачивание, серноокислотное выщелачивание, азотнокислотное выщелачивание, осаждение мышьяка, осаждение меди и цинка, карбонизация свинцового кека. Вспомогательные операции: очистка отходящих газов, приготовление известкового молока.

В результате переработки пыли получены 2 продукта: Zn-Cu и Pb-кеки, а также отход производства Fe-As-кек, состав полученных продуктов представлен в таблице 2. Полученные продукты предлагается направлять на вельцевание (Zn-Cu-кек) и плавку на свинец (Pb-кек). Сквозные извлечения компонентов в продукты представлены в таблице 3.

Таблица 2

Состав продуктов переработки, %

Продукт	Cu	Zn	Fe	As	Pb	Sb	Sn	Au	Ag
Zn-Cu-кек	7,1	19,4	6,5	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Fe-As-кек	0,5	1,7	26,2	16,0	0,01	0,2	0,7	0,0	0,0
Pb-кек	1,0	2,0	6,5	3,7	39,3	2,4	5,3	10,2 г/т	368,8 г/т

Сквозные извлечения в продукты, %

Продукт	Cu	Zn	Fe	As	Pb	Sb	Sn	Au	Ag
Zn-Cu-кек	87,0	88,2	1,9	2,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Fe-As-кек	5,2	6,1	82,8	83,0	0,02	27,1	4,0	0,0	0,0
Pb-кек	7,8	5,7	15,3	14,3	99,9	72,9	96,0	100	100

Предлагаемая технология позволит снизить объем отхода, воздействующего на окружающую среду, с 17000 до 9000 т/год. Комбинирование методов выщелачивания — нейтральное, серно-кислотное, азотнокислотное — приводит к увеличению количества аппаратов, однако позволяет существенно снизить расход реагентов за счет более полного их использования, что приводит к снижению остаточных концентраций кислот в продуктивных растворах. Продукты, получаемые в результате переработки, пригодны для вовлечения в существующие производства. Вывод мышьяка в отдельный продукт позволяет снижать нагрузку на плавильные агрегаты. В настоящий момент проводятся исследования в области очистки газов и регенерации азотной кислоты [3], что позволит дополнительно снизить расходы на переработку.

Список литературы

1. Montenegro V., Sano H., Fujisawa T. Recirculation of Chilean Copper Smelting Dust with High Arsenic Content to the Smelting Process // *Materials Transactions*. 2008. V. 49. P. 2112–2118.
2. Montenegro V., Sano H., Fujisawa T. Recirculation of high arsenic content copper smelting dust to smelting and converting processes // *Minerals Engineering*. 2013. V. 49. P. 184–189.
3. Рогожников Д. А., Карелов С. В., Мамяченков С. В., Анисимова О. С. Способы утилизации отходящих нитрозных газов // *Современные проблемы науки и образования*. 2011. № 6. С 81.

УДК 622.785

ОЦЕНКИ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРИМЕНЕНИЯ КАРБОНАТНЫХ БОКСИТОВ В АГЛОМЕРАЦИОННОМ ПРОЦЕССЕ

Г. А. Нечкин, В. А. Кобелев

(ООО «Проминтех НКА», г. Екатеринбург, Россия, ggg3686@gmail.com)

Карбонатный боксит (КБ) — природный минерал, имеющийся в достаточном количестве на Северном Урале. КБ сопровождают основные месторождения бокситов Северного Урала и являются побочным продуктом. Из-за более низкого содержания Al_2O_3 карбонатные бокситы не используют в глиноземном производстве, и они до настоящего времени не нашли своего применения.

Цель проведения исследования — оценка эффективности использования карбонатных бокситов для повышения прочности железорудного агломерата.

В качестве объекта исследований выбраны карбонатные бокситы Северного Урала с различным содержанием глинозема (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав карбонатных бокситов

Проба КБ	Химический состав, %						
	Al_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	S	CO_2	PPP
1	19,33	32,65	10,74	7,84	0,37	25,02	27,95
2	14,19	42,75	2,24	5,82	0,41	34,60	34,88
3	51,01	6,86	2,06	21,28	0,53	6,39	15,56
4	31,72	25,38	3,80	11,03	0,90	21,71	25,52
5	26,46	31,95	2,78	10,30	0,46	23,51	27,98
6	24,87	31,08	2,90	9,42	0,40	24,31	28,96

Упрочнение агломерата путем замещения силикатной связки на ферритную в достаточной мере изучено и подтверждено промышленными испытаниями. Кроме ферритов кальция аналогичными свойствами обладает еще одно минеральное соединение — браунмиллерит ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$). Формирование в агломерате алюмо-ферритно-кальциевой связки по своему механизму воздействия также должно способствовать повышению прочности. В природе существуют минералы, близкие по составу к браунмиллериту, — карбонатные бокситы.

Методика проведения агломерационных исследований. Шихту для спекания агломератов готовили следующим образом. После набора навески концентрата и извести их смешивали и оставляли на сутки для вылеживания в смесителе. Затем в шихту вводили флюсы, топливо и добавки, смешивали в течение 2 минут. Увлажнение и окомкование шихты производили в течение 3 минут при частоте вращения окомкователя 28 мин^{-1} .

Таблица 2

Компонентный состав и показатели процесса спекания шихты с добавкой карбонатного боксита (КБ)

Компонент	Шихта, кг/т						
	База	БК1	БК2	БК3	БК4	БК5	БК6
Аглоруда СГОК	98,6	94,7	94,5	95,8	95,8	94,7	95,8
Концентрат СГОК	777,8	767,0	769,2	773,6	772,5	772,0	773,1
Пыль колошниковая	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Пыль аспирационная	9,4	9,4	9,4	9,4	9,4	9,4	9,4
Окалина	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,2	9,5
Щебень фракционный	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Известь	32,0	32,0	32,0	32,0	32,0	32,0	31,0
Известняк	50,0	44,0	35,0	48,0	46,0	42,0	47,0
Доломит	102,6	102,6	102,6	102,6	102,6	102,6	102,6
Марган. известняк	38,9	38,9	38,9	38,9	38,9	38,9	38,9
Карбонатный боксит	-	18,9	21,1	8,4	10,5	14,7	10,5
Твердое топливо	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Влажность шихты, %	8,9	9,1	9,1	9,0	8,8	9,0	9,1
Рассев шихты, %:							
+8 мм	26,6	23,6	15,9	19,8	18,7	19,6	6,8
-8+5 мм	30,9	37,8	27,9	26,9	25,6	32	21,5
-5+3 мм	26,5	28,2	25,3	27,3	26,0	28,4	30,5
-3 мм	15,9	10,3	30,9	25,9	29,7	20,1	41,3
Высота слоя шихты, мм	470	470	470	470	470	470	470
Вертикальная скорость спекания, мм/мин	13,90	14,24	15,16	14,69	14,7	15,67	18,1
Выход годного, %	76,3	82,4	80,2	81,3	81,2	81,5	84,0
Производительность, т/м ² ·ч	1,050	1,107	1,201	1,166	1,133	1,215	1,402
Прочность ГОСТ 15137-87: Б _{+5 мм} , %	69,7	74,6	71,9	72,8	3,7	70,7	74,3
Б _{-0,5 мм} , %	6,2	5,1	4,7	5,1	5,3	4,7	5,1
Состав агломерата, %:							
Fe	56,08	55,60	55,92	55,87	55,85	55,87	55,89
CaO	11,60	11,82	11,58	11,53	11,62	11,60	11,63
MgO	2,59	2,60	2,58	2,61	2,60	2,59	2,60
SiO ₂	6,80	6,91	6,79	6,77	6,80	6,79	6,79
Al ₂ O ₃	0,59	0,91	0,85	0,96	0,88	0,88	0,82
MnO	0,47	0,47	0,47	0,47	0,47	0,47	0,47
CaO/SiO ₂	1,71	1,71	1,71	1,71	1,71	1,71	1,71

В окомкованной шихте определяли влажность, гранулометрический состав и загружали в агломерационную чашу диаметром 300 мм при высоте слоя 470 мм. Масса шихты для одного спекания составляла 62,5 кг. Зажигание шихты вели бумагой (смоченной керосином) и влажной коксовой мелочью. Спекание агломерата производили при начальном вакууме 9–10 кПа.

В процессе спекания фиксировали время, температуру отходящих газов и разрежение в коллекторе. Окончание процесса спекания шихты определяли по максимальной температуре отходящих газов. После окончания процесса выключали вакуум-насос, спек охлаждали, дробили в щековой дробилке до крупности <70 мм и рассеивали на сите с размером ячейки 5 мм. Выход годного определяли по количеству фракции более 5 мм. Удельную производительность установки определяли как отношение массы годного агломерата к площади агломерационной чаши в единицу времени (час). От фракции +5 мм отбирали пробу 15 кг на определение прочности и истираемости в стандартном барабане по ГОСТ 15137–87.

Для оценки возможностей промышленного применения КБ были выбраны технологические параметры и шихтовые материалы ПАО «НЛМК». Параметры агломерационного процесса: влажность агломерационной шихты соответствовала реальным промышленным значениям и варьировалась в диапазоне 8,9–9,2 %; высота спекаемого слоя 470 мм. Содержание топлива во всех спеканиях было зафиксировано на уровне 50 кг/т.

Результаты спеканий сведены в таблицу 2. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что введение в агломерационную шихту карбонатных бокситов с содержанием Al_2O_3 от 14,2 до 51 % (БК1–БК6) увеличивает выход годного, удельную производительность и повышает прочностные характеристики получаемого агломерата. Так, с вводом БК6 в среднем на 5,3 % абс. возрастает выход годного; на 4,3 % абс. увеличивается прочность агломерата; на 1,1 % абс. снижается истираемость агломерата.

Необходимо отметить позитивное влияние КБ на гранулометрический состав агломерационной шихты: сокращение доли фракции +8 мм и увеличение доли фракции –3 мм. Таким образом, ввод КБ в агломерационную шихту позволяет получить более «ровный» гранулометрический состав. Из негативных моментов следует отметить снижение на 0,2 % содержания железа в агломерате.

В результате проведенных ранее исследований установлено, что при вводе в шихту карбонатного боксита прочность агломерата практически не меняется. Содержание Al_2O_3 в агломерате возрастает с 0,59 до 0,88–1,45 %. Наиболее эффективна добавка карбонатного боксита в количестве 10 кг/т.

Заключение. Карбонатный боксит при подготовке шихты стабилизирует гранулометрический состав. При агломерации карбонатный боксит участвует в формировании в агломерате алюмо-ферритно-кальциевой связки на основе браунмиллерита ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$), повышая прочность агломерата. Наряду с повышением прочности карбонатный боксит повышает выход годного и удельную производительность агломерационного процесса. При вводе в аглошихту 10 кг/т карбонатных бокситов наиболее высокую прочность агломерату на 3–5 абс.% обеспечивают БК1, БК4 и БК6. Рекомендовано использовать для упрочнения агломерата карбонатный боксит БК6.

УДК 669.162:669.2/8

ОЦЕНКА ВАРИАНТОВ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ СОВМЕСТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КРАСНЫХ ШЛАМОВ И ОКАЛИНЫ

*Ю. А. Чесноков, Л. А. Маршук, И. Н. Танутров, М. Н. Свиридова
(Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, garlics@list.ru)*

В процессе промышленной переработки бокситов для получения глинозема образуются отходы: на каждую тонну полученного глинозема для Байеровского процесса образуется более 1 тонны красного шлама и около 2,5 тонн при комбинированном способе, включающем высокотемпературный обжиг и выщелачивание. Только в Российской Федерации ежегодно в шламохранилища поступает около 1,5 млн т красных шламов (КШ). Начиная с 50-х годов прошлого века в ИМЕТ УрО РАН проводились многочисленные лабораторные и полупромышленные исследования комплексной переработки бокситов и утилизации отходов алюминиевого производства [1–4]. Тем не менее

проблема разработки и внедрения эффективной технологии переработки красных шламов до сих пор остается актуальной технической и экологической задачей.

Целью настоящего исследования является разработка и усовершенствование технологических приемов, позволяющих решить проблему совместной утилизации отходов алюминиевого производства и замасленной прокатной окалины, провести сравнительный анализ различных вариантов и схем их пирометаллургической переработки. Объектом исследования являлись красные шламы ОАО «УАЗ» РУСАЛ и замасленная окалина Синарского трубного завода. Для расчетов использована разработанная в ИМЕТ УрО РАН информационная система «Интерактивные расчеты в черной металлургии» [5].

Таблица 1

Исходный химический состав материалов, масс.%

Материал	Fe _{общ}	Fe ₂ O ₃ (Fe _{мет})	CaO	MgO	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	R ₂ O	п. п. п.
Красный шлам УАЗ	32,79	46,84	14,13	0,77	7,17	3,56	10,17	0,30	0,6	0,9	3,37	12,0
Прокатная окалина СинТЗ	70,96	(31,61)	0,67	1,00	4,34	0,03	1,76	0,76	0,68	0,10	0,92	-
Известь	1,6	0,00	91,16	2,90	2,60	0,00	0,87	0,03	0,00	0,34	-	0,0
Бентонит	5,00	7,14	3,36	3,53	58,60	0,96	20,83	0,00	0,00	0,00	-	5,6

Для последующего анализа в доменном переделе были рассчитаны варианты окускования исследуемых материалов — окислительный обжиг с получением окатышей и брикетирование с использованием извести в качестве связки, поскольку остальные виды связующих (жидкое стекло, лигносульфаты, нефтяной пек и т.п.) имеют в своём составе нежелательные компоненты с точки зрения получения качества получаемой металлопродукции. Соотношение компонентов в шихте подбирали таким образом, чтобы содержание железа в окускованном продукте оставалось достаточно высоким с одновременным учетом того факта, что необходимо утилизировать как можно больший объем красных шламов. Расчетный анализ показал, что этим требованиям отвечает соотношение 50 % КШ и 50 % ЗПО при следующем химсоставе основных компонентов: Fe_{общ} — 51÷52 %, Fe_{мет} — 15÷17 %, Al₂O₃ — 5÷7 %, Σ(Na₂O+K₂O) — 2÷3 %.

Практические данные, полученные при проведении лабораторных испытаний красных шламов и прокатной окалины (табл. 1), были использованы для расчета вариантов при введении окатышей и брикетов в шихту доменной печи для условий работы Серовского металлургического завода. Ниже представлены отчетные и заданные металлургические свойства шихтовых материалов, технологические параметры для доменной плавки и результаты сравнительных расчетов.

Таблица 2

Химический состав железорудного сырья

Наименование	Компонент, масс.%												
	Fe _{общ}	Fe _{мет}	FeO	CaO	MgO	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	R ₂ O	Cr ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃
Агломерат БРУ	52,67	0,00	14,56	12,2	1,52	9,05	0,00	2,64	0,00	0,00	0,24	0,03	0,35
Доменный присад	82,70	81,41	1,70	2,00	0,20	5,00	1,01	6,30	0,00	0,61	0,56	0,03	0,50
Брикеты КШ+ЗПО	49,93	15,49	0,00	11,39	0,99	5,54	1,65	5,58	2,01	0,18	0,51	0,61	0,51
Окатыши КШ+ЗПО	51,91	0,00	2,5	7,53	0,91	5,86	1,83	6,08	2,19	0,19	0,58	0,65	0,13

Анализ исходного сырья показывает, что металлургические свойства опытных брикетов и обожженных окатышей в основном отвечают современным требованиям, предъявляемым к шихтовым материалам, используемым в доменном процессе (холодная и горячая прочность, восстановимость, интервалы размягчения и плавления). Из отрицательных факторов следует отметить пониженное содержание железа и повышенное содержание вредных примесей — фосфора (0,61÷0,65 %) и серы (0,13÷0,51 %) соответственно.

Металлургические характеристики рудных компонентов

Наименование	Мелочь, М ₋₅ , %	W лаб, ГОСТ 17212–84, %	Б гор., ГОСТ 19575–74, %	Б хол., ГОСТ 15137–77, %	Т разм., °С	Т пл., °С	Нас. вес, т/м ³
Агломерат БРУ	44,3	77,0	78,58	92,9	1130	1340	1,70
Доменный присад	3,5	99,0	89,0	89,5	1030	1230	2,00
Брикеты КШ+ЗПО	1,5	92,0	41,0	99,0	1210	1270	1,80
Окатыши КШ+ЗПО	3,0	92,0	85,5	92,9	1050	1150	1,70

В качестве базового варианта были приняты отчетные данные работы доменной печи № 3 объемом 205 м³ СМЗ за 2015 г. В расчетах частичная замена агломерата Богословского рудоуправления была произведена за счет использования предлагаемых брикетов и окатышей при заданном качестве чугуна ($[S] = 0,028 \%$), а также с учетом ограничений по суммарному приходу щелочей в доменную печь (не более 5–7 кг на тонну чугуна). Щелочи обладают нежелательным свойством накапливаться в доменной печи, циркулируя в её рабочем пространстве в области температур 700–1100 °С. Чрезмерное накопление щелочных соединений в доменной печи оказывает отрицательное воздействие на ее работу, снижая горячую прочность кокса, разрушая огнеупорную футеровку, способствуя подвисаниям шихты и прогару фурм. Изменение профиля доменной печи нарушает равномерность распределения шихты и газового потока в её рабочем пространстве, что в конечном итоге приводит к увеличению расхода топлива и снижению производительности печи.

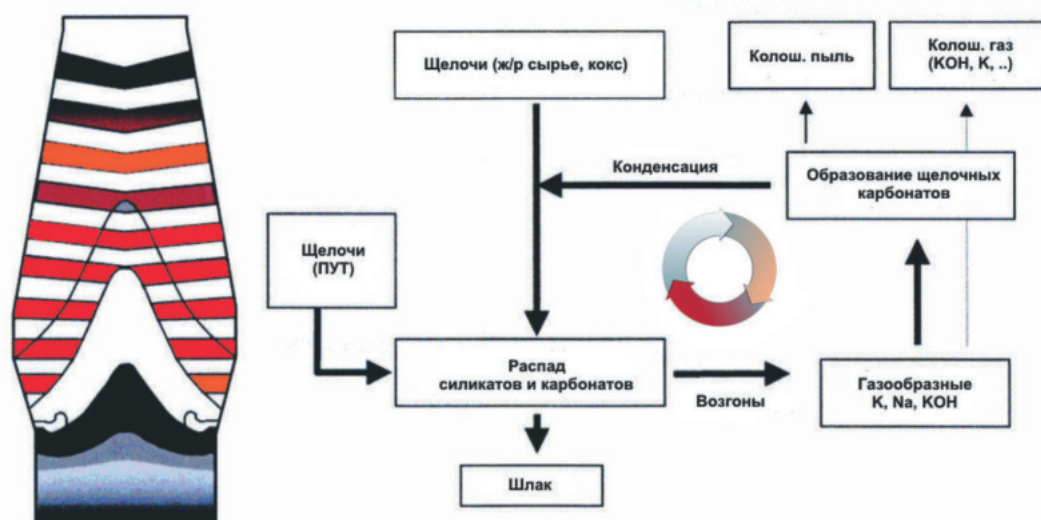


Рис. Схема циркуляции щелочей в доменной печи

Расчетные показатели доменной плавки с использованием в шихте брикетов и окатышей из красного шлама и прокатной окалины

Показатель	Ед. изм.	База	В1	В2
Производительность печи	т/сут.	370	399	405
Общий расход руды:	кг/т чугуна	1 823	1 837	1 827
агломерат БРУ	кг/т чугуна	1 686	1 528	1 520
брикет КШ+ЗПО	кг/т чугуна	0,00	183,68	0,00
металлодобавки	кг/т чугуна	136,7	124,9	124,3
окатыши КШ+ЗПО	кг/т чугуна	0,00	0,00	182,7
Среднее содержание Fe в руде	%	54,92	54,44	54,64

Показатель	Ед. изм.	База	В1	В2
Общий расход кокса:	кг/т чугу.	526,2	484,9	480,8
антрацит	кг/т чугу.	18,4	16,9	16,8
кокс	кг/т чугу.	507,8	467,9	463,9
Выход пыли	кг/т чугу.	59,21	58,48	55,42
Потери металла со скрапом и шлаком	кг/т чугу.	30,00	30,00	30,00
Расход газообразного топлива	м ³ /т чугу.	97	97	97
Дутье:				
количество	м ³ /т чугу.	1 622	1 523	1 499
температура	град. С	1 113	1 113	1 113
кислород	%	21,00	21,00	21,00
Колошниковый газ:				
выход	м ³ /т чугу.	2 285	2 137	2 107
давление	ати	0,70	0,70	0,70
температура	град. С	261	240	219
теплотворная способность	кДж	3 943	3 712	3 656
СО	%	26,06	23,99	23,67
СО ₂	%	11,76	13,32	13,85
Н ₂	%	6,00	6,29	6,14
Степени использования газа: η СО	%	0,31	0,36	0,37
Теоретическая температура горения	град. С	1 959	1 941	1 937
Состав чугуна:				
[Si]	%	0,65	0,65	0,65
[S]	%	0,028	0,028	0,028
[Mn]	%	0,25	0,27	0,27
[P]	%	0,043	0,087	0,087
[Fe]	%	94,45	94,36	94,37
[C]	%	4,52	4,50	4,50
Состав шлака:				
(CaO)	%	42,77	42,68	41,70
(MgO)	%	5,52	5,35	5,37
(SiO ₂)	%	35,73	33,98	34,47
(TiO ₂)	%	0,48	1,02	1,10
(Al ₂ O ₃)	%	13,52	14,27	14,60
(MnO)	%	0,30	0,34	0,34
(FeO)	%	0,61	0,60	0,61
(R ₂ O)	%	0,52	1,21	1,30
(S)	%	1,01	0,99	0,94
Основность (CaO)/SiO ₂	%	1,197	1,256	1,209
Выход шлака	кг/т чугу.	480,6	485,7	477,6
Материальный баланс:				
приход	кг/т чугу.	4523,22	4367,80	4323,38
расход	кг/т чугу.	4523,29	4367,85	4323,43
Тепловой баланс:				
приход	МДж/т чугу	10871,3	10590,5	10603,2
расход	МДж/т чугу	10871,1	10590,2	10602,8

В общем случае в доменном процессе основная масса щелочей $R_2O = \sum(Na_2O + K_2O)$ приходится на топливную составляющую (зола кокса и пылеугольного топлива), однако для предлагаемого сырья следует учесть достаточно высокое содержание в них щелочных компонентов ($\approx 2,0 \div 2,2 \%$).

При расчете были проанализированы следующие варианты использования в шихте доменной печи брикетов и окатышей, полученных из смеси красных шламов и прокатной окалины:

1. База – базовый вариант расчета для условий СМЗ 2015 г. Суммарный приход щелочей – 2,6 кг/т чугуна.
2. В1 – вариант с добавкой 10 % брикетов в шихту доменной печи за счет уменьшения доли агломерата БРУ. Суммарный приход щелочей – 5,95 кг/т чугуна.
3. В2 – с добавкой 10 % окатышей в шихту доменной печи за счет уменьшения доли агломерата БРУ. Суммарный приход щелочей – 6,36 кг/т чугуна.

На основании проведенных исследований показано:

1. Красные шламы и прокатная окалина содержат ряд полезных компонентов – в первую очередь оксиды железа и глинозема, т. е. их совместная утилизация позволяет решить не только экологические вопросы, но и получить востребованный продукт для частичной замены железорудного сырья.

2. Техничко-экономические показатели доменной плавки для условий Серовского металлургического завода показали перспективность добавки промпродукта. Замена 10 % агломерата БРУ снижает расход кокса на 5–7 % (в основном за счет уменьшения количества мелочи – 5 мм).

3. Результаты расчетов использования красных шламов в аглодоменном производстве выдвигают ряд необходимых требований к утилизируемому окускованному продукту. Содержание общего железа в промпродукте должно быть не менее 50 %, и чем выше содержание $Fe_{\text{общ}}$, тем ниже производственные расходы и потребление энергоресурсов. Вредные примеси, присутствующие в красном шламе и окалине, ухудшают качество получаемого металла. Особенно это касается фосфора, содержание которого практически возрастает вдвое по сравнению с базовым вариантом (до 0,09 %). Суммарное содержание щелочей (R_2O) крайне желательно иметь меньше 1,0 %, поскольку они отрицательно действуют на футеровку печных агрегатов и ограничивают расход промпродукта до 10 % в шихту доменной печи.

4. Необходимо провести дальнейшие исследования использования промпродукта с получением сравнительных расчетных технико-экономических показателей по схеме окускование (металлизация) → электроплавка.

Работа выполнена в рамках Проекта Российского фонда фундаментальных исследований № 18-29-24143.

Список литературы

1. Корнеев В. И. Красные шламы: Свойства, складирование, применение / В. И. Корнеев, А. Г. Сусс, А. И. Цеховой. М.: Металлургия, 1991. 143 с.
2. Деревянкин В. А., Кузнецов С. И., Чупраков В. Я., Леонтьев Л. И. Комплексное использование низкокачественных бокситов. М.: Металлургия, 1972. 239 с.
3. Леонтьев Л. И. Обзор мировой практики переработки красных шламов. Часть 1. Пирометаллургические способы / Л. И. Леонтьев, В. Г. Дюбанов, Д. В. Зиновьев, Д. И. Грудинский // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2018. № 11 (61). С. 843–858.
4. Чесноков Ю. А. Пирометаллургическая переработка отходов алюминиевого производства / Ю. А. Чесноков, Л. И. Леонтьев, А. Н. Дмитриев // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г. И. Носова. 2013. № 3 (43). С. 19–22.
5. Чесноков Ю. А. Информационная система «Интерактивные расчеты в черной металлургии» // Черная металлургия. 2015. № 12 (1392). С. 63–67.

ОРГАНИЗАЦИЯ МЕДЛЕННОГО ОХЛАЖДЕНИЯ ШЛАКОВ МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА НА ШЛАКОВОМ ОТВАЛЕ

М. М. Сладков, А. В. Кутепов

(ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод», г. Ревда, Россия, sumz@sumz.umn.ru)

Шлаки являются неотъемлемым продуктом медеплавильного производства. В зависимости от процесса и качества концентрата количество образующегося шлака в 4–5 раз превышает выход металла.

Содержание меди в отвальных шлаках плавильных печей ПВ находится в пределах 0,6–1 масс.%, конвертеров — 5–8 масс.%. С целью снижения потерь ценных компонентов все шлаки подвергаются переработке на обогатительной фабрике, при этом ценные компоненты в составе концентрата возвращают в медеплавильный цех.

Из работ [1–3] следует, что для достижения наибольшей эффективности флотации необходима специальная подготовка шлаков. Одним из методов подготовки является организация медленного охлаждения шлаков. Согласно проведенным исследованиям [4], использование медленного охлаждения позволяет добиться максимального укрупнения и раскристаллизации соединений меди. Также подготовленный таким образом шлак измельчается лучше, чем шлак, слитый традиционным способом.

С целью повышения извлечения меди из шлаков на ОАО «СУМЗ» предложен способ охлаждения шлаков в прудках. Сущность метода заключается в том, что слив шлака производится в организованные прудки. После фазы воздушного охлаждения, продолжительность которой зависит от температуры окружающего воздуха, производится орошение шлака водой.

Во время фазы охлаждения шлака водой, помимо его скорейшего охлаждения, происходит охрупчивание и образование трещин в объеме шлака, вследствие чего значительно облегчаются операции вскрытия прудков и последующего измельчения шлака на обогатительной фабрике. Технологические показатели переработки шлаков, охлажденных в прудках по вышеуказанной технологии и слитых традиционным способом, приведены в таблице.

При этом основная часть медных минералов в хвостах представлена в сродках со шлаковой массой в классах крупности менее 20 мкм (84,0 %).

В настоящее время испытания продолжают, происходит сбор данных. Согласно предварительным прогнозам, внедрение данного метода позволит увеличить извлечение меди на обогатительной фабрике на 0,3 % в результате более полного раскрытия минералов на этапе дробления.

Таблица

Технологические параметры

Технология	Содержание меди в исходном шлаке, масс. %	Содержание меди в концентрате, масс. %	Содержание меди в хвостах, масс. %	Извлечение меди, %
Охлаждение в прудках	1,06	17,77	0,39	64,27
Плановые показатели	0,98	19,00	0,42	58,4

Список литературы

1. Sanchez M., Sudbury M. Reutilisation of primary metallurgical wastes: copper slag as a source of copper, molybdenum, and iron — brief review of testwork and the proposed way forward // *Min Metall*. 2013. (49) 2. P. 161–168.
2. Шашурин Ю. С., Костухин Ю. Ю., Владимирская М. А., Посакина Ю. С. Переработка конвертерных шлаков флотацией // *Цветная металлургия*. 1988. № 4. С. 29–31.
3. Селиванов Е. Н., Беляев В. В., Гуляева Р. И. и др. Фазовый состав продуктов и распределение металлов при флотации конвертерных шлаков Среднеуральского медеплавильного завода // *Цветные металлы*. 2008. № 12. С. 23–27.
4. Газалеева Г. И., Мамонов С. В., Сладков М. М., Кутепов А. В. Повышение технологических показателей обогащения при переработке медных шлаков // *Цветные металлы*. 2016. № 3. С. 18–22.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ КРАСНЫХ ШЛАМОВ

С. А. Бибанаева, Н. А. Сабирзянов

*(ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия,
bibanaeva@mail.ru)*

Бокситовые руды являются ценнейшим источником цветных, рассеянных, редких и редкоземельных металлов, а отходы и промпродукты их переработки на глинозем — уникальным техногенным концентратом указанных металлов, превосходящим по потенциалу природные месторождения. Производство алюминия из бокситовых руд сопровождается образованием большого количества отходов в виде красного шлама (КШ). При производстве одной тонны товарного алюминия с использованием способа Байера образуется около полутора тонн красного шлама, химический состав которого определяется составом и свойствами выщелачиваемого боксита, а также длительностью и условиями хранения в шламонакопителях. В настоящее время является общепризнанным то, что проблемы охраны окружающей среды и нерациональное использование природных ресурсов могут быть решены при создании современных безотходных производств.

Учитывая особенности химического состава (высокое содержание оксидов железа и алюминия) и высокую дисперсность (содержание фракции — 5 мкм достигает 80 %) в первую очередь практический интерес представляют методы утилизации красного шлама с максимальным переводом компонентов в товарные продукты.

В наибольшей мере этим требованиям отвечают схемы, предусматривающие пирометаллургическую переработку шлама с получением металла и шлаков. Одним из вариантов этой схемы может быть прямое получение чугуна и высокоглиноземистых шлаков (клинкеров) на основе красных шламов. Другая технология предлагает более сложную схему, предусматривающую разделение шлама на магнитную и немагнитную фракции с получением железосодержащего концентрата (на производство чугуна), алюмосиликатного продукта (на производство цемента) и редкометалльного концентрата (на извлечение скандия) [1–3]. Однако существенным препятствием для использования красных шламов в черной металлургии является содержание в КШ щелочи, серы и влаги, так как эти примеси ухудшают качество получаемых продуктов.

Принципиально другой, предлагаемой для утилизации КШ, является технология получения железооксидных пигментов, используемых при производстве лакокрасочных продуктов, керамики, строительных материалов и др. [4]. Перед прокаливанием красный шлам разделяют по классам крупности с отбором фракции до 0,02 мм и дополнительно от 0,02 до 0,045 мм. Прокаливание этих фракций осуществляют в контролируемой атмосфере с недостатком кислорода при температуре 500–1000 °С. В зависимости от температуры прокаливания такой способ позволяет получить красные, черные, серые или коричневые пигменты.

Что же касается гидрохимических способов переработки КШ, то эти методы дают возможность селективного извлечения микрокомпонентов. К таким методам относится выщелачивание КШ в соляной, азотной и серной кислотах. Технологии, основанные на этих процессах, позволяют селективно извлекать в раствор такие полезные компоненты, как скандий, металлы группы лантаноидов и другие редкие металлы [1].

В обсуждаемых способах переработки КШ выделяются технологии по доизвлечению оксида алюминия из шламов, поскольку КШ содержит в своем составе значительное количество алюминия. Известные способы позволяют выделять до 90 % оксида алюминия из КШ, но при этом не решается проблема их полной утилизации [5, 6]. Так, для доизвлечения из КШ глинозема предлагается высокотемпературное автоклавное выщелачивание КШ.

В работе представлены результаты исследования по изучению влияния кальцийсодержащих добавок на степень извлечения алюминия в раствор при автоклавном выщелачивании отвальных шламов Богословского алюминиевого завода (БАЗ). Для эксперимента применяли красный шлам со шламохранилищ БАЗ следующего состава, масс. %: Al_2O_3 — 10,32, Fe_2O_3 — 47,82, SiO_2 — 5,35, TiO_2 — 0,67, CaO — 12,87, Na_2O — 0,94, в качестве кальцийсодержащей добавки использовали поверхностно-карбонизированную известь (ПКИ) в количестве до 10 масс. %.

Эксперименты проводили в лабораторном автоклаве серии 4560 компании Parag при температуре 250 °С в течение 2,5 ч, при постоянном механическом перемешивании со скоростью 100 об/мин.

Использование ПКИ в качестве активной добавки позволяет увеличить степень выщелачивания глинозема в раствор до 90 %. Кроме того, полученные алюминатные растворы характеризовались высоким кремневым модулем (до 950 ед.). Это делает возможным применение ПКИ в процессе довыщелачивания КШ с целью доизвлечения глинозема.

Разработанные в настоящее время технологии переработки бокситов не обеспечивают комплексного использования сырья, ограничиваясь извлечением одного целевого компонента, ведут к созданию многотоннажных техногенных образований, что, в свою очередь, порождает экологические и технико-экономические проблемы. Наиболее перспективными способами переработки красных шламов и селективного извлечения ценных компонентов являются гидрометаллургические методы, позволяющие получать высокое извлечение целевого компонента, они характеризуются малоотходностью и относительно низкой себестоимостью производства.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН (№ АААА-А16–116122810213–2).

Список литературы

1. Сабирзянов Н. А., Яценко С. П. Гидрохимические способы комплексной переработки боксита. Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2006. 384 с.
2. Liu X, Zhang N. Utilization of red mud in cement production: A review // Waste Management & Research. 2010. 29(10). P. 1053–1063.
3. Лавренчук В. Н., Стряпков А. В., Коковин Е. Н. Скандий в бокситах и глинах. Каменск-Уральский, 2004. 291 с.
4. Патент РФ 2346018. Способ получения черного железистого пигмента / Исмагилова Г. В., Колесникова М. П., Кузнецов А. И. и др. Заявл. 08.05.2007; опубл. 10.02.2009, БИ № 4.
5. Рысбекова А. Д., Ковзаленко В. А., Едилова Б. Х. и др. Исследование автоклавного извлечения оксида алюминия из красного шлама при различной дозировке известкового молока // Известия НАН РК. 2008. С. 78–81.
6. Zhong L., Zhang Y., Yi Z. Extraction of alumina and sodium oxide from red mud by a mild hydro-chemical process // Journal of Hazardous Materials. 2009. V. 172(2–3). P. 1629–1634.

УДК 546.289

ОСОБЕННОСТИ ОТХОДОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ГЕРМАНИЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

И. Н. Танутров, М. Н. Свиридова

(Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, intan38@love.ru)

В России после распада СССР с 1994 г. по 2001 г. производства германия из собственного сырья не существовало. С 2001 г. удалось частично восстановить собственную сырьевую базу. После перестройки осталась нетрадиционная минерально-сырьевая база для производства германия. Если в мире германий добывают попутно при переработке свинцово-цинковых руд, то в России все промышленные запасы германия сосредоточены в буроугольных месторождениях. Наиболее высокая степень обогащения при переработке германийсодержащих бурых углей (20–30 крат) достигается при слоевом сжигании. При этом основная масса минеральной составляющей угля остается в шлаке, а германий переходит в газовую фазу и улавливается при грубой и тонкой очистке в виде летучей золы. Возобновление производства германия из отечественного сырья основано на технологии восстановительно-сульфидирующей плавки, разработанной с участием ИМЕТ УрО РАН [1]. В качестве сырья использованы продукты слоевого сжигания: грубые и тонкие пыли, а также шлак. Продуктом процесса являются германийсодержащие возгоны, сформированные в результате плавки специально подготовленной шихты. Перед плавкой шихту, образованную после измельчения, перемешивания и увлажнения смеси сырья, флюса и сульфидизатора, подвергают брикетированию или окомкованию. Окускование шихты обеспечивает снижение механического уноса и повышает содержание германия в возгонах. Кроме того, в процессе удаления смеси газов и возгонов в газовый поток дополнительно

подают воздух для окисления паров моносulfида германия и газообразных примесей с целью получения окисленного продукта.

Применение пирометаллургической технологии позволило без образования вредных стоков достичь сквозного извлечения германия из угля в концентрат на уровне 85–90 %, что выше мирового уровня. В частности, за рубежом для извлечения германия из продуктов сжигания угля применяют химические способы, создающие экологические проблемы.

Конечным этапом технологии является производство германиевого концентрата. Качество последнего регламентировано техническими условиями [2]. Концентраты делят на два типа: бедные (БГК сорта 1–3) с содержанием германия от 0,3 до 5,0 % и рядовые (КГ) с содержанием германия свыше 5,0 %. Основными требованиями к БГК являются: содержание влаги не более 4 %, крупность зерна не более 0,2 мм. Для концентратов КГ (сорт 5) ограничивается содержание сульфидной серы — 0,2 %, а сорта 4 и выше — 0,1 %. Кроме того, в сортах выше КГ-5 лимитируется содержание мышьяка — не более 4,5 %, а размер зерна не должен превышать 0,5 мм. Важной особенностью требований к концентратам является метод определения содержания германия: измерением вскрываемости германия в соляной кислоте. Невскрывааемый германий потребитель не оплачивает и считает потерями у производителя.

Переработка германиевых концентратов в России сосредоточена на двух предприятиях: ООО «Германий и приложения» (производство в Новомосковске Тульской области) и АО «Германий» (г. Красноярск). Германиевый концентрат, полученный из первичного сырья, подвергают серноокислному разложению в присутствии серной кислоты и хлора при 110–125 °С с отгонкой GeCl_4 в газовую фазу, конденсацией и очисткой полученного жидкого тетрахлорида германия [2, 3]. По окончании цикла отгонки раствор в реакторе нейтрализуют добавкой извести. В итоге образуется гипсогидратный кека, который является отходом процесса, его складывают в отвале.

Одним из условий получения высококачественных продуктов из германия на последующих стадиях производства является чистота промежуточных продуктов. Поэтому полученный технический тетрахлорид германия передают на очистку, включающую в себя стадии серноокислотной дистилляции, позволяющей очищать тетрахлорид германия от примесей органического характера и механических включений; жидкостной экстракции как предварительной стадии очистки от примесных элементов, главным образом от мышьяка; ректификации — глубокой очистки тетрахлорида германия от мышьяка и других примесей. Ректификат направляют на гидролиз для производства диоксида германия и металлического германия либо на дополнительные стадии термохимической очистки и дистилляции с целью получения тетрахлорида германия высокой чистоты и оптического волокна.

В завершении процесса серноокислотного разложения концентрата часть германия (от 1 до 10 %) остается в гипсогидратном кеке в виде нерастворимых и сорбированных соединений, что снижает извлечение у поставщика концентрата, но может рассматриваться как резерв для дополнительного получения германия у потребителя концентрата. При полном цикле переработки первичного сырья (как в технологической схеме ООО «Германий и приложения») дополнительное извлечение германия из кека позволит повысить сквозное извлечение. В обоих случаях представляется целесообразным разработать технологию переработки кека с извлечением германия.

Таблица

Элементный состав (%) образцов гипсогидратных кеков АО «Германий» (кек 1) и ООО «Германий и приложения» (кек 2)

Элемент	Кек 1	Кек 2	Элемент	Кек 1	Кек 2
Ge	0,257	0,200	Pb	0,54	0,20
As	0,870	0,014	Ca	18,93	12,35
Fe	3,900	0,150	Mg	1,91	0,35
Cu	0,250	0,025	Mn	1,15	0,10
Ni	0,070	0,001	S	9,10	7,60
Co	0,050	0,001	Cl	1,38	6,45
Zn	4,160	0,050	SO_4^{2-}	27,29	22,80

Для решения поставленной задачи необходимо изучение физико-химических свойств кислотного кека. С этой целью, используя современные методики и аппаратуру, в том числе с применением оборудования ЦКП «Урал-М», экспериментально изучены физико-химические свойства отходов. Для определения химического состава использовали рентгенофлуоресцентный спектрометр S4 Explorer, фазового состава — рентгеновский дифрактометр XRD7000C, гранулометрического состава — лазерный прибор ANALYSETTE22 NanoТес, удельной поверхности — газоадсорбционный анализатор TriStar 3020. Дериватограмма снята на приборе Q-1500 в керамическом тигле в атмосфере воздуха.

Для сравнения в таблице приведены составы материалов, полученных при переработке германиевых концентратов из углей Новиковского (Сахалин) в АО «Германий» и Павловского месторождения (Приморье) в ООО «Германий и приложения».

Фазовым химическим анализом установлено, что вся сера в обоих образцах кеков входит в состав сульфат-иона. Основным компонентом кеков является полугидрат сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, что подтверждается рентгенофазовым анализом (рис. 1).

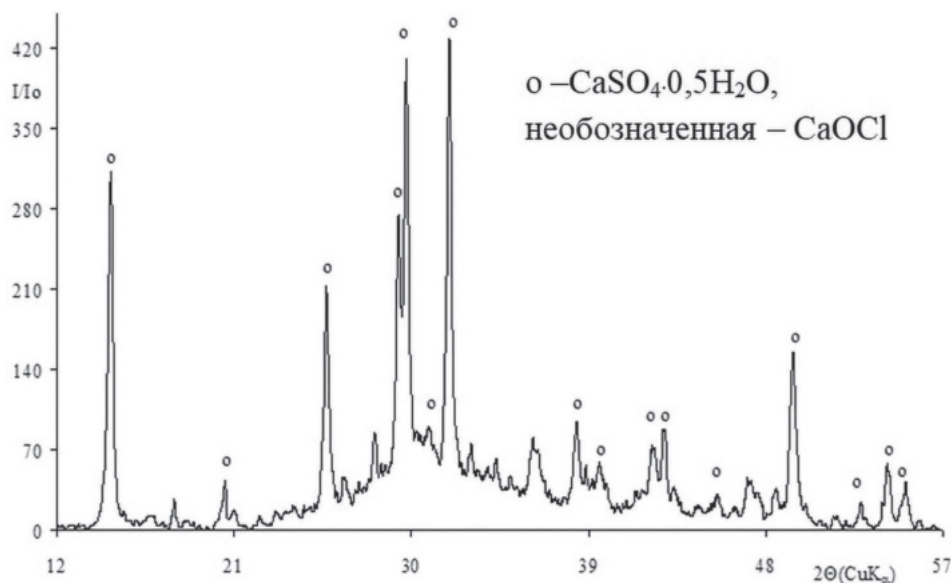


Рис. 1. Дифрактограмма кека 2

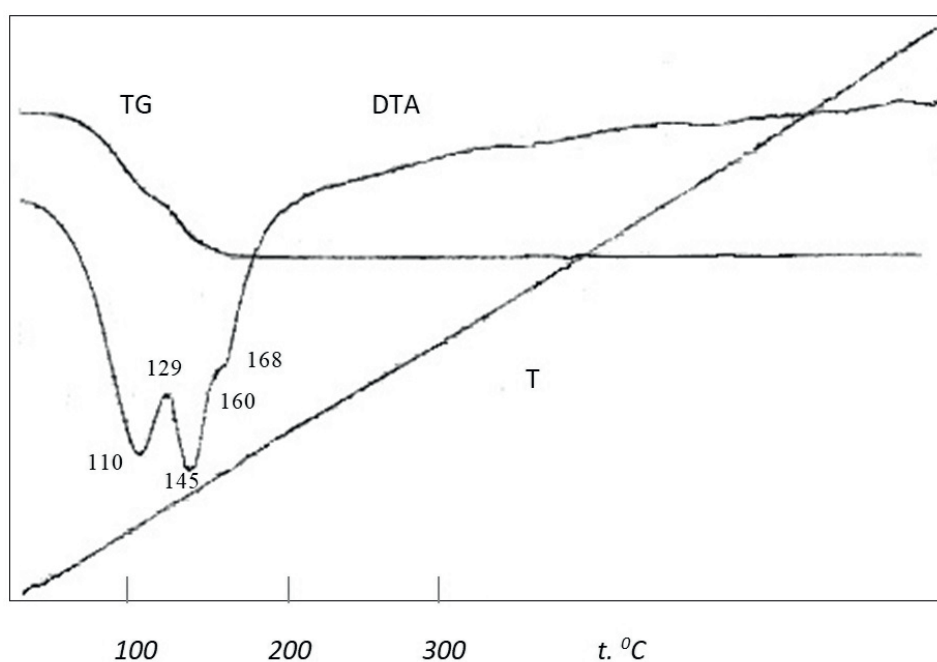


Рис. 2. Дериватограмма образца кека 1

На дериватограмме (рис. 2) видно, что нагрев предварительно подсушенного образца кека 1 сопровождается двумя эндотермическими эффектами, соответствующими двум последовательным стадиям дегидратации при 110 °С (удаление свободной влаги), 145–168 °С (удаление 0,5 молекулы воды) полугидрата сульфата кальция с соответствующими потерям массы на 13,1, и 12,9 % [5].

Что касается присутствия других примесей (табл.), то из них мышьяк, цинк и свинец в кеке 1, а также хлор в обоих образцах представляют значительные сложности для разработки технологии утилизации с извлечением германия. Предполагая, как и в монографии [4], что невоскрываемая часть германия в концентрате представляет собой соединения или твердые растворы с диоксидом кремния, эффективная технология должна включать их реагентную высокотемпературную обработку [1]. Имея в виду повышенное содержание серы, наиболее подходящими являются процессы с возгонкой моносульфида GeS, заключающиеся в окислении моносульфида в газовой фазе до диоксида германия и улавливании обогащенного продукта в стандартном пылеулавливающем аппарате. Очевидно, что для отделения германия от других компонентов и снижения пылевыноса технология должна включать операцию окускования. Необходимые параметры окускования могут быть выбраны с учетом гранулометрического состава материала (рис. 3).

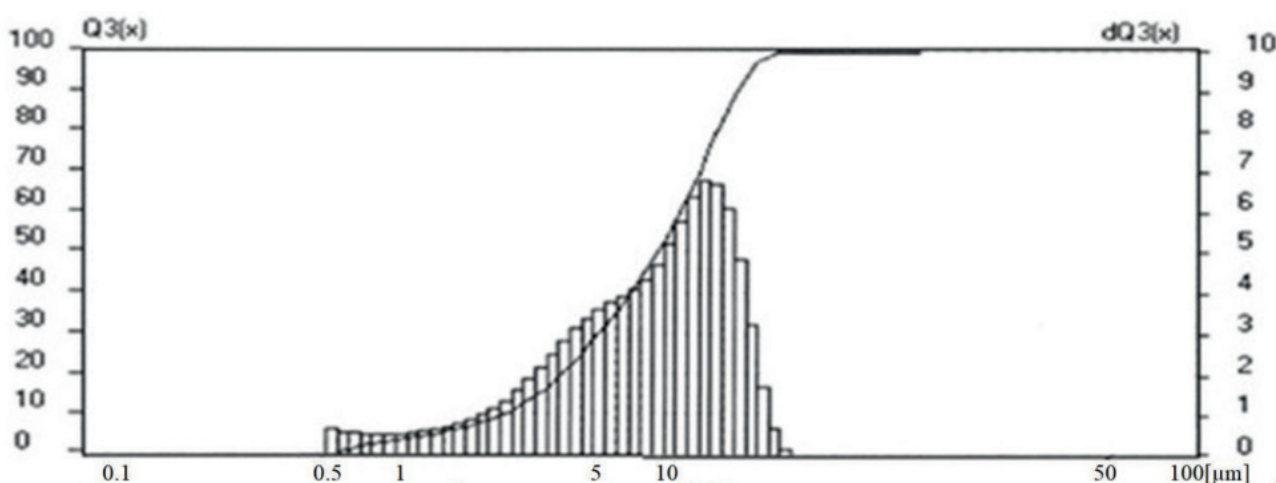


Рис. 3. Распределение частиц по размерам в образце кека 2

Гранулометрический состав кека 2 (рис. 3) характеризуется высокой дисперсностью. При среднем диаметре 12 мкм все размеры частиц находятся в области 0,5–15 мкм. Распределение частиц по размерам сдвинуто в область 10–15 мкм, причем область частиц менее 3 мкм занимает не более 10 %. Высокая дисперсность кека 2 отражается и в удельной поверхности, которая составляет 23,7 м²/г.

Результаты исследования указывают на возможные пути утилизации отходов. Присутствие полугидрата сульфата при высокой дисперсности позволяет рассматривать его в качестве сульфидизатора и компонента связующего для получения окускованного материала после предварительного снижения влажности до уровня 20–25 %. Кроме того, утилизацию следует совместить с переработкой силикатных отходов производства германиевых концентратов, например, со шлаками слоевого сжигания или электроплавки [1].

Выполненное исследование может служить основой для дальнейшей разработки перспективной утилизации отходов химической переработки германиевых концентратов в целях повышения сквозного извлечения и экологической безопасности.

Работа выполнена по государственному заданию ИМЕТ УрО РАН.

Список литературы

1. Танутров И. Н., Свиридова М. Н. Научное обоснование, разработка и внедрение пиromеталлургической технологии получения германиевых концентратов // Цветные металлы. 2014. № 2. (854). С. 71–75.
2. Концентрат германиевый. ТУ 1774–003–95961127–2008.
3. Андреев В. М., Кузнецов А. С., Петров Г. И., Шигина Л. Н. Производство германия М.: Металлургия, 1969. 93 с.

4. Шпирт М. Я. Физико-химические и технологические принципы производства соединений германия. Апатиты: КНЦ РАН, 2006. 286 с.
5. Андреева Н. А. Химия цемента и вяжущих веществ. СПб.: ГАСУ, 2011. 67 с.

УДК 669

ОСВОЕНИЕ В ПАО «ЧЦЗ» ПЕРЕРАБОТКИ ПЫЛЕЙ ГАЗООЧИСТКИ МЕДНОГО ПРОИЗВОДСТВА ВЕЛЬЦЕВАНИЕМ

Ф. П. Головки, О. В. Беляков, В. Ю. Несмелов, Д. А. Ивакин, В. Н. Вяткин
(ПАО «Челябинский цинковый завод», г. Челябинск, Россия, vsv@zinc.ru)

Современное состояние цинковой промышленности требует введения в переработку все большего объема вторичных цинксодержащих материалов. Это исходит из необходимости создания резерва сырьевой базы в условиях постепенного обеднения основных цинковых месторождений, а также утилизации побочных продуктов производства предприятий металлургической отрасли.

ПАО «ЧЦЗ» вводятся в переработку разные виды вторичного цинксодержащего сырья (ВЦС), в том числе цинк-свинецсодержащие пыли газоочисток предприятий медного производства Уральской горно-металлургической компании. Указанные материалы являются пылевидными побочными продуктами медного производства и имеют сложный химический состав (содержание некоторых компонентов приведено в табл.)

Таблица

Химический состав некоторых пылей газоочисток медного производства, (%)

Продукт	Zn	Pb	Cu	Fe	Sn	As	Sb	Ss	Sso4	Cl	F
Пыли УРФ (филиал ППМ АО «Уралэлектромедь»)	19	15,3	7,1	8,3	1,9	4,1	0,5	3,1	4,9	1,9	0,13
Технический оксид цинка ОАО «Святогор»	22	28	2,6	1,8	0,5	1,9	0,7	0,5	14,7	0,07	0,01
Свинцовый концентрат ОАО «СУМЗ»	20	24,5	1,5	1,0	0,2	1,7	0,3	0,4	13,8	0,006	0,005

Переработка указанных продуктов в ПАО «ЧЦЗ» выполняется в соответствии с политикой комплексного использования техногенного полиметаллического сырья в УГМК. Кроме того, содержание цинка в сырье отвечает требованиям к цинксодържащему сырью, перерабатываемому вельц-процессом.

Данные продукты подвергают пирометаллургической переработке во вращающихся трубчатых печах с переводом ценных компонентов в летучие соединения и последующим улавливанием возгонов в системе фильтров для дальнейшей переработки по схемам выщелачивания. В результате переработки цинк переводят в сульфатный раствор — для дальнейшей электроэкстракции металла. Медь и большую часть драгоценных металлов переводят в клинкер, направляемый на предприятия медного производства УГМК. Свинец, часть олова и часть драгметаллов переходят в свинцовый кек, направляемый на свинцовое производство в филиал ПСЦМ АО «Уралэлектромедь».

Для обеспечения потребностей свинцового производства ПСЦМ в условиях ПАО «ЧЦЗ» с 2015 г. освоена содовая обработка (карбонизация) свинцового кека. На свинцовое производство (плавку в короткобаранных печах) направляют сырье, содержащее 40–50 % свинца.

Объемы переработки пылей медного производства в ПАО «ЧЦЗ» постоянно возрастают. Если в 2010–2016 гг. перерабатывали только пыли УРФ (текущие и из отвалов), то с конца

2017 г. начата переработка оксида цинка «Святогор», с марта 2019 г. — свинцового концентрата СУМЗ. Изменение объемов переработки приведены на рисунке 1 (за 2019 г. показаны планируемые показатели).

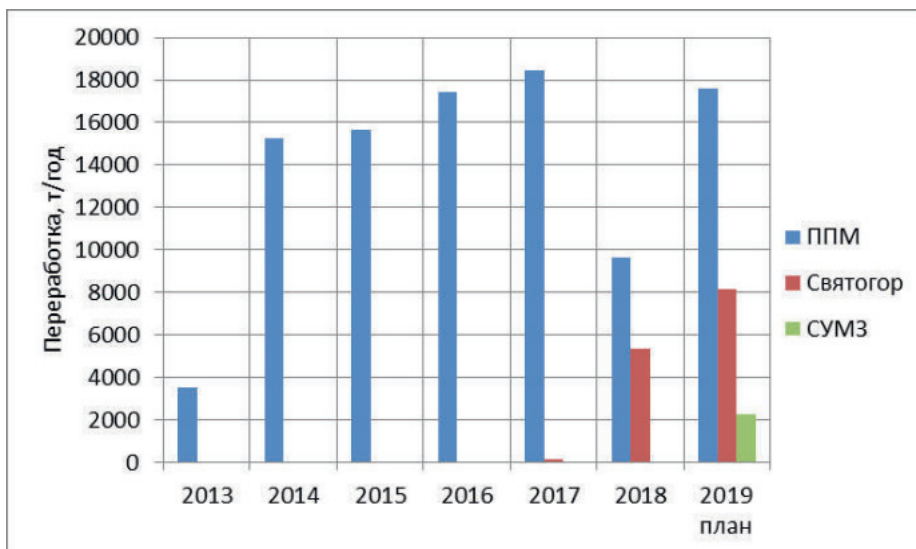


Рис. 1. Объемы переработки цинксодержащих пылей газоочисток медных производств в ПАО «ЧЦЗ»

Расширение номенклатуры перерабатываемых пылей и общее повышение объемов (с 17410 т в 2016 г. до 28000 т с 2019 г.) предъявляет свои требования к ведению вельц-процесса. В октябре 2016 г. в ПАО «ЧЦЗ» пущена в работу большегрузная вельц-печь № 6, что увеличило мощности вельц-цеха на ~30 % и открыло потенциальную возможность увеличения объемов переработки цинк-свинецсодержащего сырья.

В настоящее время переработка пылей медного производства на предприятии осваивается только в составе шихты с текущим цинковым кеком. Доля пылей УРФ в составе такой шихты составляет 17–20 %. Ограничение по объему переработки определяется содержанием цинка и свинца в шихте. Если по содержанию цинка пыли медного производства сопоставимы с текущим цинковым кеком (содержание цинка в котором составляет 19–22 %), то содержание свинца в пыли медного производства значительно превышает содержание в кеке (1,5–3,5 %). Практикой вельцевания установлено, что оптимальное содержание свинца в шихте не должно превышать 5–6 %. При дальнейшем повышении (до 7–9 %) наряду с увеличением содержания свинца в вельц-окиси (до 13–16 %) возрастает его содержание в клинкере (до 1–2 %). Последнее приводит к повышенной «циркуляции» свинца между медными и цинковыми предприятиями в УГМК.

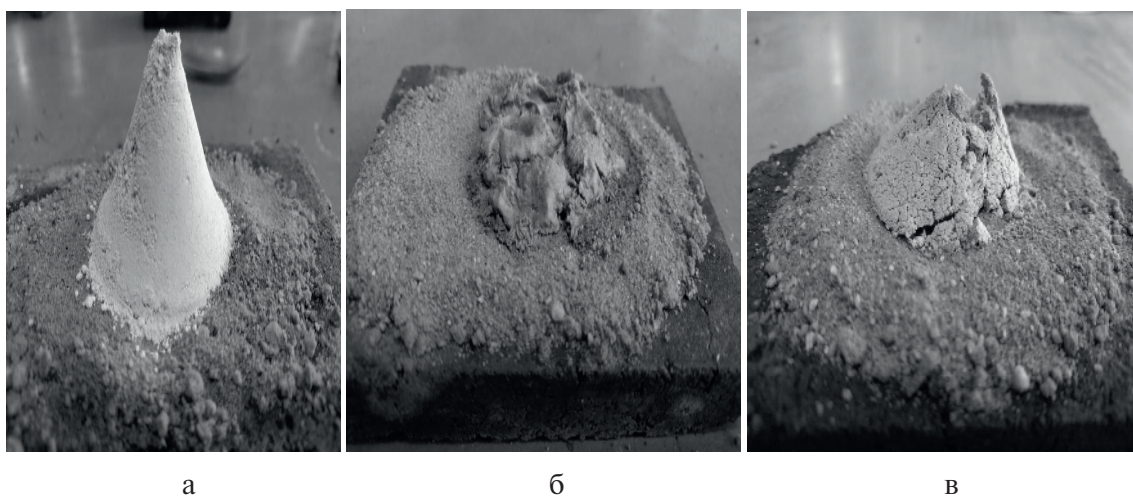


Рис. 2. Образцы оксида цинка ОАО «Святогор»: до (а) и после (б) прокалки при 800 °С, в том числе с добавкой 10 % доломита (в)

С 2018–2019 гг., в связи с расширением номенклатуры перерабатываемых пылей и высоким содержанием свинца в последних, вопрос оптимизации состава шихты стал весьма актуальным. Пыли «Святогора» и СУМЗ, как определено в процессе исследований, имеют высокое содержание легкоплавких компонентов (PbO и др.). Определенная в лабораторных условиях температура размягчения материала составляет 750–800 °С (рис. 2). Добавка флюса (доломит) позволяет увеличить ее на 100–150 °С.

Исходя из указанного фактора (относительно низкой температуры начала плавления компонентов пылей), основной задачей по их переработке является равномерное смешение с другими компонентами шихты вельцевания и загрузка в вельц-печи шихты в гранулированном виде. Для этой цели освоена самостоятельная грануляция пылей с использованием смесителей-грануляторов интенсивного типа (компании «Айрих»). Программой работы грануляторов предусмотрено увлажнение сухих пылей раствором связующего.

По результатам освоения окатывания пылей получены положительные результаты для пылей УРФ и «Святогора». Оптимальный гранулометрический состав (менее 10 % фракции –1 мм, менее 20 % фракции 10–20 мм) достигается при влажности 15–17 %, после выдержки в течение 24 часов прочность гранул увеличивается в 3–5 раз (рис. 3). Окатанные пыли УРФ и «Святогора» подаются на смешение с цинковым кеком в барабанный гранулятор.

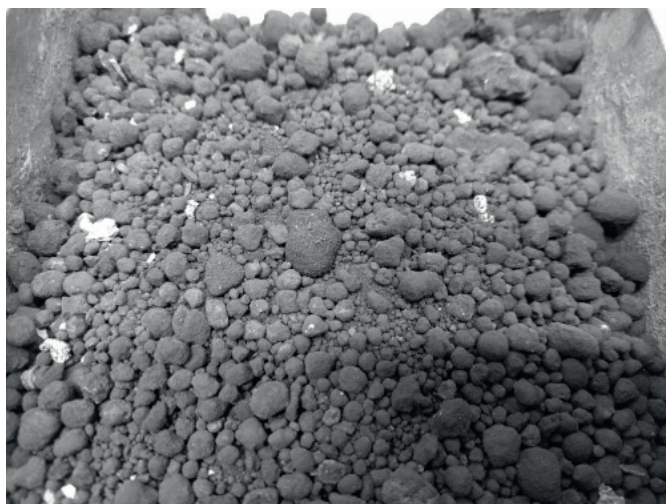


Рис. 3. Гранулированная пыль УРФ

Для свинцового концентрата СУМЗ самостоятельное окатывание затруднено ввиду высокого содержания водорастворимых компонентов (в основном сульфата цинка), так как результат окатывания сильно зависит от исходной влажности материала, которая нестабильна. В то же время наличие водорастворимых компонентов делает этот материал хорошим связующим для остальных составляющих шихты вельц-печей (для которых предусмотрено окатывание в барабанном грануляторе).

Доля пылей медного производства в шихте вельц-печей ЧЦЗ составляет: для пыли УРФ — до 24 %, для пылей «Святогора» и СУМЗ — до 12 % (ограничивается из-за высокого содержания свинца в последних).

Переработка пылей медного производства в ПАО «ЧЦЗ» позволяет решить следующие задачи:

- 1) обеспечить комплексную переработку полиметаллического техногенного сырья с извлечением цветных металлов, содержащихся в данном сырье в значимых количествах;
- 2) обеспечить селективное извлечение цинка из сырья сложного состава в раствор для электроэкстракции металла;

3) перевести свинец, содержащийся в пылях, в карбонизированный свинцовый кек с содержанием металла более 40 %, пригодный к плавке в короткобаранных печах.

УДК 669.3.054.82

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗА ИЗ ШЛАКОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Ф. А. Якимов¹, С. А. Краюхин²

(1 — ПАО «Надеждинский металлургический завод», г. Серов, Свердловская область, Россия, tech@serovmet.ru; 2 — Негосударственное частное образовательное учреждение высшего образования «Технический университет УГМК», г. Верхняя Пышма, Свердловская область, Россия, s.krauhin@tu-ugmk.com)

Металлургические шлаки являются ценным сырьем для производства строительных материалов. В Европе образуется около 50 млн т доменных шлаков в год, из которых около 80 % направляют на производство цемента и бетона и около 20 % используют в дорожном строительстве. Шлаки электродуговых печей используют лишь на 50 % в дорожном строительстве. В России степень вовлечения шлаков в повторную переработку остается низкой либо переработка шлака ограничивается извлечением из него железосодержащего промпродукта, пригодного для загрузки в доменное производство. Поэтому поиск способов переработки шлаков не теряет свою актуальность.

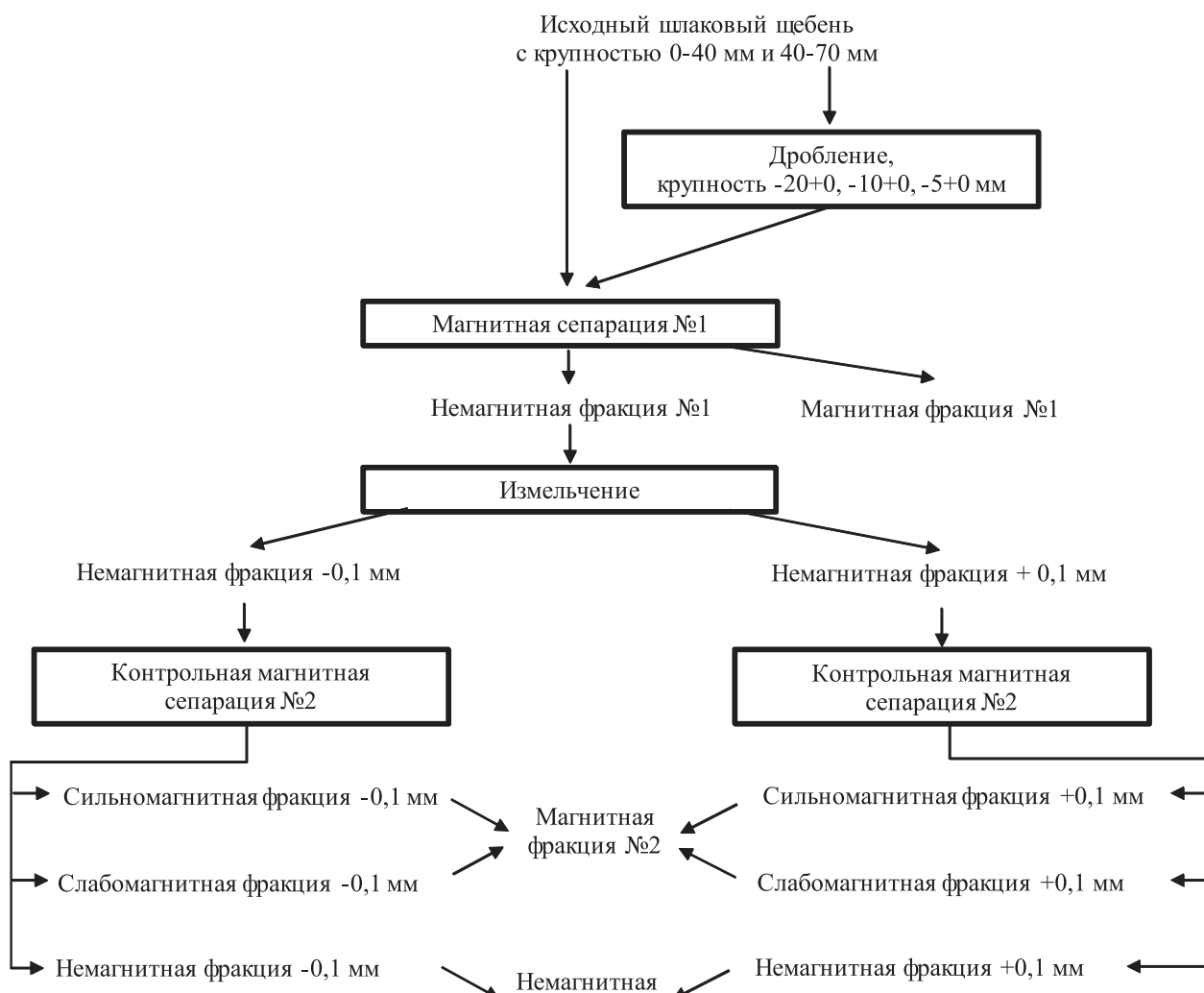


Рис. Схема лабораторных исследований переработки шлака (щебня)

В настоящее время текущие и лежалые шлаки ПАО «Надеждинский металлургический завод» направляют на переработку в ООО «Стромос-С» по схеме, базирующейся на двухстадийном дроблении шлака с промежуточными стадиями грохочения и магнитной сепарации. В результате переработки получают кондиционные магнитные промпродукты (доменный присад и скрап), а также шлаковый щебень двух фракций: 0–20 мм и 20–70 мм. Определено, что в качестве дополнительного резерва повышения извлечения железа в данной схеме переработки шлака можно рассматривать организацию третьей ступени его дробления. Однако в данном случае имеется риск ухудшить качество магнитного промпродукта. Целью исследований являлась оценка технологической возможности и экономической целесообразности повышения степени извлечения железа и получения кондиционного магнитного промпродукта за счет организации дополнительной стадии дробления шлаков. Исследования проведены для щебня от переработки доменного, мартеновского и сталеплавильного шлаков (ДСП 80).

Схема лабораторных исследований включала (рис.):

— выделение магнитного продукта в ходе магнитной сепарации фракций исходного материала –70+40 мм и –40+0 мм. Измельчение немагнитного продукта после магнитной сепарации указанных материалов. Проведение двухстадийной контрольной магнитной сепарации измельченного немагнитного продукта;

— дробление исходных шлаковых щебней до крупности –20+0 мм, –0+0 мм, –5+0 мм. Выделение магнитного продукта из дробленого до различной крупности материала. Измельчение немагнитного продукта после магнитной сепарации указанных материалов. Проведение двухстадийной магнитной сепарации измельченного немагнитного продукта.

Для формирования представительных проб шлакового щебня проводили сухой ситовой рассев всей поступившей пробы. Дробление щебня производили на щековой дробилке ДЛЩ 60*100. Измельчение материалов выполняли на истирателе вибрационном лабораторном ИВС-4 (75Т-ДРМ). Сухую магнитную сепарацию исходного и дробленого щебня производили с помощью постоянного магнита из сплава ЮНДК (AlNiCo). Контрольную сухую магнитную сепарацию проводили на двухстадийном сухом магнитном сепараторе ИТОМАК СМС-20М. Результаты обработки шлакового щебня приведены в таблицах 1–3.

Таблица 1

Результаты переработки щебня от шлака ДСП 80

Наименование продукта	Выход продукта, %	Извлечение железа, %	Содержание железа, %	Распределение железа в магнитную фракцию 1, %
Фракция –70+40 мм	100	-	32,4	-
Магнитная фракция 1	0	0	0	0
Магнитная фракция 2	24,2	18,8	25,8	-
Немагнитная фракция	75,8	78,8	34,5	-
Фракция –40+0 мм	100	-	32,4	-
Магнитная фракция 1	9,2	11,4	41,4	30,2
Магнитная фракция 2	22,0	26,3	39,7	-
Немагнитная фракция	68,8	59,9	28,9	-
После дробления исходного щебня до –20+0 мм	100	-	32,4	-
Магнитная фракция 1	15,6	26,9	56,8	63,3
Магнитная фракция 2	12,3	15,6	41,8	-
Немагнитная фракция	72,1	56,0	25,6	-
После дробления исходного щебня до –10+0 мм	100	-	32,4	-
Магнитная фракция 1	28,8	43,9	50,3	92,6
Магнитная фракция 2	2,4	3,5	47,4	-
Немагнитная фракция	68,8	51,0	24,5	-

Определено, что разделение щебня на фракции $-70+40$ мм и $-40+0$ мм с последующей магнитной сепарацией нецелесообразно по причине получения некондиционных магнитных продуктов по содержанию железа (25,8–41,4 %).

Предварительное дробление щебня до крупности $-20+0$ и $-10+0$ мм приводит к увеличению выхода магнитной фракции от сепарации постоянным магнитом с 0–9 до 15,6–28,8 %. При этом наибольшее содержание железа в магнитном продукте, равное 56,8 %, наблюдается при дроблении до крупности $-20+0$ мм. Уменьшение крупности дробления приводит к разубоживанию продукта по содержанию железа до 50,3 %. В полученном магнитном продукте ($-20+0$ мм) определили выход фракции $-10+0$ мм, который составил 53,2 %. Представляется целесообразным проводить дополнительное грохочение магнитного продукта с отделением данной фракции для последующего вовлечения через агломерационное производство.

Таблица 2

Результаты переработки щебня от доменного шлака

Наименование продукта	Выход продукта, %	Извлечение железа, %	Содержание железа, %
Исходный щебень от доменного шлака	100	-	0,899
Магнитная фракция 1 (фракция $-20+0$ мм)	1,4	89,7	58,0
Магнитная фракция 1 (фракция $-10+0$ мм)	1,1	75,9	62,0
Магнитная фракция 1 (фракция $-5+0$ мм)	1,9	100	61,1

Получены кондиционные по содержанию железа (58,0–62,0 % Fe) магнитные продукты от переработки щебня от доменного шлака, однако их выход составил всего 1,1–1,9 %.

Таблица 3

Результаты переработки щебня от мартеновского шлака

Наименование продукта	Выход продукта, %	Извлечение железа, %	Содержание железа, %	Распределение железа в магнитную фракцию 1, %
Фракция $-70+40$ мм	100	-	10,9	-
Магнитная фракция 1	0	0	0	0
Магнитная фракция 2	14,0	38,0	30,1	-
Немагнитная фракция	86,0	59,5	7,7	-
После дробления исходного щебня до $-20+0$ мм	100	-	10,9	-
Магнитная фракция 1	5,7	23,3	45,3	79,0
Магнитная фракция 2	1,4	6,2	49,4	-
Немагнитная фракция	92,9	68,6	8,2	-
После дробления исходного щебня до $-10+0$ мм	100	-	10,9	-
Магнитная фракция 1	9,1	28,5	35,2	89,0
Магнитная фракция 2	1,1	3,5	34,6	-
Немагнитная фракция	89,8	65,4	8,2	-
После дробления исходного щебня до $-5+0$ мм	100	-	10,9	-
Магнитная фракция 1	8,7	30,8	39,1	91,4
Магнитная фракция 2	0,8	2,9	39,7	-
Немагнитная фракция	90,5	64,6	7,9	-

Из анализа данных таблицы 3 следует, что ни один из полученных магнитных продуктов при переработке щебня от мартеновского шлака не соответствует необходимым требованиям.

Таким образом, дополнительное получение кондиционного доменного присада может быть получено при переработке щебня от шлака ДСП 80 при крупности дробления –20+0 мм. Результаты расчета прироста извлечения железа в продукты переработки шлака ДСП 80 приведены в таблице 4.

Таблица 4

Распределение железа по продуктам переработки шлака ДСП 80

Наименование	Натуральная масса, т	Содержание железа, %	Количество железа, т	Распределение железа, %
Поступило:				
Шлак ДСП80, расчет	387,45	40,58	157,24	100,00
Получено:				
Скрап	22,90	73,37	16,80	10,69
Доменный присад	75,45	57,46	43,35	27,57
ШМС	20,50	49,05	10,06	6,39
Доменный присад (доп.)	19,23	56,80	10,93	6,95
ШМС 1	21,87	56,80	12,42	7,90
Щебень	227,50	27,99	63,68	40,50
Итого:	387,45		157,24	100,00

По базовому варианту переработки шлака ДСП 80 извлечение железа в скрап и доменный присад составляет около 38,3 % от его исходного количества. Дополнительное дробление щебня до крупности –20+0 мм с последующей магнитной сепарацией позволит доизвлечь 6,95 % железа, суммарное извлечение железа в скрап и доменный присад при переработке щебня от шлака ДСП 80 составит 45,2 %. При переработке всех видов шлаков прирост извлечения железа в доменный присад и скрап при внедрении дополнительного дробления щебня из шлака ДСП 80 составит около 3,34 %, а общее извлечение составит около 72,9 %.

Для переработки шлаков предлагается поток шлакового щебня крупности 20–70 мм направлять на дробление до крупности –20+0 мм. Капитальные затраты на модернизацию установки составят около 6,75 млн руб., прирост чистой прибыли 2,24 млн руб./год, при сроке окупаемости 2,3 года.

Выводы:

1. Продукты дробления до крупности –20+0 мм и магнитной сепарации щебня от электросталеплавильного шлака ДСП 80 по содержанию железа соответствуют требованиям к вовлекаемым в переработку железосодержащим металлургическим шлакам, однако содержат значительное количество частиц крупностью –10+0 мм (53,2 %), что требует доработки технологической схемы для данного материала. Фракцию магнитного продукта крупностью –10+0 мм можно использовать как шлакометаллическую смесь для агломерационного производства.

2. Металлопродукты переработки щебня от доменного шлака характеризуются незначительным выходом (1,1–1,9 %) при максимальном для используемого оборудования воздействии магнитного поля. Несмотря на высокое содержание железа в них (58,0–62,0 %) переработка щебня от доменного шлака по исследованной схеме будет неэффективна.

3. При переработке щебня от мартеновского шлака магнитный продукт дробления до крупности –20+0 мм по содержанию железа (45,3 %) соответствует требованиям только к шлакометаллической смеси.

4. В качестве доменного присада можно использовать магнитный продукт переработки щебня от шлака ДСП 80 при крупности дробления –20+0 мм. Прирост извлечения железа в металлопродукты за счет вовлечения в переработку данного магнитного продукта составит 3,34 %.

5. Даны рекомендации по модернизации существующей схемы переработки шлака со сроком окупаемости 2,3 года.

Список литературы

1. Панфилов М. И., Школьник Я. Ш., Оринский Н. К. и др. Переработка шлаков и безотходная технология в металлургии. М.: Металлургия, 1987. 238 с.
2. Кузовков А. Я., Голов Г. В., Ситников С. М. и др. Извлечение металла при переработке отвальных шлаков // Металлург. 2000. № 5. С. 44.
3. Султамурат Г. И., Боранбаева Б. М., Максютин Л. А., Асауова А. Е. Исследование закономерностей сухой магнитной сепарации // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. № 11, Ч. 2. С. 170–174.
4. Патент РФ 2117708. Способ переработки отвальных металлургических шлаков / Борин Б. Ф., Галкин М. П., Игнатов Н. Н. и др. Заявл. 17.12.1997; опубл. 20.08.1998.
5. Патент РФ 2448172. Способ переработки отвального доменного и мартеновского шлака / Коробейников А. П., Филин А. Н., Барыльников В. В. Заявл. 18.06.2010; опубл. 25.12.2011, Бюл. 36.
6. Патент РФ 2298586. Способ переработки шлака / Святов Б. А., Гриненко В. И., Петлюх П. С. и др. Заявл. 17.02.2004; опубл. 10.05.2007, Бюл. 13.

УДК 669.168

ОКУСКОВАНИЕ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ПЫЛЕВИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ АКТЮБИНСКОГО ЗАВОДА ФЕРРОСПЛАВОВ МЕТОДОМ ЖЕСТКОЙ ЭКСТРУЗИИ

Н. А. Улмаганбетов¹, М. С. Алмагамбетов¹, Н. З. Нурғали¹, А. К. Альмухамедова²

(1 — ТОО «Научно-исследовательско-инжиниринговый центр ERG», г. Актобе, Республика Казахстан, Nursultan.Ulmaganbetov@erg.kz; 2 — Актюбинский завод ферросплавов, г. Актобе, Республика Казахстан)

Подготовка и транспортировка сырья к металлургическому переделу всегда сопровождается образованием мелкодисперсной пыли, которая в недостаточной степени усваивается при выплавке металла, осложняет передел и условия работы на шихтоподготовке, поэтому остро стоит проблема по утилизации пыли или ее переработке. В работе рассмотрен вопрос окускования хромсодержащих пылевидных материалов производства высокоуглеродистого феррохрома, улавливаемых на аспирационно-технологических установках (АТУ) отделения подготовки шихтовых материалов для процесса плавки в печах постоянного тока. Основными сложностями для окускования этой пыли являются её высокая дисперсность, пониженное содержание хрома, низкая насыпная плотность и плохая смачиваемость частиц пыли. В таблице 1 представлен список АТУ и объём образования пыли на них в течение 2018 г.

Целью проведенной работы является подбор связующего материала для утилизации пыли из аспирационно-технологических установок.

Таблица 1

Образование пыли на участке газоочистки за 2018 г.

Вывезено пыли, т	Номера аспирационно-технологических установок (АТУ)					
	АТУ 1	АТУ 3	АТУ 4	АТУ 6	АТУ 7	АТУ 8
Итого	486	2395,4	6015,5	3557,2	4737,7	5817,7
Всего по участку	23009,5					

Таблица 2

Химический состав пыли из аспирационных установок

Наименование	Массовая доля, %								
	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	C	S	P
АТУ-1	36,43	11,08	0,39	13,92	12,44	11,19	7,91	0,047	0,017
АТУ-3	28,72	10,2	0,43	10,98	9,15	9,64	26,84	0,078	0,015
АТУ-4	44,07	12,98	0,4	22,43	6,6	9,19	0,063	0,017	0,016
АТУ-5	1,83	8,5	0,29	4,36	4,83	4,87	87,35	0,31	0,017
АТУ-6	25,47	12,38	0,48	14,58	7,37	8,89	28,54	0,12	0,017

АТУ размещены на станции разгрузки шихтовых материалов, складе влажных сырьевых материалов, участке сушки сырья, непосредственно после сушки сырья и над ленточными конвейерами. Химические составы улавливаемой пыли приведены в таблице 2. За 2018 г. всего по участку с аспирационных установок было вывезено свыше 23 000 т пыли. Выбор использованной в работе пыли (АТУ-1, АТУ-3, АТУ-4, АТУ-6) был обусловлен более высоким содержанием Cr_2O_3 . АТУ-5 является аспирационной установкой, размещенной непосредственно после печи сушки восстановителя, и пыль с неё не выводится наружу, а подается на линию подачи шихты на плавильные печи.

Методика экспериментов. Окускование проводили с помощью шнекового гранулятора (ФШ-004РК02), продуктом которого являются экструдированные брикеты (далее — брэксы). В качестве связующего материала использовали органические полимерные связующие: анионный полиакриламид (далее — связующее 1) и лигносульфонат (далее — связующее 2). Из ранее проведенных опытов известно, что использование данных связующих для хромовых материалов обеспечивает достижение высоких результатов по прочности.

Пыль и связующее смешивали в сухом виде, затем добавляли воду. Из ранее проведенных работ известно, что при добавке воды без сухого смешивания происходит неравномерное распределение связующего материала. После тщательного перемешивания в смесителе готовую массу пропускали через экструдер с фильерой диаметром 16 мм. Полученные брэксы (рис. 1) подвергали принудительной сушке в сушильном шкафу при температуре 120 °С в течение 1, 2 и 3 часов и в естественных условиях — 1, 2 и 3 дня. После сушки измеряли прочность на испытательном прессе RB1000, полученные результаты приведены в таблице 3 и на рисунке 2.



Рис. 1. Внешний вид брэксов

Таблица 3

Показатели прочности брэксов

Но- мер смеси	Состав смеси	Тип свя- зующего	Расход свя- зующего, %	Влаж- ность, %	Прочность, кг/брэкс, после сушки в течение			Прочность, кг/брэкс, после сушки при 120 °С		
					1 день	2 дня	3 дня	1 час	2 часа	3 часа
1	АТУ-1 (8 %) + АТУ-3 (37 %) + АТУ-6 (55 %)	1	0,8	14	60,0	119,3	80	23,4	76,3	111,8
		2	3	12	31,8	70,5	92,3	35,3	99,3	106,8
2	АТУ-4 (75 %) + АТУ-5 (25 %)	1	0,6	14	50,5	100,0	103,3	16,2	88,3	92,3
		2	3	12	36,3	65,0	102,3	33,3	65,5	79,3
3	АТУ-5	1	0,6	14	50,3	83,8	108,8	16,7	32,8	44,0
		2	3	14	25,3	27,0	32,8	27,0	37,3	42,8
4	АТУ-4	1	0,6	12	44,3	76,3	76,3	32,3	78,8	65,3
		2	3	12	23,0	74,5	68,8	42,3	109,8	76,3

Состав брэксов из смеси 1 по соотношению соответствует объёмам образования представленных видов пыли. На рисунке 2 представлены результаты испытания брэксов на раскол. Прочность брэксов со связующим 1 выше аналогичных показателей со связующим 2 на 29 % при естественной сушке и на 4,7 % при 120 °С. Смесь брэксов 2 соответствует стехиометрическому соотношению восстанавливаемых оксидов и углеродистой пыли. Как видно из рисунка, прочность этих брэксов со связующим 1 и 2 при естественной сушке практически идентичны. Однако после принудительной сушки прочность брэксов со связующим 1 выше на 16 %, чем со связующим 2.

Результаты испытания брэксов из смеси 3, состоящих из углеродистой пыли, следующие: при естественной сушке показатели со связующим 1 выше показателей со связующим 2 на 231 %, при этом опыт со связующим 2 показал, что прочность находится на минимально приемлемом уровне; при принудительной сушке оба связующих показали близкие значения с относительно невысокими показателями прочности.

Брэксы из смеси 4 представляют собой наиболее богатый по содержанию оксида хрома материал. Результаты испытания брэксов на прочность показали, что при использовании связующих 1 и 2 после естественной сушки были получены близкие по значениям результаты, тогда как после сушки при 120 °С брэксы со связующим 2 превзошли по прочности брэксы со связующим 1 почти на 40 %.

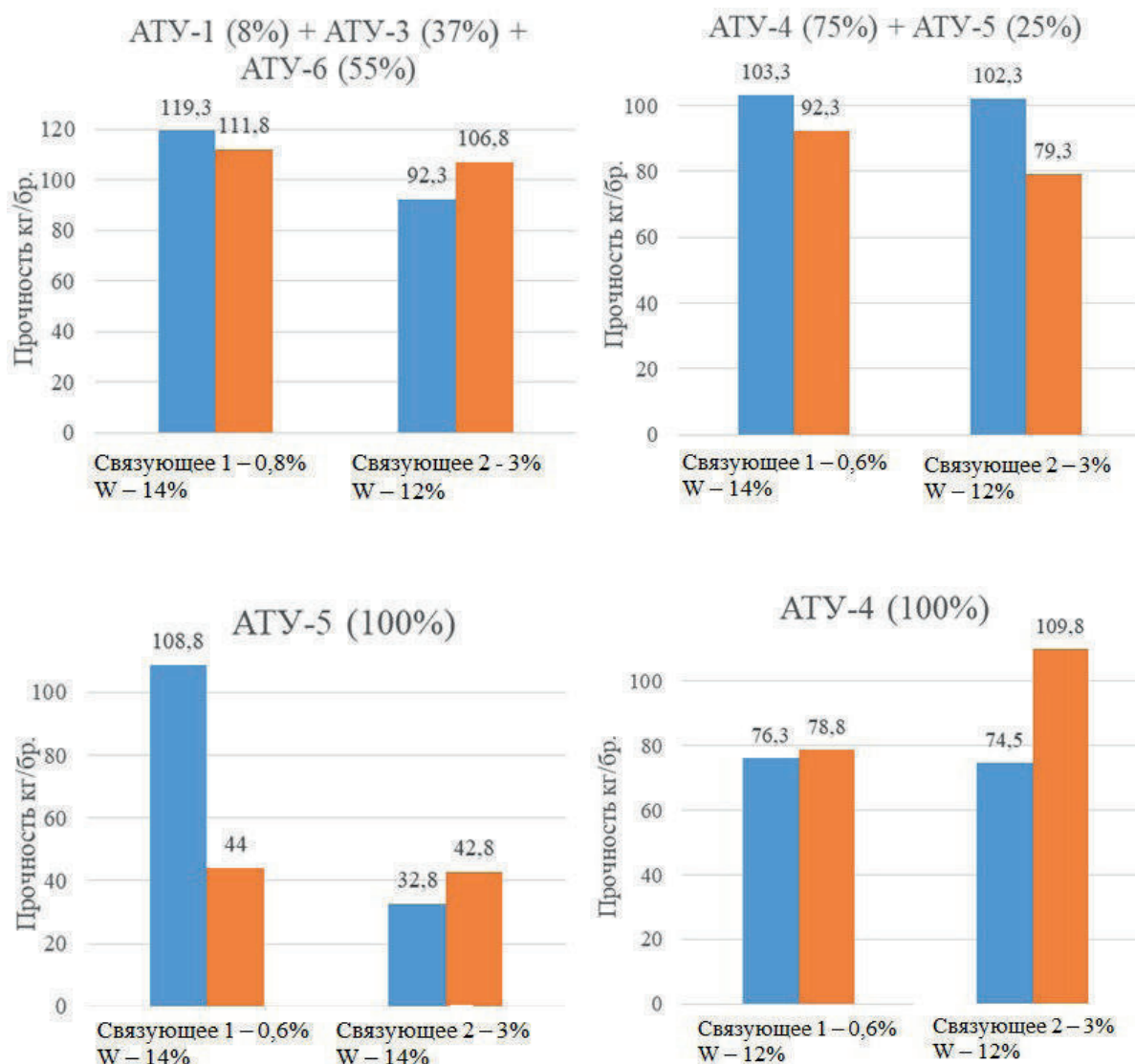


Рис. 2. Показатели прочности брэксов из смеси хромосодержащей пыли со связующими 1 и 2 (здесь и далее первый столбец — сушка в естественных условиях, второй — при 120 °С)

Как видно из таблицы и графиков, применение полимерных органических связующих позволяет получить продукты с удовлетворительными прочностными характеристиками при их небольшой дозировке, при этом не происходит большого разбавления (снижения содержания) ведущего элемента, что, в свою очередь, определяет экономическую составляющую переработки определённых промпродуктов.

Уменьшение влажности смеси приводит к растрескиванию брэксов при выходе из фильеры, что приводит к снижению прочностных характеристик. При увеличении влажности материала брэксы получались чрезмерно пластичными, что также отрицательно влияет на прочность. Принудительная сушка не всегда позволяет получить высокую прочность. Это может быть обусловлено низкой температурой шока брэксов для некоторых составов. По результатам проведённых экспериментов можно заключить, что для комплексных материалов (смеси 1 и 2) больше подходит связующее 1 с сушкой в естественных условиях. В случае со смесью 2 при сушке в естественных условиях связующее 2 показало также весьма высокий результат. При окусковании углеродистой пыли (смесь 3) безоговорочно лучшие результаты достигнуты при использовании связующего 1 с сушкой в естественных условиях. А на брэксах состава 4 лучшие показатели получены при использовании связующего 2 после принудительной сушки.

Секция 4

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ХРАНЕНИЯ, ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

ПРОБЛЕМЫ ЭФФЕКТИВНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Е. А. Крохина, С. Г. Ченчевич

(Институт экономики УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, 516s@mail.ru)

Важнейшей проблемой развития металлургии Урала и Свердловской области в частности остается проблема эффективной переработки техногенных образований с целью снижения негативного техногенного воздействия на окружающую среду и стимулирования их переработки в качестве источников минерального сырья. Свердловская область входит в десятку регионов с наибольшим объемом образования промышленных отходов, занимая 4-е место среди 10 промышленных регионов РФ после Кемеровской области, Красноярского края, Мурманской области. По оценочным данным, на текущий момент в Свердловской области скопилось свыше 8 млрд т отходов, из них почти 80 % — продукт предприятий горно-металлургического комплекса [1]. При этом в области достаточно развита отрасль переработки промышленных отходов как в научно-технологическом плане, учитывая наличие отраслевых и академических научных институтов, так и в практике промышленного внедрения новых технологий.

В черной металлургии мощности по переработке шлаков уже в два раза превышают годовой объем образования этих отходов, осуществляется переработка как шлаков текущего производства, так и ранее накопленных (утилизируется до 5,5 млн т шлаков в год при текущем выходе около 2,5–3 млн т в год). Установки по переработке шлаков внедрены на всех предприятиях черной металлургии Свердловской области. Строится обогатительная фабрика на Ключевском заводе ферросплавов для переработки отвалных шлаков (мощность 300 тыс. т исходного сырья в год). Внедрение технологий переработки в цветной металлургии идет несколько медленнее. Проекты рециклинга металлов реализуются на предприятиях УГМК.

Тем не менее в области переработки промышленных отходов остается много нерешенных вопросов и сдерживающих факторов. Анализ российского опыта переработки отходов показал, что данная деятельность весьма специфична, рыночные механизмы недостаточны для ее активного развития, собственники отходов не заинтересованы в их переработке.

Типичными проблемами, с которыми сталкиваются переработчики отходов, являются:

- 1) отказ собственника техногенных отходов передавать их переработчику или значительное увеличение цены после вложения переработчиком инвестиций и запуска производственных мощностей;
- 2) незаинтересованность потребителя приобретать производимую на основе техногенных отходов продукцию;
- 3) претензии органов государственного надзора вследствие возникновения новых источников загрязнения окружающей среды в результате производственной деятельности отходоперерабатывающего предприятия;
- 4) непредвиденное увеличение производственных затрат и себестоимости продукции вследствие недостаточной отработанности технологического процесса и отсутствия пилотных опытно-промышленных образцов отходоперерабатывающих установок;
- 5) отсутствие современного, соответствующего мировому уровню, недорогого отечественного оборудования для переработки отходов промышленности (обогащение, обезвоживание, прессование, гранулирование и т.д.).

При этом природоохранное законодательство в России содержит целый ряд мер, стимулирующих захоронение техногенных отходов, а не их переработку. Наряду с низкими ставками платежей за негативное воздействие отходов при их размещении используется целый ряд понижающих коэффициентов — от 0,67 до нуля. Кроме того, в регионах применяют дополнительные стимулирующие меры для объектов захоронения отходов, например, льготы по арендной плате земель под полигонами в виде понижающих коэффициентов. По этой причине собственники промышленных предприятий не заинтересованы в переработке образующихся отходов, зачастую устанавливают на отходы цену, что делает инвестиционные проекты по их переработке нерентабельными [2].

Важнейшей причиной сложившейся ситуации является отсутствие эффективного государственного контроля и надзора в сфере обращения с отходами, в том числе в сфере выявления,

предотвращения и пресечения деятельности, связанной с размещением отходов на несанкционированных свалках, а также функционирования объектов захоронения отходов с нарушением законодательства Российской Федерации (сбор вместе с разрешенными видами отходов (под видом таковых) чрезвычайно опасных, высокоопасных и умеренно опасных отходов, неучтенное захоронение отходов без оформления надлежащих документов, отсутствие достоверного учета поступающих отходов, превышение лимитов захоронения). Поэтому сложившаяся за десятилетия система обращения с отходами на территории нашей страны требует коренной перестройки в пользу эффективно применяемых в мировой экономике инструментов, способов и технологий ресурсосбережения, обработки, утилизации и обезвреживания таких отходов.

Природоохранная политика стран Европейского союза, Японии и Соединенных Штатов Америки основана на принципах устойчивого развития, под которыми понимается в первую очередь неправомерность действий, представляющих угрозу будущим поколениям. Базельская конвенция о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением, ратифицированная Российской Федерацией, обязывает каждую сторону принимать надлежащие меры по обеспечению сведения к минимуму образования отходов на ее территории с учетом социальных, технических и экономических факторов.

За последние годы в индустриальных странах принципиально изменилось отношение к отходам производства и потребления, которые стали из загрязнителей окружающей среды источниками вторичных материальных и энергетических ресурсов. Были достигнуты значительные успехи в снижении уровня загрязнения окружающей среды и повышении качества жизни населения. Этому способствовали меры по созданию рациональных методов управления отходами. Во всем мире ужесточаются требования экологического надзора, не исключение здесь и металлургические предприятия [3]. К основным экономическим инструментам в сфере обращения с отходами следует отнести:

- различные налоги на утилизацию и/или транспортировку отходов, как правило, имеющие фиксированную ставку;
- товарные сертификаты или товарные экологические разрешения, представляющие собой квоту на определенное количество тех или иных видов отходов;
- программы или планы по предотвращению образования отходов в различных сферах экономики, которые могут разрабатываться как для целых отраслей, так и для отдельных производств;
- перенесение ответственности за производство отходов на производителя;
- добровольные соглашения, заключаемые обычно между органами власти, ответственными за обращение с отходами, и отдельными отраслями промышленности (предметом таких соглашений является сокращение отдельных видов отходов, чтобы создать дополнительные стимулы, помимо законодательных).

Таким образом, наличие достаточно широкого инструментария управления рациональным ресурсопользованием и минимизацией отходообразования дает возможность развитым странам успешно решать проблемы обращения с отходами. Подкрепленные технологической и нормативно-правовой базой экономические рычаги содействуют повышению эффективности производства и потребления, тем самым снижая объемы отходов. В результате в США доля вторичного сырья в производстве цветных металлов составляет 25–55 %. Подобная тенденция наблюдается и в Канаде, Великобритании, ЮАР, Испании. В развитых странах из вскрышных пород производится до 80 % строительных материалов; кроме того, как пример, из отвалов окисленных медных руд и хвостов обогащения бактериальным и кислотным выщелачиванием производится до 20 % меди.

В России этот процесс также идет. Существующие международные конвенции и стандарты предписывают металлургическим предприятиям производить продукцию по определенным технологиям, отвечающим экологическим требованиям. В противном случае применяются санкции: продукция завода либо не закупается вообще, либо закупается с понижающим коэффициентом.

Однако экономический рост в рамках традиционной линейной модели производства материальных благ, когда все процессы строятся по принципу «добывай — производи — используй — выбрасывай», приводит к постоянному и недостаточно контролируемому увеличению нагрузки на окружающую среду. Альтернативной моделью, которая может прийти на смену существующей, является экономика замкнутого цикла, или циркулярная экономика (circular economy), в основе которой лежит принцип «сокращение, повторное использование и переработка» (рис.) [4].



Рис. Структурная схема экономики по модели «from cradle to cradle» (циклическая модель)

Под экономикой замкнутого цикла принято понимать такую модель, где использованные материалы перерабатываются или выделяются в биосферу без вредного эффекта. Склонность воспринимать отходы не как мусор, а как полезные ресурсы является ключевой особенностью циркулярной экономики. В 2015 г. Европейская комиссия приняла план действий по переходу к циркулярной экономике до 2019 г. Согласно этому плану, данная модель становится основой стратегии устойчивого развития Европейской комиссии. В документе выделяется также необходимость в государственном регулировании. В 2018 г. Европейской комиссией был принят пакет документов экономики замкнутого цикла [5]. Он включает в себя меры, которые помогут стимулировать переход Европы к циклической экономике, повысить глобальную конкурентоспособность, способствовать устойчивому экономическому росту и создавать новые рабочие места.

В ряде стран экономика замкнутого цикла вводится и на государственном уровне. Например, в Китае переход от линейной экономики к экономике замкнутого цикла рассматривается как естественный этап экономического развития.

Несмотря на большое количество выгод, которые дают модели экономики замкнутого цикла, в России пока сравнительно мало используются такие модели, что связано с малой осведомленностью предпринимателей о преимуществах таких моделей. Помимо этого, существует ряд препятствий для внедрения моделей экономики замкнутого цикла. В их числе следует выделить:

- технологические факторы: отсутствие ряда технологий, необходимых для переработки отходов компаний, а также отсутствие инфраструктуры, необходимой для транспортировки отходов как на место их переработки, так и после переработки потребителям;
- финансовые: необходимость значительных инвестиций для изменения бизнес-процесса, закупки нового оборудования для того, чтобы замкнуть один или несколько циклов в производстве;
- правовые: необходимость поддержки со стороны государства (финансовой, информационной, нормативной).

В России в качестве первоочередной государственной задачи развития отечественной экономики на современном этапе определено формирование отрасли промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов. В 2018 г. Правительством Российской Федерации принята Стратегия развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года. Важнейшей стратегической целью определено создание и развитие новой отрасли промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов. Пространственная структура промышленного производства с учетом отраслевой специализации во многом определяет как специфику образования отходов, так и потенциал развития секторов промышленности по их утилизации.

Данная стратегия направлена на формирование и развитие новой отрасли промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов, объединяющей в своей инфраструктуре: хозяйствующие субъекты, реализующие деятельность по созданию, производству и выпуску техники, технологий, установок, оборудования для обработки, утилизации и обезвреживания отходов; научно-исследовательские, опытно-конструкторские организации, учреждения, заня-

тые в сфере разработки инновационных технологий ресурсосбережения, обработки, утилизации и обезвреживания отходов; хозяйствующие субъекты одной или нескольких отраслей экономики, осуществляющие деятельность в области обработки, утилизации и обезвреживания отходов, производства продукции из вторичного сырья. Содержание мероприятий (работ) и объемы их финансового обеспечения, а также механизмы оказания государственной поддержки организациям промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов определяются в рамках соответствующих государственных программ Российской Федерации.

Список литературы

1. Государственные доклады об охране и о состоянии окружающей среды Российской Федерации. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.mnr.gov.ru/regulatory/list.php?part=1101>. (дата обращения: 28.02.2017).
2. Развитие промышленной переработки техногенного сырья в России: материалы круглого стола Комитета Государственной Думы РФ по природным ресурсам, природопользованию и экологии. 14.03.2016.
3. Европейская практика обращения с отходами: проблемы, решения, перспективы. СПб., 2005. 77 с. URL: <http://www.waste.ru/modules/library/singlefile.php?cid=6&lid=38>
4. Closing the loop: Commission adopts ambitious new Circular Economy Package to boost competitiveness, create jobs and generate sustainable growth, European Commission — Press release, 2015. URL: http://europa.eu/rapid/press-release_IP-15-6203_en.htm
5. Circular Economy: New rules will make EU the global front-runner in waste management and recycling, European Commission — Press release, 2018. URL: http://europa.eu/rapid/press-release_IP-18-3846_en.htm

УДК 669.332.8:669.243.1

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СОВМЕСТНОЙ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ И СУЛЬФИДНЫХ МЕДНЫХ РУД

А. М. Ключников, Е. Н. Селиванов

(Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, atk8@mail.ru)

Практика работы металлургических предприятий свидетельствует о том, что существующие технологии производства никеля и меди имеют ряд недостатков. В частности, окисленные никелевые руды (ОНР) месторождений Урала ещё до недавнего времени перерабатывали по устаревшей схеме, связанной с восстановительно-сульфидирующей шахтной плавкой на штейн и его дальнейшей пирометаллургической переработкой с получением огневых никеля и кобальта. Изменение конъюнктуры на рынке цветных металлов привело к закрытию уральских никелевых комбинатов и полному прекращению переработки ОНР в России. Проблемным объектом являются также медноколчеданные сульфидные руды (СМР), при флотационном обогащении которых выделяют медный, цинковый и пиритный концентраты. Известные способы переработки медных и цинковых концентратов позволяют извлекать в товарные продукты медь, цинк и ряд сопутствующих элементов, при этом до 80 % содержащихся в руде кобальта и драгоценных металлов теряется с пиритными концентратами, рентабельных способов переработки которых до сих пор не найдено.

Одним из путей возобновления производства никеля из ОНР и одновременного повышения комплексности использования СМР может стать совместная переработка сырья. Модификация восстановительно-сульфидирующей плавки никелевой руды путём использования медной руды или продуктов её частичного окислительного обжига в качестве сульфидизатора позволит исключить образование хвостов обогащения СМР, перевести никелевый штейн в разряд медно-никелевых, сконцентрировать в нём кобальт и драгоценные металлы, адаптировать его для переработки по известным технологиям, а также снизить переход серы в газовую фазу. Результаты исследований в области разработки научных основ и поиска оптимальных режимов плавки на штейн [1–5], а также итоги опробования в укрупнённо-лабораторном и опытно-промышленном масштабах подтверждают перспективы промышленной реализации технологии. Необходимым этапом продвижения новых технических решений является их технико-экономическое обоснование.

Цель работы — оценка экономической эффективности технологии совместной пирометаллургической переработки ОНР и СМР.

В основу технологии положена схема получения медно-никелевого штейна (рис.), основными переделами которой являются: рудоподготовка, окислительный обжиг (850 °С) СМР в печи кипящего слоя, прокалка (800 °С) ОНР с добавлением флюса (известняка) в трубчатой вращающейся печи и восстановительная плавка (1300 °С) смеси огарков в руднотермической печи. В качестве исходного сырья взяты СМР Дергамышского месторождения и ОНР Серовского месторождения (табл. 1).

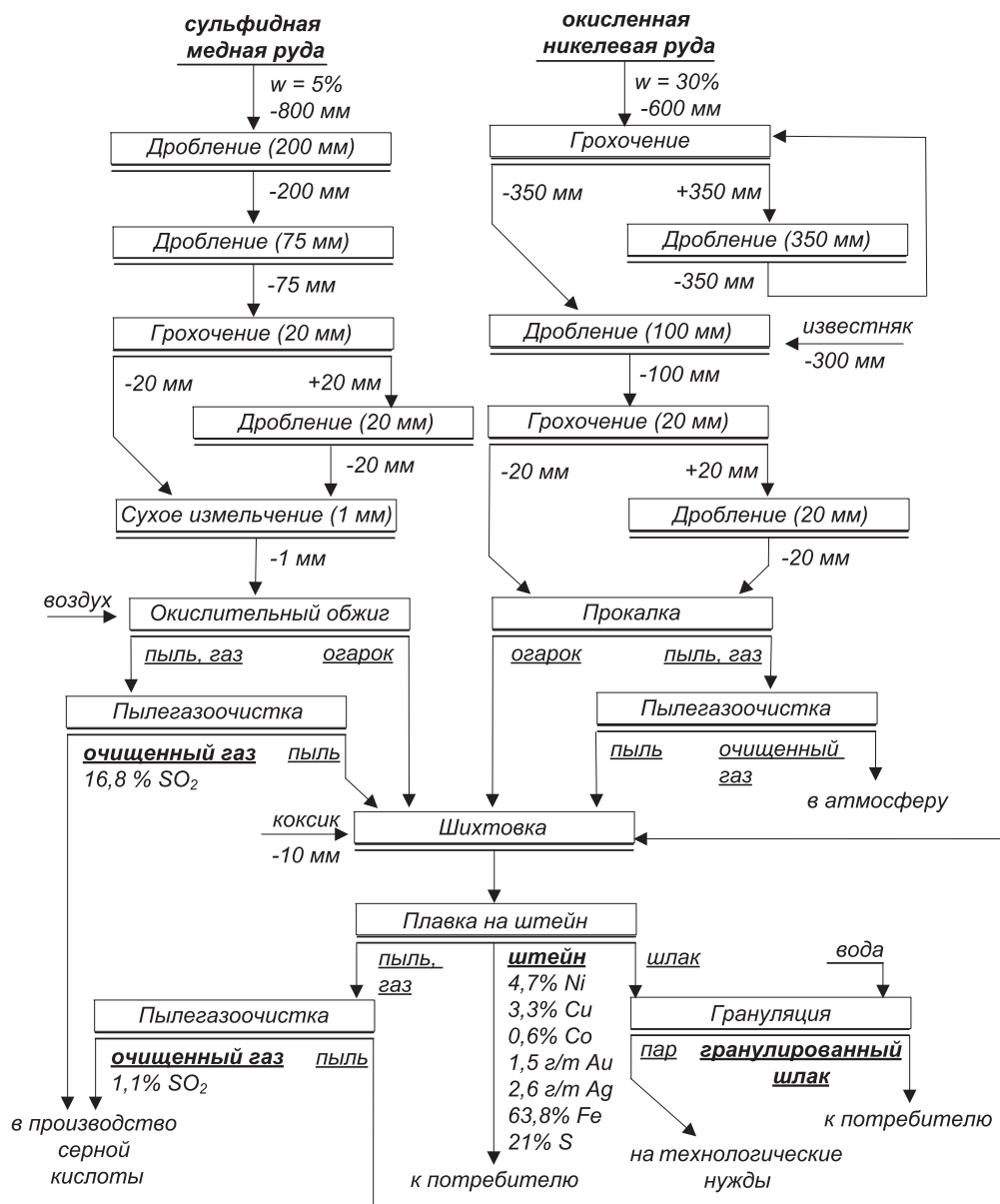


Рис. Технологическая схема переработки руд

Таблица 1

Химический состав руд

Тип руды	Содержание, % масс.									
	Ni	Cu	Zn	Fe	S	Co	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO
СМР	0,01	1,0	0,8	33,6	27,7	0,12	17,0	7,4	2,3	1,2
ОНР	1,20	<0,01	<0,01	8,1	0,2	0,06	52,6	13,6	10,2	1,0

Исходя из экспериментальных данных и опыта работы действующих производств, для металлургических расчётов приняты следующие режимы и показатели: массовое соотношение ОНР: СМР: известняк: коксик = 100: 75: 20: 5 (на сухое вещество); влажность ОНР и СМР — 30 и 5 %; потери на переделах рудоподготовки и обжига — 0,8 %; извлечение в штейн из шихты на операции плавки, %: 95 Cu, 97 Ni, 85 Co; 99,5 Au, 99,5 Ag; сквозное извлечение в штейн из исходных руд, %: 94,2 Cu, 96,2 Ni, 84,6 Co; 98,7 Au, 98,7 Ag; степень десульфуризации при обжиге СМР и плавке на штейн — 73 и 13,9 % соответственно; сквозное извлечение серы из руд в серную кислоту — 75,5 %.

Мощность производства по смеси руд (на сухую массу) составляет 700 тыс. т в год, в том числе 400 тыс. т ОНР и 300 тыс. т СМР. В составе производства предполагается организовать три отделения: рудоподготовительное, плавильное и сернокислотный цех. Готовой продукцией являются: медно-никелевый штейн (слитки массой 80 кг), содержащий не менее, % масс.: 3,3 Cu, 4,7 Ni, 0,6 Co, 1,5 г/т Au, 2,6 г/т Ag; гранулированный шлак (фракция 0,5–7,0 мм, влажность 3–5 %), содержащий, % масс.: 0,01–0,02 Ni, 0,01–0,02 Cu, 0,01–0,06 Co, 13–16 Fe, 44–50 SiO₂, 13–14 MgO, 4–5 Al₂O₃, 9–11 CaO; техническая серная кислота с массовой долей моногидрата не менее 92,5 %. Предполагаемый годовой выпуск готовой продукции, тыс. т: медно-никелевый штейн — 94,9 (в пересчёте на никель — 4,5, медь — 3,1, кобальт — 0,6); гранулированный шлак — 512,3; техническая серная кислота — 235,5. Отходами производства являются отходящие газы прокатки ОНР и сернокислотного цеха, которые после пылегазоочистки (до уровня ПДК загрязняющих веществ в атмосферном воздухе) удаляются в атмосферу.

При условии размещения производства на промплощадке одного из законсервированных никелевых заводов Урала инвестиции по проекту составят 1,4 млрд руб. (табл. 2).

Таблица 2

Инвестиционные затраты на организацию производства

Наименование статьи	Сумма, млн руб.
1. Предпроектные работы	7,5
2. Проектирование	30,0
3. Приобретение оборудования	813,1
4. Строительно-монтажные работы	406,5
5. Оборотные средства	150,0
Всего	1407,1

Полная себестоимость годового выпуска продукции составляет 3,8 млрд руб. (табл. 3). Издержки на оплату труда оценены на основе списочной численности работающих на предприятии, для непрерывного режима работы составляющей 350 человек, в том числе: основные и вспомогательные рабочие — 214 и 122 соответственно, руководители и специалисты — 14.

Таблица 3

Текущие издержки на годовую производственную программу

Статьи издержек	Стоимость	
	млн руб.	% к итогу
1. Издержки на материалы	3059,0	81,7
2. Издержки на оплату труда основных рабочих	89,9	2,4
3. Социальные взносы	27,0	0,7
4. Накладные расходы (без внепроизводственных)	351,0	9,2
5. Издержки на сбыт	35,1	0,9
Итого операционные издержки	3561,9	93,2
6. Финансовые издержки	142,0	3,7
7. Амортизация	116,1	3,0
Полная себестоимость всего выпуска	3820,0	100

Цена 1 т медно-никелевого штейна (38,3 тыс. руб.) принята (табл. 4) исходя из оценки содержащихся в продукте целевых компонентов с применением понижающих коэффициентов к их цене на Лондонской бирже металлов на дату выполнения расчётов. Остальные товарные продукты производства оценены в соответствии с их рыночной стоимостью: гранулированный шлак — 200 руб. за 1 т; техническая серная кислота — 2,5 тыс. руб. за 1 т.

Таблица 4

Расчёт цены медно-никелевого штейна

Наименование параметра	Медь	Никель	Кобальт	Золото	Серебро
Содержание в штейне, % масс.	3,3	4,7	0,6	1,5 г/т	2,6 г/т
Масса в 1 т штейна, т	0,033	0,047	0,006	1,5 г	2,6 г
Цена 1 т марочного металла*:					
долл. США	5939	10900	59000	40,4	0,5
тыс. руб.**	352,7	647,4	3504,0	2,4	0,03
Понижающий коэффициент	0,55	0,55	0,55	0,85	0,80
Стоимость в 1 т штейна, тыс. руб.	6,4	16,8	11,9	3,1	0,07

* — для золота и серебра — цена 1 г.

** — принятый для расчётов курс доллара США — 59,39 руб.

Финансовые результаты реализации предлагаемой технологии рассчитаны в соответствии с действующим законодательством Российской Федерации и учитывают налоги на прибыль (ставка 20 %) и на имущество (ставка 2,2 %). Оценку состоятельности проекта вели по стандартным методикам [6] исходя из следующих условий: срок жизни инвестиций — 13 лет (первые 2 года — проектирование, строительство и освоение производства; следующие 11 лет — эксплуатация предприятия на проектной мощности); ставка дисконтирования — 12 %; финансирование первоначальных капитальных вложений осуществляется за счёт банковского кредита с реальной процентной ставкой, равной ставке рефинансирования ЦБ РФ (9,25 %); потребность в инвестициях на этапе эксплуатации производства покрывается генерируемой чистой прибылью и плановыми амортизационными отчислениями. В качестве определяющих критериев эффективности проекта рассчитаны следующие показатели: чистая прибыль, чистый дисконтированный доход, индекс доходности дисконтированных инвестиций, внутренняя норма доходности и дисконтированный срок окупаемости (табл. 5).

Таблица 5

Показатели эффективности проекта

Наименование показателя	Значение показателя
Чистая прибыль, млн руб.	5735,5
Чистый дисконтированный доход, млн руб.	1546,6
Внутренняя норма доходности, %	36,4
Индекс доходности дисконтированных инвестиций	2,1
Дисконтированный срок окупаемости, лет	5,5

Анализ показателей эффективности проекта совместной переработки ОНР и СМР позволяет сделать следующие выводы. Чистый дисконтированный доход за период рассмотрения (1546,6 млн руб.) имеет положительное значение, а величина индекса доходности дисконтированных инвестиций (2,1) значительно больше единицы, поэтому проект следует признать целесообразным. Существенное превышение величиной внутренней нормы доходности (36,4 %) ставки дисконта (12,0 %), а также приемлемый в металлургической отрасли дисконтированный срок окупаемости (5,5 лет) подтверждают прибыльность и привлекательность инвестиций. Полученные результаты свидетельствуют о состоятельности и экономической эффективности разработанной технологии. Важным преимуществом планируемого производства являются технические решения по снижению экологического ущерба от его деятельности за счёт рационального распределения серы между продуктами (штейн и серная кислота) и утилизации отвальных шлаков в строительной индустрии.

Работа выполнена в рамках исполнения государственного задания.

Список литературы

1. Селиванов Е. Н., Гуляева Р. И., Ключников А. М. Исследование структуры и фазового состава медно-кобальтовых сульфидных руд Дергамышского месторождения // Цветные металлы. 2016. № 3. С. 13–17.
2. Селиванов Е. Н., Ключников А. М., Чумарёв В. М., Гуляева Р. И., Лобанов В. Г. Состав и структура продуктов совместной плавки окисленных никелевых и сульфидных медных руд // Бултеровские сообщения. 2016. Т. 47. № 7. С. 36–42.
3. Ключников А. М., Селиванов Е. Н. Термодинамическое моделирование совместной переработки окисленной никелевой и сульфидной медной руд // Бултеровские сообщения. 2017. Т. 49. № 1. С. 34–42.
4. Селиванов Е. Н., Ключников А. М., Гуляева Р. И. Использование кварцсодержащих материалов в качестве флюсов в медеплавильном производстве // Металлург. 2017. № 2. С. 75–79.
5. Пат. 2657267 Российская Федерация, МПК С22В 23/02, С22В 5/08. Шихта для восстановительно-сульфидирующей плавки окисленных никелевых руд / Е. Н. Селиванов, А. М. Ключников, В. М. Чумарёв, Р. И. Гуляева; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук. № 2017120242; заявл. 08.06.2017; опубл. 09.06.2018, Бюл. № 16.
6. Коссов В. В., Лившиц В. Н., Шахназаров А. Г. и др. Методические рекомендации по оценке эффективности инвестиционных проектов (утв. Минэкономки РФ, Минфином РФ, Госстроем РФ 21.06.1999 № ВК 477): официальное издание. М.: Экономика, 2000. 421 с.

УДК 504.062

ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА ВЫБОРА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ШАХТНЫХ ВОД

Б. Б. Зобнин, А. А. Сурин

(Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург, Россия, zobninbb@mail.ru)

Решение проблем выбора технологии переработки кислых рудничных вод связано с необходимостью рассмотрения огромного числа вариантов. Непосредственная экспериментальная проверка сравниваемых вариантов не представляется возможной. Поэтому математическое моделирование оказывается единственной альтернативой принятию волюнтаристских решений. Оно является аппаратом, используемым в данной работе при анализе вариантов реализации технологии переработки кислых рудничных вод.

Предлагаемая нами технологическая схема переработки металлоносных шахтных вод включает в себя две стадии. Первая стадия, позволяющая очистить шахтную воду до требуемой степени и выделить твердый нерастворимый осадок для дальнейшей переработки, реализуется в мобильном технологическом комплексе, устанавливаемом в местах самоизлива рудничных вод. На первой стадии следует обеспечить полное извлечение металлов, находящихся в шахтной воде в ионной форме при минимальных энергозатратах. Вторая стадия позволяет селективно выделить товарные продукты, например в виде концентратов отдельных металлов.

Новизна предлагаемого подхода заключается в следующем:

- шахтная вода рассматривается как многокомпонентная термодинамическая система, в состав которой входят газы, минеральные и органические вещества (которые отличаются различной степенью дисперсности и химическим составом), а также микроорганизмы, между которыми имеет место материальный обмен веществом и энергией;
- основой алгоритма выбора технологии переработки шахтных вод является существующая классификация, например, на три класса: карбонатно-гидрокарбонатный, сульфатный и хлоридный. Каждый класс по преобладающему катиону делится на три группы: кальциевую, магниевую и натриевую. В свою очередь, каждая группа по преобладающему компоненту подразделяется на четыре типа сточных вод, которые следует подвергать очистке на блочных очистных сооружениях;
- алгоритм планирования лабораторных экспериментов направлен на отбор представительной пробы шахтной воды для оценки ее свойств, определяющих седиментационную устойчивость частиц твердой фракции, заполняющих воду. Свойства седиментационной устойчивости являются определяющими для выбора способов воздействия на воду для извлечения из нее тяжелых металлов;
- вершины графа, отображающего дерево принятия решений по технологии переработки шахтных вод, поддерживаются блоком знаний, организованным с использованием онтологического

подхода. Модель онтологии предметной области включает в себя: наблюдения, знания о режимах функционирования, сведения о деградации технологического комплекса [1].

Мобильный комплекс как класс технических объектов относится к инженерным сетям, в которых целевой продукт — очищенная вода формируется последовательностью технологических операций. Проектирование мобильного комплекса заключается в создании такой схемы, которая способна выполнить свое основное функциональное назначение с минимальными затратами при наличии дестабилизирующих факторов, технологических ограничений и отказов отдельных ее элементов.

Описание способов переработки шахтных вод технологическим графом. Мобильный технологический комплекс с позиции способов переработки шахтных вод описывается технологическим графом $\tilde{A}(J, F)$, являющимся совокупностью двух множеств: вершин J , «разделяющих» отдельные операции переработки шахтных вод, и дуг F , соответствующих альтернативным вариантам реализации технологических операций. Последовательность дуг определяется допустимой последовательностью выполнения операций. Так как элементы множества F представляют собой упорядоченные пары, то граф является ориентированным (орграфом). Представление мобильного комплекса в виде орграфа обеспечивает наглядность и поддерживает объем данных, необходимый для оценки вариантов построения системы переработки шахтных вод и их транспортирования.

Дуги графа $\tilde{A}(J, F)$ описывают «маршруты» переработки шахтных вод $F=(F_1, F_2, \dots, F_k)$, включающие в себя множество технологических операций $O=(O_1, O_2, \dots, O_n)$, где O_1 — откачка шахтных вод, O_2 — очистка от крупнодисперсных частиц с гидравлической крупностью $Uo = 3,0 \dots 5,5$ мм/с, O_3 — корректировка pH воды; O_4 — обезвоживание осадка; O_5 — накопление и транспортирование осадка O_6 — сброс очищенной воды на рельеф. Таким образом, под маршрутом в графе будем понимать чередующуюся последовательность смежных вершин и ребер. Каждый маршрут характеризуется удельными затратами ресурсов на переработку шахтной воды. Последовательность технологических операций через соответствие множества операций O и множества конструктивных решений преобразуется в последовательность технологических агрегатов (ТА) $M=(m_{i1}, m_{i2}, \dots, m_{in})$, реализующую маршрут F_i . Каждый маршрут представляется направленной цепью дуг $(m_{i1}, m_{i2}), (m_{i2}, m_{i3}), \dots, (m_{i(n-1)}, m_{in})$, включающей в себя в общем случае и переходы через ТА, не участвующие в данном маршруте. Некоторые вершины M_i могут расщепляться, образуя новые вершины $m_{i1}, m_{i2}, \dots, m_{ik}$ с соответствующим расщеплением окрестностей $I(m_i), O(m_i)$ на $I(m_{i1}), \dots, I(m_{ik}), O(m_{i1}), \dots, O(m_{ik})$, что реализует введение в технологический комплекс нескольких модификаций ТА. В результате увеличивается число вершин технологического графа. Множество вновь вводимых вершин обозначим ΔM . Каждая дуга $f=(m_i, m_j)$ взвешивается характеристиками эффективности соответствующей технологической операции.

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, производительности этой операции и энергетическим потерям, т.е. каждая дуга характеризует несколько типов связей между вершинами.

Маршруты отличаются друг от друга наличием или отсутствием определенных технологических операций, например, O_2, \dots, O_5 , способами выполнения этих операций, возможностями контроля состояния процесса, соответствующими затратами и эффективностью. Так, например, использование насосов с частотно-регулируемым приводом (ЧРП) позволяет контролировать объемы потребляемой и используемой в технологическом цикле воды.

Описание конструктивных вариантов целесообразно сформировать в виде базы знаний (БЗ), которая может быть абстрактно представлена в виде иерархии четырех уровней:

- уровня фактов, представляющих собой описание конкретных вариантов реализации мобильного комплекса, содержащихся в базе данных (БД);
- уровня классов проектов мобильного комплекса, полученных путем декомпозиции множества признаков мобильного комплекса на смысловые категории и проведения морфологической классификации на множестве интервальных значений признаков по каждой категории;
- уровня классов-аналогов мобильного комплекса, полученных на множестве морфологических классов путем задания отношения аналогии между классами по различным категориям;
- уровня сценариев создания и развития мобильного комплекса.

Морфологические классы, характеризующие способы конструктивной реализации технологических маршрутов. Генерация морфологических классов проектов мобильного комплекса связана с перебором комбинаций значений признаков в соответствии с определенной морфологической схемой и с сортировкой проектов мобильного комплекса по полученным морфологическим классам.

Для описания множества вариантов построения мобильного комплекса введем морфологическое пространство признаков M , в котором значения признаков M — символьные или числовые интервальные. Каждому варианту $A_j \in X$ ставится в соответствие точка в морфологическом пространстве M — допустимая комбинация дискретных значений признаков. Результатом соотнесения проектов по точкам пространства M является морфологическая классификация $x_1, x_2, \dots, x_l (x_i \in X)$.

Предлагается информационная технология, позволяющая с учетом ограниченности финансовых средств лицам, принимающим решения (ЛПР), выбрать способ переработки шахтных вод. Предпочтительность того или иного решения зависит от совокупности внешних условий. Чтобы получить информацию о внешних условиях, ЛПР имеет возможность провести несколько различных экспериментов, в частности, с использованием новых технологий переработки техногенных образований. На рисунке задача принятия решения графически представлена в виде так называемого дерева принятия решений.

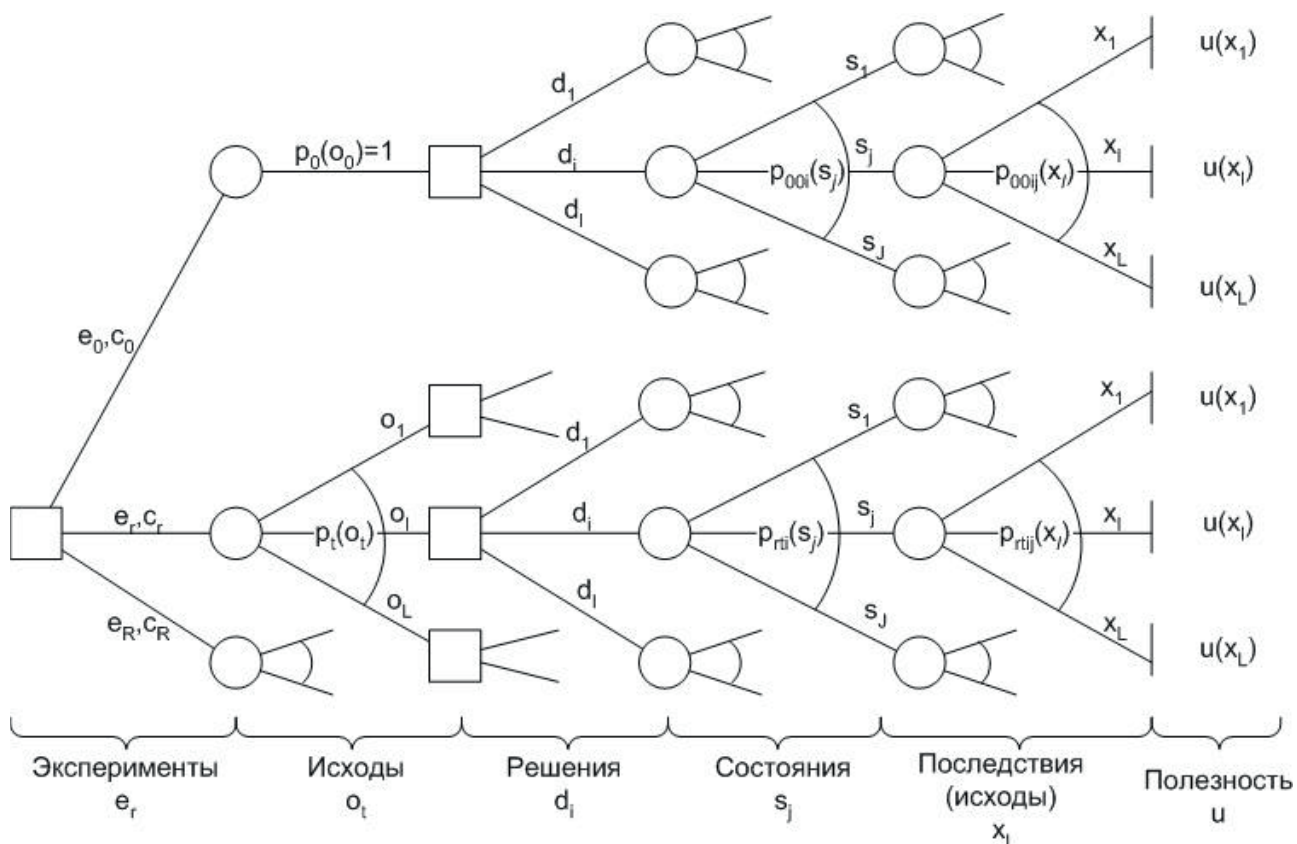


Рис. Фрагмент дерева принятия решений

Для иллюстрации введенных выше понятий рассмотрим типичную ветвь дерева. Двигаясь слева направо, ЛПР должен сначала либо выбрать эксперимент e_r стоимостью c_r , либо не проводить экспериментов, что обозначается через e_0 , а соответствующие затраты (нулевые) — c_0 . При условии выбора данного эксперимента наблюдается исход. Эксперимент приводит к различным исходам, вероятности появления которых описываются с помощью распределения условных вероятностей p_r . Если исход известен, должно быть выбрано следующее решение d_i . После такого выбора наличие внешних условий задается распределением условных вероятностей, где индекс r относится к эксперименту, t обозначает исход, а i — решение. В результате этих шагов получается исход x . Вероятность различных исходов численно выражается через распределение условных вероятностей p_{ritj} , где индекс j относится к внешним условиям. Относительная предпочтительность возможных исходов задается функцией полезности $u(x)$. Для любого узла решений ЛПР выбирает альтернативу, которая приводит к наибольшей ожидаемой полезности. Управление на системном

уровне включает в себя методологию и инструменты для обследования объекта, прогнозирования аварийных и предаварийных ситуаций, диагностики отказов, оценки существующего ресурса оборудования, планирования операций по техобслуживанию вместе с производственными действиями, увеличение производительности и оптимизацию работы оборудования, новую технологию эксплуатации оборудования. Управление на системном уровне строится с использованием математического аппарата дифференциальных игр сближения — уклонения, который позволяет рассматривать технологический комплекс как конфликтно-управляемую систему и находить для нее решение динамической оптимизационной задачи, обеспечивающее гарантированное уклонение системы в пространстве состояний от запрещенной области, в которой качество обслуживания технологического комплекса оказывается ниже допустимого [2].

В системе в рамках единой и непротиворечивой модели интегрируется информация из различных источников для прогнозирующего обслуживания технологических комплексов. Рассмотрен численный пример решения задачи выбора безреагентной технологии переработки кислых рудничных вод.

Список литературы

1. Зобнин Б. Б., Горбенко О. А., Сорокин С. А. Проектирование онтологии преобразования техногенных пылей в нанокompозиты // Новые огнеупоры. 2015. № 1. С. 57–60.
2. 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 669

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ВОВЛЕЧЕНИЯ В ХОЗЯЙСТВЕННЫЙ ОБОРОТ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ФЕРРОСПЛАВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Романова О. А., Сиротин Д. В.

(Институт экономики УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, econ@uran.ru, sirotind.umk@mail.ru)

Определяющей закономерностью развития металлургии является повышение значимости качественных факторов, что актуализирует проблему развития высокотехнологичной металлопродукции. Обеспечение современного технологического потенциала металлургии возможно только на инновационной основе, при этом приоритеты развития сосредоточены в секторах спецметаллургии и ферросплавного производства [1]. По данным за 2017 г. объёмы производства сталей и сплавов специального назначения в мире составляют 60 млн т в год [2]. До 2030 г. ожидаемые темпы роста спроса на специальные стали, в том числе нержавеющей и трансформаторные стали, составят 4–5 % в год, притом что темпы роста объёмов основных продуктов чёрной металлургии прогнозируются на уровне 2–2,5 % в год.

Ключевую роль в развитии спецметаллургии играет ферросплавный комплекс, который имеет стратегическое значение для качественного развития металлургии в целом. На сегодняшний день производство ферросплавов в России составляет 2,1 млн т в год, при этом более половины приходится на Уральский федеральный округ (табл. 1). К крупнотоннажным ферросплавам относятся ферро- и силикомарганец, феррохром, ферросилиций.

Как видно из таблицы 1, на Урале сосредоточено 100 % производимого в стране ферротитана, ферробора, феррониобия и некоторых других ферросплавов и лигатур малотоннажной группы. Также Урал обеспечивает более 82 % производимого в РФ феррохрома, 24 % ферросилиция, более 41 % ферромарганца. В рамках УрФО производители ферросплавов сосредоточены в Свердловской и Челябинской областях, их суммарная доля на отечественном рынке ферросплавов составляет более 54 %.

Урал обеспечен богатой минерально-сырьевой базой с преимущественно многокомпонентным составом сырья, а также техногенными ресурсами с комплексным составом. Локализованные на территории региона предприятия обладают технологической возможностью для переработки

как минерального, так и техногенного сырья. В соответствии с Федеральным законом 219-ФЗ промышленные предприятия распределяются на четыре категории, соответствующие возрастающей опасности образуемых производственных отходов с IV по I класс (табл. 2).

Таблица 1

Производство основных видов продукции в натуральном выражении, тонн, в 2017 г.

Вид продукции	Россия	Уральский федеральный округ (УрФО)	Доля УрФО в РФ, %
Ферросплавы	2 118 800,00	1 159 600,00	54,73
в том числе:			
Ферросилиций	840 351,70	203 055,70	24,16
Силикокальций	77	77	100
Силикомарганец	44 917	н/д	н/д
Ферромолибден	5 046	н/д	н/д
Пятиокись ванадия	56 916	45 402	79,77
Феррониобий	1	1	100
Ферротитан	10200	10200	100
Ферробор	118	118	100
Феррохром	434 451,50	357 594,50	82,31
Ферросиликохром	80 897,60	80 897,60	100
Ферросиликомарганец	286900	286900	100
Ферромарганец	252600	103900	41,13

Источник: Федеральная служба государственной статистики

Таблица 2

Сведения об образовании и обращении основных видов отходов I–IV классов опасности в Свердловской области в 2017 г, тыс. т

Наименование отхода (группы отходов)	Класс опасности	Образовано отходов	Утилизировано, обезврежено (уничтожено) отходов	Наличие отходов на конец года
Отходы обработки поверхности металла и нанесения покрытий на металлы	II	28,7	28,5	0,08
Отходы производства металлов	II	1,2	1,2	46,9
Отходы производства кокса	II	0	0	100
Отходы производства драгоценных металлов и прочих цветных металлов	III	320,5	319,4	4,95
Отходы масел и нефтепродуктов; отходы, загрязненные нефтепродуктами	III	16	14,4	464,8
Отходы производства стали и ферросплавов	III	0,3	0,3	53,6
Лом и отходы, содержащие цветные металлы, незагрязненные (включая отходы аккумуляторов)	III	3,8	60,3	19
Отходы металлургических производств	IV	2643,2	3993,2	58 415,5
Отходы добычи полезных ископаемых	IV	266,1	210,8	9781,4
Отходы производства готовых металлических изделий, кроме машин и оборудования	IV	49,6	8,2	1175,8
Всего отходов I–IV классов опасности по Свердловской области	I–IV	6250,4	6064,4	1817,8

Источник: Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Свердловской области в 2017 году»

В 2017 г. было утилизировано отходов металлургических производств на 1350 тыс. т больше, чем образовано (табл. 2). Тем не менее объёмы накопленных отходов этой группы, соответствующей IV классу опасности (свыше 58 млн т), остаются самыми высокими. В числе предприятий горно-металлургического комплекса Свердловской области с максимальным объёмом образования, утилизации и накопления отходов II–III классов опасности можно выделить ВСМПО-АВИСМА (г. Верхняя Салда, II класс опасности), Ключевскую обогатительную фабрику (Сысертский район, Свердловская область, II и III классы опасности) и АО «Русский хром 1915» (г. Первоуральск, III класс опасности). Суммарное накопление отходов этими предприятиями в 2017 г. оценивалось на уровне чуть менее 7,8 млн т, в числе которых вклад АО «Русский хром 1915» является подавляющим (более 98 %).

Площадь, занятая промышленными отходами в 2017 г., составляла 15643,6 га, в том числе занятая отвалами, шламо- и хвостохранилищами — 15350 га. В 2017 г. утилизация отходов производства чугуна, стали, ферросплавов и изделий из них превысила их образование, наличие на территории области соответствующих отходов сократилось по сравнению с 2016 г. на 612,3 тыс. т. Тем не менее отходы металлургических производств в целом утилизируются не полностью. Наблюдаемая в Свердловской области ситуация свидетельствует, что процессы образования отходов значительно превышают процессы их использования и переработки.

Отходы производства черных и цветных металлов составляют порядка 90 % в структуре отходов обрабатывающих производств Свердловской области. При этом в общем объёме отходов производства и потребления удельный вес отходов металлургических производств, по данным на конец 2017 г., составляет 2,8 % (табл. 3).

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
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
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

Источник: Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Свердловской области в 2017 году».

* Приводятся сведения по объёму образования, утилизации и наличию на конец года только металлургических шлаков.

На сегодняшний день на Урале сформировался достаточно объёмный рынок техногенного сырья. В Свердловской области перерабатывается практически весь образующийся шлак, некоторыми комбинатами организована разработка отвалов. На всех предприятиях области функци-

онируют установки по переработке шлаков, мощности которых превышают объемы образования этих отходов [3]. В последнее время широко обсуждаются возможности использования отходов ферросплавного производства, которые могут использоваться как ресурсы для металлургии, строительства, производства неметаллической минеральной продукции (огнеупоры). К основным источникам накопления отходов ферросплавного производства в Свердловской области относится АО «Серовский завод ферросплавов» и ОАО «Ключевской завод ферросплавов».

В АО «Серовский завод ферросплавов» (СЗФ) в 2017 году отходы производства составляли 264,58 тыс. т, из них 229,66 тыс. т — шлаки ферросплавного производства IV класса опасности. АО «СЗФ» вошло в число предприятий Серовского городского округа с максимальным объёмом отходов на конец 2017 г. (5,43 млн т), при этом объём шлаков ферросплавного производства IV класса опасности оценивался на уровне 5,38 млн т. По выбросам в атмосферный воздух вклад СЗФ в структуре предприятий металлургического комплекса Свердловской области составляет чуть более 1 %.

В целях обеспечения экологической безопасности на федеральном, региональном, а также отраслевом уровнях необходима реализация государственной политики, базирующейся на положениях «Стратегии экологической безопасности Российской Федерации на период до 2025 года». Имеющейся нормативно-правовой базой предусмотрен перечень основного технологического оборудования, необходимого для реализации наилучших доступных технологий (НДТ) (Распоряжение Правительства РФ от 20.06.2017 г. № 1299-р). Уже в ближайшие годы ожидается масштабное технологическое перевооружение основного природоохранного оборудования в металлургической отрасли, что приведёт к существенному росту затрат на природоохранные мероприятия предприятий металлургического комплекса Свердловской области и страны в целом. Принятым в 2014 г. Федеральным законом от 21.07.2014 № 219-ФЗ (ред. от 25.12.2018) «О внесении изменений в Федеральный закон «Об охране окружающей среды» и отдельные законодательные акты Российской Федерации» (с изм. и доп., вступ. в силу с 01.01.2019 г.) предусмотрены основные стимулы в виде налоговых льгот, ускоренной амортизации основных средств, а также учета израсходованных на внедрение НДТ средств в качестве расчета за вред, нанесенный окружающей среде [4]. Средства государственной поддержки деятельности, связанной с внедрением НДТ, учитывают: предоставление налоговых льгот, льгот на плату за загрязнение окружающей среды, средств федерального бюджета и бюджетов субъектов РФ.

Законом № 488-ФЗ «О промышленной политике в Российской Федерации» предусмотрены инструменты экономического стимулирования, учитывающие [5]:

- выделение бюджетных субсидий на создание или обновление промышленной инфраструктуры, в том числе с применением НДТ;
- предоставление финансовой поддержки организациям, осуществляющим инновационную деятельность при оказании инжиниринговых услуг в рамках проектов, ориентированных на повышение экологической безопасности производств, в том числе на базе НДТ;
- стимулирование использования НДТ в промышленном производстве.

Реализуемые в 2017 г. на отечественных предприятиях производственные мероприятия, направленные на сокращение отходов металлургического производства, основаны на совершенствовании технологических процессов, повышении эффективности действующих и введении новых очистных сооружений, устранении источников загрязнений. Однако на сегодняшний день отсутствует универсальная методология оценки целесообразности вовлечения в хозяйственный оборот техногенных отходов металлургического, в том числе ферросплавного производства. В условиях быстроменяющейся конъюнктуры использование традиционных показателей эффективности не всегда даёт надёжный результат. В связи с этим необходима разработка новых методических оснований оценки эффективности вовлечения в переработку техногенных отходов. Одним из наиболее перспективных методов оценки этих процессов является, по нашему мнению, метод реальных опционов. Данный методический подход апробирован на примере определения эффективности внедрения перспективной металлургической технологии получения нового борсодержащего ферросплава для микрولةгирования стали, отвечающей критериям наилучших доступных технологий [6]. Представляется правомерным развитие данного методического подхода применительно к выявлению экономической целесообразности переработки отходов ферросплавного производства.

Анализ процессов формирования на Урале техногенных отходов показывает масштабность загрязнения окружающей среды, изъятие значительной площади из хозяйственного оборота,

накопление отходов. С другой стороны, многокомпонентный состав шлаков позволяет рассматривать их в качестве перспективных ресурсов производства целого ряда важнейших металлов. Однако окончательное решение о целесообразности вовлечения в хозяйственный оборот техногенных отходов может быть принято только после всестороннего эколого-экономического обоснования современных прогрессивных технологических решений.

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

Список литературы

1. Галкин М. П., Бродов А. А. Современные требования к производству специальных сталей и сплавов // Сборник трудов XV международного конгресса сталеплавателей. М.: Ассоциация сталеплавателей, 2018. С. 23–26.
2. Семин А. Опережающее развитие производства качественных сталей — государственный приоритет в области металлургии // Металлы Евразии. 2017. № 4. С. 14–15.
3. Романова О. А., Брянцева О. С., Позднякова Е. А. Ресурсный потенциал реиндустриализации старопромышленного региона. Екатеринбург: Институт экономики УрО РАН, 2013. 251 с.
4. Мариничева О. Баланс «кнута и пряника» не соблюдается // Энергетика и промышленность России. 2017. № 17 (325) [Электронный ресурс]. URL: <https://www.eprussia.ru/epr/325/5289745.htm> (дата обращения: 18.01.2019).
5. Федеральный закон от 31.12.2014 № 488-ФЗ (с изменениями и дополнениями) «О промышленной политике в Российской Федерации». [Электронный ресурс]. URL: <https://base.garant.ru/70833138/> (дата обращения: 28.03.2019).
6. Сиротин Д. В. Оценка экономической эффективности новых технологических решений в металлургии региона // Сб. статей XIV Международной научно-практической конференции молодых учёных «Развитие территориальных социально-экономических систем: вопросы теории и практики». Екатеринбург: Институт экономики УрО РАН, 2016. С. 187–189.

УДК 628.165:66.081

СОРБЦИОННАЯ И МЕМБРАННАЯ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ШАХТНОЙ ВОДЫ

В. Р. Курдюмов, К. Л. Тимофеев, Г. И. Мальцев

(АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия, kvr@elem.ru)

Существующая система хозяйственно-питьевого водоснабжения одного из городов на Урале базируется на использовании водозаборов подземных вод с годовой добычей до 5 млн м³/год. Эксплуатационные скважины рассредоточены по значительной территории и удалены от станции водоподготовки на расстояние от 3 до 57 км. В связи с разветвленностью и значительной протяженностью трасс водоводов, проходящих по резко пересеченной холмистой местности, водоснабжение города нестабильно из-за частых аварий. Дефицит питьевой воды в городе после 2020 г. оценивается в количестве до 4,5 тыс. м³/сут. или около 1,6 млн м³/год. Одним из вариантов покрытия прогнозируемого дефицита питьевой воды является очистка шахтной воды из отработанного медного рудника, откачиваемой с дебитом 12 тыс. м³/сут. (около 4,4 млн м³/год) существующей системой водопонижения, что определяет актуальность выполненных исследований.

Экологически щадящими способами, применяемыми для получения питьевой воды, являются ионный обмен и обратный осмос [1–2]. Указанные технологии обеспечивают требуемую глубину очистки, а содержание примесей в очищенной воде, как правило, не превышает значений, установленных санитарно-гигиеническими нормативами [3].

Цель представленной работы заключается в сопоставлении технологических и экономических показателей ионного обмена и обратного осмоса при очистке шахтной воды до качества хозяйственно-питьевой. Исходный состав воды, мг/дм³: 0,5–0,9 Mn; 1,1–1,7 Ni; 80–140 Ca; 30–40 Na; 40–70 Mg; 0,2–0,6 Cu; 8,1–9,5 Si; 0,01–0,03 Zn; 0,01–1,70 Fe; <0,01 Al; <0,005 As; <0,005 Pb; 640–680 соледержание; общая жесткость 9,5–11,5 ммоль/дм³; pH 7,0–7,5. Вода подлежит очистке от марганца, никеля и ионов жесткости.

Проведены укрупненные испытания на опытных установках — сорбционной и обратного осмоса, производительностью 24 м³/сут. по входящему потоку каждая; выполнен расчет капитальных и текущих затрат на очистку 4,4 млн м³/год шахтной воды.

Ионообменные смолы в основном используются для получения сверхчистой, умягченной или питьевой вод. Очистка шахтной воды для получения перечисленных видов методом ионного обмена пока не получила широкого применения [4]. Для технологии ионного обмена с учетом состава шахтной воды и литературных данных по сорбируемости катионов был выбран слабо-кислотный макропористый катионит с хелатными группами иминодиуксусной кислоты Lewatit MonoPlus TP 207, являющийся также аналогом для ионитов Purolite S930 и Amberlite IRC-748 [5]. Очистку воды проводили на установке, предусматривающей стадии предварительной фильтрации, сорбционной очистки, умягчения, микрофильтрации и обеззараживания (рис. 1). Исходную воду направляли на предварительную фильтрацию для очистки от примесей размерами >100 мкм, а затем на стадию сорбции в две последовательные колонны с загрузкой 60 дм³ ионообменной смолы в каждой. В первой колонне происходило концентрирование преимущественно никеля и меди, а во второй — остальных катионов. Периодически производили взрыхление, промывку и регенерацию загрузки сорбционных колонн с помощью 10 %-го раствора серной кислоты. В поток очищенной воды для умягчения подавали 10 %-й раствор карбоната натрия с удельным расходом от 3 до 5 дм³/м³, переводящий ионы жесткости, преимущественно кальций, в нерастворимую форму. Затем осуществляли усреднение состава воды и отстаивание осадка. Осветленную часть отфильтровывали через модуль микрофильтрации, позволяющий удалить взвешенные вещества крупностью более 0,5 мкм. На заключительном этапе проводили двухстадийное обеззараживание: излучением бактерицидных ламп и 3 %-м раствором гипохлорита натрия с удельным расходом 0,2 дм³/м³.

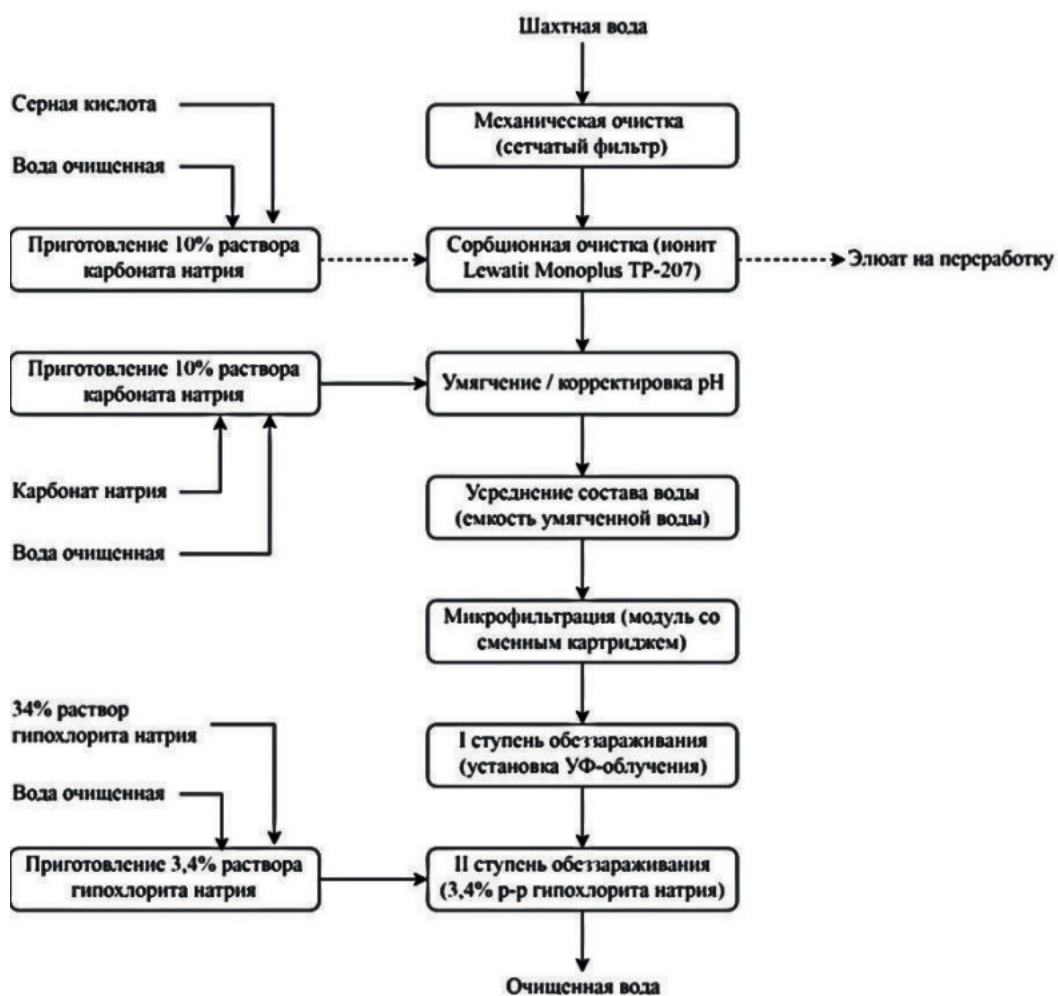


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема сорбционной очистки шахтной воды

Обратный осмос — один из наиболее эффективных способов очистки воды. По укрупненным оценкам, около 50 % всех существующих в мире систем обратного осмоса применяется для очистки солоноватых и морских вод; до 40 % установок используется для получения дистиллированной воды в электротехнической, фармацевтической, химической отраслях промышленности и электроэнергетике; менее 10 % применяются в производстве продуктов питания. Использование технологии обратного осмоса для очистки промышленных сточных и шахтных вод не нашло пока широкого применения [6].

Очистку шахтной воды проводили на опытной установке, состоящей из двух модулей: ультрафильтрации и непосредственно обратного осмоса (рис. 2). Исходную воду подавали на ультрафильтрацию для предварительной очистки от взвешенных веществ и крупномолекулярных соединений размерами более 0,1 мкм с помощью полуволоконных мембран из поливинилдифторида (Microza UNA 620A) общей площадью поверхности 50 м². Каждые 40 мин. производили продувку модуля сжатым воздухом и обратную промывку для удаления слоя осадка с мембран. Химическую промывку проводили один раз в неделю 0,8 %-м раствором гидроксида натрия или 1 %-м раствором лимонной кислоты. Глубокую чистку (химическую мойку) осуществляли один раз в три месяца 2 %-м раствором щелочи. После ультрафильтрации воду направляли на механический фильтр с сеткой 50 мкм и затем в модуль обратного осмоса для более глубокой очистки на тонкопленочных полиамидных мембранах (Filmtec BW30 4040) пористостью 0,1 нм и селективностью 99,2 %. Для предотвращения отложения солей жесткости на поверхности мембран обратного осмоса в воду после модуля микрофильтрации дозировали антискалант на основе натриевых солей метилиминодиметилфосфоновой и нитрилтриметилфосфоновой кислот. Выход пермеата (очищенной воды) с опытной установки составил 50–75 % от исходного объема при неизменном качестве. Химическую чистку мембран модуля обратного осмоса проводили один раз в месяц 1 %-м раствором лимонной кислоты.

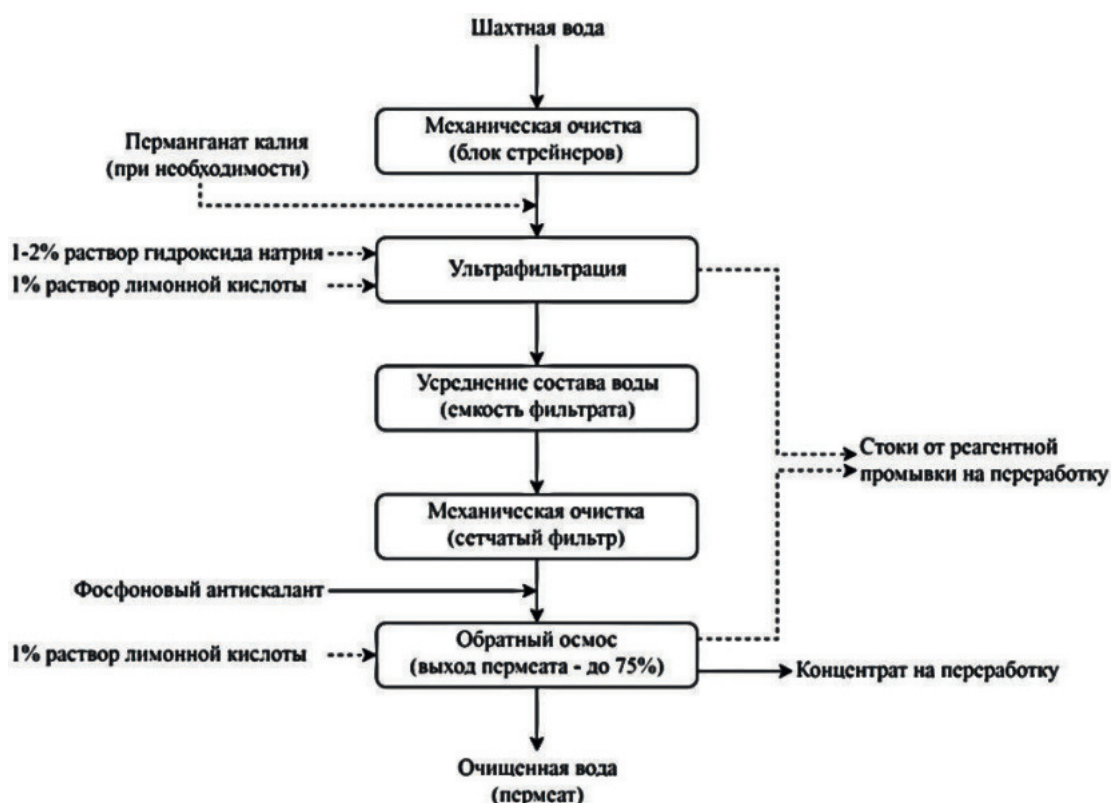


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема обратноосмотической очистки шахтной воды

Результаты контроля химического состава воды приведены в таблице 1. Содержание примесей и прочие показатели, не указанные в таблице, либо существенно ниже предельных значений, указанных в СанПиН 2.1.4.1074–01, либо не обнаруживаются средствами аналитического контроля.

Сравнение показателей качества воды при очистке по технологиям ионного обмена и обратного осмоса (средние значения)

Объект исследования	Содержание примесей, мг/дм ³					ПО ²	М ³	ОЖ ⁴	рН
	Mn	Fe	Ni	Cu	СС ¹				
Норматив (СанПиН 2.1.4.1074–01)	0,10	0,30	0,10	1,00	1000	5,0	1,5	7,0	6,0–9,0
Ионный обмен									
Шахтная вода	0,71	0,32	1,23	0,33	798	0,90	1,2	10,3	7,1
Вода после I ступени сорбции	0,35	<0,05	0,06	0,03	790	0,94	<0,6	10,5	6,9
Вода после II ступени сорбции	<0,01	<0,05	<0,01	<0,01	778	0,92	<0,6	11,0	7,0
Вода умягченная	<0,01	<0,05	<0,01	<0,01	858	0,92	<0,6	5,1	7,5
Вода обеззараженная	<0,01	<0,05	<0,01	<0,01	892	0,90	<0,6	5,1	7,5
Обратный осмос									
Шахтная вода	0,67	0,32	1,33	0,37	760	1,24	1,3	11,4	7,0
Вода после ультрафильтрации	0,67	<0,05	1,33	0,37	755	1,20	<0,6	11,4	7,1
Пермеат	<0,01	<0,05	<0,01	<0,01	<50	<0,25	<0,6	0,2	5,4

Обозначения: 1 — солесодержание (мг/дм³); 2 — перманганатная окисляемость, (мг[O₂]/дм³); 3 — мутность, (мг/дм³); 4 — общая жесткость, (°Ж).

При очистке шахтной воды по технологии обратного осмоса удалось полностью извлечь ионы марганца, железа, никеля, меди, существенно снизить перманганатную окисляемость, мутность, общую жесткость, солесодержание; значение рН при этом уменьшилось до 5–6, что связано с глубоким обессоливанием воды и наличием в ней растворенного углекислого газа. Полученный пермеат является по факту деионизованной водой, которую нежелательно употреблять в питьевых целях без дополнительной минерализации, пропустив, например, через мраморную крошку или кальцит.

Очистка шахтной воды сорбционным методом также позволяет полностью удалить ионы марганца, железа, никеля, меди; снизить мутность; уменьшить на 50 % общую жесткость при неизменной перманганатной окисляемости и рН; вместе с этим происходит небольшой рост солесодержания в очищенной воде: от 10 до 15 %. Полученная вода, тем не менее, соответствует хозяйственно-питьевому качеству.

Обратный осмос обладает существенным недостатком по сравнению с ионным обменом: большим количеством образующихся сточных вод. Проведенные испытания показали возможность образования концентрата в количестве до 25 % от объема исходной шахтной воды. При реализации трехступенчатой системы обратного осмоса выход концентрата может быть уменьшен до 2 %, однако это приведет к существенному увеличению себестоимости получения очищенной воды.

Сорбционная технология имеет важное преимущество перед обратным осмосом: в случае наличия в воде ценных примесей, таких как цветные металлы (медь, никель), существует возможность их селективного разделения по стадиям сорбционной очистки [7]. На опытной сорбционной установке после пропускания 25 тыс. удельных объемов воды и последующей регенерации удалось получить сернокислый раствор, содержащий более 15 г/дм³ никеля. Элюаты, содержащие ценные компоненты (цветные металлы), являются потенциальным сырьем для получения товарной продукции (сульфатов никеля и меди).

На основании проведенных испытаний были разработаны технико-экономические обоснования создания систем очистки шахтной воды производительностью 500 м³/ч по каждой из представленных технологий. В таблице 2 приведено сопоставление общих сумм капитальных вложений, необходимых для реализации проектов.

Таблица 2

Сравнение капитальных вложений в основные средства (без учета НДС)

Вид основных средств	Сумма, тыс. руб.	% к итогу	Норма амортизации, %	Сумма амортизации, тыс. руб.
Сорбционная технология очистки				
1. Оборудование	315 103	57,19	16,4	51 676,9
в т. ч. ионообменная смола	118 464	21,51	20,0	23 692,8
2. Строительно-монтажные работы	192 608	34,96	3,3	6 356,1
3. Прочие	43 283	7,86	10,0	4 328,3
Итого	550 994	100,00	-	62 361,3
Обратноосмотическая технология очистки				
1. Оборудование	401 150	48,96	16,4	65 788,6
в т. ч. мембранные модули	256 676	31,33	20,0	51 335,2
2. Строительно-монтажные работы	285 149	34,80	3,3	9 409,9
3. Прочие	133 042	16,24	10,0	13 304,2
Итого	819 341	100,00	-	88 502,7

Структура инвестиций для сорбционной и мембранной технологий характеризуется преобладанием доли оборудования: 57 и 49 % соответственно. Велика доля стоимостей ионообменной смолы и мембранных модулей в общей сумме капитальных вложений: около 22 и 31 % соответственно.

В таблице 3 приведены себестоимости очистки 1 м³ шахтной воды по сорбционной и мембранной технологиям при производительности систем 500 м³/ч.

Таблица 3

Сравнение себестоимостей очистки 1 м³ шахтной воды (без учета НДС)

Статья затрат	Ионный обмен	Обратный осмос
	Сумма, руб.	Сумма, руб.
1. Сырье и материалы	4,464	5,115
2. Энергетические затраты	4,646	4,062
3. Заработная плата	4,688	4,688
4. Социальные отчисления	1,463	1,463
5. Общепроизводственные расходы	22,638	54,904
в т. ч. амортизация	14,238	20,206
в т. ч. содержание и текущий ремонт	3,560	5,052
в т. ч. переработка стоков	0,460	22,333
6. Общехозяйственные расходы	0,242	0,244
Итого	38,14	70,48

В структуре общепроизводственных расходов для сорбционной технологии очистки преобладают амортизационные отчисления, достигая 37 % текущих затрат, что в значительной степени является следствием использования дорогостоящего катионита. В случае с обратным осмосом амортизационные отчисления, связанные с применением мембранных модулей, достигают 29 % текущих затрат, но также существенна статья расходов, связанная с переработкой концентрата (97 820 м³/год) — 32 %.

Выводы. Испытания технологий очистки шахтной воды из отработанного медного рудника, в основе которых лежат принципы ионного обмена и обратного осмоса, показали реальную возможность получения из нее воды хозяйственно-питьевого назначения. Глубина очистки воды на установке обратного осмоса в целом выше по большому количеству показателей, однако для питьевых целей более пригодна вода, очищенная на сорбционной установке. Дополнительной выгодой от использования сорбционной технологии является возможность селективного извле-

чения из шахтной воды цветных металлов. Экономические показатели (капитальные вложения, себестоимость) также предпочтительны для сорбционной технологии очистки. По сравнению с обратным осмосом сумма инвестиций в нее меньше на 33 %, а себестоимость очистки ниже на 45 %. Стоимость воды, очищенной по сорбционной технологии, сопоставима с существующим в городе тарифом на питьевую воду, что обуславливает целесообразность внедрения.

Список литературы

1. Фрог Б. Н., Первов А. Г. Водоподготовка: учеб. для вузов. М.: АСВ, 2015. 512 с.
2. Ray C., Jain R. Drinking water treatment. Dordrecht: Springer Science, 2011. 264 p.
3. СанПиН 2.1.4.1074–01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М., 2009. 46 с.
4. Zagorodni A. A. Ion exchange materials: properties and applications. Amsterdam: Elsevier Science, 2007. 496 p.
5. Тимофеев К.Л. Сорбция тяжелых металлов из стоков горно-металлургических предприятий: дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 2013. 162 с.
6. Baker R. W., Membrane technology and applications. 3rd edition. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2012. 575 p.
7. Черный М.Л. Сорбционное извлечение редкоземельных и цветных металлов из шахтных вод и пульп: дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 2005. 139 с.

УДК 622.276

АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НЕФЕЛИНОВОГО КОНЦЕНТРАТА В ТЕХНОЛОГИЯХ НЕФТЕДОБЫЧИ С ОГРАНИЧЕНИЕМ ВОДОПРИТОКОВ

Л. Е. Ленченкова, Р. Н. Якубов, Х. И. Акчурин

(ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, lenchenkoval@mail.ru)

На Ромашкинском месторождении (Абдрахмановская площадь, 9-я залежь) были проведены опытно-промысловые испытания (ОПИ) гелеобразующей композиции (ГОК) на основе нефелинового концентрата (алюмосиликат) и раствора соляной кислоты. Обобщение промышленного опыта применения рассматриваемой технологии позволяет прогнозировать технологические эффекты и выявлять наиболее перспективные объекты разработки с последующими рекомендациями по внедрению технологии на объектах со схожими геолого-физическими и технологическими свойствами [1–4].

Для установления критериев применения ГОК и выявления приоритетных очагов промысловые участки были разбиты на 3 объекта, объединенных по признаку подобия геолого-физических характеристик (табл. 1).

Для каждого объекта исследования обоснованы геологические параметры (пористость, проницаемость, неоднородность, толщина пласта) и технологические факторы (депрессия на пласт, объем оторочки, обводненность, дебит по нефти), влияющие на эффективность процесса с применением статистических методов.

Оценка эффективности технологического процесса осуществлялась двумя методами — нечеткой логики (метод нейронных сетей) и регрессионного анализа. Для этого предварительно была определена степень влияния технологических и геологических факторов на способ воздействия с применением метода главных компонент (МГК). Все анализируемые скважины 9-го объекта были распределены в порядке степени влияния различных факторов с использованием метода ГК. Непосредственное распределение рассматриваемых факторов в векторном пространстве Z1-Z2-Z3 для 9-й залежи Ромашкинского месторождения приведено на рисунке 1. Степень влияния факторов представлена в виде торнадо-диаграммы на рисунке 2.

Таблица 1

**Геолого-физическая и технологическая характеристики 9-й залежи и Абдрахмановской площади
Ромашкинского месторождения**

Месторождение	Объект № 1 9-я залежь	Объект № 2 9-я залежь	Объект № 3 Абдрахмановская площадь
Параметр			
Объект внедрения	бобриковский горизонт	кизеловский горизонт	терригенная толща девона
Количество скв. обработок, ед.	62	4	15
из них добывающих	60	4	15
из них нагнетательных	2	0	0
Количество реагирующих скв., ед.	69	4	15
Средняя обводнённость добывающих скв. до мероприятия, %	94,3	97	97
Среднесуточный дебит по нефти до мероприятия, м ³ /сут.	0,94	0,2	2
Удельные запасы на начало мероприятия, т	7795,8	320	1760
Отбор от извлекаемых запасов, %	78,8	83,7	86,4
Средний объем закачки оторочки, м ³	84,2	82,6	86
Средний радиус проникновения, м	3,89	3,7	3,9
Средний удельный объем оторочки на 1 м толщины пласта, м ³ /м	13,5	11–13	12–14
Проницаемость пластов, мкм ²	0,753	0,154	0,284
Пористость, %	22,54	15	23
Неоднородность/расчленённость	1,4	1,4	1,4
Количество пропластков	2–4	2–3	2–4
Эффективная толщина пласта, м	5,5	4	4,1
Начальная нефтенасыщенность, д. ед.	0,83	0,8	0,86
Вязкость нефти, мПа·с	22,1	46	3,34
Глубина пластов, м	1120	1140	1750
Год введения в разработку	1982	1982	1952

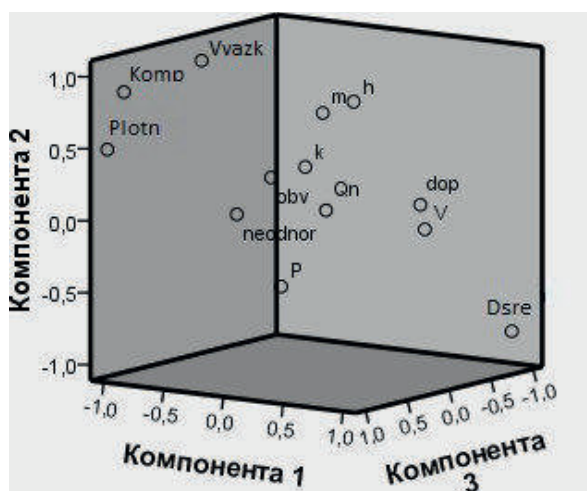


Рис. 1. Распределение параметров в векторном пространстве Z1-Z2-Z3 МГК по факторному влиянию метода воздействия для объекта № 1

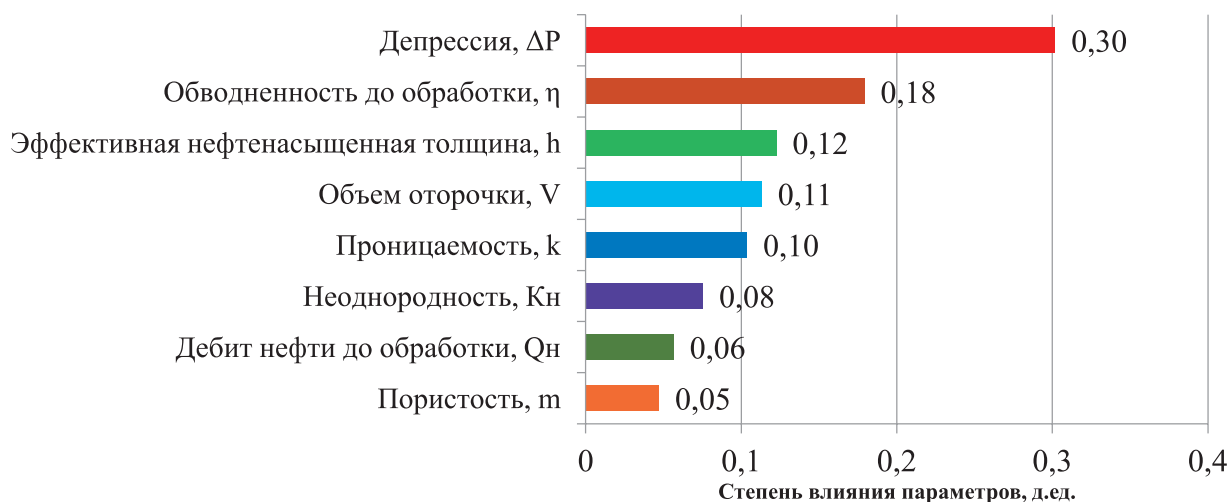


Рис. 2. Торнадо-диаграмма распределения степени влияния факторов на эффективность технологического процесса закачки ГОК по МГК для объекта № 1

Линейную модель регрессионной зависимости с m -независимыми переменными можно представить в виде:

$$Y_1 = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + \dots + b_m \cdot x_m, \quad (1)$$

где Y_1 — зависимая переменная; b_0 — константа; b_1, b_2, \dots, b_m — регрессионные коэффициенты, представляющие собой вклады каждой независимой переменной в предсказание зависимой переменной; x_1, x_2, \dots, x_m — независимые переменные.

Линия регрессии, полученная из модели с m независимыми переменными, показывает наилучшее предсказание зависимой переменной (Y) по независимым переменным (X). Известно, что природа редко бывает полностью предсказуемой, и, как правило, имеется существенный разброс фактических точек относительно прогнозной прямой. Отклонение отдельной точки от линии регрессии (от прогнозного значения) называется остатком. На рисунке 3 приведено распределение остатков. Вероятностная кривая остатков может свидетельствовать о нарушениях в прогнозных значениях. В таблице 2 представлены параметры, входящие в регрессионный анализ. Влияние факторов на успешность технологического процесса оценивалось по зависимости переменной дополнительной добычи нефти (Y) от зависимых переменных, представленных в таблице 3. Расчёты проводили с использованием программного пакета Statistica 10.

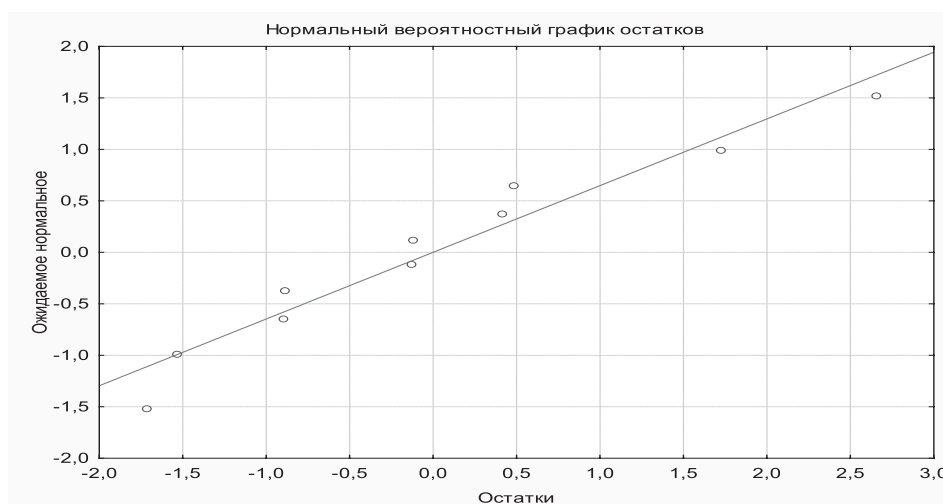


Рис. 3. Нормальный вероятностный график исходных остатков

Итоги регрессии для переменной $\Delta Q_{\text{доп}}$

$N = 9$	БЕТА	Стд. ошибка БЕТА	B	Стд. ошибка B	$t(1)$	p -уровень (значимость)
Св. член	-	-	-1,938	67,583	2,524	0,240
$V_{\text{зак}}$	1,070	0,020	1,612	4,069	54,022	0,012
m	-0,762	0,051	-0,594	0,071	-15,079	0,042
ΔP	0,168	0,020	2,249	6,868	-8,427	0,075
k	0,731	0,058	0,132	84,921	-12,582	0,050
h	0,195	0,020	0,934	6,520	9,671	0,066
$K_{\text{н}}$	0,454	0,035	1,378	28,498	12,965	0,049
$Q_{\text{н}}$	0,070	0,013	0,082	0,114	5,203	0,121
η	-0,238	0,018	-2,854	0,172	13,461	0,047

В таблице 3 дана корреляционная матрица анализа параметров, обеспечивающих получение дополнительной добычи нефти. На рисунке 4 приведена корреляционная зависимость фактических и прогнозных значений по переменной дополнительной добычи нефти ($\Delta Q_{\text{доп}}$). Степень влияния рассматриваемых факторов представлена в виде торнадо-диаграммы на рисунке 5.

Таблица 3

Корреляционная матрица анализа параметра $\Delta Q_{\text{доп}}$

Параметр	$V_{\text{зак}}$	m	ΔP	k	h	$K_{\text{н}}$	$Q_{\text{н}}$	η
$V_{\text{зак}}$	1,00	0,07	-0,53	-0,07	0,78	0,17	-0,18	0,15
m	0,07	1,00	-0,25	-0,81	0,65	-0,54	0,26	0,88
ΔP	-0,53	-0,25	1,00	0,03	-0,50	0,33	0,34	-0,00
k	-0,07	-0,81	0,03	1,00	-0,52	0,81	-0,24	0,55
h	0,78	0,65	-0,50	-0,52	1,00	-0,67	0,27	0,56
$K_{\text{н}}$	0,17	-0,54	0,33	0,81	-0,67	1,00	-0,10	-0,42
$Q_{\text{н}}$	-0,18	0,26	0,34	-0,24	0,27	-0,10	1,00	-0,40
η	0,15	0,88	-0,01	0,55	0,56	-0,42	-0,40	1,00

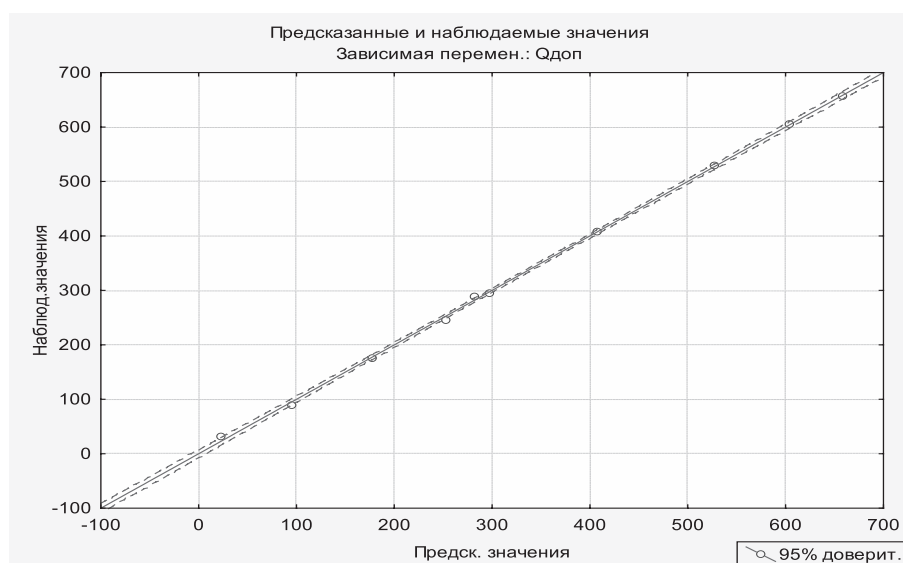


Рис. 4. Корреляционная зависимость фактических и прогнозных значений

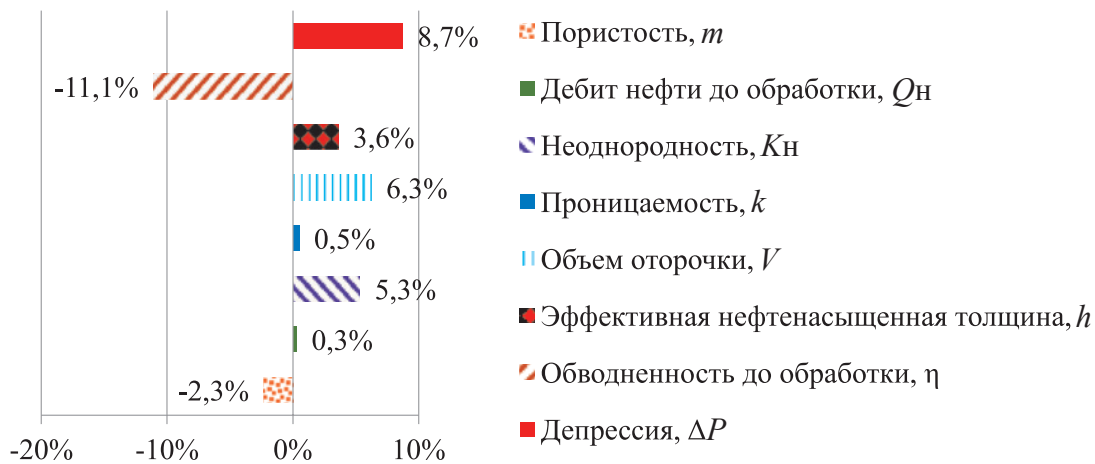


Рис. 5. Торнадо-диаграмма распределения степени влияния факторов, полученной методом регрессионного анализа для объекта № 1

Параметры, входящие в уравнение регрессии, приведены к безразмерному виду, для этого значения каждого параметра были разделены на среднее значение всей выборки данного параметра. В уравнении (2) в знаменателе приведены средние значения каждого параметра из выборки.

В итоге уравнение регрессии для 9-й залежи Ромашкинского месторождения можно представить в виде:

$$\frac{\Delta Q_{\text{доп}}}{\Delta Q_{\text{ср}}} = -1,938 + 1,612 \frac{V_{\text{зак}}}{V_{\text{зак}}^{\text{ср}}} - 2,854 \frac{\eta}{\eta^{\text{ср}}} + 0,132 \frac{k}{k^{\text{ср}}} - 0,594 \frac{m}{m^{\text{ср}}} + 0,934 \frac{h}{h^{\text{ср}}} + 1,378 \frac{K_H}{K_H^{\text{ср}}} + 2,249 \frac{\Delta P}{\Delta P^{\text{ср}}} + 0,082 \frac{Q_H}{Q_H^{\text{ср}}}. \quad (2)$$

Сравнивая результаты уравнения регрессии и МГК (рис. 2 и 5), видно, что наиболее значимые параметры — депрессия на пласт, неоднородность пласта, объем закачки реагента, эффективная нефтенасыщенная толщина пласта и обводненность до обработки. Указанные параметры оказывают наиболее сильное влияние на дополнительную добычу нефти.

С учетом влияния рассмотренных факторов обоснован алгоритм выбора скважин-кандидатов на основе использования метода нечётких множеств. Результаты прогноза в виде блок-схемы приведены на рисунке 6. Рассматриваемый методический прием основан на результатах выполненных авторами лабораторных физико-химических и реологических исследований гелеобразующего состава, а также теории нечётких множеств [5–8]. Используя данную блок-схему при заданных начальных параметрах скважины, можно оценить прогнозную эффективность технологии ограничения водопритоков для конкретной залежи Ромашкинского месторождения.

Для рассматриваемого распределения определена функция принадлежности для математического множества P_i ($i = 1,3$):

$$N_i(P(x_i)) = \begin{cases} 1, x_i \geq 1; \\ -3x_i^3 + 2x_i^2, 0 < x_i < 1; \\ 0, x_i \leq 0 \end{cases}, \quad (3)$$

где x_i — обобщённая координата.

Приведенная на рисунке 2 торнадо-диаграмма распределения степени влияния рассматриваемых факторов показала, что значительное влияние на технологический процесс оказали следующие факторы: проницаемость, объём оторочки и эффективная нефтенасыщенная толщина. Однако максимальный вклад в величину дополнительной добычи нефти вносят обводненность скважин до воздействия (18 %) и депрессия на пласт (30 %).

Таким образом, в ходе промыслового эксперимента при расчете дополнительной добычи нефти (ДДН) следует учитывать изменение депрессии на пласт. Однако определение ДДН по характеристикам вытеснения не предусматривает такой подход, что заметно искажает полученные результаты и, как следствие, вносит погрешность в расчетах технологической эффективности процесса.



Рис. 6. Алгоритм выбора скважин-кандидатов по технологии ограничения водопритоков для условий объекта № 1

Анализ динамики разработки объектов эксплуатации, выполненный по 79 скважинам, показал, что отмечается тенденция к снижению обводненности (по 67 скважинам) и увеличение дебитов по нефти.

Обобщая полученные в ходе ОПИ данные, можно отметить, что по ряду скважин наблюдается эффект, не превышающий 4 месяцев, после заметного снижения обводненности на 18 пунктов. Снижение обводненности в диапазоне 2–20 % отмечено в 54 % скважин, свыше 20 % обводненность снижается в 28 % выборки. Сохранение обводненности (изменение до 2 %) наблюдается в 16 % скважин, а её увеличение лишь в 2 % анализируемого фонда.

На рисунке 7 представлено распределение скважин по изменению обводненности после воздействия. Так, доля скважин с начальной обводнённостью более 95 % составляет 70 % до закачки геля, после обработки доля таких скважин уменьшается до 25 %. А в группе с обводнённостью до 85 % доля скважин изменяется с 12 % до 46 %.

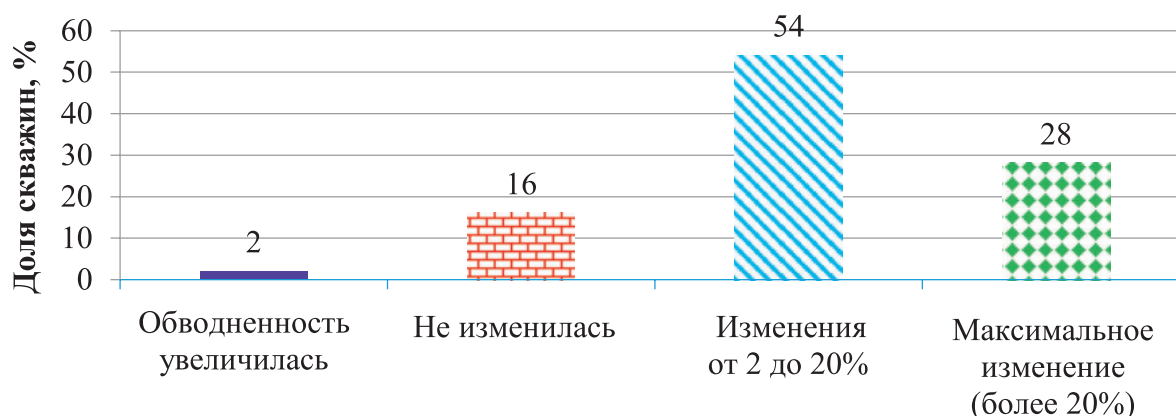


Рис. 7. Распределение доли скважин объектов № 1–3 по изменению обводнённости по 4 группам

Параметр дополнительной добычи нефти в ходе эксперимента выглядел следующим образом (рис. 8). Отсутствие ДДН отмечено в 4 % скважин, рост в диапазоне 100–300 т — в 17 %, 300–500 — в 16 %, 500–1000 — 5 %, выше 2000 т — 13 %. Длительность эффекта от реализуемого мероприятия от 24 до 40 месяцев отмечена в 45 % скважин, менее 6 % — эффект наблюдали в 9 % скважин (рис. 9).

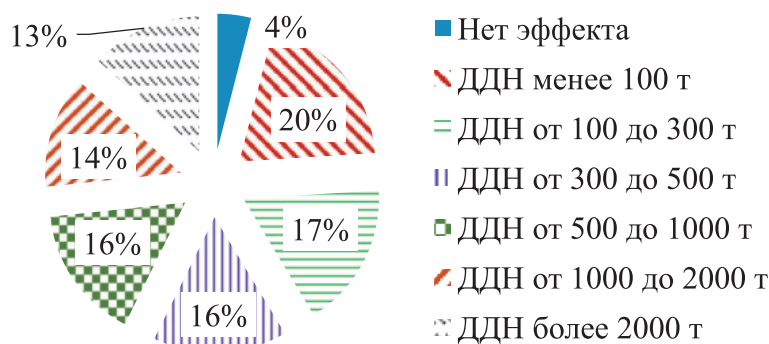


Рис. 8. Распределение доли скважин объектов № 1–3 по показателю ДДН

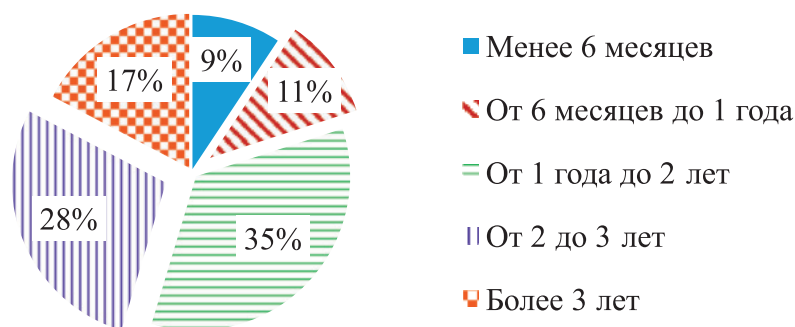


Рис. 9. Распределение доли скважин объектов № 1–3 по длительности эффекта ДДН

На основании анализа технологической эффективности применения нефелинового концентрата, выполненного для различных геолого-физических условий месторождений, можно сделать следующий вывод. Нефелиновый концентрат является перспективным компонентом гелеобразующей композиции и может быть использован при проведении ремонтно-изоляционных работ с высокой степенью успешности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18–29–24086 мк.

Список литературы

1. Акчурин Х. И., Волошин А. И., Насрыев А. М., Гатин А. Р. Совершенствование технологии блокирования промытых зон пласта неорганическими гелями в различных геолого-физических условиях // Тр. конф. «Практические аспекты нефтяной промышленности». Уфа, 2014.
2. Нигматуллин Э. Н., Акчурин Х. И., Ленченкова Л. Е. Обоснование механизма гелеобразования в растворах полисиликатов натрия при действии кислот // Электронный научный журнал. Нефтегазовое дело. 2012. № 3. С. 375–383.
3. Ленченкова Л. Е., Лукьянова Н. Ю., Мухаметзянова Р. С. и др. Изучение физико-химических свойств гелеобразующей системы на основе алюмосиликатов // Разработка и совершенствование методов увеличения нефтеотдачи трудноизвлекаемых запасов проблемы и решения: сборник. Уфа: Научно-исследовательский институт по повышению нефтеотдачи пластов АН Республики Башкортостан, 1998. С. 192–195.
4. Хлебников В. Н., Ленченкова Л. Е. Гелеобразующие композиции для нефтедобычи // Башкирский химический журнал. 1997. Т. 4. № 1. С. 50–54.
5. Савельев В. А., Токарев М. А., Чинаров А. С. Геолого-промысловые методы прогноза нефтеотдачи: учеб. пособие. Ижевск: Удмуртский университет, 2008. 147 с.
6. Мирзаджанзаде А. Х., Степанов Г. С. Математическая теория эксперимента в добыче нефти и газа. М.: Недра, 1977. 228 с.
7. Мирзаджанзаде А. Х., Илахвердиев А. Х. Динамические процессы в нефтедобыче: Системный анализ, диагноз, прогноз. М.: Наука, 1997. 254 с.
8. Назарова Л. Н. Разработка нефтегазовых месторождений с трудноизвлекаемыми запасами: учебное пособие для вузов. М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2011. 156 с.

ОСОБЕННОСТИ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ РАЗРАБОТКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫХ РУД

Е. А. Позднякова

(ОАО «Уралмеханобр», ТУ УГМК, pozdnyakova_ea@umbr.ru)

Железные руды используют в черной металлургии, производство и потребление их по всему миру огромно. Месторождения железных руд выявлены в 98 странах мира. Их мировые прогнозные ресурсы оцениваются в 790,9 млрд т. Общие запасы железных руд в мире составляют 464,24 млрд т; подтвержденные запасы — 206,9 млрд т. Однако значительная часть минерально-сырьевой базы представлена бедными и средними по качеству рудами с содержанием железа 16–40 %, на долю которых приходится 87,5 % разведанных запасов. Минимальное содержание железа в сырье, пригодном для доменной плавки, — 55 %. Руды, содержащие меньше 50 % железа, обогащают до содержания 60–65 % [1].

Значительная часть разведанных запасов железных руд представлена титаномагнетитами. Если рассмотреть Уральский регион, в промышленных запасах железных руд Урала титаномагнетиты составляют 76,8 % [2]. После выработки основной массы железных руд в недрах планеты определяющее место в потреблении рудного сырья будет принадлежать комплексным железным рудам и прежде всего титаномагнетитам.

На экономическую эффективность отработки месторождений титаномагнетитов будут оказывать влияние внешние и внутренние факторы. Основными оказывающими влияние внешними факторами являются:

- конъюнктура рынка, определяющая цены на товарную продукцию;
- логистическая близость к потребителям товарной продукции;
- обеспеченность топливно-энергетическими ресурсами (ТЭР) и инфраструктурой.

Конъюнктура рынка. Показатели эффективности проекта наиболее чувствительны к изменению цен на товарную продукцию. Снижение цен даже на 5 % может быть критичным для проекта. До кризиса 2008 г. железные руды были товаром, не котирующимся на биржах, но после кризиса произошел переход на краткосрочные контракты и сделки на спотовых условиях. Теперь, исходя из условий контрактов, поскольку железный концентрат — биржевой товар, цена будет определяться не только балансом спроса и предложения на рынке, но и манипуляциями ключевых игроков. При выборе цены для оценки стоимости товарной продукции необходимо рассматривать перспективные прогнозы и положение дел в отраслях — потребителях данного товарного продукта.

Логистика. Расположение производства (местонахождение месторождения) по отношению к конечным потребителям определяет рынок сбыта, потенциальных конкурентов, цены реализации и транспортные затраты. Удаленность месторождения от потенциальных потребителей ведет к высоким транспортным издержкам и потерям при транспортировке. Именно логистическая составляющая может сделать проект неэффективным. При подготовке экономического обоснования проекта требуется в обязательном порядке проработать вопрос потенциальных рынков сбыта, их удаленности от конечного потребителя и логистики товарной продукции.

ТЭР и инфраструктура. Низкая освоенность района, в котором будет производиться разработка месторождения, может стать серьезным препятствием для его отработки. Строительство дорог, ЛЭП требует существенных инвестиций. При организации производства более высокого передела (например, доменное производство) потребуется проанализировать обеспеченность коксом. Удаленность поставщиков кокса ведет к удорожанию себестоимости передела.

К основным оказывающим влияние внутренним факторам следует отнести:

- качество железной руды;
- горнотехнические условия разработки;
- комплексность руд.

Именно качество руды будет определять целесообразность отработки. Руды с высоким содержанием железа, имеющие большую ценность руды, возможно отрабатывать как открытым способом,

так и подземным способом. При этом обработка открытым способом может быть целесообразна даже с высоким коэффициентом вскрыши. Так, на рудниках холдинга «ЕВРАЗ» применяется подземная система обработки, содержание железа в рудах около 30 %.

Важным также является состав руды. Перед определением экономической эффективности обработки месторождений железных руд при низком содержании железа и необходимости обогащения требуется провести соответствующие исследования [3]. Это позволит определить качество полученного после обогащения концентрата и затраты, требуемые на обогащение конкретной руды. Тонкая вкрапленность титаномагнетита вызывает необходимость очень мелкого измельчения, что в совокупности удорожает стоимость передела обогащения.

Горнотехнические условия. В случае если железные руды небогатые, горнотехнические условия будут одним из ключевых факторов, определяющих целесообразность обработки. Для таких руд подземная обработка и открытые горные работы с высоким коэффициентом вскрыши даже при большой производительности могут быть неэффективны.

Комплексность руд. При наличии в руде сопутствующих полезных компонентов, извлечение которых возможно на каком-то переделе (обогащение, доменное производство), появляется дополнительная товарная продукция, что может существенно улучшить экономику проекта.

Существенное влияние на ценность титаномагнетитовых руд оказывает содержание в них ванадия. Содержание в качканарских рудах 0,13–0,14 % ванадия обуславливает удешевление производства стали за счет получения попутной продукции. Благодаря комплексному использованию сырья качканарская сталь становится дешевле стали Новолипецкого и Криворожского металлургических заводов, а бедные титаномагнетиты Урала — мощной общепризнанной сырьевой базой черной металлургии [2].

Исходя из вышесказанного, для того чтобы разработка месторождений титаномагнетитов была экономически эффективна, требуется решение задач, касающихся обоснования мощности, оптимизации головного передела, извлечения сопутствующих компонентов.

Обоснование производственной мощности горно-обогательного (горно-металлургического) комбината. В случае если качество руды невысокое, необходимо ориентироваться на максимально возможную обоснованную горнотехническими условиями, маркетинговым анализом рынка сбыта товарной продукции и экономическими расчетами производственную мощность. Рекомендуется определение безубыточного объема производства на каждом переделе. Анализ точки безубыточности проекта разработки титаномагнетитовых руд Тебинбулак показал, что объем производства углеродистого полупродукта (выбранный товарный продукт) составляет 1,1 млн т (рис.), что соответствует производственной мощности рудника 17,5 млн т руды.

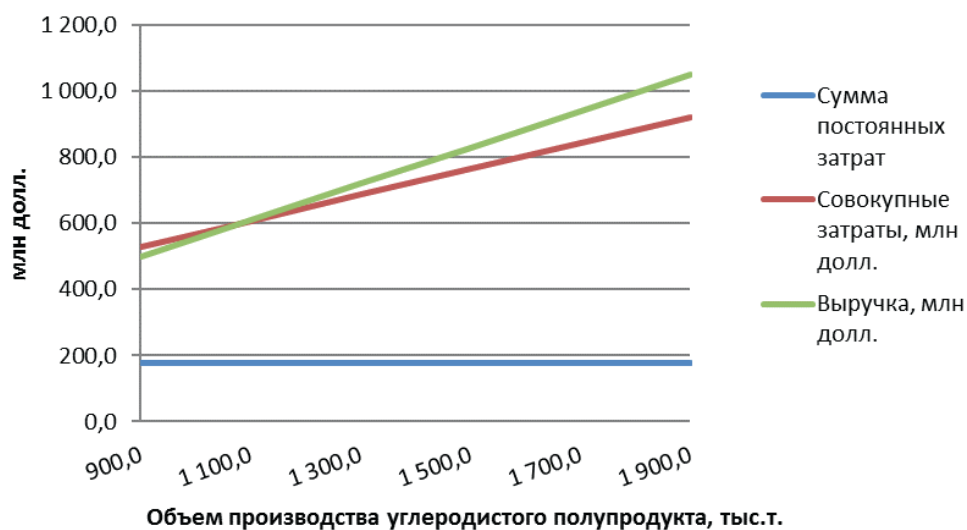


Рис. График точки безубыточности производства углеродистого полупродукта из руды месторождения Тебинбулак (с учетом попутного образования ванадиевого концентрата)

Определение оптимального передела получения товарной продукции. Выбор оптимального передела является важнейшей стадией анализа эффективности реализации проекта. Общеизвестно, что продукт каждой последующей стадии передела имеет большую добавленную стоимость. С другой стороны, на строительство комплекса, производящего продукцию высокой степени переработки, требуются значительно большие инвестиции. Необходим анализ продукта каждого передела на предмет его востребованности на рынке, потенциальных направлений сбыта и рентабельности производства. На основе проведенного анализа необходимо принять важнейшие решения в отношении состава комплекса и периодичности запуска его отдельных объектов.

Именно такой анализ был подготовлен ОАО «Уралмеханобр» для проекта разработки месторождения Тебинбулак (Республика Узбекистан). При строительстве комплекса по переработке руды месторождения Тебинбулак предполагалось введение следующих производств: горно-обогатительного комбината, фабрики по производству окатышей, металлургического производства. Специалистами ОАО «Уралмеханобр» концептуально были рассмотрены возможные варианты реализации строительства комплекса по переработке руды месторождения Тебинбулак. Оптимальным, по мнению специалистов, являлся вариант с последовательным запуском комплексов с реализацией товарной продукции более низкой степени передела до окончания строительства перерабатывающего производства следующего передела.

Полное извлечение сопутствующих полезных компонентов. Решение этой задачи позволит повысить экономическую эффективность проекта разработки месторождения титаномагнетитов. При определении экономической эффективности разработки месторождения Тебинбулак с товарной продукцией на уровне металлургического передела рассматривали получение ванадиевого концентрата. Его реализация составляла около 12 % выручки полученной от реализации проекта.

Необходимо учитывать, что при экономической оценке эффективности отработки месторождений титаномагнетитов необходимо комплексное рассмотрение и гибкий подход. Возможно использование не только традиционного инструментария, но и современного, в частности метода реальных опционов [4].

В настоящее время многие комбинаты, производящие сталелитейную продукцию и работающие на вторичном сырье, сталкиваются с проблемой снижения объема ломов и, как следствие, недообеспечением производства сырьем. Решение проблемы возрастающего дефицита ломов состоит в замещении в переработке вторичного сырья первичными продуктами, полученными при переработке железных руд (металлизированные окатыши, углеродистый полупродукт и др.).

Создание комплекса по добыче и переработке железорудного сырья будет способствовать экономическому развитию региона, снижению безработицы, росту уровня жизни населения. На государственном уровне реализация подобных проектов позволит укрепить национальную промышленную систему, сбалансировать структуру национальной экономики, усилить внутренний рынок, стимулировать внутренний платежеспособный спрос и увеличить ВВП.

Список литературы

1. Якубов Н. М. Минерально-сырьевая база черной металлургии сегодня и перспективы развития черной металлургии Узбекистана // Экономика в промышленности. 2015. № 2. С. 119–123.
2. Титаномагнетиты Урала и технология их переработки. URL: <http://metal-archive.ru/titanomagnetity/907-titanomagnetity-urala-i-tehnologiya-ih-pererabotki.html>.
3. Газалеева Г. И., Сопина Н. А., Мушкетов А. А. Разработка технологии обогащения железных руд месторождения «Тебинбулак» // Горный журнал. 2014. № 9. С. 23–28.
4. Позднякова Е. А. Оценка экономической эффективности проектов освоения минерально-сырьевой базы с использованием метода реальных опционов // Экономика в промышленности. 2018. Т. 11. № 3. С. 280–286.

О ПЕРСПЕКТИВАХ ХЛОРНОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В СОВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ

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

Алюминиевая промышленность представляет собой классический пример международного разделения труда с ориентацией на добычу и первичные «грязные» переделы ископаемого сырья в развивающихся странах. В развитых странах, где сосредоточено основное потребление алюминия, располагаются «чистовые» переделы с высокой добавленной стоимостью. На долю развивающихся стран в настоящее время приходится более 50 % добычи бокситов, примерно 1/3 производства глинозема и первичного алюминия и не более 25 % его потребления [1].

Современный процесс получения алюминия в основном базируется на производстве глинозема по способу Байера с последующим электролизом криолит-глиноземных расплавов (процесс Эру-Холла). Этот способ, несмотря на давнее применение, имеет ряд существенных недостатков: высокий удельный расход электроэнергии; низкую удельную производительность по металлу (~1 кг/м²·ч) и срок службы электролизеров; большие трудовые и капитальные затраты. Отходящие газы алюминиевых заводов содержат диоксид углерода, азот, кислород, газообразные и твердые фториды и частицы глиноземной пыли — все это наносит значительный ущерб окружающей среде. Альтернативными методами получения алюминия могут быть следующие способы: карботермический, низкотемпературный электролиз хлоридных расплавов и усовершенствование существующего процесса электролиза за счет использования инертных анодов, разработки смачиваемых угольных катодов и новых составов электролитов [2]. Наиболее близким к промышленному освоению в настоящее время является хлорный способ.

Лабораторией физикохимии алюминия ИМЕТ РАН проведены исследования и опытно-промышленные испытания по хлорированию в условиях кипящего слоя различных видов алюминиевого сырья: каолиновых глин, североонежских бокситов, глинозема, черного глинозема, выделенного щелочным или кислотным обогащением алюминийсодержащего сырья. В результате выполненных исследований получены балансовые технологические и энергетические показатели процесса хлорирования с получением безводного хлорида алюминия [3].

Цель работы. Техничко-экономическая оценка полного цикла производства алюминия хлорным способом в сравнении с традиционным, а именно выделением оксида алюминия по методу Байера и последующим электролизом криолит-глиноземных расплавов.

Технологические и качественные сопоставления. Физико-химические преимущества электролиза хлорида алюминия перед электролитическим разложением оксида алюминия: более низкая температура процесса, меньший потенциал разложения $AlCl_3$, инертность угольного анода к хлору — обеспечивают экономию на этом переделе. Однако электролиз хлорида алюминия более требователен к качеству сырья, и, соответственно, возникает необходимость дополнительных затрат на хлорирование. Высокая чистота сырья и отсутствие анодной золы обеспечивают чистоту товарного алюминия, близкую к АВЧ.

Оценка соотношения экономии электроэнергии на электролизе алюминия и дополнительных затратах на подготовку сырья является методической основой последующих расчетов.

Сравнительная оценка операционных затрат. Сырье. Сырье для электролизеров — металлургический глинозем ГОСТ 305558–98. Расход на 1 т алюминия — 2 т глинозема. Цена 1 т металлургического глинозема — 400 \$/т Al_2O_3 или в расчете на 1 т металлического алюминия — 800 \$/т Al. Промпродукт для электролиза хлорида алюминия должен содержать не менее 99,97 % основного компонента — $AlCl_3$. Расход на 1 т алюминия — 5 т хлорида алюминия; на 1 т хлорида алюминия — 0,4 т Al_2O_3 . Стоимость процесса хлорирования глинозема — 63 \$/т $AlCl_3$.

Прямое хлорирование природного или техногенного сырья неэффективно, так как на хлорирование примесей используемого материала расходуется дополнительное количество хлора. Очистка полученного хлорида алюминия от примесей дробной конденсацией является дорогостоящей

операцией. Кроме того, необходимо решить вопрос утилизации образующихся сопутствующих хлоридов [3].

Недорогое сырье (активное по отношению к хлору с минимальным количеством примесей) для хлорирования можно получить солянокислотным способом обогащения высококремнистого алюминийсодержащего сырья с выделением черного глинозема [4]. Для достижения высокой степени хлорирования можно разделить часть потока на традиционных глиноземных заводах. Выделить черновой глинозем низкотемпературной карбонизацией, без глубокого обескремнивания, при пониженной (до 800°C) температуре кальцинации. За счет этого упрощения полученный черновой глинозем в качестве исходного сырья для хлорирования, по нашим оценочным расчетам, может быть дешевле примерно на 5–25 %, чем товарный глинозем по ГОСТ 30558–98. В результате оценочная стоимость хлорида алюминия в расчете на 1 т металлического Al составит: $(0,4 \times 400 \times 0,85 + 63) \times 5 = 995$ \$/т Al (при хлорировании черного глинозема). Таким образом, стоимость сырья для электролиза хлорида алюминия дороже стоимости сырья для процесса электролиза глинозема на 195 \$/т Al.

Использование электроэнергии. На современных электролизерах с обожженными анодами на силу тока 275–350 кА при анодной плотности тока 0,85–0,88 А/см² достигнут выход по току ~95 %, удельный расход электроэнергии ~13200 кВт·ч/т Al, расход анодов 550/420 кг т Al (брутто/нетто). Электролитическое разложение хлорида алюминия при использовании системы биполярных электродов позволяет снизить удельный расход электроэнергии до 8800 кВт·ч/т Al (при выходе по току 86 %), т.е. на 35 %, и повысить мощность единичной ванны в 4–8 раз. При стоимости электроэнергии 0,05 \$ за 1 кВт·ч сравнительная экономия составит 220 \$/т Al.

Снижение затрат на анодную продукцию. Расход анодов при электролизе оксида алюминия: расход углерода при содержании 100 % CO₂ составит 333,5 кг, а при 100 % CO — 667 кг на тонну алюминия; расчетный средний эксплуатационный показатель расхода анодов: нетто 420 кг/т Al и брутто 550 кг/т Al; стоимость сырья при изготовлении анодов составляет 350 \$/т Al; затраты на изготовление — 150 \$/т Al. Следовательно, общая стоимость анодов на 1 т алюминия: нетто — всего: $(350 + 150) \times 0,420 = 210$ \$/т Al; брутто — стоимость изготовления $150 \times 0,130 = 20$ \$/т Al; всего: стоимость анодов: $210 + 20 = 230$ \$/т Al.

Дополнительные производственные затраты, связанные с качеством анодов: растрескивание — 30 \$/т Al; образование пены, выгорание в токе воздуха CO₂; неровности; отгорание — 63 \$/т Al; цикл замены и высота — 13 \$/т Al. Всего затрат по качеству анодов: 106 \$/т Al. Общие затраты на аноды в процессе электролиза оксида алюминия: $230 + 106 = 336$ \$/т Al. В процессе электролиза хлорида алюминия аноды нерасходуемые и учитываются в составе капитальных затрат.

Технологические потери сырья и электролита. При электролизе криолит-глиноземных расплавов безвозвратные потери электролита AlF₃ 15–25 кг/т. Потери глинозема за счет уноса с анодными газами в виде пыли зависят главным образом от его гранулометрического состава (от содержания фракции менее 10–20 мкм), от технологии обработки электролизёров, настройки АПГ и частоты анодных эффектов. Суммарные потери мучнистого глинозёма составляют 17–25 кг/т алюминия, что на ~10–15 кг/т выше по сравнению с результатами для песчаного глинозёма. Общая стоимость технологических потерь на 1 т алюминия составляет 5 \$. Электролизеры хлорида алюминия герметичны, и потери такого характера практически отсутствуют.

Снижение эксплуатационных затрат. Нерасходуемые аноды в процессе электролиза хлорида алюминия позволяют сократить персонал на их обслуживание и снизить эксплуатационные трудозатраты до 33 \$ на 1 т произведенного алюминия.

Качество товарного алюминия. За счет меньшего количества примесей при электролизе хлорида алюминия получается более чистый металл, чем при электролизе оксида алюминия, а учитывая доочистку сырья дробной конденсацией при хлорировании, можно получить АВЧ. Разница в цене товарной продукции для данного расчета — 10 %.

Воздействие на окружающую среду — снижение выделения парниковых газов. Главный положительный эффект при внедрении способа получения алюминия из его хлорида будет состоять

в прекращении выброса в атмосферу полифторуглеродов и суммарном снижении CO₂ на 40 % за счет герметизации электролизеров.

Капитальные затраты. Оценка капитальных вложений в алюминиевые производства [5] колеблется в достаточно широком диапазоне, который определяется не только местонахождением завода, но и исходными технологическими требованиями к оборудованию, уровню механизации и автоматизации, экологическими требованиями.

Капитальные вложения в полный технологический цикл производства алюминия по традиционной технологии в сравнении с хлорным способом примерно одинаковы и оцениваются на уровне \$6500 на 1 т мощности по металлическому Al. При хлорном способе большая часть капитальных затрат приходится на получение чернового глинозема и его хлорирование (65 %), а меньшая — на электролиз (35 %). В классической технологии производства алюминия соотношение капитальных вложений обратное: на производство глинозема — 35 %, а на электролиз криолит-глиноземных расплавов — 65 %. Однако для хлорного способа, в связи с замкнутым циклом использования хлора, процессы хлорирования и электролиза необходимо располагать в непосредственной близости друг от друга и инвестировать полный цикл одновременно. Алюминиевые заводы, работающие по традиционной схеме производства алюминия, могут заключать долгосрочные контракты на поставку глинозема и не строить новые собственные заводы. Контрактные цены на глинозем включают все капитальные затраты, связанные с его изготовлением и поставкой. Цена на глинозем как продукт мировой экономической системы подвержена значительным колебаниям, что создает дополнительные риски при производстве алюминия. Стоимость глинозема составляет приблизительно 50 % себестоимости алюминия, производимого электролизом криолит-глиноземных расплавов. Наличие собственных мощностей по производству хлорида алюминия защищает хлорный способ от этих колебаний цен на сырье.

Таблица

Сравнительные показатели процессов производства алюминия по хлорной технологии и по традиционной — производства глинозема по способу Байера с последующим электролизом криолит-глиноземных расплавов

Технологические показатели	Хлорный способ производства алюминия	Традиционный способ производства глинозема по способу Байера и электролиз криолит-глиноземных расплавов в ваннах типа AP-30	Δ, \$/т Al (+/-)
Тип анода	биполярный (угольный)	угольный	
Выход по току (%)	86,0	95	
Плотность тока, А/см ²	1,3	0,8	
Расход электроэнергии (кВт·ч/т)	8800	13200	
Напряжение на ванне (В)	2,63	4,3	
Стоимость сырья	995	800	-195
Стоимость электроэнергии (\$/т Al)	440	660	220
Стоимость анодов (\$/т Al)	22	336	314
Другие эксплуатационные расходы (\$/т Al)			5
Общие эксплуатационные расходы (\$/т Al)			33
Качество товарного Al			190
Суммарное выделение парниковых газов (эквив. т CO ₂ /т Al)	9,57	15,89	

Toth Aluminium Corporation (ТАС) испытала свою собственную технологию «Clay-to-Aluminium» хлорирования и очистки на опытном заводе производительностью 25 т/день. В отчете компании Fluor Daniel делается заключение, что технология хлорирования корпорации ТАС уже готова для промышленного внедрения.

Хлорный способ производства алюминия можно будет реализовать на основе качественной перестройки технологии и аппаратного оснащения предприятий. Таким образом, для решения

поставленной задачи, а именно — создания безотходной технологии переработки алюминийсодержащего сырья, наиболее эффективным является хлорный способ получения алюминия. Этот способ состоит из двух основных переделов — производства хлорида алюминия и его электролиза.

Выводы. Преимущества способа производства алюминия электролизом из его хлорида по сравнению с электролизом криолит-глиноземных расплавов заключаются в следующем:

- возможность использования низкокачественного алюминийсодержащего сырья;
- снижение примерно на 30 % удельного расхода электроэнергии (электролиз хлорида алюминия протекает при температуре 700 °С, а электролиз криолит-глиноземных расплавов — при 950–960 °С);
- исключение расхода высококачественных углеродсодержащих материалов (при электролизе хлорида алюминия используются графитовые нерасходуемые электроды);
- применение менее дефицитных и агрессивных хлоридов вместо фторидов;
- повышение производительности труда;
- снижение капитальных вложений, приведенных затрат, стоимости конечной продукции и вредных выбросов в атмосферу [6].

Особенностью технологического процесса хлорного способа является необходимость размещения производства на одной площадке при одновременном вложении инвестиций в полный цикл, что является сдерживающим фактором строительства заводов по этой технологии. Электролиз хлорида алюминия в современных условиях имеет перспективы развития не в качестве массовой технологии, а как эффективный процесс по производству АВЧ в небольших цехах.

Список литературы

1. Максаковский В. П. Общая экономическая и социальная география: курс лекций. Ч. 1, 2. М.: Гуманитар. изд. центр Владос, 2009. 525 с.
2. Поляков П. В., Блинов В. А., Войнич А. Л. и др. Электролиз загущенных суспензий глинозема как способ совершенствования процесса Эру-Холла. Ч. I. Эволюция технологии электролитического способа получения алюминия // Журнал СФУ. Техника и технологии. 2008. № 1. С. 135–154.
3. Ветчинкина Т. Н., Лайнер Ю. А., Рожков Д. Ю., Тужилин А. С. Переработка минерального сырья хлорным способом с применением кислотного обогащения // Тез. докл. конгресса «Цветные металлы и минералы». Красноярск, 2017. С. 545–550.
4. Балмаев Б. Г., Пак В. И., Иванов М. А., Смирнов А. А. Испытание экспериментального комплекса получения глинозема по кислотному способу из высококремнистого алюминиевого сырья // Тез. докл. конгресса «Цветные металлы и минералы». Красноярск, 2017. С. 184–185.
5. Ахмедов С. Н., Борисоглебский Ю. В., Ветюко М. М. и др. Состояние и тенденции развития техники производства алюминия в мире // Цветные металлы. 2002. № 3. С. 47–52.
6. Борисоглебский Ю. В., Галевский Г. В., Кулагин Н. М. и др. Металлургия алюминия: учебное пособие. Новосибирск: Наука, 1999. 438 с.

УДК 669.2:669.054.8

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЗАТРАТ НА ПРОИЗВОДСТВО КОАГУЛЯНТА ИЗ ТЕХНИЧЕСКОГО ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ И ГИДРОКСИДНОГО ОСАДКА

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

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

На предприятиях цветной металлургии и в других отраслях промышленности образуются миллионы тонн алюминийсодержащих отходов, которые в основном направляют в отвалы, существенно ухудшая экологическую обстановку окружающих районов. К ним относятся отходы заводов радиодеталей — гидроксидные осадки, выделяющиеся при электролитическом травлении алюминиевых изделий [1]. Их основу составляют гидроксид, хлорид алюминия и сульфат натрия.

В соляной кислоте достаточно быстро растворяется только свежесажженный гидроксид алюминия, который может быть получен нейтрализацией растворов $AlCl_3$ аммиачной водой до слабощелочной реакции, реакцией $AlCl_3$ с $NaAlO_2$, нейтрализацией алюминатного раствора азотной кислотой, низкотемпературной карбонизацией раствора алюмината натрия [2, 3]. При получении коагулянта гидроксохлорида алюминия (ГОХА) используется технический гидроксид алюминия, который чрезвычайно медленно растворяется в 27 %-й соляной кислоте. При температуре 100–105 °С на его растворение требуется не менее 12 часов. Проведенные экспериментальные исследования по взаимодействию гидроксидного осадка с соляной кислотой показали, что он практически полностью растворяется в 27 %-й соляной кислоте за 6 часов с образованием низкоосновного гидроксохлорида алюминия. Примером эффективного использования алюминийсодержащих отходов может явиться замена технического гидроксида алюминия на гидроксидный осадок для получения коагулянтов.

Выполнена сравнительная технико-экономическая оценка затрат на производство ГОХА из технического гидроксида алюминия и гидроксидного осадка (табл. 1). За основу была взята технология производства ГОХА из технического гидроксида алюминия и соляной кислоты, используемая на предприятии ООО «Северхимпром» [4]. Было рассмотрено 2 варианта организации производства ГОХА из гидроксидного осадка на имеющемся технологическом оборудовании: 1-й — без увеличения объемов производства ГОХА, 2-й — с увеличением объема производства с 5 до 10 тыс. т/год. Существующая аппаратная схема (рис.) состоит из шести одинаковых емкостей с паровой рубашкой, три из которых снабжены мешалками 1₁, 1₂, 3.

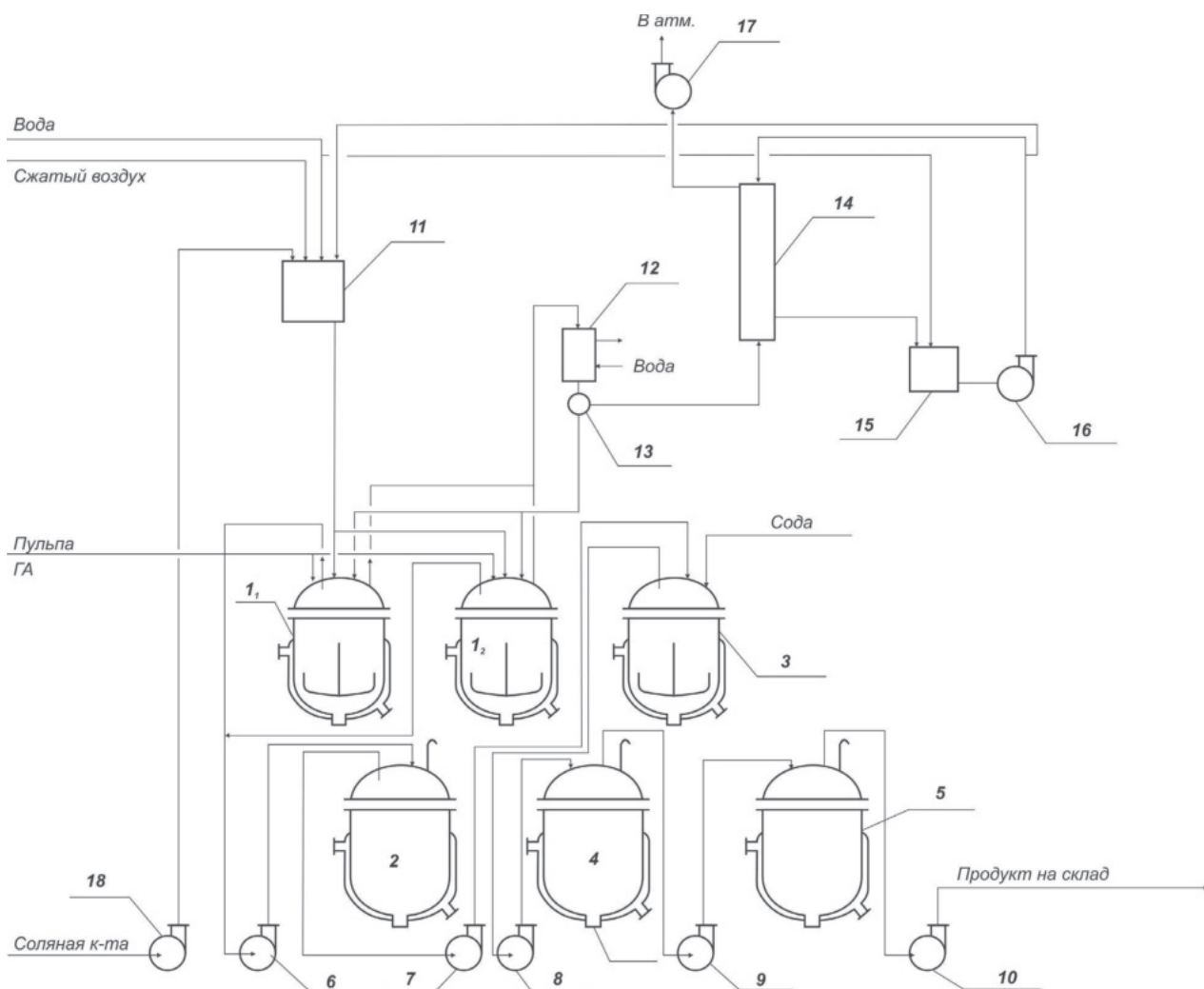


Рис. Аппаратурная схема получения ГОХА из технического гидроксида алюминия и соляной кислоты с последующей нейтрализацией кальцинированной содой:

1₁, 1₂, 3, 4 — реакторы; 2, 5 — накопительные емкости; 6–10, 16–18 — насосы; 11 — мерник; 12 — теплообменник-конденсатор; 13 — фазоразделитель; 14 — абсорбционная колонна; 15 — циркуляционная емкость

Сравнительная технико-экономическая оценка затрат на производство ГОХА из технического гидроксида алюминия и гидроксидного осадка

№ п/п	Наименование статей затрат	Ед. изм.	Цена, руб.	Из технического гидроксида алюминия*			Из гидроксидного осадка**							
				Норма расхода	Сумма, руб.	%	Вариант 1			Вариант 2				
							Норма расхода	Сумма, руб.	%	Норма расхода	Сумма, руб.	%		
I	Сырьевые материалы и реагенты			8 599,50	77,7 %	7 410,00	75,2 %	7 410,00		7 410,00	80,9 %			
		технический гидроксид алюминия	т	19 500,0	0,122	2 379,00								
		гидроксидный осадок	т	9 750,00					1 189,50	0,122	1 189,50		1 189,50	
		соляная кислота (27 %-я)	т	11 500,00	0,464	5 336,00			5 336,00	0,464	5 336,00		5 336,00	
II	Вспомогательные материалы			884,50		884,50		884,50	0,061	884,50		884,50		
				757,50	6,8 %	757,50	7,7 %	757,50		757,50	7,7 %	757,50	8,2 %	
		вода питьевая	м ³	25,00	0,3	7,50		7,50		7,50	0,3	7,50		3,75
		вода техническая	м ³	15,00	50	750,00		750,00		750,00	50	750,00		750,00
III	Энергетические расходы			300,45	2,7 %	300,45	2,9 %	282,10		282,10	2,9 %	282,10	3,1 %	
		электроэнергия	кВт·ч	3,15	80	252,00		240,00		240,00	76,19	240,00		240,00
		теплоэнергия	Гкал	1 552,80	0,0312	48,45		42,10		42,10	0,0271	42,10		42,10
		Зарплата			650,00		650,00		650,00		650,00		325,00	
IV	ЕСН			195,00	7,6 %	195,00	8,6 %	195,00		195,00	30,0 %	97,50	4,6 %	
V	Расходы, связанные с работой и содержанием оборудования			322,00	2,9 %	306,67	3,1 %	306,67		306,67		161,00	1,8 %	
VI	Прочие расходы			250,00	2,3 %	250,00	2,5 %	250,00		250,00		125,00	1,4 %	
	Производственная себестоимость			11 074,45	100 %	9 851,27	100 %	9 851,27		9 851,27	100 %	9 154,35	100 %	
VII	Внепроизводственные расходы	%		332,23		295,54		295,54		295,54		274,63		
	Полная себестоимость			11 406,68		10 146,80		10 146,80		10 146,80		9 428,98		

*данные ООО «Северхимпром» (г. Череповец); **расчетные данные.

Реакторы 1_1 и 1_2 имеют систему подачи гидроксида алюминия, соляной кислоты и улавливания паров. Реактор 3 имеет дозатор подачи нейтрализующего реагента (соды). Остальные три реактора (2, 4, 5) снабжены только перекачивающими насосами.

В связи с тем, что рабочий цикл растворения технического гидроксида алюминия составляет 12 часов, а следующий за ним процесс нейтрализации укладывается в 6-часовой промежуток, с последующей двухчасовой выдержкой для полимеризации, при использовании гидроксидного осадка работа может быть организована следующим образом. Для растворения гидроксида алюминия используют реакторы 1_1 и 1_2 , при этом они работают так, что операции смещены на 6 часов. За счет такого смещения обеспечена непрерывная загрузка реактора 3 для нейтрализации. Последующие технологические операции не являются лимитирующими. Поскольку технический гидроксид алюминия подают со стехиометрическим избытком по отношению к HCl, то его непрореагировавшую часть перекачивают в накопительную емкость 2 и далее в голову процесса.

Так как при применении гидроксидного осадка цикл его растворения в соляной кислоте сокращается вдвое и при этом нет необходимости в стехиометрическом избытке гидроксида алюминия, можно организовать работу на участке двумя способами.

1-й вариант — без увеличения объемов производства ГОХА. Так как временные циклы растворения и нейтрализации совпадают, то сбалансированность этих процессов может быть достигнута при соотношении объемов аппаратов на этих стадиях 1:1. В этом случае один из реакторов 1_1 или 1_2 можно вывести из эксплуатации, также отпадет необходимость в использовании накопительной емкости 2.

2-й вариант — с увеличением объемов производства ГОХА. Благодаря уравниванию циклов растворения и нейтрализации появляется возможность удвоить объемы производства ГОХА. Для этого необходимо дооборудовать накопительную емкость 2 мешалкой и дозатором нейтрализующего реагента, после чего это можно использовать как реактор для нейтрализации кислого раствора ГОХА. В результате переоборудования процесс будет выглядеть следующим образом. В каждой паре реакторов 1_1 и 2 и 1_2 и 3 последовательно происходит растворение ГА и нейтрализация ГОХА до необходимой основности. Суммарное время последовательного цикла составит 12 часов (6 часов на растворение и 6 часов на нейтрализацию). Далее полученный ГОХА необходимо выдержать в емкости 4 в течение 2 часов для его полимеризации. Для того чтобы в емкости 4 не происходило наложения потоков параллельных цепочек 1_1 и 2 и 1_2 и 3, их следует сместить во времени относительно друг друга, например, загрузка реактора 1_1 должна начинаться на 3 часа раньше, чем загрузка реактора 1_2 .

По варианту 1 основное снижение себестоимости происходит за счет применения в качестве сырья вдвое более дешевого отхода, чем используемого ранее в технологии технического гидроксида алюминия. Также за счет вывода в резерв одного из двух реакторов (1_1 или 1_2), используемых для растворения гидроксида алюминия и накопительной емкости 2 (рис. 1), сократятся расходы на содержание и эксплуатацию оборудования на 3 % и за счет ускорения процесса растворения гидроксидного осадка в соляной кислоте, энергозатраты уменьшатся в целом на 11 %. Общее снижение себестоимости по 1-му варианту:

$$C_{1\text{общ}} = (C - C_1) / C \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где $C_{1\text{общ}}$ — общее снижение себестоимости по 1 варианту, %; C — себестоимость ГОХА из технического гидроксида алюминия, руб./т; C_1 — себестоимость ГОХА из гидроксидного осадка по 1 варианту, руб./т.

$$C_{1\text{общ}} = (11\,406,68 - 10\,146,80) / 11\,406,68 \cdot 100 \% = 11,0 \%$$

По варианту 2, кроме снижения стоимости сырьевой составляющей, за счет удвоения объемов производства в такой же пропорции снизятся условно-постоянные расходы. Общее снижение себестоимости по 2-му варианту составит:

$$C_{2\text{общ}} = (C - C_2) / C \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где $C_{2\text{общ}}$ — общее снижение себестоимости по 2-му варианту, %; C_2 — себестоимость ГОХА из гидроксидного осадка по 2-му варианту, руб.

$$C_{2\text{общ}} = (11\,406,68 - 9\,428,98) / 11\,406,68 \cdot 100 \% = 17,3 \%$$

В таблице 2 представлена оценка капитальных вложений на переоборудование емкости для непрореагировавшего гидроксида алюминия в реактор для нейтрализации раствора ГОХА.

Таблица 2

Капитальные вложения на переоборудование

№	Наименование	Количество	Цена, руб.	Сумма, руб.
1	дозатор	1	250 000	250 000
2	мешалка	1	35 000	35 000
3	расходный бункер	1	25 000	25 000
4	прочие материалы			50 000
5	монтаж (35 % от 1–4)			126 000
Всего затраты на переоборудование				486 000

Срок окупаемости капитальных затрат на переоборудование за счет дополнительного снижения себестоимости. Годовая экономия средств (\mathcal{E} , руб.) за счет удвоения объемов производства ГОХА составит:

$$\mathcal{E} = (C_1 - C_2) \times V = (10\,146,80 - 9\,428,98) \times 10 = 7178,2 \text{ тыс. руб.}, \quad (3)$$

где V — объем производства ГОХА по 2-му варианту, тыс. т/год.

Срок окупаемости (T , лет) капитальных вложений на переоборудование составит:

$$T = K/\mathcal{E} = 486:7178,2 = 0,1 \text{ года} = 1 \text{ мес.}, \quad (4)$$

где K — объем капитальных вложений на переоборудование, тыс. руб.

Таким образом, сравнительная технико-экономическая оценка затрат на производство ГОХА из технического гидроксида алюминия и гидроксидного осадка показала, что себестоимость может быть снижена на 11 %. В случае переоборудования накопительной емкости в реактор для нейтрализации кислого раствора себестоимость при работе на гидроксидном осадке снизится на 17,3 % за счет удвоения объемов производства ГОХА. Годовая экономия средств за счет удвоения объемов производства ГОХА составит 7178,2 тыс. руб. Срок окупаемости капитальных вложений на переоборудование — 1 месяц.

Список литературы

1. Тужилин А. С., Лайнер Ю. А., Мильков Г. А., Балмаев Б. Г. Переработка алюминийсодержащего шлака и гидроксидного осадка с получением глинозема, коагулянтов и стройматериалов // Тр. конгресса «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». Екатеринбург: УрО РАН, 2014. С. 213–217.
2. Шутько А. П., Сороченко В. Ф., Козликовский Я. Б. Очистка воды основными хлоридами алюминия. Киев: Техніка, 1984. 137 с.
3. Лайнер А. И., Еремин Н. И., Лайнер Ю. А., Певзнер И. З. Производство глинозема. М.: Металлургия, 1978. 344 с.
4. Патент РФ № 2300499. Способ получения гидроксохлорида алюминия из технического гидроксида алюминия и соляной кислоты / Лякишев Н. П., Лайнер Ю. А. Сурова Л. М. и др. Заявл. 27.12.2005; опубл. 10.06.2007, Бюл. № 16.

Секция 5

**СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ
ПО ОЧИСТКЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗОВ,
СТОЧНЫХ ВОД, ПЕРЕРАБОТКЕ ЗОЛ
ОТ СЖИГАНИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО ТОПЛИВА,
РАДИОАКТИВНЫХ, ОРГАНИЧЕСКИХ И ТВЕРДЫХ
БЫТОВЫХ ОТХОДОВ**

УСТОЙЧИВЫЕ К БЕЛОМУ ФОСФОРУ МИКРООРГАНИЗМЫ

*А. З. Миндубаев¹, А. Д. Волошина¹, Э. В. Бабынин², С. Т. Минзанова¹, Л. Г. Миронова¹,
К. А. Сапармырадов², 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)

Белый фосфор P_4 — это один из самых опасных загрязнителей окружающей среды [1]. В то же время у элемента фосфора есть уникальное качество: будучи сильнейшим ядом в виде простого вещества, в окисленном состоянии он абсолютно необходим для всех форм жизни. Таким образом, представляется целесообразным использовать это свойство для полной детоксикации исходного фосфора. Биодegradация становится одним из наиболее популярных методов обезвреживания промышленных стоков [2].

Целью проведенного исследования является переработка при помощи микроорганизмов белого фосфора — одного из самых опасных веществ, применяемых в крупнотоннажном химическом производстве. В литературных источниках не найдено сведений о доказанных примерах биологической дегradации белого фосфора. Предыдущие работы нашего коллектива [3, 4] позволили пролить свет на практически неизученный вопрос токсичности белого фосфора для прокариот.

Посевы производили 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 такового 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 (+) вносили 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, высевали гриб *Trichoderma asperellum* F-1087, любезно предоставленный кафедрой биохимии ИФМиБ КФУ.

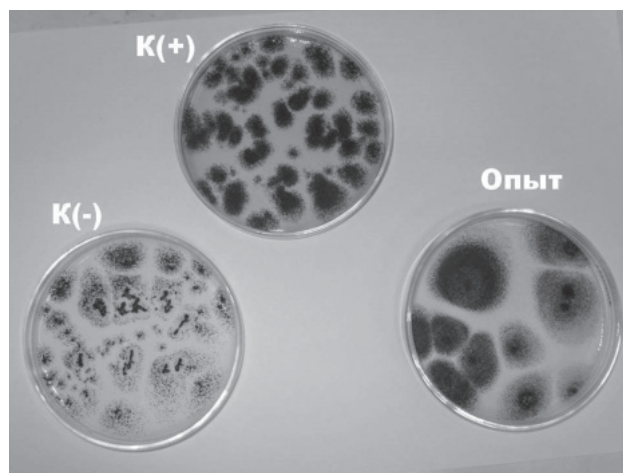


Рис. 1. Образцы первого посева устойчивых грибов *A. niger* через 6 суток: среда с фосфатом (К(+)) — наблюдали рост 49 спорообразующих колоний; среда без источника фосфора (К(–)) — рост 33 ослабленных колоний; среда с 0,05% белого фосфора (Опыт) — рост 11 крупных спорообразующих колоний

На пятые сутки пересеяли культуру *A. niger*, выросшую при 0,05% белого фосфора, в контрольные среды К (+) и К (–). Через шесть суток после посева наблюдали следующую картину (рис. 1). 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 как сплошное черное поле. По всей видимости, сказалась нехватка фосфора: агар, используемый для приготовления среды, содержит примесь фосфата, но недостаточную для полноценного роста грибов. В среде с 0,05% белого фосфора колоний выросло меньше, чем в К(+), однако они производят впечатление совершенно нормальных, не испытывающих дефицит питательных веществ. 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.

Очередной (третий) пересев, на 84 день после первого, был произведен в среды с более высокой концентрацией белого фосфора, с целью адаптации гриба к ней. Были выбраны концентрации 0,05; 0,1 и 0,2% P_4 . Последняя, согласно [5], соответствует тысячекратному превышению ПДК белого фосфора в сточных водах. Тем не менее даже при столь высоком содержании белого фосфора в среде наблюдали интенсивный рост колоний гриба. На четвертый день после посева при всех трех концентрациях белого фосфора наблюдали начало спороношения, но при 0,1 и 0,2% P_4 грибы отставали в развитии по сравнению с 0,05%. Возможно, использованные концентрации исследуемого токсиканта отрицательно сказываются на фертильности грибов, хотя полностью не подавляют ее. Тем не менее результаты посева позволяют заключить, что черный аспергилл легко переносит присутствие белого фосфора в среде даже в концентрации 0,2%.

Четвертый пересев аспергилла (и второй стрептомицетов) был произведен через 112 суток после первого посева. Концентрацию белого фосфора в среде снова увеличили до 0,5 и 1% по массе. При внесении столь большого количества P_4 густой черный осадок в средах выпадает моментально. Среда издает сильный специфический запах белого фосфора даже спустя несколько суток после посева. Через сутки рост посеянных микроорганизмов не выявлен. Через четверо суток в среде с содержанием белого фосфора 0,5% наблюдали рост мелких колоний аспергилла, имеющих белый цвет (то есть рост сильно замедлен). В средах с 1% белого фосфора через четверо суток после посева рост не наблюдали. По-видимому, выпавший черный осадок фосфидов перевел в нерастворимую форму микроэлементы, присутствующие в среде и необходимые для роста микроорганизмов. Следует отметить, что концентрация белого фосфора 0,5% соответствует 2500 ПДК [5]. Кроме того, был посеян гриб *Trichoderma asperellum* F-1087 при концентрации 0,1; 0,5 и 1%. Через четверо суток в среде с меньшей концентрацией выросла одна крупная колония триходермы, т.е. данный гриб тоже способен усваивать белый фосфор. Грибы развиваются очень медленно. По-видимому, данные концентрации белого фосфора близки к предельным, при которых еще возможен рост грибов. Рост стрептомицетов при 0,5% не наблюдали даже спустя 19 суток после посева. На восьмые сутки на поверхности колоний аспергилла образовалась россыпь спор, т.е. гриб сохранил способность к размножению. Также на восьмые сутки проявился рост колонии триходермы на белом фосфоре в концентрации 0,5%. В средах с 1% P_4 рост триходермы выявлен только на 11-е сутки после посева. В случае триходермы прослеживается четкая зависимость: чем выше концентрация белого фосфора в субстрате, тем медленнее растет гриб. На 12-е сутки после посева при 0,1% белого фосфора гриб уже сформировал воздушный мицелий и имеет розовую окраску, при 0,5% колония еще бесцветная, но уже всплыла на поверхность субстрата и имеет форму, близкую к правильному кругу, а при 1% колония состоит из субстратного мицелия.

Триходерма *T. asperellum* F-1087 проявила бóльшую устойчивость к белому фосфору, чем *A. niger* и тем более стрептомицеты. На 18-е сутки после посева приобрела окраску и начала спороносить триходерма при 0,5% белого фосфора. Следует особо подчеркнуть, что триходерма адаптировалась к таким высоким концентрациям белого фосфора сразу, без предварительного культивирования с рядом пересевов. Ранее данный штамм гриба никогда не выращивали в присутствии белого фосфора. Напомним о том, что концентрация белого фосфора в 1% превышает ПДК в сточных водах в 5000 раз!

Третий пересев *Streptomyces* sp. впервые продемонстрировал рост устойчивости микроорганизмов к белому фосфору в процессе селекции. На 22-е сутки после посева наблюдали рост стрептомицета в среде, содержащей 0,5% белого фосфора. В предыдущих посевах *S. sp.* рос при концентрациях не более 0,2%, разумеется, после длительной задержки. Даже на 20-е сутки после посева признаки роста были неочевидными. На 22-е сутки стрептомицет представлял собой субстратный мицелий.

На 27-е сутки после шестого посева *A. niger* наблюдали начало роста гриба в среде с 1% белого фосфора. В предыдущих посевах максимальная концентрация белого фосфора, при которой рос аспергилл, составляла 0,5%. То есть *A. niger*, как и стрептомицет, после нескольких пересевов выработал значительно большую устойчивость по сравнению с изначальной. Итак, наилучшую приспособляемость к белому фосфору проявили именно стрептомицеты (рис. 2). Через пять последовательных посевов их устойчивость возросла пятикратно. Грибы растут и адаптируются медленнее (у аспергилла после восьми посевов устойчивость выросла вдвое), однако их устойчивость изначально была выше, чем у актиномицетов, особенно у триходермы [6].

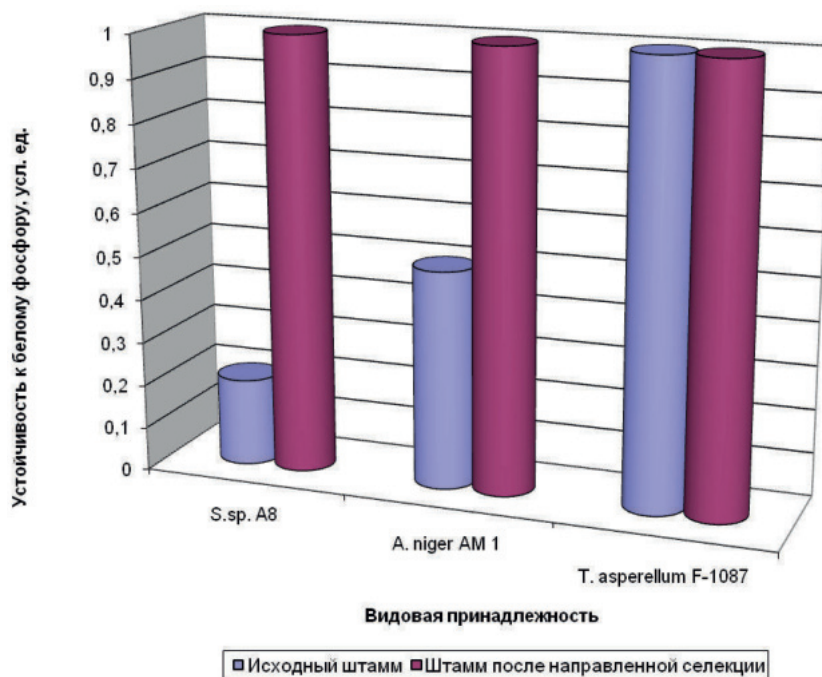


Рис. 2. Адаптация и рост устойчивости микроорганизмов к белому фосфору после направленной селекции

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 [7] 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 [8]. Нуклеотидная последовательность штамма опубликована в базе данных GenBank, где ей присвоен номер KT805426.

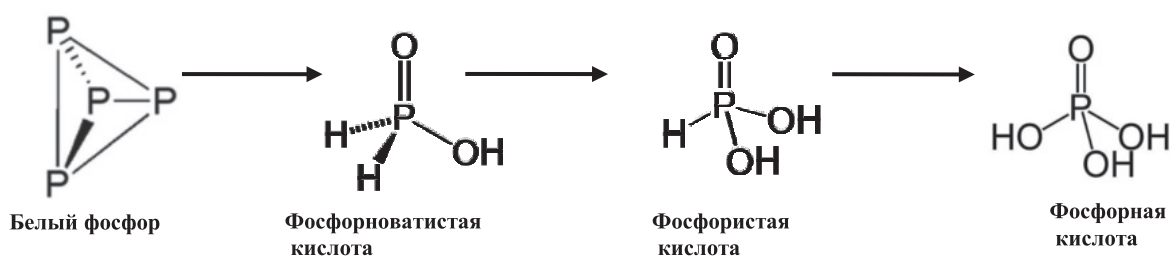


Рис. 3. Предполагаемый метаболический путь белого фосфора

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, т.е. является подтверждением предполагаемого нами метаболического пути [9]. Ниже представлена предполагаемая схема метаболизма белого фосфора (рис. 3).

Поскольку в литературе отсутствуют сведения о микроорганизмах, устойчивых к P_4 , представленная работа имеет бесспорную новизну.

Список литературы

1. Toxicological profile for white phosphorus / U. S. Department of health and human services. USA, 1997. P. 248.
2. Миндубаев А. З. Кто съел полиэтилен? // Наука и жизнь. 2018. № 4. С. 32–38.
3. 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.
4. Миндубаев А. З., Волошина А. Д., Валидов Ш. З., Яхваров Д. Г. Биодegradация белого фосфора // Природа. 2017. № 5. С. 29–43.
5. Патент US5549878. Processes for the disposal and recovery of phosphy water / Barber J. C. Заявл. 24.05.1995, выдан 27.08.1996.
6. Миндубаев А. З., Волошина А. Д., Горбачук Е. В. и др. Включение белого фосфора в природный круговорот веществ. Культивирование устойчивой микрофлоры // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 41. № 3. С. 54–81.
7. Altschul S. F., Gish W., Miller W., Myers E. W., Lipman D. J. Basic local alignment search tool // J. Mol. Biol. 1990. Vol. 215. No. 3. P. 403–410.
8. Миндубаев А. З., Волошина А. Д., Горбачук Е. В. и др. Адаптация микроорганизмов к белому фосфору как результат направленной селекции. Генетическая идентификация устойчивого аспергилла и метаболическое профилирование стрептомицета A8 // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 44. № 12. С. 1–28.
9. Миндубаев А. З., Волошина А. Д., Бабынин Э. В. и др. Обезвреживание белого фосфора посредством микробиологического разложения // Бутлеровские сообщения. 2017. Т. 52. № 12. С. 87–118

УДК 547.621+579.66

РАЗВИТИЕ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНОГО ПОДХОДА ДЛЯ УНИЧТОЖЕНИЯ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ — СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

Т. И. Горбунова¹, М. Г. Первова¹, Д. О. Егорова²

(1 — Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, gorbunova@ios.uran.ru; 2 — Институт экологии и генетики микроорганизмов ПФИЦ УрО РАН, г. Пермь, Россия, daryao@rambler.ru)

Полихлорбифенилы (ПХБ) относятся к стойким органическим загрязнителям (СОЗ) и до сих пор являются объектом пристального внимания международных координирующих, государственных и муниципальных органов из-за своих токсичных свойств. Несмотря на всемирный запрет производства ПХБ, нарабатанные количества этих СОЗ (~1 млн т) продолжают оставаться серьезной угрозой здоровью населения и экологии. Наиболее значимой причиной опасности ПХБ является высокая вероятность образования из них еще более токсичных соединений — полихлордифенантропенов (ПХДФ) и полихлордифенантропенов (ПХДД) [1, 2]. Такие процессы могут протекать спонтанно и неконтролируемо при эксплуатации ПХБ, их хранении или при попадании ПХБ в окружающую среду. В связи с этим в рамках Стокгольмской конвенции (2001 г.) принято решение об уничтожении ПХБ до 2028 г. Однако инвентаризация этих СОЗ показывает, что примерно 40% произведенных ПХБ оказалось в окружающей среде благодаря преднамеренным или непреднамеренным проливам и трансграничному переносу по воздуху, воде и пищевым цепям [1]. Сегодня эти хлорароматические соединения обнаруживают в тех местах земного шара, где никогда не было размещено никаких видов производств с использованием ПХБ [3, 4].

Попадание ПХБ в окружающую среду остро сказывается на состоянии здоровья человека и равновесии сформировавшихся биот, поскольку эти токсичные соединения обладают высокими периодами полураспада и способны загрязнять объекты достаточно длительное время [5].

Метаболические процессы, протекающие в организме человека, способствуют более низким периодам полураспада конгенов ПХБ, однако и таких сроков достаточно, чтобы спровоцировать ряд тяжелых заболеваний [6, 7].

Сегодня наиболее эффективным способом уничтожения ПХБ является пиротехнический метод. Однако в России адекватное оборудование для сжигания этих СОЗ отсутствует, что способствует развитию альтернативных технологий уничтожения ПХБ, в том числе на базе междисциплинарных подходов. Достигнуть полной минерализации ПХБ возможно не только с помощью их сжигания, но и в результате реализации двухстадийной схемы уничтожения этих СОЗ: на первой (химической) стадии проводится модификация конгенов ПХБ, в основном в рамках реакций нуклеофильного замещения атомов хлора на другие функциональные группы с целью синтеза новых производных, на второй (микробиологической) стадии осуществляется деструкция производных ПХБ до продуктов основного обмена клетки (CO_2 , H_2O и Cl^-). Перспективность и продуктивность подобного междисциплинарного подхода была показана нами ранее с применением авторского бактериального штамма *Rhodococcus wratislaviensis* КТ112–7 (*R. wratislaviensis* КТ112–7) [8–10].

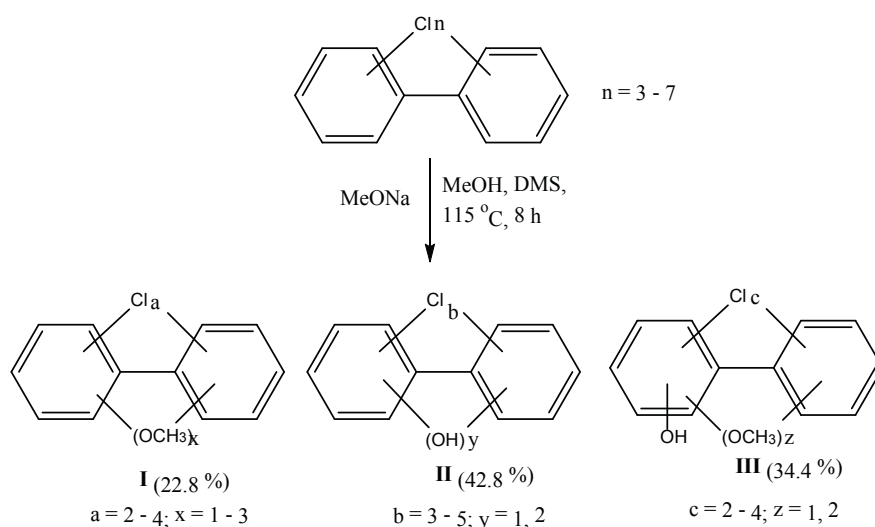


Рис. 1. Результаты взаимодействия смеси ПХБ «Совол» с MeONa

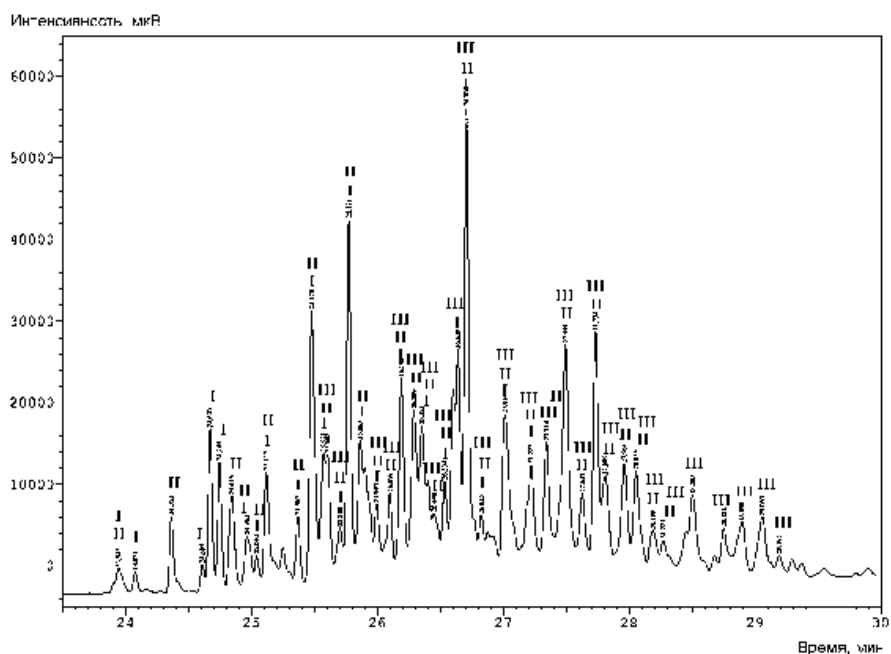


Рис. 2. Хроматограмма продуктов взаимодействия смеси ПХБ «Совол» с MeONa в среде MeOH и ДМСО

Как правило, технические смеси ПХБ содержат несколько десятков индивидуальных веществ, обладающих различной реакционной способностью. Так, например, российская марка ПХБ «Совол» содержит 35 соединений. Основной задачей первой стадии предподготовки ПХБ является вовлечение всех соединений, составляющих технические смеси ПХБ, в химическое взаимодействие, т.е. необходимо разрабатывать процессы, протекающие со 100%-ной конверсией исходных продуктов. Одним из возможных вариантов может быть взаимодействие смеси «Совол» с метоксидом натрия (MeONa) в среде метанола (MeOH) и диметилсульфоксида (ДМСО) [11]. Здесь в результате 100%-ной конверсии исходной смеси ПХБ после анализа методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ–МС) были идентифицированы метокси- (I, 30 соединений), гидрокси- (II, 44 соединения) и метокси(гидрокси)производные (III, 47 соединений) конгенеров ПХБ (рис. 1). Наибольший вклад в смесь продуктов вносили соединения (II), а суммарное содержание всех гидроксипроизводных (II, III) составило 77,2%. На рисунке 2 представлена хроматограмма смеси продуктов (I, II, III), которая имеет достаточно сложный вид. Многие из пиков содержат информацию о соэлюировавшихся двух и более продуктах.

Бактериальную деструкцию смеси соединений (I, II, III) проводили аналогично данным из работ [8–10] под действием *R. wratislaviensis* KT112-7: навески исходной смеси растворяли в ацетоне, ацетоновый раствор с заданной концентрацией вносили во флаконы с бактериальной культурой. Сразу, а также по истечении нескольких суток (τ) осуществляли анализ результатов биоразложения смеси (I, II, III) методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД), ГХ–МС, а также методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

По результатам ГХ-ПИД проследить за доминированием убыли тех или иных конкретных производных (I, II, III) фактически невозможно, поскольку все зарегистрированные пики соединений на хроматограммах по мере протекания бактериальной деструкции уменьшались одновременно. Эти сведения подтверждены методом ГХ–МС. Поэтому биоразложение соединений (I, II, III) оценивали по суммарным площадям пиков ($\Sigma S_{\text{общ.}}$) всех идентифицированных продуктов с учетом их концентраций в исходном веществе. Каждый опыт по биоразложению смеси соединений (I, II, III) проводили в трех параллелях (СКО < 3%). Результаты представлены на рисунке 3.

Анализ полученных результатов показывает, что эффективность деструкции смеси соединений (I, II, III) составляет 73–93% при исходной концентрации 0,25–1,50 г/дм³. Наиболее значимым и стабильным является результат бактериальной деструкции смеси соединений (I, II, III), в области концентрации 0,10 г/дм³. Динамика деструкции носила линейный характер, а на 10-е сутки пиков продуктов на хроматограмме практически не зарегистрировано (рис. 4).

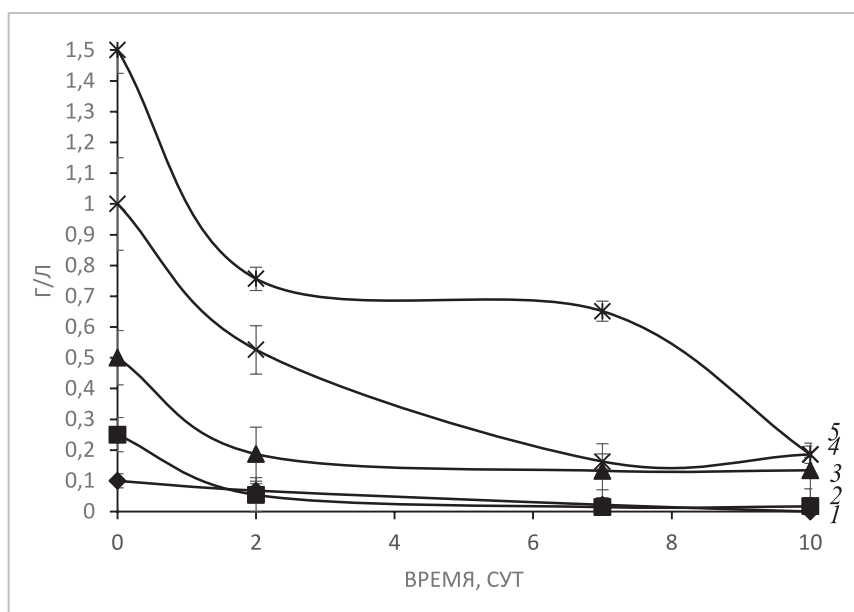


Рис. 3. Динамика убыли смеси продуктов (I, II, III) в культуральной среде в зависимости от продолжительности бактериальной деструкции: 1 – 0,10; 2 – 0,25; 3 – 0,50; 4 – 1,00; 5 – 1,50 г/дм³

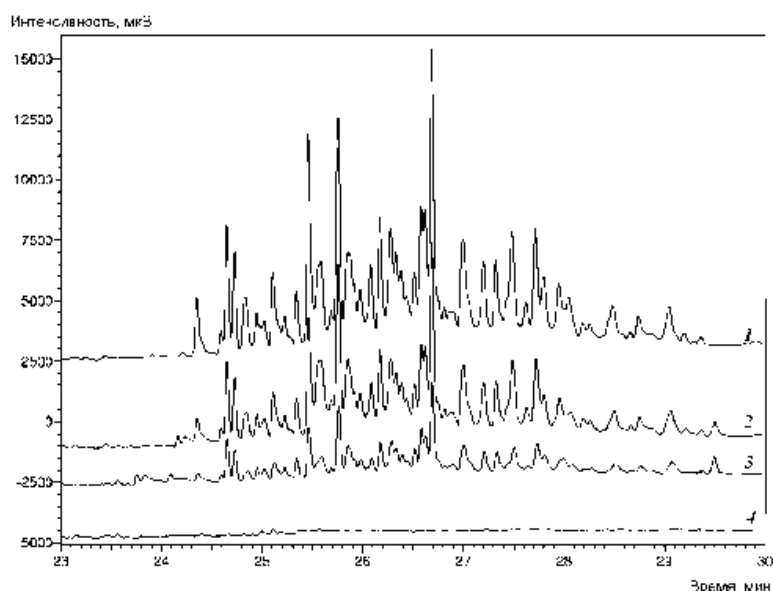


Рис. 4. Хроматограммы гексановых экстрактов смеси продуктов (I, II, III) с концентрацией 0,10 г/дм³ после 0 (1), 2 (2), 7 (3) и 10 (4) суток бактериальной деструкции (условия: ГХ-ПИД)

Анализ культуральных сред бактериальной деструкции методом ВЭЖХ показал, что в процессе биоразложения, вероятно, происходит образование замещенных катехолов, а также гидроксибензойных кислот, о чем свидетельствует увеличение или появление на хроматограмме пиков соответствующих веществ со временем удерживания в диапазоне 2,0–4,8 мин (рис. 5) [9, 12]. Данные продукты являются промежуточными при бактериальной трансформации замещенных ароматических соединений [12], а их наличие подтверждает глубокую трансформацию смеси (I, II, III) с последующей полной минерализацией.

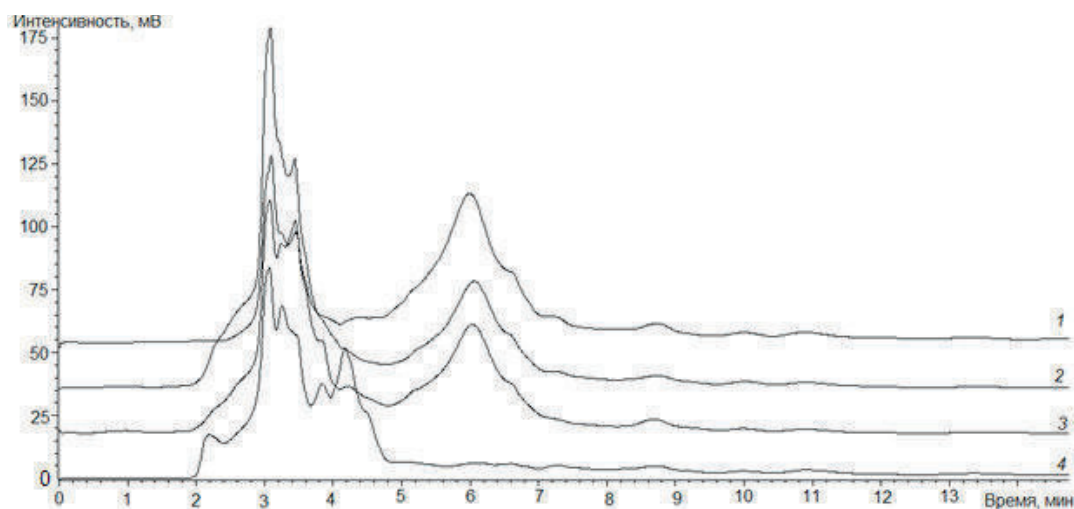


Рис. 5. Хроматограммы культуральной среды, содержащей смесь продуктов (I, II, III) с концентрацией 0,10 г/дм³ после 0 (1), 2 (2), 7 (3) и 10 (4) суток бактериальной деструкции (условия: ВЭЖХ)

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что штамм *R. wratislaviensis* КТ112-7 обладает высоким деградативным потенциалом и эффективно осуществляет разложение смеси метокси-, гидрокси- и метокси(гидрокси)производных ПХБ. Полученные результаты демонстрируют потенциальную возможность создания на междисциплинарной основе эффективных методов уничтожения функционализированных конгенов ПХБ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18–29–05016 мк).

Список литературы

1. Занавескин Л. Н., Аверьянов В. А. Полихлорбифенилы: проблемы загрязнения окружающей среды и технологические методы обезвреживания // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 8. С. 788–800.
2. Горбунова Т. И., Салоутин В. И., Чупахин О. Н. Химические методы превращений полихлорбифенилов // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 6. С. 565–586.
3. Nadal M., Marquès M., Mari M., Domingo J. L. Climate change and environmental concentrations of POPs: A review // Environ. Res. 2015. V. 143. P. 177–185.
4. Teran T., Lamon L., Marcomini A. Climate change effects on POPs' environmental behaviour: a scientific perspective for future regulatory actions // Atmos. Pollut. Res. 2012. V. 3. P. 466–476.
5. Sinkkonen S., Paasivirta J. Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling // Chemosphere. 2000. V. 40. P. 943–949.
6. Min J.-Y., Kim R., Min K.-B. Serum polychlorinated biphenyls concentrations and hearing impairment in adults // Chemosphere. 2014. V. 102. P. 6–11.
7. Chen R.-C., Tang S.-Y., Miyata H., Kashimoto T., Chang Y.-C., Chang K.-J., Tung T.-C. Polychlorinated biphenyl poisoning: Correlation of sensory and motor nerve conduction, neurologic symptoms, and blood levels of polychlorinated biphenyls, quaterphenyls, and dibenzofurans // Environ. Res. 1985. V. 37. P. 340–348.
8. Егорова Д. О., Горбунова Т. И., Первова М. Г., Демаков В. А. Бактериальная деструкция смеси, полученной при химической модификации полихлорированных бифенилов полиэтиленгликолями // Биотехнология. 2013. № 4. С. 56–64.
9. Горбунова Т. И., Первова М. Г., Панюкова А. А. и др. Пример междисциплинарного подхода к проблеме обезвреживания техногенных полихлорбифенилов // ДАН. 2014. Т. 454. № 4. С. 411–416.
10. Egorova D. O., Gorbunova T. I., Pervova M. G., Demakov V. A. Bacterial Degradation of a Mixture Obtained through the Chemical Modification of Polychlorinated Biphenyls by Polyethylene Glycols // Appl. Biochem. Microbiol. 2014. V. 50. N7. P. 722–729.
11. Патент № 2623216 РФ. Способ химической переработки полихлорированных бифенилов // Боярский В. П., Хайбулова Т. Ш., Горбунова Т. И., Первова М. Г., Плотникова К. А., Салоутин В. И., Чупахин О. Н. Опубл. 23.06.2017, Бюл. № 18.
12. Егорова Д. О., Корсакова Е. С., Демаков В. А., Плотникова Е. Г. Деструкция ароматических углеводородов штаммом *Rhodococcus wratislaviensis* KT112-7, выделенным из отходов соледобывающего предприятия // Прикладная биохимия и микробиология. 2013. Т. 49. № 3. С. 267–278.

УДК 697.922

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Ю. И. Толстова, Е. В. Акулич

(Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия, ytolstova@mail.ru)

Горячее цинкование является современным методом обработки металлических изделий и позволяет защитить их от коррозии. Процесс горячего цинкования сопровождается выделением «белых дымов» и загрязнением воздушной среды вредными веществами, в числе которых доля цинка и его соединений составляет более 24%. Согласно гигиеническим нормативам, предельно допустимая концентрация оксида цинка в воздухе населенных мест составляет 0,05 мг/м³, а в воздухе рабочей зоны — 0,5 мг/м³. Необходимость исследований подтверждается предложениями ОАО «Уралэлектромедь» по изучению причин выбросов «белых дымов» в рабочую зону и определению их объемов при горячем цинковании, направленными кафедре теплогазоснабжения и вентиляции УрФУ.

Предмет и методы исследования. Технология горячего цинкования осуществляется погружением предварительно подготовленных металлических изделий в ванну с расплавом цинка с температурой около 450 °С [1]. В состав «белых дымов» входят пары цинка и его соединений. Поступление их в воздушную среду происходит за счет испарения с поверхностей расплава и от металлических изделий при их транспортировке после цинкования.

Определение количества вредных веществ, выделяющихся при различных технологических процессах, представляет сложную задачу, которая практически не может быть решена путем непосредственных измерений в условиях действующего производства. В настоящее время для оценки

загрязнения воздуха на предприятиях используют методики определения концентраций вредных веществ, включающие отбор проб воздуха и последующий анализ на содержание (концентрации) различных веществ.

Количество этих веществ может быть определено косвенно при известном объеме воздуха в конвективных потоках или удаляемого от местных и технологических отсосов. Более достоверные данные можно получить на основании анализа процессов испарения, происходящих в ваннах с расплавами и растворами.

Для расчета поступлений цинка при испарении с поверхности расплава ванны горячего цинкования была использована методика, разработанная проф. Р. Н. Шумиловым [2]. Методика основана на аналогии процессов массо- и теплопереноса и апробирована при разработке мероприятий по повышению экологической безопасности свинцового производства [3].

Результаты. Массоперенос на границе двух фаз (расплав и воздух) можно выразить через скорость молярного переноса и разность концентраций:

$$G = v_D \cdot S \cdot (k_s - k_0), \quad (1)$$

где G — интенсивность испарения, кг/с; v_D — скорость переноса массы, м/с; S — площадь поверхности расплава, занимаемая атомами металла, м²; k_s, k_0 — концентрации насыщенных паров металла у поверхности расплава и в окружающем воздухе соответственно, кг/м³.

Примем, что атомы металла на поверхности расплава занимают площадь S , пропорциональную массовой концентрации в расплаве η , то есть $S = \eta S_0$, где S_0 — площадь поверхности расплава. Согласно данным о составе расплава, предоставленным предприятием, в нем содержится более 99% цинка. Полагая концентрацию k_0 в окружающем воздухе пренебрежимо малой по сравнению с концентрацией k_s у поверхности расплава, из (1) получим выражение для определения количества паров металла, поступающего в воздух помещения с поверхности расплава:

$$G = v_D \cdot S \cdot k_s. \quad (2)$$

Скорость переноса массы зависит от коэффициента диффузии паров металла D и физических свойств (молекулярная масса, плотность, температуропроводность и другие).

Определим скорость переноса массы v_D из условия аналогии процессов тепло- и массопереноса через скорость переноса тепла и коэффициент диффузии [2]:

$$v_D = v_s \cdot (D/a_s)^n, \quad (3)$$

где v_s — скорость переноса тепла, определенная по условиям на поверхности расплава, м/с; D — коэффициент диффузии, м²/с; a_s — коэффициент температуропроводности воздуха при температуре расплава, м²/с; n — показатель степени в критериальном уравнении теплообмена, зависящий от режима конвекции.

Концентрация насыщенных паров металла у поверхности расплава k_s зависит от парциального давления паров металла. Определяющим фактором при этом является температурный режим технологического процесса.

Таким образом, для оценки интенсивности испарения металла требуются следующие данные:

- константы, отражающие физические свойства испаряющегося вещества;
- парциальное давление паров металла;
- коэффициент диффузии;
- температурный режим процесса.

Известно, что физические свойства, коэффициенты диффузии и парциальные давления паров металлов существенно зависят от температуры. Для вывода зависимости парциального давления паров цинка от температуры использованы данные о парциальных давлениях над расплавом цинка при различных температурах, приведенные в работе [1]. Данные были аппроксимированы уравнением:

$$\ln P = 0,0158T - 10,7, \quad (4)$$

которое позволяет определить парциальное давление паров цинка при любой температуре. Здесь P — парциальное давление паров цинка, Па; T — температура расплава, К.

Далее рассмотрен процесс диффузии паров металла в воздух. Так как в составе воздуха присутствует около 80% азота, примем в качестве модели процесса взаимодействие в системе металл — азот. Коэффициент диффузии цинка в азот может быть определен по формуле, полученной Л. Г. Пастуховой [3] с использованием закономерностей кинетической теории газов:

$$D_{\text{Zn-N}_2} = \frac{3}{8} \cdot \sqrt{\frac{R}{\pi}} \cdot \frac{1}{n_0 T_0} \cdot \frac{T^{3/2}}{\sqrt{M}(r_1 + r_{\text{N}_2})^2}, \quad (5)$$

где R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль*К); r_1, r_{N_2} — радиусы атомов металла и азота, м; n_0 — число молекул в единице объема при нормальных условиях, м⁻³, M — молекулярная масса, кг/моль.

При подстановке значений физических констант в уравнение (5) получим выражение для расчета коэффициента диффузии цинка при различных температурах расплава T :

$$D = 5,27 \cdot 10^{-9} \cdot T^{3/2}.$$

Например, при $t = 450$ °С значение коэффициента диффузии паров цинка, поступающих от расплава при горячем цинковании, составит

$$D = 5,27 \cdot 10^{-9} \cdot T^{3/2} = 5,27 \cdot 10^{-9} \cdot (450 + 273)^{3/2} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Для расплава цинка в данных технологических условиях скорость переноса массы составила $v_D = 0,026$ м/с.

Концентрация насыщенных паров у поверхности расплава найдена с использованием уравнения газового состояния [2]:

$$k_S = \frac{M_{\text{Zn}}}{M_B} \cdot \frac{P_{\text{Zn}}}{B - P_{\text{Zn}}} \rho_S, \quad (6)$$

где M_{Zn}, M_B — молекулярные массы цинка и воздуха, кг/моль; P — парциальное давление насыщенных паров цинка над поверхностью расплава цинка, Па; B — барометрическое давление, Па; ρ_S — плотность воздуха при температуре расплава, кг/м³.

При подстановке в уравнение (6) значений физических констант и парциального давления насыщенных паров цинка по формуле (4) концентрация насыщенных паров металла у поверхности расплава для условий процесса цинкования составит $k_S = 3,51 \cdot 10^{-5}$ кг/м³.

С учетом полученных значений величин, входящих в уравнение (2), количество цинка, испаряющегося с поверхности расплава ванны горячего цинкования с размерами $12 \cdot 1,6$ м, составит:

$$G = v_D \cdot S \cdot k_S = 0,026 \cdot (12 \cdot 1,6) \cdot 3,51 \cdot 10^{-5} = 1,89 \cdot 10^{-5} \text{ кг/с} = 0,019 \text{ г/с}.$$

Достоверность результатов подтверждается данными предприятия (цех горячего цинкования УГМК, г. Верхняя Пышма) по лимиту выбросов соединений цинка, составляющему 0,015 г/с.

Для улавливания вредных веществ ванна цинкования оборудована защитным кожухом с отводом загрязненного воздуха, который подвергают очистке в рукавных фильтрах, после чего выводят в атмосферу через трубу высотой 25 м. Кроме того, предусмотрена санитарно-защитная зона необходимых размеров. Расчет рассеивания выбросов показал, что концентрации оксида цинка на границах зоны жилой застройки, прилегающей к предприятию, не превышают допустимых значений.

Следует отметить, что процесс цинкования сопровождается загрязнением воздушной среды цеха вследствие недостаточной эффективности местных отсосов и при транспортировке изделий после цинкования. Расчеты показывают, что с поверхности трубы диаметром 500 мм длиной 10 м после цинкования при транспортировке испаряется почти такое же количество цинка, как с поверхности ванны. Согласно нормативным документам [4], минимальная величина воздухообмена

для производственных помещений с выделениями вредных веществ принимается равной сумме объемов технологического отсоса и воздуха, удаляемого из верхней зоны в количестве $6 \text{ м}^3/\text{ч}$ на 1 м^2 площади пола. Для ассимиляции вредных выделений требуется дополнительный воздухообмен, превышающий минимальное значение. Величина его должна определяться расчетом по уравнению газоздушного баланса [2].

Кроме того, в воздушную среду поступает значительное количество хлористого аммония, входящего в состав флюсов. Однако предельно-допустимая концентрация его в воздухе населенных мест составляет $0,2 \text{ мг}/\text{м}^3$, а в воздухе рабочей зоны $10 \text{ мг}/\text{м}^3$, что свидетельствует о меньшей опасности для здоровья работающих и загрязнения воздушного бассейна.

Выводы. Получены данные о количестве паров цинка, выделяющихся при горячем цинковании и транспортировке изделий. Установлено, что современная технология цинкования и оборудование обеспечивают экологическую безопасность прилегающей территории зоны жилой застройки. Показано, что при недостаточной эффективности технологического отсоса и транспортировке изделий после цинкования происходит загрязнение воздушной среды цеха и требуется дополнительный воздухообмен для ассимиляции вредных выделений.

Список литературы

1. Шиврин Г. Н. *Металлургия свинца и цинка*. М.: *Металлургия*, 1982. 352 с.
2. Шумилов Р. Н., Толстова Ю. И., Бояршинова А. Н. *Проектирование систем вентиляции и отопления: учебное пособие*. СПб.: *Лань*, 2014. 336 с.
3. Шумилов Р. Н., Толстова Ю. И., Пастухова Л. Г. Вентиляция начинается с технологии. Совершенствование вентиляции плавильных цехов свинцовых заводов // *Инженерные системы. АВОК-Северо-запад*. № 4 (8). 2002. С. 27–29.
4. Свод правил СП 60.13330.12. *Отопление, вентиляция и кондиционирование воздуха: Актуализированная редакция СНиП 41–01–2003*. Введ. 01.01.2013. М.: *Минрегион России*, 2012. 80 с.

УДК 669.2

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭНЕРГИИ АКУСТИЧЕСКОГО ПОЛЯ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ПЫЛЕВЫНОСА В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ АГРЕГАТАХ

В. И. Матюхин¹, О. В. Матюхин¹, М. А. Путилов¹, А. Т. Ермекова²

(1 – Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, matyhin53@mail.ru;

2 – Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева, Восточно-Казахстанская область, г. Усть-Каменогорск, Казахстан, 87764777726@mail.ru)

При работе большинства металлургических агрегатов, использующих мелкодисперсные материалы или переработку жидкого расплава, выделяется большое количество пылевых частиц различного гранулометрического состава. Для снижения потерь перерабатываемых материалов и улучшения экологической обстановки в районе расположения предприятия на пути движения запыленных газов устанавливают последовательно ряд пылеулавливающих устройств (пылеосадительную камеру, циклонную установку, электрофильтр). Существующее состояние уровня технологии и конструкций металлургических печей ведет к высокой напряженности работы газоотводящего тракта, установленного на нем технологического оборудования, потерям исходных материалов, повышению экологической нагрузки на окружающую среду.

Одним из наиболее рациональных способов снижения пылевыноса в слоевых печах и установках является изменение условий пылеобразования и пылеосаждения на всех этапах тепловой обработки шихтовых материалов [1, 2]. Являясь наиболее крупным источником пыли, рабочее пространство агрегата может быть использовано для внутривспыльного пылеосаждения. При этом уловленные в пределах рабочего пространства агрегата частицы пыли присоединяются к исходным материалам и увеличивают их количество, участвующее в технологических процессах, повышая тем самым производительность агрегатов и уменьшая величины материальных и тепловых потерь

с отходящими газами. Большой эффект от использования технологических приемов будет наблюдаться при оптимизации конструктивных и технологических параметров процесса, обеспечивающих интенсификацию тепломассообмена с получением высоких технико-экономических показателей конечного продукта. Несмотря на значительный парк пылесадительных устройств и способов повышения их эффективности [1], использование известных аппаратов сопровождается снижением показателей работы агрегатов, требует дополнительных капитальных затрат на сооружение, переработку уловленного продукта (складирование, рециркуляция, утилизация) и энергетических затрат на восполнения тепловых потерь.

Одним из эффективных и малозатратных способов улучшения показателей работы металлургических агрегатов или их отдельных частей является использование внутриагрегатного пылесажения на основе использования энергии акустического поля [3], формируемого непосредственно в рабочем пространстве. Под действием внешнего акустического поля на твердые элементы запыленного потока его отдельные частицы (рис. 1) подвержены вынужденным колебаниям, радиационному давлению плоской звуковой стационарной волны, а также действию сил гидродинамического притяжения и отталкивания между элементами.

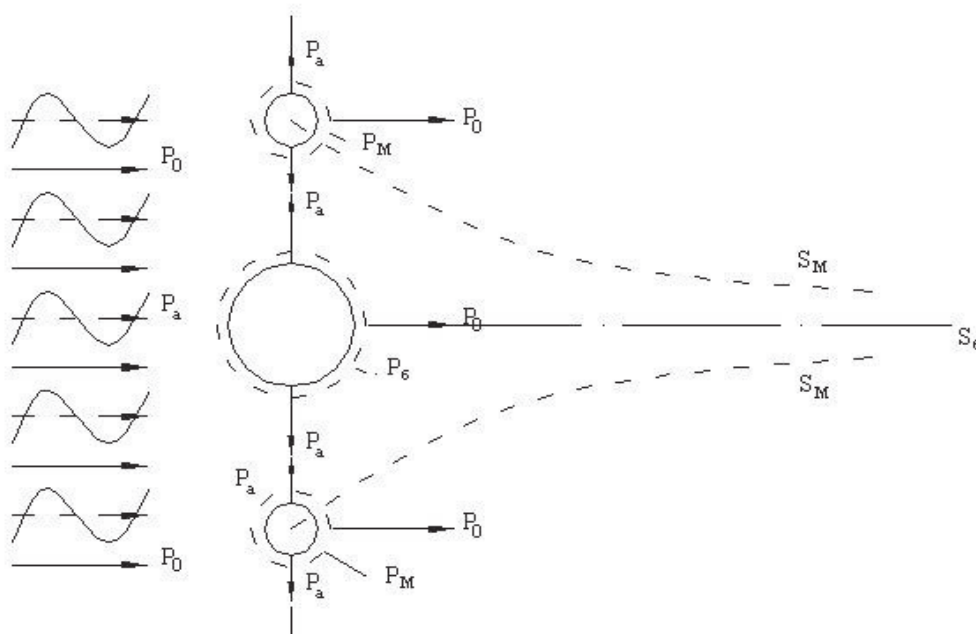


Рис. 1. Схема акустического воздействия на твердые элементы слоя:

P_0 — статическое давление газового потока; P_a — акустическое давление; P_m — разрежение около малых элементов; P_b — разрежение около больших элементов; S_m — траектория движения малых элементов; S_b — траектория больших элементов

На каждую твердую частицу запыленного потока плотностью ρ , находящуюся в поле внешних акустических колебаний амплитудой A и угловой частотой ω в газовой среде со скоростью звука c , действует дополнительная периодическая сила с амплитудой колебаний

$$P_a = A \cdot \rho \cdot c \cdot \omega = \frac{\rho \cdot c \cdot \omega}{\omega} \sqrt{\frac{2J}{\rho \cdot c} \cdot 10^7} = \sqrt{2J\rho c}, \text{ атм.},$$

величину которой можно изменять через конструктивные и технологические параметры процесса. Акустические колебания вызывают разрушение пограничного слоя около частиц и возникновение дополнительных конвективных потоков.

В разреженных средах могут возникать крупномасштабные контуры циркулирующих групп частиц, которые приводят к появлению поршневого эффекта. При полидисперсной структуре пылевых частиц их колебания приводят к формированию локальных зон с давлением, отличным от внешней окружающей среды. Чем больше размер обрабатываемых частиц, тем эта разница зна-

чительней. Поэтому в запыленном потоке под действие внешних акустических колебаний мелкие частицы перемещаются ближе к крупным, вокруг которых образуется локальная зона повышенного разрежения. Это обеспечивает удерживание пылевидных фракций вокруг крупных частиц под действием акустического поля, что сокращает пылевынос.

Наиболее ощутимо этот эффект проявляется в условиях технологических процессов, отличающихся малыми значениями скоростей движения газов и повышенной запыленностью. Чем больше поперечный размер частиц, тем выше уровень создаваемого ею разрежения. Поэтому при формировании акустического поля заданных параметров будет происходить перемещение мелких частиц к крупным с последующей их коагуляцией и выпадением из основного потока. Образующиеся при этом стоячие звуковые волны формируют нестационарное скоростное поле в виде периодически изменяющихся во времени узлов и пучностей. Возникающее результирующее внешнее воздействие на газовые потоки концентрируется в точках неустановившейся структуры вещества (межфазные поверхности, дефекты структуры, внешние и внутренние неоднородности), определяет их устойчивость и структуру стационарного движения [4].

При реализации внутриагрегатного пылеосаждения необходимо соблюдение следующих принципов:

1. Наиболее полное и непрерывное воздействие внешних колебаний на запыленную среду. Для этого в соответствии с конструктивными особенностями агрегата определяют места установки источников акустического воздействия с возможностью максимального воздействия на запыленный поток.

2. Необходимость реализации временного фактора акустического воздействия на запыленный поток.

3. Формирование акустического поля заданных параметров, установленных в соответствии с конструктивными особенностями агрегата и физико-химическими характеристиками пылевых частиц. Для этого расчетным и экспериментальным путем устанавливают оптимальные конструктивные и технологические параметры акустических газоструйных излучателей, обеспечивающих максимальное развитие требуемого технического эффекта (снижение пылевыноса, интенсификация тепломассообменных процессов, разрушение пылевых наростов и настылей и т.д.). В соответствии с данными лабораторных и промышленных испытаний определяется требуемая акустическая мощность применяемого поля и необходимое количество источников звукового воздействия.

4. Промышленные испытания по использованию энергии акустического поля с оценкой эффективности пылеосаждения и развития тепломассообменных процессов.

Формирование акустического поля в слое предлагается осуществлять при помощи акустического излучателя (рис. 2) с применением волноводов различной конструкции. Акустический излучатель представляет собой разновидность газодинамического свистка Гартмана и состоит из сопла, резонатора и фокусирующей плоскости. Питание его осуществляют компрессорным воздухом давлением не ниже 3,0 атм. Установку этого устройства производят за пределами рабочего пространства, что облегчает его монтаж, обслуживание и эксплуатацию, а также снижает требования к материалам, из которых он изготавливается. Использование же акустического поля непосредственно в слое делает его безопасным для обслуживающего персонала.

Промышленные испытания использования энергии акустического поля для интенсификации тепломассообменных процессов на ряде технологических агрегатов (агломашина, плотный слой печи полимеризации, чугунолитейные и минераловатные вагранки, шахтный агрегат цветной металлургии) показали широкие возможности применения этого способа. Так, испытания этого процесса в условиях агломашины АК-50 Серовского металлургического завода в течение длительного времени подтвердили безопасность его использования. Кроме того, были показаны возможности увеличения производительности агрегата на величину до 15...20%, повышения глубины протекания основных физико-химических реакций в слое, снижения вредных выбросов из агломашины (СО, NO_x, пыль), уменьшения удельного расхода топлива на 10...15%.

На печи полимеризации волокнистых материалов в зависимости от ее конструкции было установлено от двух до шести излучателей в камерах вакуумирования и сушки. Испытания показали возможность увеличения производительности агрегата на 30...35% с улучшением качества использования органического связующего.

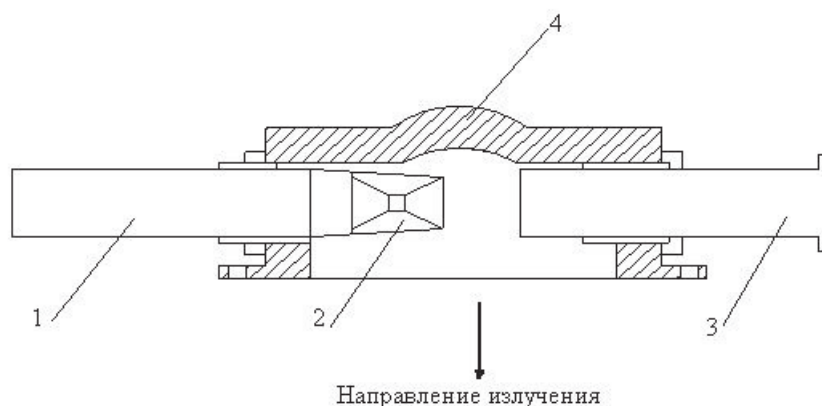


Рис. 2. Конструкция акустического излучателя: 1 — сопловая труба; 2 — воздушное сопло; 3 — резонатор; 4 — фокусирующая плоскость

Результаты использования энергии акустического поля в рабочем пространстве чугунолитейных и минераловатных вагранок, шахтных агрегатов цветной металлургии (г. Кировград) показали возможность увеличения производительности плавильных агрегатов на 10...15% при соответствующем снижении расхода кокса и объема вредных выбросов на 25–40%. При этом отмечено разрушение образующихся шлаковых настывей при движении газов и материалов, что повышает производительность плавильного агрегата и уменьшает затраты на его обслуживание.

Формирование поля звуковых колебаний заданных параметров в движущемся запыленном потоке мелкодисперсной шихты вращающихся печей глиноземного производства Богословского алюминиевого завода, как в направлении движения газов, так и в противоположную сторону, позволили установить устойчивую тенденцию снижения пылевыноса за пределы рабочего пространства на величину до 40%. При этом наблюдалось более полное завершение всех химических преобразований в твердых компонентах.

Анализ данных промышленных испытаний использования энергии акустического поля в рабочем пространстве ПЖВ (СУМЗ, г. Ревда) показал, что при близких параметрах работы агрегата применение энергии акустического поля приводит к снижению выноса пыли из рабочего пространства на 10,94%. При этом внутриваграночное осаждение пыли приводит к возрастанию выхода штейна примерно на 406 кг/ч и шлака на 1299 кг/ч. При среднем содержании меди в штейне 51,7% это мероприятие обеспечивает возможность увеличения количества получаемой меди на величину до 210 кг/ч.

Результаты испытаний на конвертере № 2 ОАО «СУМЗ» с использованием энергии акустического поля двух излучателей с давлением 3,0 атм., установленных в пылевой камере, и двух излучателей на входе в циклоны показали, что в первый период конвертирования расплава общая степень пылеочистки газов возросла на 56–72%. Во втором периоде степень пылеосаждения с использованием акустических излучателей увеличивалась в среднем на 22%.

Использование акустических излучателей для пылеосаждения в пылевой камере вельцпечи, а также очистки теплообменных поверхностей котла (ОАО «Челябинский цинковый завод») показало, что при прочих равных условиях достигнуто увеличение количества оборотной пыли на 8,74% за счет интенсификации процесса внутриагрегатной коагуляции на 25–30%, количество вельюкиси повышено на 2,99% за счет снижения гидравлического сопротивления пылевой камеры и котла и увеличения скорости движения газов.

Установка акустического излучателя в верхней части конвективных теплообменных поверхностей для разрушения образованного на них пылевого слоя привела к снижению температуры отходящих газов на выходе из экономайзера на 20 градусов или 6,97%, увеличению общего давления пара в баке-сепараторе на 19,7%, повышению производительности котла-утилизатора на 23,19% по пару за счет интенсификации теплообменных процессов.

Акустическое поле в слое может быть создано компрессорным воздухом давлением не ниже 3 атмосфер при максимальном расходе не более 50 м³/ч. Подвод компрессорного воздуха следует производить металлическими трубами. Возможна замена компрессорного воздуха низкопотенциальным паром.

Простота конструкции и способа применения энергии акустического поля, небольшие капитальные затраты на его реализацию, возможность применения на действующем агрегате без нарушения основного технологического процесса позволяют рекомендовать его для промышленных испытаний на существующем оборудовании. Использование акустических излучателей позволяет увеличить внутриагрегатное пылеосаждение на 20–25% от исходного состояния, а также достичь ряда дополнительных эффектов интенсификации тепломассообменных процессов при работе технологических агрегатов.

Список литературы

1. Швыдкий В. С., Ладыгичев М. Г. Очистка газов. Справочное пособие. М.: Теплоэнергетик. 2005, 640 с.
2. Ладыгичев М. Г., Бернер Г. Я. Зарубежное и отечественное оборудование для очистки газов: справочник. М.: Теплотехника, 2004. 696 с.
3. Матюхин В. И., Ярошенко, Ю. Г. Матюхин, О. В. Снижение пылевыноса при агломерации железных руд с использованием энергии акустического поля // *Металлург*. 2016. № 4. С. 26–30.
4. Кутателадзе С. С. Тепло- и массообмен в звуковом поле / под ред. С. С. Кутателадзе. Новосибирск: АН СССР, 1970. 253 с.

УДК 53.06:09,67.08

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЛАЗМЕННОЙ ИНСИНЕРАЦИИ ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОТХОДОВ ПОВЫШЕННОГО КЛАССА ОПАСНОСТИ

С. В. Анахов¹, Ю. А. Пыкин², А. В. Матушкин³, Г. В. Харина¹, Б. Н. Гузанов¹

(1 – ФГАОУ ВО РГППУ, г. Екатеринбург, Россия, sergej.anahov@rsyvu.ru;

2 – ООО НПО «Полигон», г. Екатеринбург, Россия, yappolygon@mail.ru;

3 – ФГАОУ ВО «УрФУ имени Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия, 227433@rambler.ru)

Утилизация и обезвреживание отходов — одна из приоритетных экологических проблем, стоящих не только перед российским обществом, но и перед человечеством в целом. Одним из эффективных технологических решений, улучшающих экологическую обстановку окружающей среды, является применение в этих целях плазмотронов [1], в которых при температурах плазменной струи в несколько тысяч градусов возникает возможность перерабатывать практически любые отходы (твердые, растворимые, жидкие и газообразные) за счет высокоэнергетического эффекта глубокого разложения веществ — плазменной инсинерации («сжигания»). Однако использование плазменных технологий в производствах по переработке отходов должно быть обосновано с учетом критериев качества получаемого результата, эффективности и безопасности процесса [2, 3]. В связи с существенными энергетическими затратами внедрение плазменных технологий представляется наиболее целесообразным для решения локальных, но важных задач по санитарно-эпидемиологическим и экологическим требованиям — уничтожение инфицированных отходов, кремация трупов животных, обезвреживание супертоксикантов (полихлорированных дибензодиоксидов, дибензофуранов, бифенилов, отравляющих веществ, тяжелых металлов и их соединений и т.д.). Следует при этом сослаться на мировую практику, в которой сложилось мнение об исключительности применения плазменных методов для обезвреживания токсичных веществ I и II класса опасности [4], а при определенных условиях и радиоактивных газов.

К настоящему времени разработано большое количество плазмотронов и схем их применения в технологиях обезвреживания отходов [5] — экотехнологиях, в которых отходы (преимущественно дисперсного и парогазового фазового состава) обезвреживаются путем непосредственного введения в плазменную дугу (струю). Специфика обезвреживания токсичных материалов и принципы проектирования плазмотронов для этих целей рассмотрены авторами ранее [3]. С учетом данных принципов разработана и запатентована полезная модель плазмотрона [6], который может применяться для обезвреживания токсичных парогазовых потоков различного состава и фазового состояния (рис. 1). Особенностью конструкции данного плазмотрона является наличие сопла, выполняющего также функцию камеры смешения (КС) основного потока плазмообразующего газа

(ПОГ) и обезвреживаемого вторичного потока. Предварительно закрученный с помощью системы газовихревой стабилизации ПОГ в КС нагревается плазменной дугой и взаимодействует с потоком тангенциально подаваемой токсичной парогазовой смеси. Для интенсификации теплообмена вторичного потока с дугой и плазменным потоком КС имеет конфузорный участок, сопряженный с сопловой камерой плазмотрона, когда за счет сложной траектории движения потоков, совершающих одновременно вращательное и поступательное движение, увеличивается время нахождения молекул токсичного вещества в плазменном потоке. Патрубки для подачи вторичного потока могут находиться на сменной части плазмотрона либо быть вынесенным за его пределы и располагаться под срезом сопла под любым углом к оси плазменной струи.

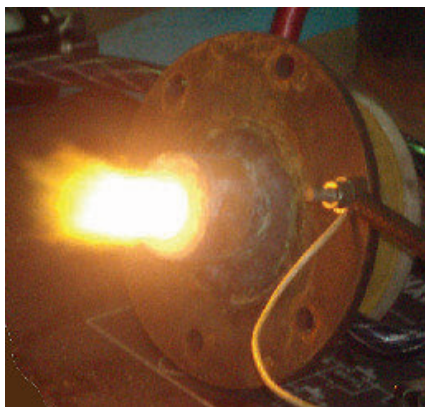


Рис. 1. Плазмотрон для обезвреживания опасных отходов

Оценка эффективности обезвреживания токсичных газов с применением плазмотрона описанного типа является многопараметрической задачей, так как помимо конструктивных следует учитывать газодинамические и теплоэнергетические параметры технологии. С учетом вышесказанного была поставлена задача методами математического моделирования в приложении FlowWorks программной среды SolidWorks определить газодинамические параметры потоков в КС с различным конструктивным исполнением зоны нагрева и охлаждения утилизируемого газа с целью последующей оценки термокинетических процессов обезвреживания токсичных отходов, содержащихся во вторичном газовом потоке, а также выработки рекомендаций по совершенствованию конструкции плазмотрона и технологической схемы обезвреживания. Расчетная модель плазмотрона представлена на рисунке 2.

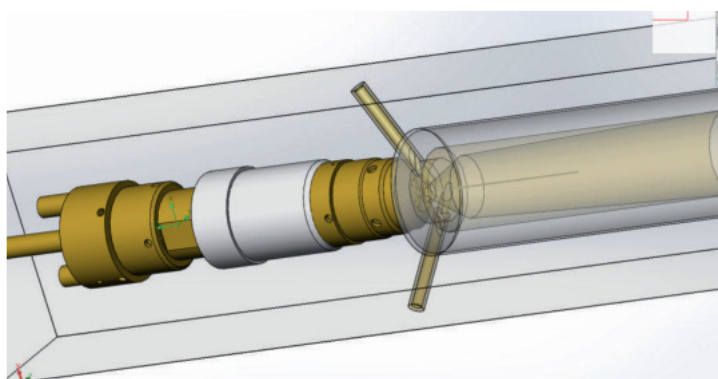


Рис. 2. Расчетная модель плазмотрона для экотехнологий

Расчеты проводились для воздушно-плазменной среды при характерном для эффективной газовихревой стабилизации дугового плазмотрона массовом расходе основного потока ПОГ 0,011 кг/с и диаметре входного отверстия в КС 4 мм. Вторичный поток утилизируемого газа подавали по двум осесимметрично расположенным патрубкам под углом 60°, обеспечивающим ввод утилизируемого газа по касательной в плазменную струю, с массовым расходом 0,005 кг/с на каждую трубку. Расчет

температур в КС проводился по нескольким прямолинейным траекториям (линиям) различной удаленности от оси камеры (рис. 3) при характерной для воздушно-плазменной дуги (струи) длине в 90 мм и температуре в 7000 К. Геометрия КС: длина не менее 150 мм, угол раскрытия начальной части — 20°, раскрытие на остальной длине для конфузорной КС — 5°.

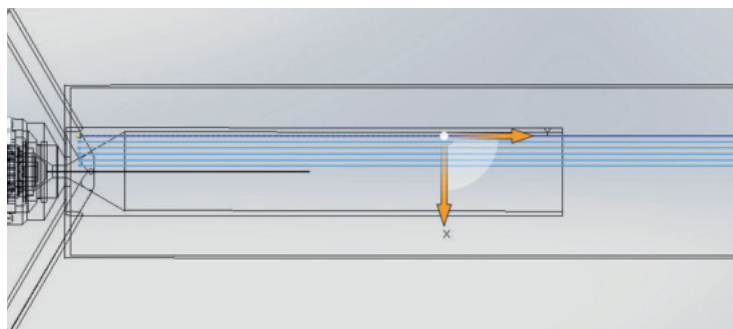


Рис. 3. Траектории расчета скоростей и температур в камере смешения плазмотрона

Расчеты скоростей газовых потоков в камерах смешения двух типов — цилиндрической (рис. 4) и конфузорной выполнены вдоль траекторий по направлению оси Y (рис. 3). Нумерация линий — от оси КС. Видно, что в областях смешения потоков скорости составляют порядка 150–200 м/с в цилиндрической и 75–150 м/с в конфузорной КС. Оценка средних скоростей потоков вдоль расчетных линий показывает, что в цилиндрической КС существенного изменения скоростей по мере удаления от оси КС не происходит, а при наличии конфузорности средние скорости по мере удаления от оси уменьшаются в 2–3 раза, что, очевидно, связано как с изменением траекторий движения потоков, так и со снижением температуры потока на удалении от оси в КС конусного типа.

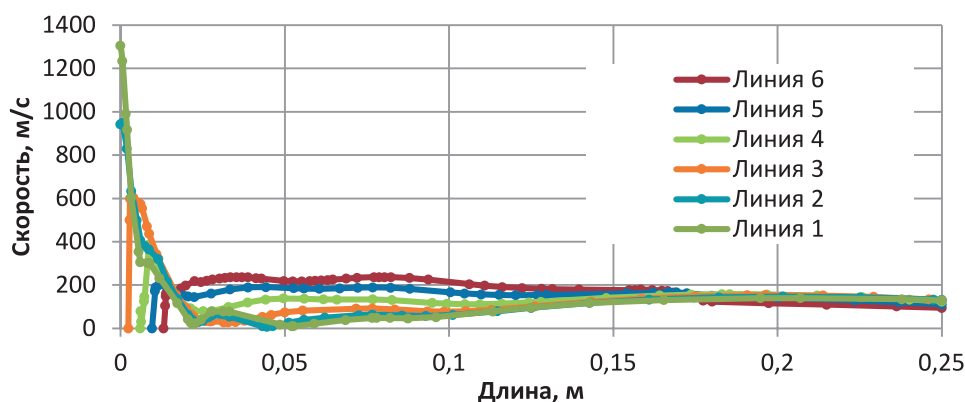


Рис. 4. Расчет скоростей в камере смешения плазмотрона цилиндрического типа

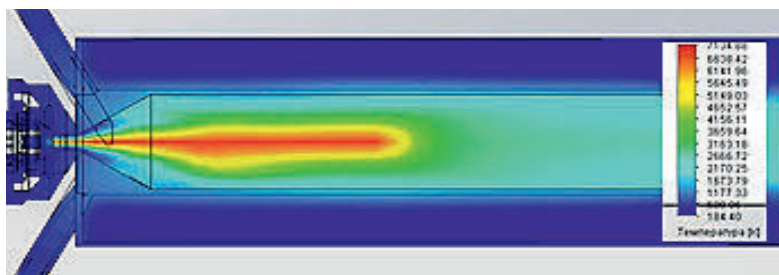


Рис. 5. Распределение температур в плазмотроне с цилиндрической КС

Оценки характерного времени пребывания утилизируемого газа в камере смешения дают значения менее 0,01 с вдоль выбранных линейных и винтовых траекторий. Следует также заметить,

что увеличение времени нагрева в областях с несколько меньшей температурой (вблизи стенок КС) способствует повышению эффективности обезвреживания. Такой же вывод можно сделать и при сравнении влияния двух типов КС на время нагрева. При конфузорном типе КС время нагрева увеличивается в 1,5–3 раза в зависимости от траектории, причем наибольшее увеличение происходит вблизи стенок КС.

Для оценки эффективности термокинетических процессов помимо скоростей и продолжительности нагрева были определены температуры газовых потоков в КС (рис. 5).

Результаты расчетов температур представлены на рисунке 6 (для плазмотрона с конфузорной КС) и на рисунке 7 (средние температуры). Анализ данных результатов показывает появление значительного перепада температур (от 2000 до 6000 К) в радиальном направлении от оси КС с существенным снижением (от 1500 до 2500 К) в оставшейся за пределами плазменной струи области цилиндрической камеры смешения. Для плазмотрона с конфузорной КС имеет место более эффективный нагрев в области плазменной струи (от 2500 до 6500 К) с минимизацией радиального температурного градиента в области КС вне плазменной струи. При этом в плазмотроне с цилиндрической КС фактически отсутствует осевой градиент температуры за пределами плазменной струи, в отличие от плазмотрона с конфузорной КС, в котором происходит снижение температуры примерно на 1000 К к выходу из КС. Полученные результаты (рис. 6 и 7) позволяют сделать необходимую для термокинетических расчетов оценку средних температур нагрева за время пребывания потока вторичного утилизируемого газа в камере смешения. Эти температуры составляют 3500–4500 К в областях, близких к оси КС, и около 2500 К для более удаленных от оси областей. Для приближенной оценки эффективности плазменной инсинерации можно принять среднюю температуру нагрева в КС плазмотрона для экотехнологий порядка 3000 К, при которой характерное время обезвреживания одного из наиболее опасных супертоксиантов — диоксина — можно, по имеющимся сведениям [7], аппроксимировать значением в 2–5 мс (меньшим полученного выше значения порядка 0,01 с). Последний результат свидетельствует о существенных преимуществах плазменного метода по сравнению с известными технологиями пиролизного либо колосникового сжигания отходов, при которых максимальные температуры, как правило, составляют менее 1000 К и не обеспечивают эффективной деструкции вышеупомянутых супертоксиантов.

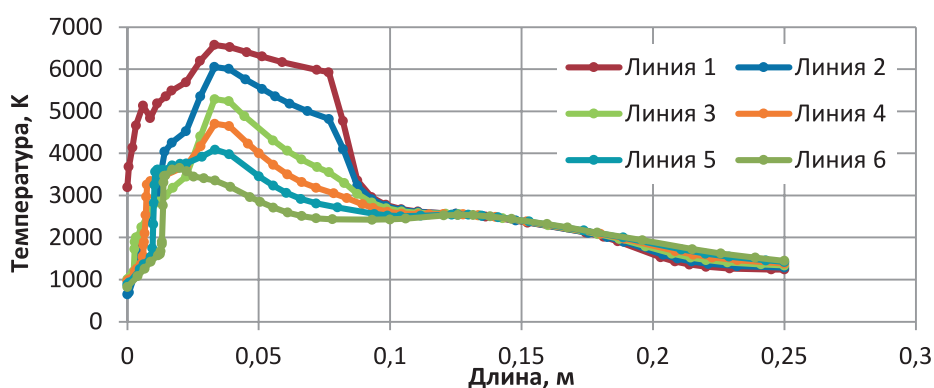


Рис. 6. Распределение температур по траекториям в плазмотроне с конфузорной КС

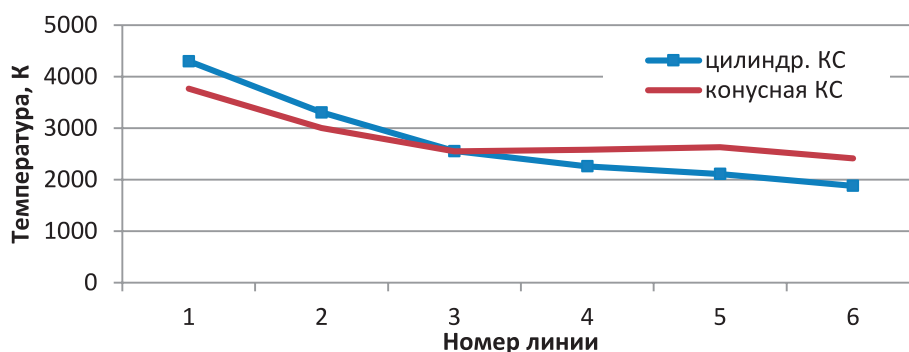


Рис. 7. Средние температуры в плазмотронах с цилиндрической и конфузорной КС

Представленные результаты оценки газодинамических параметров технологии плазменной инсинерации позволяют использовать их для расчета эффективности обезвреживания токсичных газов с применением заявленной конструкции плазмотрона. При низкой эффективности обезвреживания технология может быть улучшена как конструктивно (за счет модификации размеров и геометрии КС), так и технологически (путем использования более высокоэнтальпийных газов или более мощных плазмотронов). Плазменное обезвреживание целесообразно осуществлять в окислительной или восстановительной среде с подачей воздуха, кислорода и других газов, за счет чего возникает возможность регулирования параметров среды для эффективного воздействия на конкретное утилизируемое вещество (диоксины, пестициды, гербициды и т.д.). Очевидно, что дополнительные исследования нужны для оценки эффективности системы закалки (охлаждения) образующихся после плазменной деструкции продуктов распада. Одна из возможных технологических схем применения плазмотрона для экотехнологий в реакторе для дожигания отходящих после термического обезвреживания газов представлена на рисунке 8.

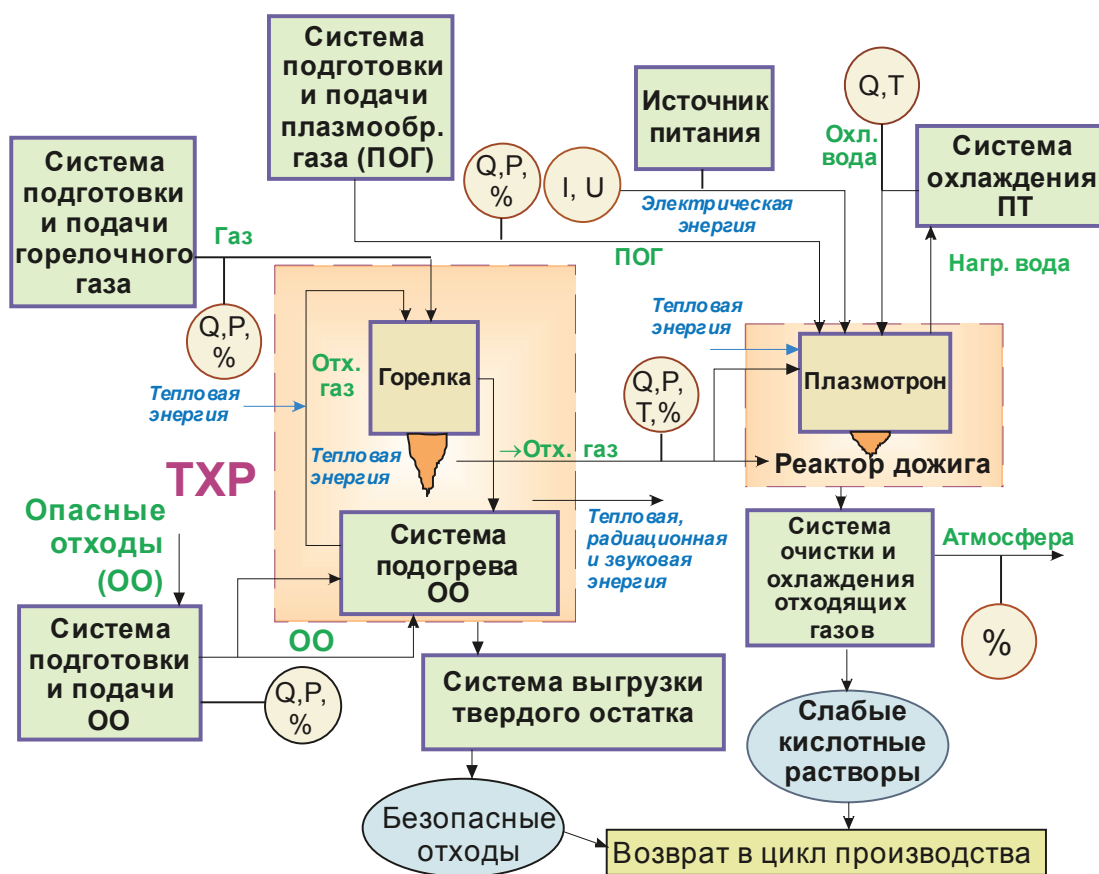


Рис. 8. Материально-энергетическая схема обезвреживания опасных отходов с плазменным дожиганием отходящих газов (ПТ – плазмотрон, ИП – источник питания, ТХР – термохимический реактор; датчики контроля: I – сила тока, U – напряжение, Q – расход, P – давление, T – температура, % – состав) [2, 3]

Потенциальными потребителями технологий плазменной инсинерации отходов являются учреждения и центры по переработке отходов, мусоросортировочные комплексы в крупных городах, структурные подразделения МЧС (министерства по чрезвычайным ситуациям) — в местах техногенных аварий, сельскохозяйственные и животноводческие комплексы — для захоронений инфицированной органики и т.д.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19–08–00190.

Список литературы

1. Чердниченко В. С., Анышаков А. С., Кузьмин М. Г. Плазменные электро-технологические 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. Анахов С. В., Пыкин Ю. А., Шакуров С. А. Системные принципы в решении задач экологической безопасности с применением плазменных технологий // Экология и промышленность России. 2014. № 1. С. 4–9.
4. Fridman A. Plasma Chemistry. Cambridge University Press, 2008. P. 978.
5. Анахов С. В. Принципы и методы проектирования плазмотронов. Екатеринбург: РГППУ, 2018. 165 с.
6. Патент № 67909 РФ. Плазмотрон / Пыкин Ю. А., Анахов С. В., Шакуров С. А. Заявл. 22.05.2007.
7. Парфенюк А. С., Антонюк С. И., Топоров А. А. Диоксины: проблема техногенной безопасности технологий термической переработки углеродистых отходов // Экотехнологии и ресурсосбережение, 2002. № 6. С. 40–44.

УДК 546.77:539.163

ФОСФОРИЛПОДАНДЫ — ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ИМПРЕГНИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ МО-99 И РЗЭ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ РАСТВОРОВ

В. Е. Баулин^{1,2}, О. В. Коваленко¹, А. Ю. Цивадзе¹, А. Н. Усолкин³

(1 — ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН», г. Москва, Россия, Olga_smit@mail.ru; 2 — ФГБУН «Институт физиологически активных веществ РАН», г. Черноголовка, Россия, mager1988@gmail.com; 3 — ФГУП ПО «Маяк», г. Озерск, Россия, zdu_zdu@mail.ru)

Одним из важнейших направлений развития научно-технического прогресса является создание безотходных, ресурсосберегающих технологических процессов, обеспечивающих безопасную утилизацию или вторичное использование ценных компонентов (⁹⁹Mo, РЗЭ, драгоценных металлов и др.), находящихся в отходах технологических процессов.

В настоящее время для выделения, концентрирования и разделения ценных компонентов в растворах сложного солевого состава все большую актуальность приобретают методы экстракционной хроматографии, для успешной реализации которых необходимо располагать эффективными сорбентами. Среди известных сорбентов наибольший интерес представляют комплексообразующие сорбенты импрегнированного типа, в которых в качестве активных компонентов неподвижной фазы используются органические соединения — экстрагенты, нековалентным образом закрепленные на поверхности макропористого носителя. В качестве таких экстрагентов традиционно применяются алкиловые эфиры фосфорной кислоты (ди-2-этилгексилловый эфир фосфорной кислоты — Д2ЭГФК) [1], нейтральные фосфорорганические соединения (трибутилфосфат [2], алкилфосфонаты [3], окиси фосфинов [4, 5]) и производные ряда алифатических аминов [6, 7].

В настоящее время существенно усложнились задачи по выделению ценных компонентов из растворов техногенного происхождения (усложнился состав исходных растворов, понизилось содержание и увеличились требования к степени очистки извлекаемых компонентов и т.д.), и известные экстрагенты уже не могут обеспечить их успешное решение. В то же время фундаментальное развитие органического синтеза привело к получению целого ряда новых полидентатных органических соединений — фосфорилподандов (ациклических аналогов краун-эфиров), обладающих высокой экстракционной способностью по отношению к широкому кругу химических элементов [8]. Однако эти соединения в качестве компонентов сорбентов импрегнированного типа практически не исследовались.

В настоящей работе синтезированы фосфорилподанды кислотного типа I–IV, различающиеся строением полиэфирной цепи, заместителями в бензольном кольце и при фосфорильной группе (рис. 1). На их основе были изготовлены образцы новых комплексообразующих сорбентов импрегнированного типа. При этом в качестве матриц использовались макропористые сополимеры стирола с дивинилбензолом LPS-500 и модифицированные силикагели различных марок.

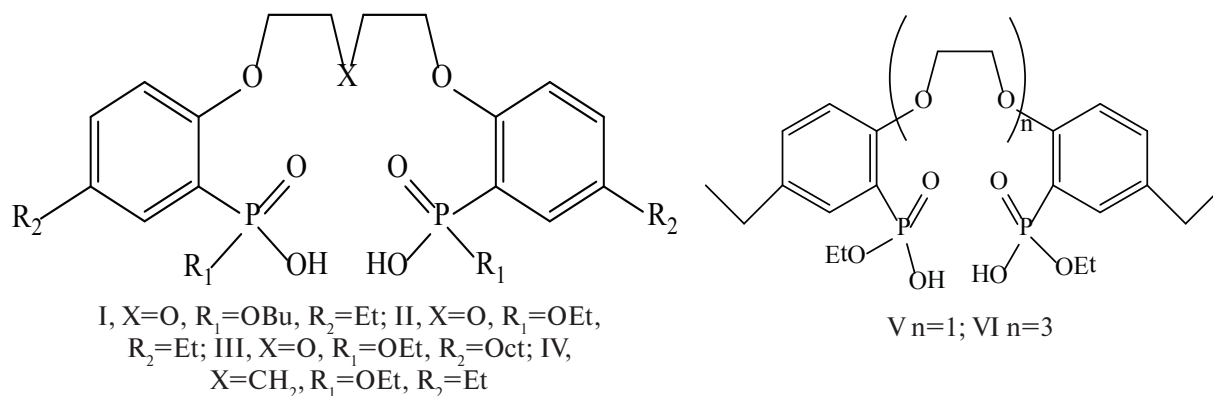


Рис. 1. Структурные формулы исследованных фосфорилподандов

Методом экстракционной хроматографии в динамическом режиме исследованы закономерности сорбции Mo (VI) и некоторых РЗЭ — La (III), Ce (III), Nd (III) и Sm (III), от качественного и количественного состава разработанных сорбентов из модельных азотнокислых растворов различной концентрации.

Первичное тестирование сорбции Mo (VI) разработанными сорбентами проводили на модельных азотнокислых растворах молибдата аммония ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O), после чего лучший сорбент был использован для выделения ⁹⁹Mo из маточных азотнокислых растворов, полученных после первичного отделения урана, на ПО «Маяк» (рис. 2).

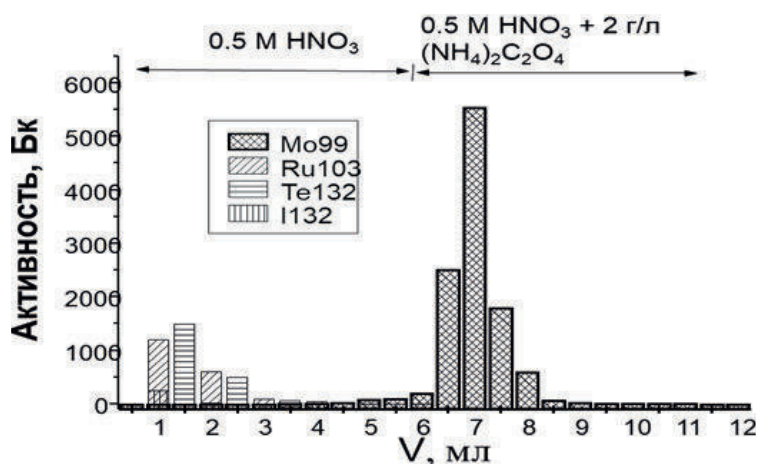


Рис. 2. Разделение Mo-99 и примесных радионуклидов из технологического раствора на сорбенте, импрегнированном фосфорилподандом II

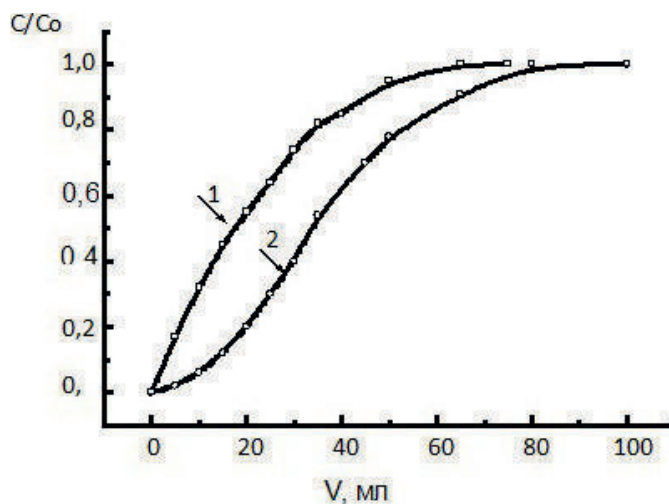


Рис. 3. Фронтальные выходные кривые Mo-99, полученные для: 1 — сорбента марки «Термоксид» и 2 — сорбента, импрегнированного фосфорилподандом II

Показано, что по эффективности сорбции Mo-99 разработанный сорбент превосходит сорбент марки «Термоксид» (рис. 3).

Изучена возможность использования сорбентов, импрегнированных фосфорилподандами кислотного типа (рис. 1), для разделения РЗЭ в азотнокислых растворах. Показано, что коэффициенты распределения и факторы разделения La (III), Nd (III) и Sm (III) убывают с повышением концентрации HNO_3 (рис. 4). Оптимизированы условия сорбции и десорбции РЗЭ, и рассчитаны их динамические коэффициенты распределения (K_d). Изучено влияние строения фосфорилподандов на эффективность разделения РЗЭ в азотнокислых растворах. Показано, что наилучшее разделение La (III), Nd (III) и Sm (III) достигается на сорбенте, импрегнированном 1,5-бис[(2-оксизетоксифосфорил)-4-(этил)фенокси]-3-оксапентана (II), из 0,08 М HNO_3 (рис. 5). Установлено, что по эффективности разделения La (III), Nd (III) и Sm (III) разработанный сорбент значительно превосходит сорбенты, импрегнированные экстрагентами, традиционно используемыми для разделения РЗЭ, такими как ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК) [9] и N', N', N'', N''-тетраоктилдигликольамид (ТОДГА) [10] (рис. 6).

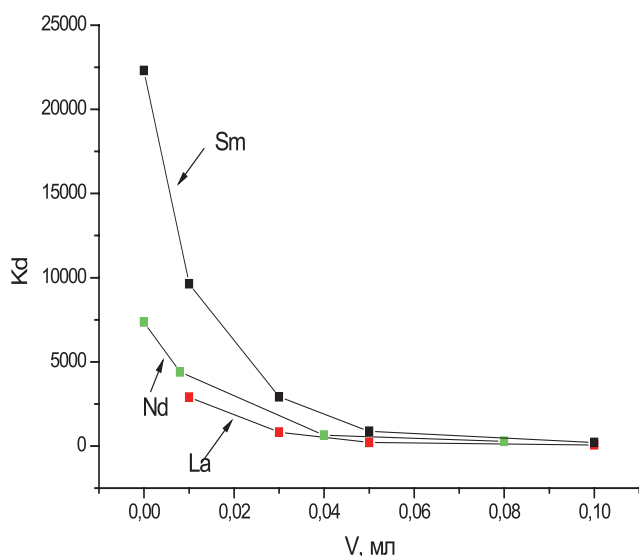


Рис. 4. Зависимость K_d La (III), Nd (III) и Sm (III) от концентрации HNO_3 для сорбента, импрегнированного соединением II

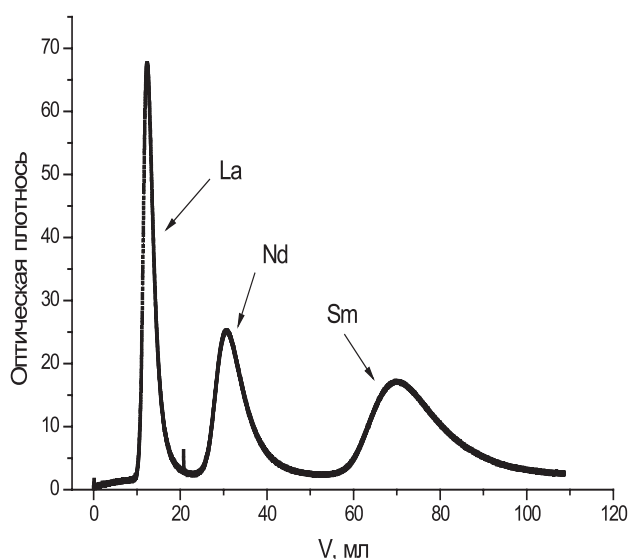


Рис. 5. Разделение La (III), Nd (III) и Sm (III) в 0,08 М HNO_3 на сорбенте, импрегнированном фосфорилподандом II

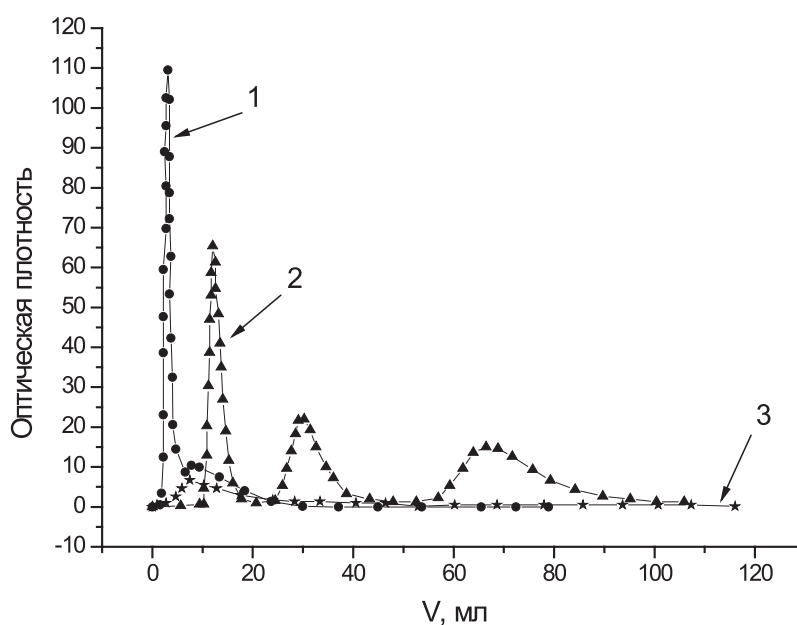


Рис. 6. Разделение La (III), Nd (III) и Sm (III) в 0,08 М HNO_3 на сорбентах, импрегнированных ТОДГА (1); фосфорилподандом II (2) и Д2ЭГФК (3)

Работа выполнена в рамках государственного задания 2019 г. ИФХЭ РАН им. А. Н. Фрумкина и ИФАВ РАН и при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 18–29–24069) и программы Президиума РАН «Физико-химические проблемы поверхностных явлений», научное направление Программы 5 «Сорбционные процессы и материалы».

Список литературы

1. Braley J. C., McAlister D. R., Horwitz E. P., Nash K. L. Exploration of TALSPEAK chemistry in extraction chromatography: comparisons of TTHA with DTPA and HDEHP with HEN[ENP] // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2013. V. 31. № 2. P. 107–121.
2. Helally O. S., ABD El-Ghany M. S., Moustafa M. I., Abuzaid A. H., ABD EL-Monem N. M., Ismail I. M. Extraction of Ce(IV) using tributyl phosphate impregnated resin from nitric acid medium // *Transactions of. Nonferrous Metalas Society of China*. 2012. Vol. 22. P. 206–214.
3. Li Hongfei, Fuqiang Guo, Zhifeng Zhang, Deqian Li, Zhonghuai Wang. A new hydrometallurgical process for extracting rare earths from apatite using solvent extraction with P350 // *Journal of Alloys and Compounds*. 2006. Vol. 408–412. P. 995–998.
4. Laldja M., Mohamed A. D. Purification of tri-n-octyl phosphine oxide by extraction and precipitation. Extraction of Zn, Mo and Fe from acidic medium // *Scientific Study & Research*. 2007. V. 8. № 3. P. 269–280.
5. Gupta B., Malik P., Deep A. Extraction of uranium, thorium and lanthanides using Cyanex-923: Their separation and recovery from monazite // *Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2002. V. 251. № 3. P. 451–456.
6. Moumita M., Susanta L. Separation of ⁹⁹Mo and ^{99m}Tc by liquid-liquid extraction using trioctyl amine as extractant // *Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2010. V. 283. P. 661–663.
7. Kumar B. N., Reddy R. B., Kantam M. L., Kumar J. R., Lee J. Y. Synergistic solvent extraction of neodymium (III) from chloride solutions using mixture of triisooctylamine and bis(2,4,4 – trimethylpentyl) Monotriphosphinic acid // *Separation Science and Technology*. 2014. V. 49. P. 1–25.
8. Сафиулина А. М., Матвеева А. Г., Иванец Д. В. и др. Фосфорилсодержащие кислотные фосфорилподанды как экстрагенты для извлечения f-элементов. Сообщение 1. Синтез и сопоставление подандов, различающихся длиной и строением полиэфирной цепочки // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2015. № 1. С. 161–168.
9. Sivaraman N. Separation of lanthanides using ion-interaction chromatography with HDEHP coated columns / N. Sivaraman, R. Kumar, S. Subramaniam, P. R. Vasudeva Rao // *Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2002. V. 252. № 3. P. 491–495.
10. Yuanlai X., Yuezhou W., Ruiqin L., Shigekazu U., Keizo I., Hiromichi Y. Adsorption characteristics of trivalent rare earths and chemical stability of a Silica based macroporous TODGA adsorbent in HNO₃ solution // *Journal of Nuclear Science and Technology*. 2011. V. 48. № 9. P. 1223–1229.

УДК 544.7

ОЧИСТКА ЗАГРЯЗНЕННЫХ РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ МЕДИ С ПОМОЩЬЮ СОРБЕНТА МС

О. Д. Линников, И. В. Родина

(ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия, linnikov@mail.ru)

Проблема очистки стоков и загрязненных природных вод и от ионов тяжелых металлов очень актуальна для Уральского региона. Особенно остро стоит проблема очистки от ионов меди сточных вод перед сбросом их в природные водоемы, имеющие рыбохозяйственное назначение, для которых установлены чрезвычайно низкие значения ПДК — 0,001 мг/дм³ [1]. Для сравнения, ПДК шестивалентного хрома для этих же водоемов составляет уже 0,02 мг/дм³. Для ионов цинка, никеля и железа значение ПДК также примерно на порядок выше, чем для ионов меди.

Между тем для очистки сточных вод от тяжелых металлов на большинстве промышленных предприятий используют традиционный способ, заключающийся в обработке сточных вод известковым молоком, что приводит к повышению рН раствора до значений 8–10 и последующему выпадению в осадок соответствующих гидроксидов металлов. Однако данный метод не может обеспечить очистку сточных вод от ионов меди до уровня ПДК для рыбохозяйственных водоемов. Практика показывает, что остаточная концентрация меди в загрязненных растворах

после их обработки известковым молоком составляет около 0,1–0,2 мг/дм³ [1], что неплохо согласуется с соответствующими теоретическими расчетами [2].

Наиболее перспективным методом решения возникшей проблемы является, на наш взгляд, сорбционный способ очистки загрязненных вод. Одним из достоинств этого метода является то, что он практически не меняет солесодержание очищаемого раствора, так как не вносит в него новых ионов. Это позволяет использовать данный способ для очистки не только стоков, но и загрязненных природных вод с целью их последующего использования в коммунальном хозяйстве.

Целью настоящей работы является исследование сорбционных свойств промышленного минерального фильтрующего материала (сорбента) МС, выпускаемого АО «АЛСИС» (г. Екатеринбург), по отношению к ионам двухвалентной меди. Данный материал рекомендуется производителем для осветления воды и очистки ее от железа, марганца, сероводорода и нефтепродуктов. Его сорбционные свойства по отношению к ионам меди и другим катионам тяжелых металлов изучены недостаточно.

Фильтрующий минеральный материал (сорбент) МС представляет собой порошок коричневого цвета. Для исследования была взята фракция МС размером 0,315–0,7 мм. Эксперименты проводили на модельном водном растворе, имитирующем природные и сточные воды, который готовили путем растворения в дистиллированной воде сульфатов натрия и меди (Na₂SO₄ и CuSO₄). Концентрация сульфата натрия в модельном растворе была равна 400 мг/дм³, а ионов меди менялась в разных экспериментах, но не превышала 15 мг/дм³. Все опыты проводили при комнатной температуре (25±2 °С) и непрерывном перемешивании магнитной мешалкой модельного раствора, в который добавляли сорбент. Затем, через 30 минут выдержки сорбента в перемешиваемом мешалкой растворе из него отбирали пробу на анализ. Концентрацию меди (II) в отобранных пробах определяли фотоколориметрическим методом с диэтилдитиокарбаматом натрия на фотоколориметре КФК-2 [3].

Основные эксперименты были выполнены при разных значениях рН раствора. При этом коррекцию рН раствора до требуемого значения производили только после ввода сорбента в модельный раствор, а последующее поддержание рН раствора на заданном уровне осуществляли с помощью рН-метра АНИОН 4100 и 0.1 N растворов серной кислоты и NaOH. Отметим, что в этих и других подобных экспериментах электроды рН-метра были постоянно погружены в модельный раствор с сорбентом в течение всего эксперимента. Рентгенофазовый анализ полученных порошков выполнен на дифрактометре ДРОН-6 в излучении К α -Cu. Удельная поверхность порошка МС (13,05 м²/г) и объем пор (3,73·10⁻⁴ см³/г) были определены методом БЭТ по адсорбции азота на установке Gemini VII 2390 V1.03 (USA). Химический анализ фильтрующего материала МС был выполнен по стандартным методикам с переводом твердой фазы в раствор и последующим его анализом атомно-адсорбционным методом.

Результаты химического и рентгенофазового анализа сорбента МС приведены ниже в таблицах 1 и 2, из которых следует, что сорбент МС состоит в основном из силикатов магния (форстерит и лизардит) и небольшой примеси магнетита. Кроме того, в МС содержится небольшое количество каких-то кальций- и алюминийсодержащих минералов, которые не удалось определить рентгенофазовым анализом (табл. 2).

При выдержке сорбента в дистиллированной воде было обнаружено повышение рН до значений 9–10 в зависимости от концентрации МС в растворе, обусловленное, по-видимому, частичным растворением в ней силикатов магния и соединений кальция. Химический анализ дистиллированной воды после выдержки в ней МС показал наличие в растворе ионов кальция (3 мг/дм³), магния (10,9 мг/дм³) и кремния (9,05 мг/дм³).

Таблица 1

Результаты рентгенофазового анализа сорбента МС

Обнаруженная фаза	Количество, масс.%
Mg ₂ SiO ₄ (форстерит)	98,31
Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (лизардит)	0,51
Fe ₃ O ₄	1,19

Результаты химического анализа сорбента МС

Элемент	Al	Ca	Fe	Mg	Si
Содержание, масс.%	0,8	0,4	6,4	22,8	15,9

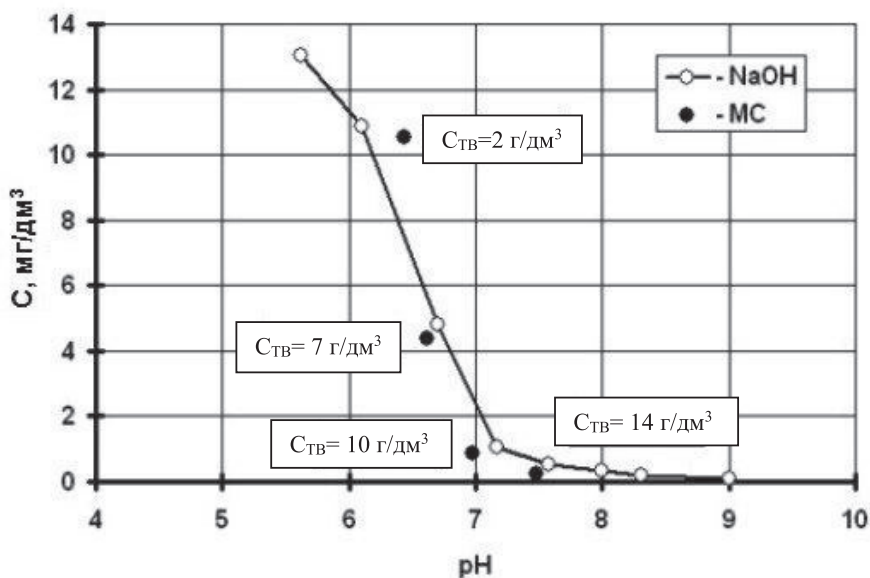


Рис. 1. Влияние pH и концентрации (С_{ТВ}) сорбента МС в модельном растворе на остаточное содержание (С) в нем ионов меди (начальная концентрация ионов меди в растворе 12,72 мг/дм³)

Очевидно, что повышение pH раствора, вызванное введением в него сорбента МС, приведет к тому, что нежелательные примеси в виде катионов тяжелых металлов, содержащиеся в загрязненном растворе, выпадут в осадок в форме соответствующих гидроксидов. Таким образом, можно предположить, что эффект очистки загрязненных растворов от данного типа примесей при использовании материала МС может быть обусловлен не только их адсорбцией на поверхности сорбента, но и увеличением pH раствора. Этот эффект хорошо демонстрирует рисунок 1, где показана остаточная концентрация ионов меди в модельном растворе при его подщелачивании (без введения фильтрующего материала МС) и при введении в раствор сорбента МС. В первом случае в модельный раствор для повышения pH медленно добавляли раствор NaOH и после 30-минутной выдержки отбирали пробу на анализ. Во втором случае в модельный раствор добавляли сорбент МС и через 30 минут выдержки сорбента в перемешиваемом мешалкой растворе измеряли pH последнего и также отбирали пробу на анализ. Для опытов с добавкой МС на рисунке 1 у каждой опытной точки показана концентрация сорбента в растворе.

Экспериментальные точки для обеих серий опытов, независимо от того, каким образом достигнуто данное значение pH раствора (введение в модельный раствор щелочи или добавление в него сорбента МС), легли практически на одну кривую (имеющиеся расхождения находятся в пределах экспериментальной ошибки). Это подтверждает, что удаление ионов меди из очищаемого раствора при добавлении в него материала МС происходит в основном за счет повышения pH (что приводит к выпадению в осадок гидроксида меди). Влияние адсорбции на процесс очистки раствора от ионов меди, по-видимому, незначительно. Пересчет полученных опытных данных проведен по классическому уравнению Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции:

$$A = A_{\infty} \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}, \quad (1)$$

где A — величина адсорбции, мг/г или мг/м²; A_{∞} — емкость адсорбционного монослоя сорбента, мг/г или мг/м²; K — константа адсорбционного равновесия, дм³/мг.

На графике в координатах $1/A$ — $1/C$ (рис. 2) расчетные точки неплохо аппроксимируются прямой (коэффициент корреляции 0,90), подтверждающей справедливость уравнения (1). Отсюда, если не принимать во внимание результаты, представленные на рисунке 1, можно сделать ошибочный вывод об удалении ионов меди из очищаемого раствора за счет их адсорбции на поверхности сорбента МС.

Для того, чтобы определить вклад адсорбции в процесс удаления ионов меди из раствора при использовании фильтрующего материала МС, были проведены эксперименты, в которых рН поддерживали постоянным за счет корректировки растворами серной кислоты и едкого натра. Кроме того, концентрация ионов меди была снижена так, чтобы исключить ее осаждение из раствора в виде гидроксида. Такая постановка экспериментов позволила исключить влияние фактора увеличения рН раствора (при введении в него МС) на удаление меди из раствора.

Некоторые результаты этих опытов показаны на рисунке 3 в координатах линейной формы уравнения (1). Как видно, экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую. Это свидетельствует о том, что фильтрующий материал МС способен удалять ионы меди из загрязненного раствора не только за счет повышения его рН, но и путем мономолекулярной адсорбции на своей поверхности.

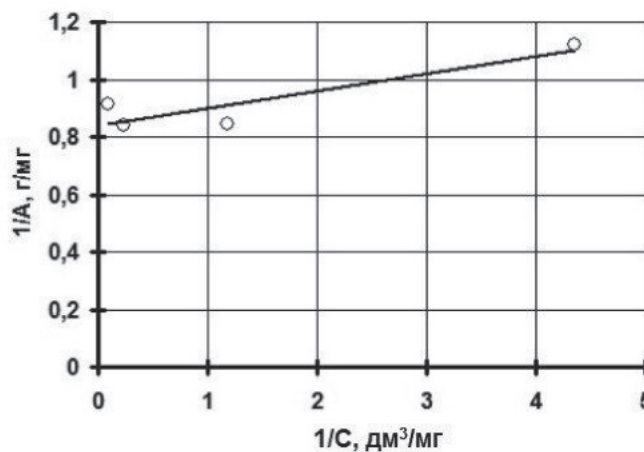


Рис. 2. Экспериментальные данные по осаждению ионов меди из модельного раствора при введении в него сорбента МС в координатах преобразованного уравнения (1)

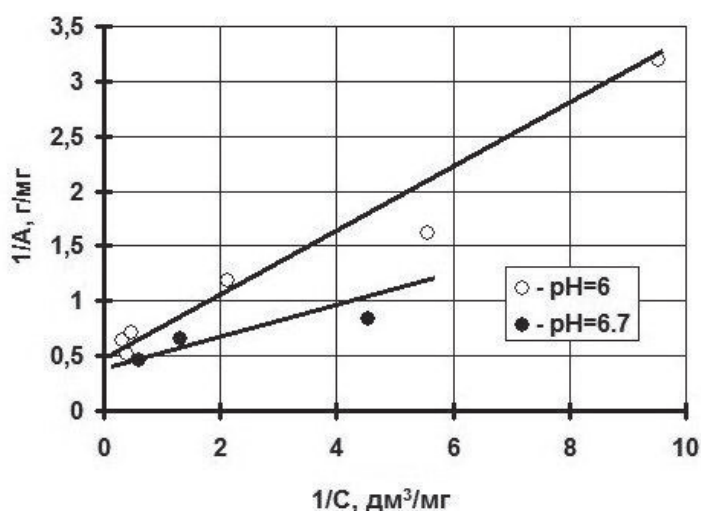


Рис. 3. Экспериментальные данные по сорбции ионов меди из модельного раствора при рН 6 и 6,7 сорбентом МС в координатах линейной формы уравнения (1)

Полученные данные позволили рассчитать параметры уравнения Ленгмюра (табл. 3). Отметим, что при $\text{pH} < 4$ адсорбцию ионов меди фильтрующим материалом МС в представленной работе не изучали.

Таблица 3

Зависимость параметров уравнения (1) от pH раствора, в котором протекает процесс сорбции ионов меди (R_c – коэффициент корреляции)

pH	A_{∞} , мг/г	A_{∞} , мг/м ²	K , дм ³ /мг	R_c
4	0,7945	0,0609	0,1175	0,966
5	0,7696	0,0509	0,6695	0,904
6	2,0036	0,1535	1,8841	0,981
6,7	2,5400	0,1946	2,8919	0,982

Из приведенных данных видно, что емкость адсорбционного монослоя материала МС с повышением pH раствора резко возрастает. Одновременно с этим наблюдается рост константы адсорбционного равновесия. При $\text{pH} > 6,7$ получить достоверные результаты не удалось из-за большой экспериментальной ошибки определения концентрации ионов меди в растворе.

Согласно данным, приведенным в работах [4, 5], емкость монослоя различных минеральных сорбентов по отношению к ионам меди лежит в диапазоне от 1,01 до 55,56 мг/г. Таким образом, фильтрующий материал МС по своим сорбционным свойствам сопоставим с другими минеральными сорбентами.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН.

Список литературы

1. Виноградов С. С. Обоснованность и необоснованность применения различных перечней ПДК для стоков гальванического производства // Водоснабжение и канализация. 2010. № 5–6. С. 113–118.
2. Марков В. Ф. Извлечение меди из промышленных стоков с помощью композиционного сорбента сильно-кислотный катионит — гидроксид железа // Альтернативная энергетика и экология. 2007. Т. 47. № 3. С. 144–149.
3. Новиков Ю. В., Ласточкин К. О., Болдина З. Н. Методы исследования качества воды водоемов. Москва: Медицина, 1990. 400 с.
4. Aydin H. Uzan S. Equilibrium and kinetic studies of copper (II) ion uptake by modified wheat shells // Desalination and Water Treatment. 2012. V. 44. P. 296–305.
5. Coruh S. Adsorption of copper (II) ions on montmorillonite and sepiolite clays: equilibrium and kinetics studies // Desalination and Water Treatment. 2012. V. 45. P. 351–360.

УДК 628.349.087.4

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ ГАЛЬВАНОХИМИЧЕСКОГО ПРОФИЛЯ

А. В. Колесников, Т. В. Давыдова, В. А. Колесников

(Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия, tdavydkova@mustr.ru)

Промышленные предприятия гальванохимической отрасли, в том числе производства, имеющие цеха размерной и электрохимической обработки, производства печатных плат и электротехники, в результате деятельности образуют жидкие технологические отходы, превышающие

нормативы допустимых сбросов и содержащие большое количество токсичных соединений, нефтепродуктов, поверхностно-активных веществ, органических соединений, образующихся при травлении отливок и термообработанных изделий, удалении лакировочных слоев, нанесении гальванических покрытий, подготовке поверхности перед лакокрасочной обработкой, и другие, связанные с особенностями выпускаемых изделий и используемых на предприятии технологий [1].

Применение современных технологических процессов позволяет снизить накопление техногенных отходов, но вместе с тем не снижает необходимости развития способов их переработки. С другой стороны, применение однотипных технологических решений для реальных многокомпонентных стоков и разных по природе примесей, их взаимное влияние друг на друга значительно затрудняет применение реагентных, мембранных и других классических методов очистки [2].

Проведены лабораторные исследования по совершенствованию средств и методов очистки загрязненных растворов, разработаны научные, технологические подходы, направленные на повышение эффективности процессов водоподготовки и водоочистки промывных и сточных вод на примере машиностроительного завода (г. Москва), а также отработанных технологических растворов по сложным и многокомпонентным системам от органических загрязнений.

На территории машиностроительного предприятия располагаются следующие участки: гальваническое производство (ГП) и производство гибких печатных плат (ГПП) для электроники с очистными сооружениями (ОС); лакокрасочное производство (ЛКП); производство композиционных материалов (ПКМ); модельный участок (МУ).

На участке ГПП применяются растворы NaOH, Na₂CO₃, фоторезист, раствор снятия фоторезиста СПФ-ВЩ, в который входит ненасыщенный олигомер, полиэфир, акриловый олигомер, сополимеры стирола, фотосенсибилизаторы, краситель, растворители. Эти реагенты в больших количествах попадают в технологические растворы, в сточные воды. Концентрация фоторезиста в растворах 10–15 г/дм³ (ХПК 10.000–12.000), а в промывной воде — 500–1000 ед. ХПК. В сточные воды при работе попадают промывные жидкости, имеющие в своем составе этилкарбитол, диацетоновый спирт, бутанол, диметилформаид, триэтаноламин, триэтиламин, додециловый спирт. Концентрация указанных компонентов в воде может достигать 1–100 мг/дм³, ХПК = 100–1000 ед. Указанные растворители могут легко растворять дибутилфталат (ДБФ).

На участке ПКМ используются эпоксидные смолы, полимерные эпоксидные компаунды, эпоксифенольные, фенольно-каучуковые и резиновые клеи, антиадгезионные смазки. При работе со связующими и клеями могут выделяться следующие вещества: эпихлоргидрин, фенол, формальдегид, пары растворителей.

В ходе изготовления моделей материалы входят в создаваемую конструкцию, а образуемые отходы в результате необратимых химических реакций превращаются в твердые, подлежащие утилизации согласно установленному порядку на предприятии.

На промышленных предприятиях гальванохимического профиля в процессе эксплуатации на участках образуются жидкие техногенные отходы, содержащие широкий спектр вредных химических веществ как органической (ДБФ, анилин, растворители, спирты), так и неорганической (Cu, Ni, Zn, Cd) природы.

С целью определения концентраций отдельных токсичных компонентов взяты пробы сточных вод из колодцев после их канализования от различных цехов и участков машиностроительного завода. Проведенные анализы проб (табл. 1) показали, что основные органические загрязнения (величина ХПК и ОУ) выявлены в пробах от ЛКМ, ПКМ и МУ. Наибольшее количество органических загрязнений в пробах от ПКМ. Органические соединения присутствуют в двух видах, а именно в твердом виде, о чем свидетельствуют данные анализа взвешенных веществ и мутность. Концентрация 1,5–5 г/дм³ (проба от ЛКМ и КНС), мутность 35–40 ед. (пробы от ЛКМ, ПКМ и МУ). Анилин и дибутилфталат во всех пробах не обнаружены на уровне контроля ПДК.

Из таблицы 2 следует, что показатели меди превышают норму концентраций. Высокая концентрация взвешенных веществ в пробе от очистных сооружений ГП и ГПП (0,4 г/дм³) свидетельствует о неэффективной работе отстойника. Состав взвешенных веществ в пробе от ГП и ГПП: Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, Cr(OH)₃, Fe(OH)₃, Cu(OH)₂, Ni(OH)₂, Al(OH)₃, карбонаты и фосфаты указанных металлов. Низкое содержание загрязняющих компонентов в пробе от общего выхода КНС свидетельствует о сильном разбавлении сточных вод от цехов (ГП, ПП, ЛКП, КМ).

Таблица 1

Результаты анализа проб машиностроительного предприятия на содержание органических компонентов

№	Показатель	Ед. изм.	Место отбора проб				
			Очистные сооружения ГП и ГПП	ЛКП	МУ	ПКМ	Общий выход, канализационная насосная станция (КНС)
1	ХПК	мгО ₂ /дм ³	60	195	175	650	140
2	Общий углерод	мг/дм ³	203	422	748	1500	658
3	pH	единиц	6,98	7,12	7,87	7,5	7,44
4	Eh (ОВП)	мВ	290	-20	-79	-60	-17
5	Мутность	NTU	1,1	43,7	35,2	40	15,8
6	Взвешенные вещества	г/дм ³	0,4	1,5	1,2	5	3,5
7	Анилин	ПДК	не обнаружено				
8	ДБФ	ПДК	не обнаружено				

Таблица 2

Результаты анализа проб машиностроительного завода на содержание ионов тяжелых металлов

№	Показатель	Ед. изм.	Место отбора проб				
			Очистные сооружения и ГПП	ЛКМ	МУ	ПКМ	Общий выход, КНС
1	Ni ²⁺	мг/дм ³	0,04	0,01	0,01	0,01	не обнаружено
2	Pb ²⁺	мг/дм ³	не обнаружено				
3	Zn ²⁺	мг/дм ³	0,14	0,08	0,05	0,05	0,04
4	Cu ²⁺	мг/дм ³	0,63	0,16	0,15	0,15	0,17
5	Cd ²⁺	мг/дм ³	не обнаружено				
6	Al ³⁺	мг/дм ³	0,41	0,12	0,12	0,12	0,12
7	Fe ³⁺	мг/дм ³	0,04	0,09	0,06	0,06	0,08
8	Cr ³⁺	мг/дм ³	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Низкое содержание в пробах ионов Cu, Ni, Zn, Fe, Cr, Al свидетельствует о большом расходе воды и неритмичности работы основных гальванических линий и установок. Эффективность работы очистных сооружений ГП за счет срока эксплуатации и предложенных технологий низкая.

Сброс растворов, растворителей, травления металлов, подготовки поверхности, обезжиривания приводит к увеличению концентрации органических загрязнений в сточной воде в 10–100 раз и снижению эффективности работы очистных сооружений.

Возможно обезвреживание малых объемов (до 1 дм³) органических растворителей путем добавления в них отработанного активированного угля (АУ) типа ОУ-Б в виде твердых отходов. Для этого рекомендуется применять на участках композиционных материалов (КМ) модульные локальные установки.

В связи с тем, что в процессах нанесения ЛКМ формируются загрязняющие вещества, выделяющиеся в процессе отверждения покрытий, особенно при повышенных температурах: формальдегид — из мочевино- и меламиноформальдегидных покрытий, фенол и формальдегид — из фенолоформальдегидных, эпихлоргидрин — из эпоксидных, дибутилфталат и фосфатные пластификаторы — из поливинилхлоридных. Необходимо строго следить, чтобы концентрации вредных веществ в атмосфере производственных помещений не превышали ПДК.

В целях снижения концентраций загрязнений сточных вод необходимо предусмотреть их сброс от участка ЛКП и от участка КМ в накопители ГП. Это позволит снизить концентрацию органических загрязнений за счет процессов сорбции на гидроксидных осадках (Fe, Al, Cr, Cu, Ni). Введение дополнительных сорбционных модулей с активированными углями позволит снизить попадание токсичных органических компонентов в сточные воды.

Далее (рис.) представлена предлагаемая схема очистных сооружений для промышленных предприятий гальванохимического профиля. Преимущества предлагаемых технических решений:

- модернизированная схема с использованием современных решений будет соответствовать нормам Мосводоканала;
- будет внедрена автоматическая система контроля параметров очистки (pH, Eh, Red/Ox, ХПК);
- pH очищаемой воды обеспечит удаление ионов Cu, Ni, Zn, Cd;
- позволит осуществлять очистку от органических загрязнений (ДБФ, анилин, растворители: ацетон, бензин, этилацетат, полимерные эпоксидные компаунды, в том числе: эпоксидные клеи, полимерный наполнитель, эпоксифенольные, фенольно-каучуковые и резиновые клеи, антиадгезионные смазки);
- осадок (малорастворимые соединения металлов) будет удаляться из отстойника регулярно;
- будет принята система утилизации отработанных технологических растворов (травления, обезжиривания, Cu, Ni);
- сточные воды от цехов ЛКП, ПКМ, основных источников загрязнения ДБФ и анилина также будут заведены на ОС для их очистки.

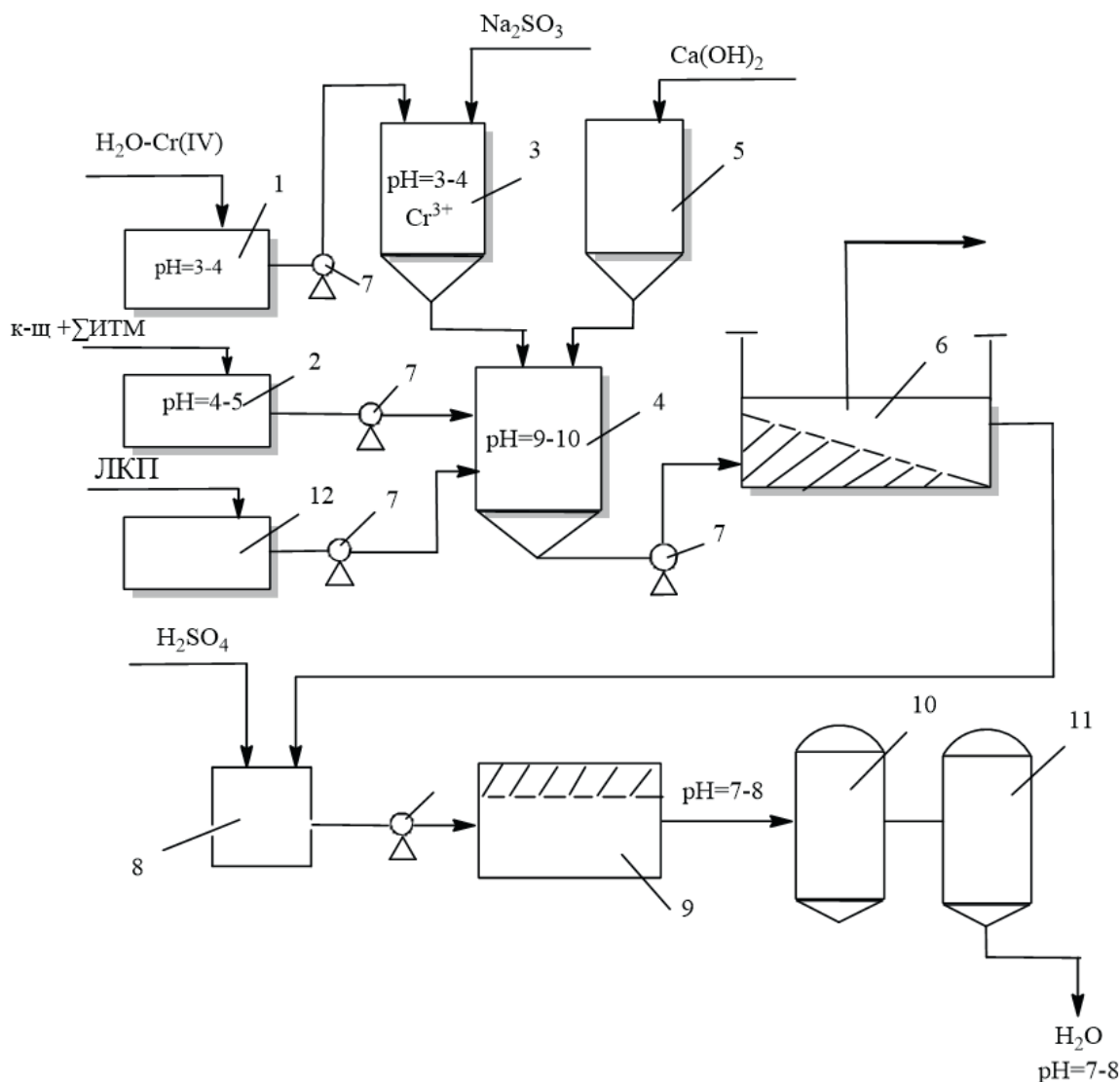


Рис. Предлагаемая модернизированная технологическая схема с использованием современных технологических решений для машиностроительного предприятия:

- 1 — емкость-приемник хромосодержащих стоков; 2 — емкость-приемник кислотнo-щелочных стоков;
 3 — реактор для восстановления хрома; 4 — реактор нейтрализации; 5 — емкость для хранения (дозирования) $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 6 — отстойник с выходом на фильтр-пресс; 7 — насосы; 8 — реактор понижения pH; 9 — электро-флотатор; 10, а, б — фильтры на АУ; 11 — реактор для приема сточных вод от ЛКП

На основании проведенного анализа участков и очистных сооружений гальванического производства, а также анализа наличия загрязняющих компонентов разработаны технические решения, которые повысят интенсификацию и эффективность процессов водоподготовки и водоочистки за счет применения современных физико-химических методов, технологических приемов и аппаратов очистки сточных вод.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.574.21.0169 от 26 сентября 2017 г., уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0169.

Список литературы

1. Постановление Правительства РФ от 21 июня 2013 г. № 525 «Об утверждении Правил осуществления контроля состава и свойств сточных вод».
2. Колесников В. А., Ильин В. И., Бродский В. А., Колесников А. В. Электрофлотация в процессах водоочистки и извлечения ценных компонентов из жидких техногенных отходов. Обзор. Ч. 1 // Теоретические основы химической технологии. 2017. Т. 51, № 4. С. 361–375.

УДК 541.13+11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОКИСЛЕНИЯ РАДИОАКТИВНОГО ГРАФИТА В РАСПЛАВЕ NiO-NaCl-KCl-Na₂CO₃-K₂CO₃ В АТМОСФЕРЕ АРГОНА

Н. М. Барбин^{1,2}, А. М. Кобелев², Д. И. Терентьев², С. Г. Алексеев

(1 — Уральский государственный аграрный университет, г. Екатеринбург, Россия, NMBarbin@mail.ru;

2 — Уральский институт ГПС МЧС России, г. Екатеринбург, Россия, antonkobelev85@mail.ru).

Среди всей массы накопленных РАО графит занимает особое место. После длительного облучения графит не приобретает никаких свойств, которые могли бы ему создать область полезного применения [1]. Суммарное количество облученного реакторного графита в России составляет около 55 тыс. т. [2]. Помимо России, проблема обращения с облученным реакторным графитом актуальна для Великобритании, где его образуется более 77 тыс. т, США — 50 тыс. т и Франции — 23 тыс. т [3]. Общее количество накопленного во всем мире облученного графита составляет около 250 тыс. т.

В настоящий момент в мире не существует окончательного решения по проблеме утилизации отработанного графита [4]. Наиболее перспективным способом обращения с отработавшими графитовыми материалами является сжигание [1]. По оценке специалистов, сжигание отработанного графита даст в итоге радиоактивные отходы, готовые для длительного захоронения, объемом 1–2% от первоначального объема графита [1].

Предлагаются разные способы сжигания графита: традиционное; в кипящем слое; с помощью плазмохимического реактора; газификация перегретым водяным паром (пиролиз); в расплаве карбонатов щелочных металлов в присутствии окислителя; в расплаве одного из карбонатов щелочных металлов или их смесей в присутствии оксида свинца.

Целью работы является определение равновесного состава газовой фазы при беспламенном окислении радиоактивного графита в расплаве NiO-NaCl-KCl-Na₂CO₃-K₂CO₃ в атмосфере аргона в широком температурном диапазоне. Задача работы состоит в проведении термодинамического моделирования рассматриваемой системы.

Методика эксперимента. Исследования поведения радионуклидов U, Pu, накопленных в графите ядерного реактора, проводили методом термодинамического моделирования в температурных интервалах от 373 до 3273 К в расплаве NiO-NaCl-KCl-Na₂CO₃-K₂CO₃ в атмосфере аргона. Метод термодинамического моделирования ранее успешно применяли в химии и металлургии [7–11]. Расчет проведен с помощью программы TERRA, предназначенной для определения состава фаз, термодинамических и транспортных свойств систем с учетом химических и фазовых превращений. Теоретические основы, заложенные в программный комплекс, приведены в работах [5, 6]. Расчет равновесного состава фаз и параметров равновесия проводится с использованием справочной базы данных свойств индивидуальных веществ (ИВТАНТЕРМО, HSC и др.).

Информация об исходном составе радиоактивного графита взята из [12, 13] и приведена в таблице 1. Предполагаемые формы существования радионуклидов в данной системе приведены в таблице 2.

Таблица 1

Состав исходной системы

Фаза		Фазовый состав	Содержание, % масс.
Газовая (62,5% масс.)		Ar	100
Конденсированная фаза (37,5% масс.)	Оксидная (15,6% масс.)	NiO	100
		NaCl	25
	Солевая (18,7% масс.)	KCl	25
		Na ₂ CO ₃	25
		K ₂ CO ₃	25
		Радиоактивный графит (3,2% масс.)	C
		U	2,341685475
	Pu	0,088086	

Таблица 2

Предполагаемые формы существования радионуклидов

Радионуклид в графите	Тип соединения в равновесной системе
¹² C, ¹⁴ C	C _(к) , C _(г) , CO _(г) , CO _{2(г)} , C ₂ O _(г) , C ₃ O _{2(г)} , Ni ₃ C _(к) , NiCO _{3(к)} , ClCO _(г) , CO ⁺ , CO ₂ ⁺
²³⁸ U, ²³⁶ U, ²³⁵ U	U _(г) , UO _(г) , UO _{2(к)} , UO _{2(г)} , UO _{3(к)} , UO _{3(г)} , U ₃ O _{8(к)} , U ₄ O _{9(к)} , UOCl _(к) , UO ₂ Cl _{2(к)} , U ⁺ , UO ₂ ⁺ , UO ₂ ⁻ , UO ₃ ⁻
²³⁹ Pu, ²⁴⁰ Pu, ²⁴¹ Pu, ²⁴² Pu	PuO _{2(к)} , PuO _{2(г)} , PuO _(п.) , PuO ⁺

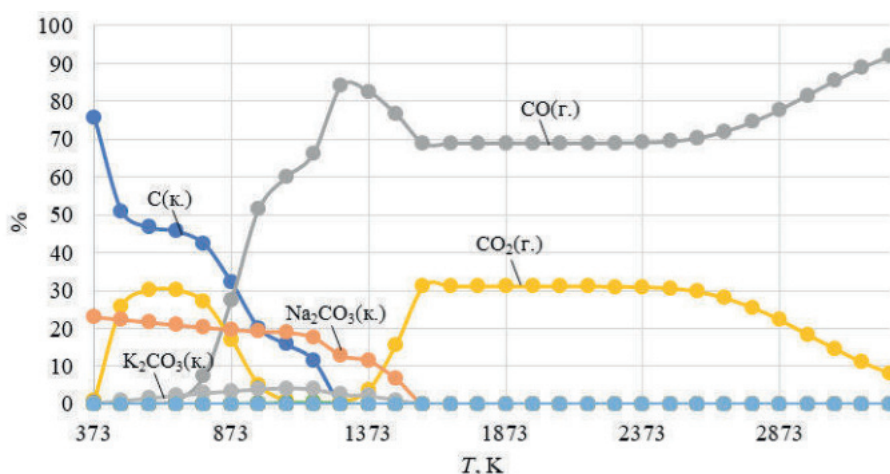


Рис. 1. Распределение углерода по равновесным фазам при сжигании радиоактивного графита

Результаты и их обсуждение. Распределение углерода по фазам представлено на рисунке 1. Оксид никеля взаимодействует с углеродом, образуя Ni. В интервале температур от 373 до 573 К содержание конденсированного углерода уменьшается до ~47%, Na₂CO₃ до ~22%, но увеличивается содержание CO₂ до ~30% и K₂CO₃ до ~1%. При температуре от 573 до 873 К уменьшается содержание конденсированного С до ~32%, Na₂CO₃ до ~20%, CO₂ до ~17%, но увеличивается содержание K₂CO₃ до ~3% и СО до ~28%. На участке температур от 873 до 1073 К уменьшается содержание С до ~16%, CO₂ до ~1%, Na₂CO₃ до ~19%, но увеличивается содержание СО до ~60%

и K_2CO_3 до ~4%. В диапазоне температур от 1073 до 1273 К увеличивается содержание CO до ~84% и уменьшаются до нуля содержания C и CO_2 . При этом доля Na_2CO_3 достигает ~13%, а K_2CO_3 – 3%. В диапазоне температур от 1273 до 1573 К увеличивается содержание CO_2 до ~31% и уменьшается содержание CO до ~69%, а доля K_2CO_3 и Na_2CO_3 достигает нуля. При температуре от 1573 до 2373 К углерод в системе находится в виде газообразных CO ~69% и CO_2 ~31%. На участке температур от 2373 до 3273 К уменьшается содержание газообразного CO_2 до ~8% и увеличивается содержание газообразного CO до ~92%.

Распределение урана по фазам представлено на рисунке 2. При температуре от 373 до 473 К U находится в виде конденсированного UO_2Cl_2 . На участке температур от 473 до 573 К уменьшается доля UO_2Cl_2 до ~24% и увеличивается UO_2 до ~76%. В диапазоне температур от 573 до 673 К уменьшается содержание UO_2Cl_2 до нуля и увеличивается содержание UO_2 до ~99%, а $NaUO_3$ до ~1%. При температуре от 673 до 973 К уменьшается содержание UO_2 до ~88% и увеличивается $NaUO_3$ до ~12%. В области температур от 973 до 1073 К уменьшается содержание UO_2 до ~72% и увеличивается $NaUO_3$ до ~26%, Na_3UO_4 до 2%. На участке температур от 1073 до 1273 К уменьшаются содержания UO_2 до ~24% и $NaUO_3$ до ~26%, но увеличивается доля Na_3UO_4 до ~50%. При температурах от 1273 до 1473 К содержание UO_2 приближается к 12% и Na_3UO_4 – 37%, но увеличивается $NaUO_3$ до ~43%, Na_2UO_4 до ~6%, ионизированного UO_3^- до 2%. В области температур от 1473 до 1673 К уменьшаются доли UO_2 , Na_3UO_4 , $NaUO_3$, Na_2UO_4 до нуля и увеличивается UO_3^- до 100%. На участке температур от 1673 до 3273 К уран находится в виде ионизированного UO_3^- .

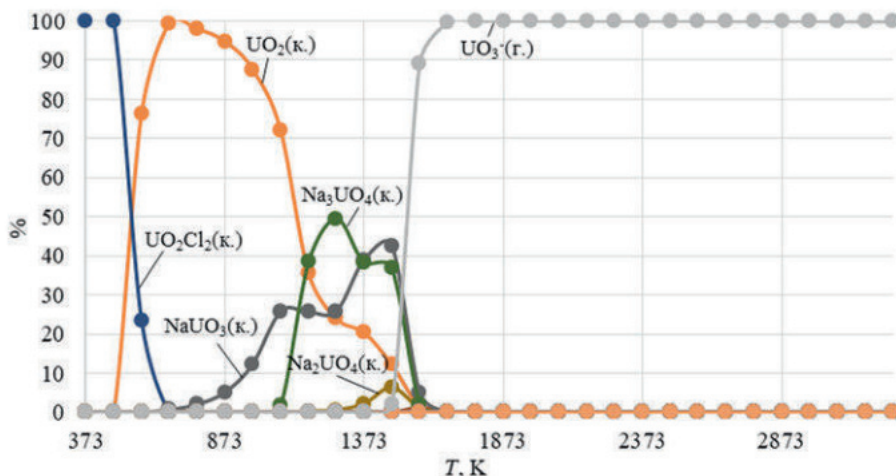


Рис. 2. Распределение урана по равновесным фазам при сжигании радиоактивного графита

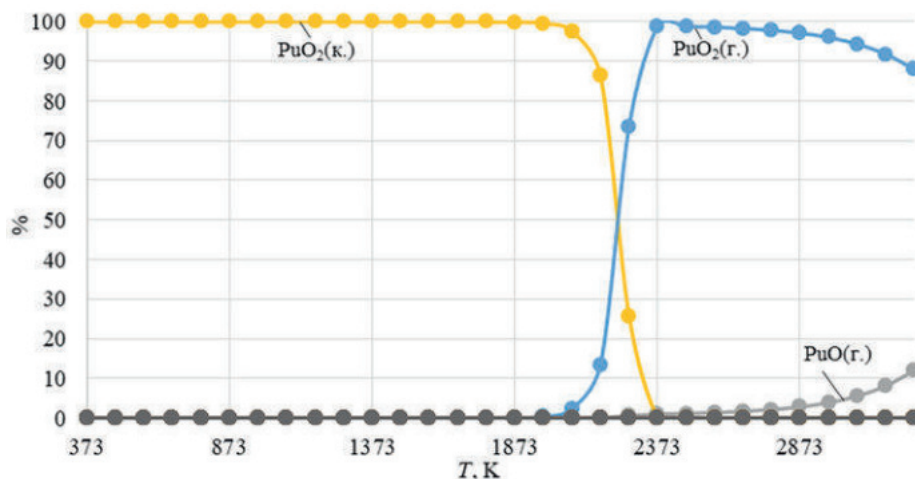


Рис. 3. Распределение плутония по равновесным фазам при сжигании радиоактивного графита

Распределение плутония по фазам представлено на рисунке 3. На участке температур от 373 до 1873 К плутоний находится в виде PuO_2 . При температуре от 1873 до 2173 К уменьшается содержание конденсированного PuO_2 до ~86%, но увеличивается содержание парообразного PuO_2 до ~14%. В интервале температур от 2173 до 2373 К уменьшается до нуля содержание конденсированного PuO_2 . При этом доля парообразного PuO_2 достигает 99%, а парообразного PuO — 1%. При температуре от 2373 до 3273 К уменьшается содержание парообразного PuO_2 до ~88% и увеличивается содержание парообразного PuO до ~12%.

Заключение. Методом термодинамического моделирования исследовано поведение радионуклидов при беспламенном окислении радиоактивного графита в расплаве $\text{NiO-NaCl-KCl-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ в атмосфере аргона. По его результатам построены графические зависимости распределения радионуклидов (U, Pu) по фазам. Определено, что при температуре 1273 К конденсированный углерод сгорает с образованием CO и CO_2 . При увеличении температуры до 1673 К испаряются конденсированные соединения урана. Нагревание системы до температуры 2373 К приводит к испарению конденсированного PuO_2 . При температуре свыше 2373 К в системе присутствует только парогазовая фаза.

Список литературы

1. Цыганов А. А., Хвостов В. И., Комаров Е. А. и др. Проблемы утилизации реакторного графита остановленных промышленных уран-графитовых реакторов // Известия Томского политехнического университета. 2007. Т. 310, № 2. С. 94–98.
2. Росатом отработает метод обезвреживания радиоактивного графита из реакторов. Российское атомное общество. URL: <http://www.rosatom.ru/journalist/smi-about-industry/rosatom-otrabotaet-metod-obezvrezhivaniya-radioaktivnogo-grafita-iz-reaktorov/> (дата обращения: 04.03.2019).
3. 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: 04.03.2019).
4. МАГАТЭ. Progress in Radioactive Graphite Waste Management // IAEA. Vienna. Report IAEA-TECDOC-1647. 2010. 41 p.
5. Белов Г. В., Трусов Б. Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. М.: МГТУ, 2013. 96 с.
6. Ватолин Н. А., Моисеев Г. К., Трусов Б. Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.
7. Барбин Н. М., Кобелев А. М., Терентьев Д. И., Алексеев С. Г. Термодинамическое моделирование термических процессов с участием актиноидов (U, Am, Pu) при нагреве радиоактивного графита в парах воды // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 5. С. 445–448.
8. Барбин Н. М., Кобелев А. М., Терентьев Д. И., Алексеев С. Г. Поведение углерода и урана при нагревании радиоактивного графита в парах воды. Термодинамическое моделирование // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 16–20.
9. Barbin N., Kobelev A., Terent'ev D., Alekseev S. Computer modeling of thermal processes involving cs during heating of radioactive graphite in water vapor // MATEC Web of Conferences. 115. 04005 (2017).
10. Кобелев А. М., Барбин Н. М., Терентьев Д. И., Алексеев С. Г. Теплофизические характеристики системы радиоактивный графит — водяной пар // Всерос. конф. «XXXI Сибирский теплофизический семинар». Новосибирск: Ин-т теплофизики СО РАН им. С. С. Кутателадзе, 2014. С. 525–527.
11. Барбин Н. М., Кобелев А. М., Терентьев Д. И., Алексеев С. Г. Термодинамическое моделирование поведения урана, плутония, америция и европия при горении радиоактивного графита в парах воды // IX семинар вузов по теплофизике и энергетике. Казань: КГЭУ, 2015. С. 71–78.
12. 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.
13. 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.

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Р. И. Корнейков, В. И. Иваненко

(Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Мурманская область, Россия, korneikov@chemy.kolasc.net.ru)

На горнодобывающих и горноперерабатывающих предприятиях образуются технологические стоки, содержащие высокие концентрации катионов токсичных металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и т.д.) [1, 2]. Такие отходы, попадая в окружающую среду, оказывают негативное воздействие на экосистемы. Сложность переработки растворов обусловлена многокомпонентностью состава и высокими концентрациями отдельных соединений в сравнении с содержанием катионов-токсикантов. Для очистки технологических растворов перспективны ионообменные методы, а в качестве ионитов интерес могут представлять сорбционные материалы на основе фосфатов титана (IV) с мольным соотношением $\text{P} : \text{Ti} \leq 1$, обладающие высокими сорбционными характеристиками, устойчивостью и обеспечивающие надежную иммобилизацию высокотоксичного сорбата [3 и 4]. Однако сорбционные свойства вышеуказанных соединений в отношении катионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} изучены недостаточно. Цель работы заключалась в исследовании сорбционных свойств сорбентов на основе гидрофосфатов оксититана (IV) по отношению к указанным катионам металлов.

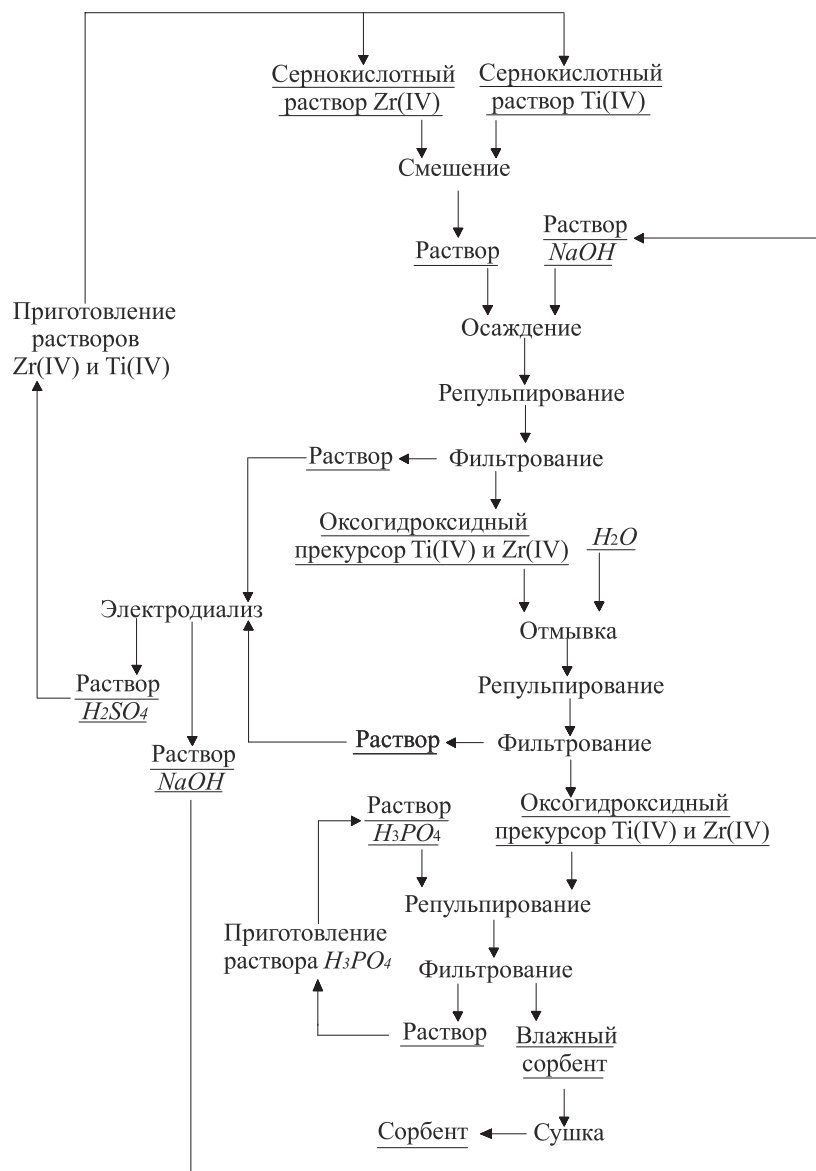


Рис. 1. Принципиальная схема получения сорбентов на основе гидрофосфатов оксититана

Синтез сорбционных материалов осуществляли в соответствии с разработанными авторами подходами по схеме, представленной на рисунке 1. Ранее было показано, что модифицирование сорбентов катионами металлов, отличающихся от титана (IV) по кислотно-основным свойствам, например Zr (IV), способствует повышению ионообменных свойств [3]. Синтезированные аморфные сорбенты на основе гидратированных оксогидроксофосфатных соединений титана (IV) имели состав: титанофосфатные — $\text{TiO}_{(2-x-y)}(\text{OH})_{2y}(\text{HPO}_4)_x \times n\text{H}_2\text{O}$, где $x = 0,3-1,0$, $y = 0-0,5$, $n = 1,3-6,3$; модифицированные цирконием (IV) — $\text{Zr}_x\text{TiO}_{(1+2x-y)}(\text{OH})_{2y}(\text{HPO}_4)_x \times n\text{H}_2\text{O}$, где $x = 0,1-0,25$, $y = 0-2x$. Все образцы содержат конституционную (в виде гидроксо- и гидрофосфатных групп) и координационную (в виде аквалигандов) воду.

В работе определено влияние «обводненности» сорбента на его физико-химические свойства. Показано, что в гидратированных образцах значение статической обменной емкости (СОЕ) соответствует теоретически рассчитанной (рис. 2). Дегидратация ионитов приводит к снижению значений СОЕ. Также снижается и удельная поверхность ($S_{\text{уд}}$) синтезированных соединений, причем для немодифицированного образца $S_{\text{уд}}$ уменьшается существенней.

Значительное увеличение размеров частиц сорбционных материалов практически не оказывает влияния на статическую обменную емкость. Так, для образца состава $\text{TiOHPO}_4 \times 3,17\text{H}_2\text{O}$ значения СОЕ по катионам кобальта при размерах частиц 5 мкм и 160–630 мкм составляет 4,53 и 3,86 мг-экв \times г $^{-1}$ соответственно. Для образца состава $\text{Zr}_{0,1}(\text{TiO})(\text{OH})_{0,4}(\text{HPO}_4) \times n\text{H}_2\text{O}$ при аналогичной крупности частиц СОЕ составляет 4,67 и 4,22 мг-экв \times г $^{-1}$. В случае легированного цирконием образца СОЕ снижается в меньшей степени, что связано, вероятно, с большей доступностью ионообменных центров сорбента.

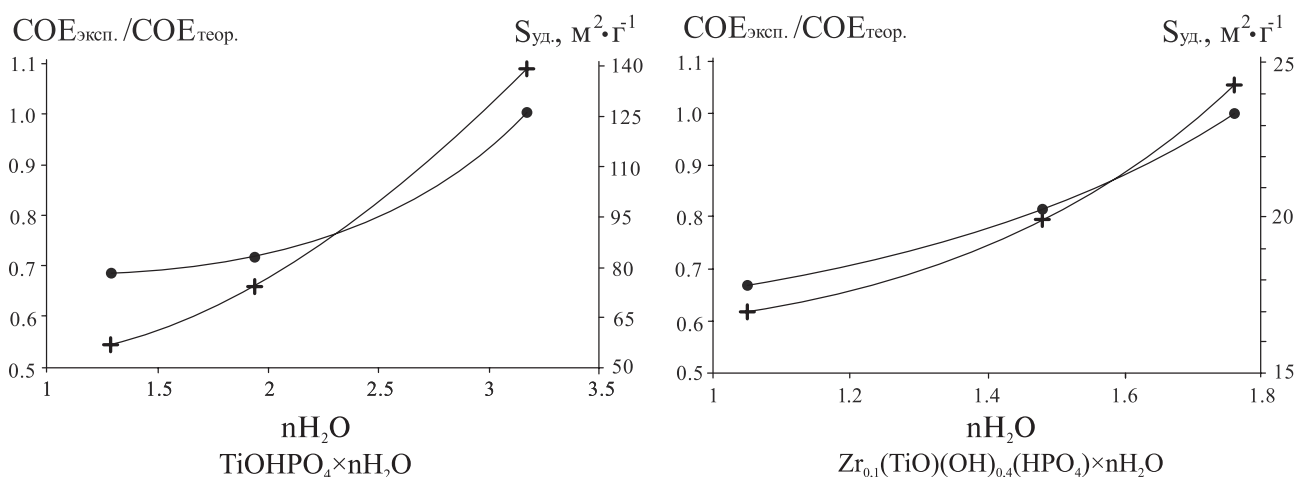


Рис. 2. Изменение $\text{COE}_{\text{эксп.}}/\text{COE}_{\text{теор.}}$ (●) и $S_{\text{уд}}$ (+) при дегидратации сорбентов

Если зависимость статической обменной емкости от содержания «свободной» воды в составе сорбента антибатна, то зависимость константы гетерогенного катионного замещения ($-\lg K_{\text{обм}}$), характеризующей селективность ионообменной матрицы к катионам металлов, от «обводненности», напротив, симбатна (табл. 1). Повышение значений $-\lg K_{\text{обм}}$ при дегидратации сорбционных материалов по отношению к Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , возможно, связано с усилением подвижности ионов водорода функциональных групп сорбента (HPO_4^{-2} -групп), вследствие чего повышается сродство ионообменной матрицы к катионам металлов.

Таблица 1

Зависимость $-\lg K_{\text{обм}}$ от гидратации сорбентов различного состава по катионам металлов

Состав сорбента	$n\text{H}_2\text{O}$	$-\lg K_{\text{обм}}$			
		Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
$\text{TiOHPO}_4 \times n\text{H}_2\text{O}$	3,17	2,62	2,74	2,85	-
	1,93	2,16	2,31	2,42	-
$\text{Zr}_{0,1}(\text{TiO})(\text{OH})_{0,4}(\text{HPO}_4) \times n\text{H}_2\text{O}$	1,76	1,73	1,80	1,93	1,55
	1,48	1,57	1,68	1,82	1,42
	1,05	1,39	1,44	1,64	1,27

При изучении влияния анионного фона электролита при извлечении катионов 3d-элементов установлено, что селективность сорбционной матрицы на примере легированного цирконием образца снижается в сульфатных и нитратных средах в ряду $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Co}^{2+}$, в хлоридных — $\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ (также изменяются и кристаллохимические радиусы катионов металлов [5]).

Исследования по сорбционному извлечению катионов меди и никеля из растворов, моделирующих технологические стоки горно-металлургической компании «Норникель», показали, что в присутствии высоких концентраций фоновых компонентов (NaCl и Na_2SO_4) при $\text{pH} \sim 5$ (отношении жидкой и твердой фаз Ж: Т = 100) немодифицированные и модифицированный цирконием образцы эффективно сорбировали катионы Cu^{2+} , в то время как катионы Ni^{2+} не извлекались.

Таблица 2

Значения $\lg K_{\text{обм}}$ на сорбенте состава $\text{Zr}_{0,1}(\text{TiO})(\text{OH})_{0,4}(\text{HPO}_4) \cdot 1,76 \text{H}_2\text{O}$ в растворах с различной природой анионного фона электролита

Раствор	- $\lg K_{\text{обм}}$			
	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
Нитратный	-	1,63	1,46	1,31
Сульфатный	1,59	1,68	1,51	1,35
Хлоридный	1,73	1,80	1,93	1,55

При понижении значений pH сорбции до ~ 4 существенно повышалась эффективность извлечения и меди, и никеля. Возможно, это связано с подавлением процесса образования гидроко-комплексов катионов металлов в этой области pH. Титаноциркониевая матрица эффективно сорбировала Cu^{2+} и Ni^{2+} , а титановый образец обладал большим сродством к катионам никеля.

Таблица 3

Коэффициенты распределения (K_d) Cu^{2+} и Ni^{2+} при их совместном присутствии в растворе на сорбентах различного состава

(состав раствора: ($\text{г} \times \text{л}^{-1}$) $\text{Cu}^{2+} - 0,125$; $\text{Ni}^{2+} - 0,118$; $\text{NaCl} - 58,5$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 142$)

pH	Сорбент	$K_d, \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	
		Cu^{2+}	Ni^{2+}
5,1–5,2	$\text{Zr}_{0,1}(\text{TiO})(\text{OH})_{0,4}(\text{HPO}_4) \cdot 1,76\text{H}_2\text{O}$	6152	32
	$\text{TiO}(\text{OH})_{0,24}(\text{HPO}_4)_{0,88} \cdot 1,89\text{H}_2\text{O}$	5734	6
3,8–4,0	$\text{Zr}_{0,1}(\text{TiO})(\text{OH})_{0,4}(\text{HPO}_4) \cdot 1,76\text{H}_2\text{O}$	24900	12700
	$\text{TiO}(\text{OH})_{0,24}(\text{HPO}_4)_{0,88} \cdot 1,89\text{H}_2\text{O}$	12400	502

Можно предположить, что использование модифицированных ниобием (V) сорбентов, у которых подвижность протонов ионообменных групп выше, чем у модифицированных цирконием (IV) матриц, позволит более эффективно извлекать катионы высокотоксичных металлов [3], снижая затраты на реагенты для корректировки значений pH эффективной сорбции.

Таким образом, показано, что сорбционные материалы на основе фосфатов титана (IV) обладают высокими значениями статической обменной емкости. Рассчитанные коэффициенты распределения показывают, что разработанные составы перспективны для очистки от катионов токсичных металлов многокомпонентных технологических стоков горно-металлургических производств, причем модифицированный цирконием образец представляет интерес для коллективного извлечения катионов металлов из сложных по химическому составу систем.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ) в рамках научного проекта № 17–19–01522.

Список литературы

1. Киреев Д. С., Белоглазов И. Н., Эль-Салим С. З. Интенсификация процесса сорбции цветных металлов из сточных вод в переменном электрическом поле // Цветные металлы. 2007. № 5. С. 42–45.
2. Касиков А. Г. Пути снижения загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами при переработке сульфидных медно-никелевых руд // Экология и развитие Северо-Запада России. СПб.: МАНЭБ, 2002. С. 271–275.
3. Иваненко В. И., Локшин Э. П., Корнейков Р. И., Калинин В. Т. Повышение эффективности титано-фосфатных сорбентов модифицированием катионами переходных металлов // ДАН. 2011. Т. 439, № 4. С. 493–495.
4. Иваненко В. И., Корнейков Р. И., Локшин Э. П. Имобилизация катионов металлов титанофосфатными сорбентами // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 2 С. 140–146.
5. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Госхимиздат. 1962. 288.

УДК 546.824–31

ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА (TiO_2) ИЗ ЖИДКИХ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

В. А. Колесников, А. В. Перфильева, В. С. Касьянов, С. А. Кабанова, А. В. Колесников
(Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия,
artkoles@list.ru)

Целью данного исследования является определение направлений повышения эффективности электрофлотационного извлечения TiO_2 из водных растворов электролитов в присутствии различных добавок (флокулянтов, поверхностно-активных веществ (ПАВ), коагулянтов).

Диоксид титана широко используется в производстве красок, эмалей, бумаги, полимерных композиций, функциональной керамики, а также при получении нерастворимых анодных материалов для электрохимических процессов [1]. Требования к оксидам титана постоянно растут, наибольший интерес представляют композиции суспензии водного раствора диоксида титана в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) [2–5]. В связи с расширением применения диоксида титана, особенно частиц малых размеров, при использовании золь-гель технологий в технологических процессах образуются жидкие техногенные отходы, содержащие коллоидно-устойчивые композиции TiO_2 в водных растворах электролита.

Известно, что оксиды и гидроксиды металлов, в том числе TiO_2 , являются коллоидно-устойчивыми системами в водных растворах, имеют малый размер частиц, трудно подвергаются процессам седиментации и фильтрации и часто становятся источником загрязнений окружающей среды [3, 6]. Все цветные тяжелые и редкоземельные металлы и их соединения являются токсичными. ПДК для оксида титана составляет 0,1...0,01 мг/дм³. Значения ПДК для других соединений титана равно 0,1 мг/дм³. Для извлечения высокодисперсных частиц оксидов и гидроксидов применяют различные методы, такие как седиментация, фильтрация, флотация, электрофлотация [6].

Разработка методов эффективного извлечения дисперсной фазы TiO_2 является актуальной задачей, так как традиционные методы седиментации, фильтрации и флотации для высокодисперсных частиц TiO_2 неэффективны. Публикации по электрофлотационному извлечению TiO_2 ограничены. Представляет интерес работа [7] по флотационному извлечению TiO_2 с применением реагента собирателя с концентрацией 100...300 мг/дм³ в расчете на 1 г TiO_2 .

Исследования, проведенные по электрофлотации оксидов и гидроксидов металлов [8–9], показали, что наиболее эффективно процесс протекает для частиц дисперсной фазы с размерами от 10 до 100 мкм, имеющими небольшой положительный или нулевой заряд (ζ -потенциал, равный 0 ... +5 мВ). При сильно отрицательно заряженных частицах процесс протекает менее эффективно.

Лабораторные исследования эффективности процесса электрофлотационного извлечения частиц дисперсной фазы оксида титана из водных растворов проводили в непроточном электрофлотаторе с нерастворимым анодом. Колонна электрофлотатора выполнена из стекла, площадь поперечного сечения 10 см², объем обрабатываемого раствора 500 см³, высота аппарата 800 мм, вентиль отбора проб располагается на высоте 40 мм от электродного блока. Электродный блок включает в себя нерастворимый анод, выполненный из ОРТА (титановая основа с пленочным покрытием

из оксидов кобальта и рутения, нанесенным термическим разложением смеси их солей), и катод, выполненный из сетки нержавеющей стали с размером ячеек 0,5×0,4 мм, толщина проволоки 0,3 мм.

Эффективность электрофлотационного извлечения TiO_2 из водных растворов оценивали по степени извлечения α , которую рассчитывали как отношение разницы между исходным $C_{исх}$ и конечным $C_{кон}$ содержанием частиц в растворе к их исходному содержанию:

$$\alpha = (C_{исх} - C_{кон}) / C_{кон} * 100\%.$$

Определение исходной и остаточной концентрации TiO_2 проводили на портативном турбидиметре HANNA HI 98703 в диапазоне от 0,00 до 1000 NTU (нефелометрические единицы мутности). Определение распределения частиц по размерам проводили с помощью лазерного анализатора частиц Analysette NanoTec/MikroTec/XT («Анализетте 22 НаноТек»). Определение заряда частиц выполняли с помощью современного лазерного анализатора характеристик частиц субмикронного и нанодиапазона Malvern Zetasizer Nano, который также позволяет измерять размер частиц нанодиапазона. Измерения выполнены в ЦКП им. Д. И. Менделеева

Рассмотрим экспериментальные результаты по электрофлотации (ЭФ) и фильтрации (Ф) TiO_2 , присутствующего в водных растворах электролитов различного состава. Исследовано влияние pH раствора на эффективность ЭФ извлечения TiO_2 в диапазоне pH = 2...12 в растворах 1 г/дм³ NaCl. Экспериментальные данные представлены в таблице 1. Установлено, что степень извлечения при ЭФ дисперсной фазы TiO_2 в отсутствие ПАВ не превышает 10...15% во всем исследованном диапазоне pH. Фильтрация дает степень извлечения 80–90% (pH = 2–3) и 40–50% при pH = 4–11. Низкие эффекты электрофлотационного извлечения связаны с высокой коллоидной устойчивостью системы (осаждение протекает на 40...50% за 4 ч) и малым размером частиц.

Анализ показал, что размер частиц TiO_2 не превышает 1 мкм. Электрофлотацией, как правило, извлекают частицы гидроксидов, оксидов, размер которых составляет 10...100 мкм. Известно, что для TiO_2 ионы H_3O^+ , OH^- являются потенциалопределяющими для заряда поверхности частиц, знака и величины ζ -потенциала. Изоэлектрическая точка для TiO_2 определена в диапазоне pH = 6. В растворах при pH = 6–11 величина ζ -потенциала составляет –5 ... –20 мВ.

Таблица 1

Влияние pH раствора на электрофлотационное и фильтрационное извлечение TiO_2 из водных растворов при использовании ПАВ анионогенного (NaDDS) и катионного (СЕПТАПАВ)

pH	α , %					
	без ПАВ		NaDDS		СЕПТАПАВ	
	ЭФ	Ф	ЭФ	Ф	ЭФ	Ф
2	12	84	11	89	12	87
3	16	90	37	84	26	79
4	12	52	11	67	16	75
5	8	43	10	75	14	71
6	4	41	20	70	12	64
7	4	41	20	73	14	66
8	4	42	22	70	5	43
9	4	43	29	71	6	44
10	8	45	14	71	5	42
11	6	48	18	77	6	47

Условия эксперимента: $C_{исх} TiO_2 - 50 \text{ мг/дм}^3$, $C_{исх} NaCl - 1 \text{ г/дм}^3$; $C_{исх} ПАВ - 5 \text{ мг/дм}^3$; $I = 0,4 \text{ А/дм}^3$; $\tau = 20 \text{ мин.}$; Ф — фильтрация; ЭФ — электрофлотация.

Анализ показывает, что при пропускании раствора через фильтр «синяя лента» удастся отделить частицы, размер которых превышает 1 мкм. Фильтр не задерживает частицы размером 0,1...0,5 мкм, и частицы TiO_2 переходят в раствор. Отмечено, что с увеличением pH = 4...12 примерно 50% частиц имеют размер 1 мкм. При добавлении ПАВ анионной природы NaDDS происходит увеличение степени извлечения TiO_2 до 20...40%. Максимальная степень извлечения наблюдается

при pH = 3. Указанный эффект связан с укрупнением дисперсной фазы. Наличие ПАВ в системе приводит к повышению эффективности процессов фильтрации с 40...50 до 70...75%. Как показали исследования, у анионных ПАВ область адсорбции составляет pH = 2...6.

Влияние катионного СЕПТАПАВ практически не проявляется, степень извлечения возрастает на 5%. Отсутствие влияния катионных ПАВ связано с затруднением их адсорбции на частицах, несущих положительный заряд (pH = 2...6) и небольшой отрицательный заряд (pH = 6...10).

Установлено, что флокулянты различной природы Zetag 8185(K), Praestol 2530 (A) не оказывают положительного влияния при pH = 2...11, степень извлечения не превышает 15%. Отмечено, что добавление в раствор амфотерных ПАВ (бетаПАВ АП.45 и бетаПАВ А.1214.30) приводит к росту величины степени извлечения (до 35 и 26% соответственно). В растворах, содержащих 1 г/дм³ Na₂SO₄, pH = 3,5, при добавлении неионогенного ПАВ (ПЭО-1500) степень извлечения TiO₂ составляет 45...50%. При фильтрации удается извлекать за счет укрупнения частиц 95% TiO₂. Добавление коагулянта (Аква-Аурат 10 и Аква-Аурат 30), содержащего ионы Al³⁺, не приводит к увеличению степени извлечения TiO₂.

Исследовано влияние коагулянтов (Fe, Al), а также порошкообразного угля (ОУ-Б) на эффективность электрофлотационного процесса. Введение указанных добавок приводит к улучшению дисперсной фазы TiO₂ — Me(OH)₃ (pH = 6,0), TiO₂ — Me(OH)₂ (pH = 10,0), TiO₂ — ОУ-Б (pH = 3,0) и значительно повышает эффективность электрофлотационного процесса. Некоторые экспериментальные данные приведены в таблице 2.

Таблица 2

Влияние pH раствора, природы электролита и добавки (коагулянта) на степень электрофлотационного извлечения TiO₂

pH раствора	Добавки в электролит	α, %			
		Na ₂ SO ₄		NaCl	
		без добавок	с добавкой	без добавок	с добавкой
3,0	ОУ-Б	16	56	12	70
6,0	Al ³⁺	6	64	8	54
	Fe ³⁺	6	60	8	95
10,0	Cu ²⁺	18	87	45	92
	Zn ²⁺	18	92	45	90

Условия эксперимента: $C_{\text{исх}} \text{TiO}_2 - 50 \text{ мг/дм}^3$; $C_{\text{исх}} \text{NaCl} - 1 \text{ г/дм}^3$; $C_{\text{исх}} \text{Na}_2\text{SO}_4 - 1 \text{ г/дм}^3$; $C_{\text{исх}}$ (добавки: Me²⁺, Me³⁺, ОУ-Б) — 5 мг/дм³; $I = 0,4 \text{ А/дм}^3$; $\tau = 20 \text{ мин}$.

Отмечено, что степень извлечения возрастает до 90–95%. Наиболее эффективно процесс протекает в NaCl, степень извлечения достигает максимальных значений за 10–15 минут.

Проведенные исследования показали, что электрофлотационное извлечение TiO₂ без добавок, флокулянтов, ПАВ, коагулянтов протекает неэффективно (α = 20–30%), что связано в первую очередь с размером частиц (<1 мкм). При формировании флотокомплекса TiO₂ — гидроксид Me эффективность процесса увеличивается, степень извлечения достигает 90–95%. Определены условия достижения степени извлечения TiO₂ до 99%. Технологические решения находятся в стадии патентирования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18–29–24010.

Список литературы

1. Колесников В. А., Капустин Ю. И., Исаев М. К., Колесников А. В. Оксиды металлов — перспективные материалы для электрохимических процессов // Стекло и керамика. 2016. № 12. С. 23–28.
2. Hosokawa M., Nogi K., Naito M., Yokoyama T. Nanoparticle Technology Handbook. Oxford, Amsterdam: Elsevier Sci., 2007. 644 p.
3. Голикова Е. В., Чернобережский Ю. М., Йогансон О. М. О корреляции агрегативной устойчивости и интегральных электроповерхностных характеристик дисперсий оксидов // Коллоидный журнал. 2000. Т. 62. С. 596–605.
4. Павлова-Веревкина О. Б., Озерина Л. А., Политова Е. Д. и др. Влияние электролитов на медленную агрегацию нанокристаллов TiO₂ // Коллоидный журнал. 2009. Т. 71. № 4. С. 522.

5. Xu G., Zhang J., Li G., Song G. Effect of Complexation on the Zeta Potential of Titanium Dioxide Dispersions // *J. Dispersion Sci. Technol.* 2003. V. 24. P. 527.
6. Колесников В. А., Меньшутина Н. В., Десятов А. В. Оборудование, технологии и проектирование систем очистки сточных вод. М.: ДеЛи плюс, 2016. 288 с.
7. Shen Y. Colloidal Titanium Dioxide Separation from Water by Foam Flotation // *Separation Science and Technology.* 1998. V. 54. Is. 16. P. 2623–2635.
8. Kolesnikov V. A., Brodsky V. A., Perfilova A. V., Kolesnikov A. V. Electroflotation extraction of sparingly soluble compounds of non-ferrous and rare-earth metals from liquid technological waste // *Pure and Applied Chemistry.* 2017. V. 89. № 10. P. 1535–1541.
9. Колесников В. А., Ильин В. И., Бродский В. А., Колесников А. В. Электрофлотация в процессах водоочистки и извлечения ценных компонентов из жидких техногенных отходов: обзор // *Теоретические основы химической технологии.* 2017. Т. 51. № 4. С. 361–375.

УДК 661.888.1

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОСАДКА ИЗВЕСТКОВАНИЯ СЛИВНЫХ ВОД ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ

У. А. Кологреева, А. И. Волков

(ФГУП ЦНИИЧермет им. И. П. Бардина, г. Москва, Россия, ferrosplav@chermet.net)

Технологическая схема производства пентаоксида ванадия включает следующие стадии: подготовку ванадийсодержащего сырья, окислительный обжиг, выщелачивание и осаждение соединений ванадия.

Гидрометаллургическое производство пентаоксида ванадия характеризуется образованием значительного количества твердых отходов — 5,16 т на 1 т пентаоксида ванадия, содержащих 1–6% V_2O_5 [1]. Отходами гидрометаллургического производства пентаоксида ванадия являются отвальные шламы, образующиеся после выщелачивания ванадия из обожженной шихты, и осадок нейтрализации сливных вод. Осадок нейтрализации сливных вод, или осадок известкования, получают при обработке известковым молоком растворов гидрометаллургического производства пентаоксида ванадия, содержащих серную кислоту, с последующей фильтрацией [2].

В России пентаоксид ванадия производят два предприятия — «ЕВРАЗ Ванадий Тула» и Чусовской металлургический завод, на которых образуется в год около 80 тыс. т [3] и более 20 тыс. т [4] шламовых материалов соответственно. В настоящее время образующиеся отходы используют в небольших объемах: шламы добавляют в шихту, содержащую конвертерный шлак и известняк, на стадии обжига, осадок известкования используют в цементной промышленности.

Цель работы — исследование возможности расширения области применения осадка известкования путем его гидрометаллургической переработки с получением товарной продукции.

Проведены химический и фазовый анализы образцов осадка известкования производства «ЕВРАЗ Ванадий Тула». Химический состав осадка известкования, масс. %: 1,26 V_2O_5 ; 42,1 CaO; 1,35 FeO; 1,01 SiO_2 ; 0,05 TiO_2 ; 6,44 MnO; 1,09 MgO; 0,19 Al_2O_3 ; 20,2 SO_3 ; 26,0 п. п. п. Фазовый состав, масс. %: 33 гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$); 23 кальцит ($CaCO_3$); 10 бентонит ($Ca_6(Сг, Fe)_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$); 8 портландит ($Ca(OH)_2$).

Для переработки данной пробы проведены исследования гидрометаллургических способов, основанных на избирательном выщелачивании пентаоксида ванадия серной и соляной кислотами. Выщелачивание пробы и фильтрацию проводили в стеклянном нутч-филт্রে (DIENM, Германия) объемом 5 л с электроподогревом и мешалкой пропеллерного типа.

Исследовано влияние концентраций растворов H_2SO_4 и HCl (5...25%) на извлечение V_2O_5 и MnO из осадка известкования при различных температурах процесса и Т:Ж. Максимальная степень извлечения V_2O_5 ($\approx 65\%$) и MnO ($\approx 48\%$) достигается при выщелачивании H_2SO_4 при следующих условиях: концентрация H_2SO_4 20%; температура 90 °С; Т:Ж = 1:5. При выщелачи-

вании HCl максимальная степень извлечения V_2O_5 в раствор составила $\approx 99\%$, $MnO \approx 99\%$ при концентрации HCl 20% и Т:Ж=1:5. Увеличение температуры процесса при солянокислотном выщелачивании незначительно влияет на извлечение целевых компонентов.

При разработке схемы переработки осадка известкования было отдано предпочтение солянокислотному выщелачиванию, так как этот прием позволяет более полно извлечь ванадий и марганец (рис.).

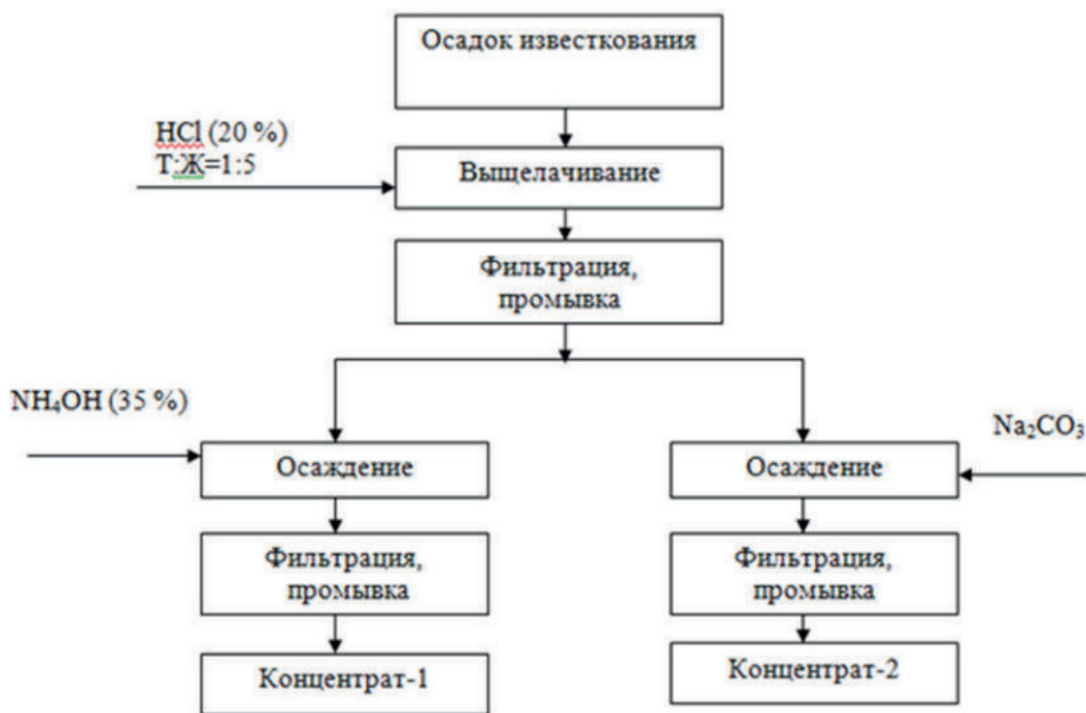


Рис. Схема солянокислотного выщелачивания осадка известкования

Получены концентраты 1 и 2 следующего химического состава, масс. %:

1 – 29,0 V_2O_5 ; 45,35 MnO ; 3,01 CaO ; 2,09 Al_2O_3 ; 7,63 SiO_2 ; 5,65 FeO ; 2,68 Cr_2O_3 ;

2 – 10,84 V_2O_5 ; 36,79 MnO ; 37,27 CaO ; 1,06 Al_2O_3 ; 2,65 SiO_2 ; 2,16 FeO ; 0,93 Cr_2O_3 .

Приведенные результаты показали возможность переработки осадка известкования сливных вод гидрометаллургического производства пентаоксида ванадия с получением ванадиевых концентратов. Использование полученных концентратов в качестве шихтовых материалов позволит получать ванадий-марганцевые сплавы известными металлургическими способами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18–29–24074 мк.

Список литературы

1. Зайко В. П. Технология ванадийсодержащих ферросплавов. М.: Академкнига, 2004. 515 с.
2. Мизин В. Г., Рабинович Е. М., Сирина Т. П. Комплексная переработка ванадиевого сырья: химия и технология. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 416 с.
3. Выговская И. В. Разработка физико-химических основ и технологии утилизации техногенных ванадийсодержащих отходов в известково-серноокислотном производстве пентаоксида диванадия: дис. ... канд. техн. наук. Тула, 2002. 208 с.
4. Кудрявский Ю. П., Трапезников Ю. Ф., Стрелков В. В. и др. Гидрометаллургическая переработка ванадийсодержащих отходов // Цветная металлургия. 2000. № 1. С. 25–29.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОБОСНОВАНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЕШЛАМОВ

Э. Р. Абдеев¹, М. А. Фатыхов², Р. И. Саитов¹, Р. Г. Абдеев¹, Л. М. Фатыхов¹

(1 — Башкирский государственный университет, Уфа, Республика Башкортостан, Россия, air@bgutmo.ru; 2 — Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, fatykhovmai@mail.ru)

В процессе приема, хранения и подготовки нефти к переработке на нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятиях образуются значительные объемы нефтесодержащих шламов, которые являются не только источником загрязнения, но и ценным углеводородным сырьем [1]. Длительное хранение нефти с водой, контакт с кислородом воздуха, наличие твердых частиц, гидрофобизированных асфальтосмолистыми и парафиновыми веществами, способствуют образованию в таких шламах «промежуточных слоев», представляющих собой сверхустойчивые водонефтяные эмульсии [2].

Высокая устойчивость таких эмульсий создает особые трудности в процессе переработки нефтешламов с большим содержанием асфальтосмолопарафиновых веществ. Выбор оптимальных способов разрушения сверхустойчивых водонефтяных эмульсий зависит от многих факторов, в частности от состава и свойств добываемой продукции. Воздействуя на эти факторы и характер взаимоотношений между парафинами, смолами и асфальтенами, можно управлять структурообразованием асфальтосмолопарафиновых веществ в добываемой жидкости, а следовательно, утилизацией нефтешламов. В последние годы весьма перспективным становится применение энергии высокочастотных (ВЧ) и сверхвысокочастотных (СВЧ) электромагнитных полей. Выбор вышеуказанных диапазонов обосновывается тем, что для водонефтяной эмульсии диэлектрические параметры, определяющие взаимодействие поля со средой, имеют две области дисперсии в ВЧ- и СВЧ-областях. Дисперсия в ВЧ-области обусловлена поляризацией компонентов нефти (асфальтенов, смол), а в СВЧ-области — молекул воды. Этот факт дает возможность использования энергии электромагнитного поля ВЧ- и СВЧ-диапазонов при разработке технологии разрушения водонефтяных эмульсий.

Наличие первого максимума в частотном изменении тангенса угла диэлектрических потерь характеризует поглощение энергии электромагнитного поля средой и позволяет прогнозировать резонансное взаимодействие объектов с ВЧ электромагнитным полем. При частоте электромагнитного поля, соответствующей максимальному тангенсу угла диэлектрических потерь, энергия поля наиболее интенсивно поглощается полярными компонентами среды, образующими бронирующие оболочки на поверхности капель воды. Поэтому в ней возникают интенсивные термо- и гидродинамические эффекты, а прочность молекулярной связи между дипольными молекулами оболочки снижается. Это, в свою очередь, ослабит прочность всей оболочки и приведет к разрушению водонефтяной эмульсии.

Таблица

Свойства образцов нефтешламов

Параметры	Объект	
	Восточно-Перевальное месторождение, Когалымнефтегаз, нефтешлам А23	Нефтешлам Сузун-Ванкор межпромыслового трубопровода
Асфальтены, %	4	1
Смолы, %	9	12
Парафины, %	27	41
Механические примеси, %	1,4	5
Нефтяной остаток с водой, %	58,6	41
Температура плавления АСПО, °С	53, 6	61
Температура плавления парафина, °С	54	63

Наличие второго максимума в частотном изменении тангенса угла диэлектрических потерь позволяет прогнозировать резонансное взаимодействие эмульсии с СВЧ электромагнитным полем. В этом случае основная энергия поглощается водной фазой, сосредоточенной в глобулах, покрытых бронирующей оболочкой. В результате в глобулах воды возникают объемные источники тепла, за счет чего происходит их интенсивный нагрев, приводящий к разрушению бронирующей оболочки. Таким образом, взаимодействие вещества нефтешлама с электромагнитным полем определяется характером зависимости его диэлектрических свойств от частоты, температуры и давления. Эти зависимости могут быть определены экспериментальным путем.

Нефтешлам не является простой смесью асфальтенов, смол и парафинов, а представляет собой сложную структурированную систему с ярко выраженным ядром асфальтенов и сорбционно-сольватным слоем из нефтяных смол. Асфальтосмолистые вещества представляют собой гетероциклические соединения сложного гибридного состояния, в состав которых входят азот, сера, кислород и металлы.

В процессе очистки скважин и трубопроводов от асфальтосмолопарафиновых отложений стандартными методами образуются нефтяные шламы, представляющие опасность для окружающей среды. В таблице представлены свойства исследованных образцов нефтешлама, содержащих также механические примеси, в частности песок.

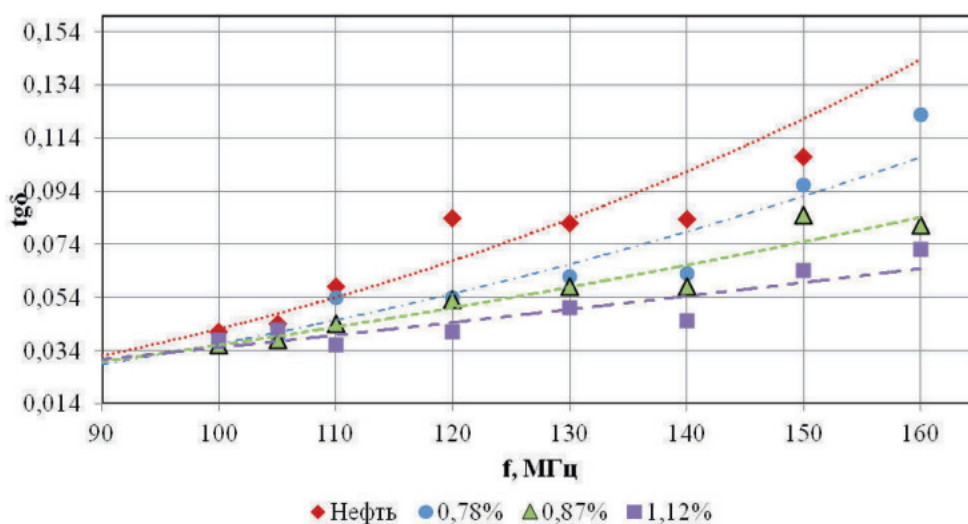


Рис. 1. Изменение тангенса угла диэлектрических потерь смесей нефти с песком

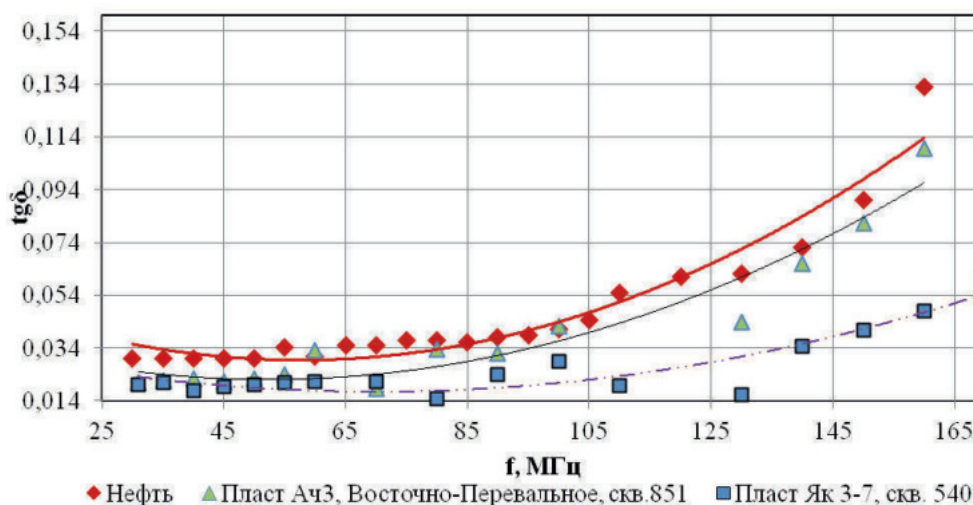


Рис. 2. Изменение тангенса угла диэлектрических потерь нефти и образцов нефтешлама от частоты электромагнитных колебаний

Анализ показывает, что диэлектрический метод, основанный на особенностях взаимодействия ВЧ ЭМП малой мощности с неоднородными средами, является информативным для определения условий эффективного воздействия мощных высокочастотных и сверхвысокочастотных электромагнитных полей на нефтешламы. С этой целью были проведены экспериментальные исследования тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ нефти с добавлением песка и парафина в зависимости от частоты электромагнитных колебаний в диапазоне 30–160 МГц и температуры в диапазоне 25–80 °С методом куметра (рисунки 1–3).

Изменения $\text{tg}\delta$ исследованных сред от частоты электромагнитных колебаний подчиняется закономерностям, характерным для полярных жидкостей. Так как в измерительной ячейке поддерживали одинаковую массу, величина $\text{tg}\delta$ зависит от количества песка в нефти: чем больше масса песка, тем меньше $\text{tg}\delta$ смеси.

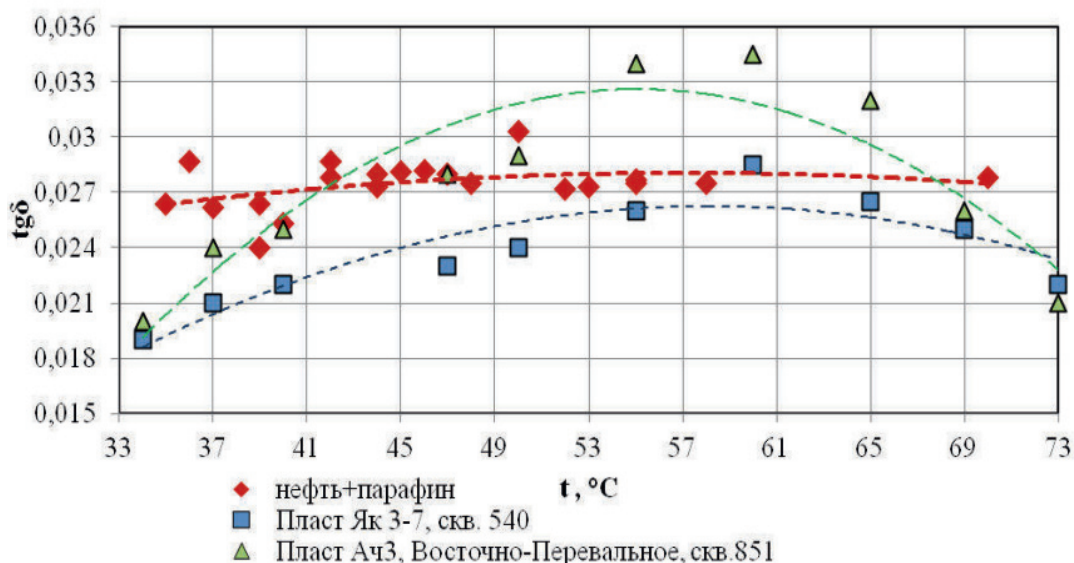


Рис. 3. Изменение тангенса угла диэлектрических потерь нефти с дополнительным содержанием парафина на частоте 35 МГц

Аппроксимируя данные, представленные на рисунке 3, можно установить температуру кристаллизации парафина по значению экстремума tg , например, для нефти с добавлением парафина она равна 53 ± 1 °С, нефтешлама Як 3-7 – 58 ± 1 °С, нефтешлама Ач3 – 56 ± 1 °С. Более того, с ростом температуры увеличивается tg сред. Эти экспериментальные данные указывают на необходимость нагрева нефтешламов до температуры 60 °С и оценки значения тангенса угла диэлектрических потерь нефтешламов.

Заключение. Таким образом, возможны две технологии утилизации нефтешламов: ВЧ- и СВЧ-методами. Для оценки эффективности их применения необходимо провести экспериментальные исследования диэлектрических свойств нефтешламов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18–29–24178.

Список литературы

1. Антипин Ю. В., Валеев М. Д., Сыртланов А. Ш. Предотвращение осложнений при добыче обводненной нефти. Уфа: Башк. кн. издат, 1987. 168 с.
2. Позднышев Г. Н. Стабилизация и разрушение эмульсий. М.: Недра, 1982. 232 с.

ПОВЫШЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ БАРАБАНОВ ВРАЩАЮЩИХСЯ ПЕЧЕЙ СТАБИЛИЗАЦИЕЙ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ

Ю. В. Михайлов, А. А. Рукомойников, Р. Г. Абдеев, Э. Р. Абдеев

*(Башкирский государственный университет, г. Уфа, республика Башкортостан, Россия,
gagarin14.05@gmail.com)*

В химической промышленности для обжига, прокалики или разложения исходных и промежуточных продуктов широко применяются печи различных конструкций и размеров, среди которых наибольшее распространение получили барабанные вращающиеся печи. Разработанный способ стабилизации температурного режима путем воздействия электромагнитных полей рассмотрен на примере печи с вращающимся барабаном, предназначенным для кальцинации соды на основе естественного минерального сырья. Продольный разрез печи представлен на рисунке 1 [1]. Реакционной камерой является барабан содовой печи (БСП) диаметром 2,8 м и длиной цилиндрической части 24,5 м, сваренный из листовой низколегированной стали толщиной 32 мм.

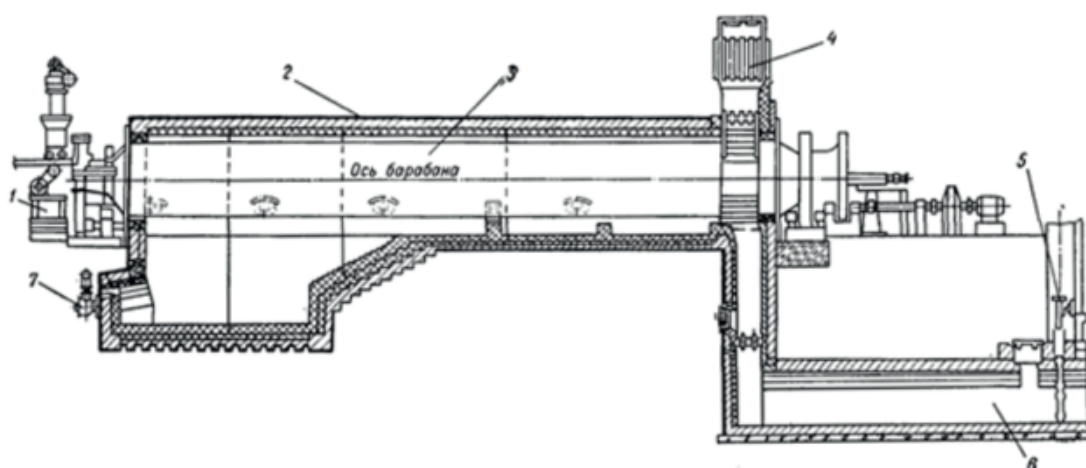


Рис. 1. Продольный разрез содовой печи: 1 — механизм загрузки, 2 — футеровка, 3 — барабан, 4 — рекуператор, 5 — шлифер, 6 — боров, 7 — горелка

На БСП под влиянием сложных условий нагружения и эксплуатации возникают различные дефекты. Значительное влияние на прочность и долговечность БСП оказывает температурное поле корпуса печи, которое характеризуется циклическостью изменения. Нестабильность температурных и силовых параметров является причиной возникновения повреждений БСП в виде кольцевых трещин, вмятин, перегревов БСП и т.д., которые способны привести к аварийной ситуации. Повышение межремонтного периода БСП на сегодняшний день остается актуальной задачей.

Для нагревания БСП используют топочные газы, получаемые при сгорании топлива. В качестве топлива используют мазут, который распыляют по камере сгорания печи. Капли мазута при нагревании переходят в газообразное состояние и затем сгорают. Такой вид горения является гомогенным — горючее и окислитель находятся в одном агрегатном состоянии. Для гомогенного горения характерно наличие пламени, в котором обращаются раскаленные слабоионизированные газы. Благодаря этому появляется возможность регулирования процесса горения и распространения температурных потоков с помощью электромагнитного поля высокой напряженности.

В различных современных печах для равномерного распределения потоков теплого газа применяют высокотемпературные вентиляторы, способные осуществлять равномерное распространение горячих газов по всему объему агрегата. Главными их недостатками являются: наличие механических узлов, что влияет на срок службы в экстремальных условиях работы и стоимость; габаритность устройства — усложняет монтаж вентилятора; дороговизна вследствие применения

более устойчивых к температуре и агрессивным средам материалов; неспособность регулирования локальных участков температуры.

В конструкции данной печи пламя горелки достигает длины нескольких метров и в некоторых областях прикасается непосредственно к стенкам барабана, образуя участки с наибольшим нагревом. Применение высокотемпературного вентилятора не способно устранить этот недостаток, критически не влияя на характеристики горения. В работе [1] также был рассмотрен способ подачи мазута на несколько меньших по размеру горелок, однако при этом падает общая температура в топочной камере, вследствие чего падает производительность агрегата.

Еще одной причиной неравномерности нагрева служит налипание продуктов карбонатного сырья на стенки барабана, которое ухудшает теплопроводность в месте налипания и, как следствие, приводит к постепенной деформации БСП.

Основные результаты проведенного исследования. Предлагаемый способ основан на воздействии электромагнитного поля непосредственно на участки пламени, обеспечивая тем самым их отклонение от стенок барабана и воздействуя на газы в топке, что дает возможность регулирования тепла путем изменения направления перемещения нагретых продуктов горения, в том числе и в локальных зонах.

На основании литературного обзора и проведенных работ установлены основные факторы, влияющие на выходные параметры при воздействии электромагнитного поля на процесс горения.

Полярность излучения влияет на направление отклонения пламени. Схема расположения ионов различной полярности в пламени показана на симметричном разрезе пламени пропановой горелки на рисунке 2 [2]. В видимом фронте пламени сосредоточены положительные ионы (катионы), а из окружающей среды они притягивают отрицательные ионы. Из этого следует, что пламя от поля положительной полярности будет отталкиваться под воздействием сил Кулона, а к отрицательной — притягиваться.



Рис. 2. Схема расположения ионов различной полярности в пламени

Форма и материал излучателя влияют на эмиссию электронов и, как следствие, на геометрию поля и пламени. Из формулы связи напряженности E , плотности потока мощности и площади антенны следует, что напряженность E имеет обратную зависимость от $S_{эфф}$ [3]:

$$E = \sqrt{\frac{120\pi P}{S_{эфф}}},$$

где $S_{\text{эфф}}$ — эффективная площадь излучателя; P — плотность потока энергии в среде.

В опытах, проведенных автором, тестировалось несколько форм излучателей для выявления наибольшего воздействия на пламя (рис. 3 и 4). Полученные в экспериментах данные подтверждают теоретические зависимости. Для создания направленного поля площадь излучателя со стороны субъекта должна быть минимальной. Однако кроме формы излучателя на конфигурацию получаемого поля влияет его материал.

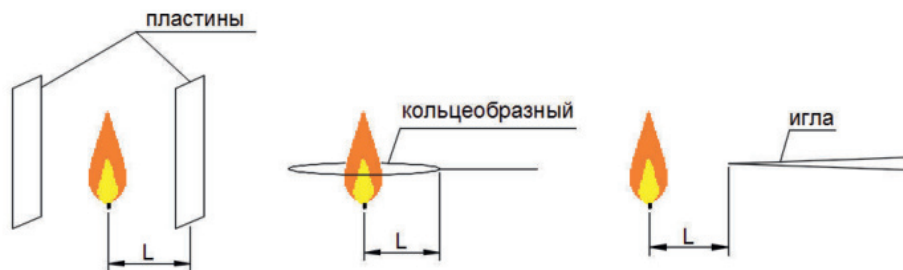


Рис. 3. Схемы проведения опытов с различными формами излучателей из стали

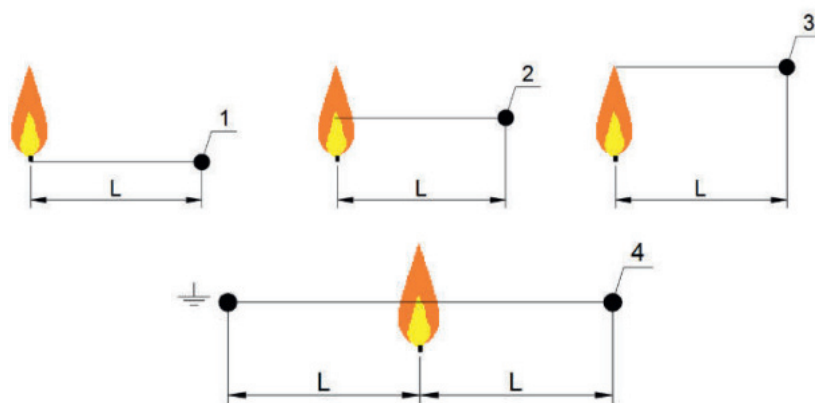


Рис. 4. Схемы расположения игольчатых излучателей в опытах: 1–4 — положения излучателя положительной полярности по высоте, L — изменяемое расстояние

Напряженность электромагнитного поля влияет на силу воздействия и на скорость потоков газов. От напряженности электромагнитного поля зависит сила взаимодействия этого поля с ионами в пламени, а следовательно, и скорости воздействия. В конечном счете напряженность влияет на скорости потоков газов под воздействием электромагнитных полей — так называемый эффект «ионного ветра».

Джоулева диссипация энергии влияет на нагрев и полноту сгорания топлива. Переход части энергии упорядоченных процессов в энергию неупорядоченных процессов, в конечном счете — в теплоту, способствует интенсификации процесса горения и влияет на уменьшение количества вредных выбросов продуктов неполного сгорания. Интенсификации горения также способствует механизм разрыва сгустков одноименно заряженных молекул кислорода и газа с помощью кулоновских сил и их перемешивание.

Род (постоянное или переменное) и частота поля. Воздействуя переменными электрическими полями возможно интенсифицировать турбулентное перемешивание со скоростью, пропорциональной его частоте. Воздействие же постоянного электромагнитного поля позволит непрерывно отталкивать/притягивать поток газов в пламени.

Таким образом, механизм влияния электромагнитного поля на процесс горения можно выразить функцией:

$$F = f(k_1, k_2, k_3 S_{\text{эфф}}, E, E_{\text{дисс}}, f_{\text{эм.п}}),$$

где — k_1 коэффициент, учитывающий полярность электромагнитного поля (равен -1 или 1); k_2 — коэффициент, учитывающий силу воздействия в зависимости от полярности электромагнитного поля; k_3 — коэффициент, учитывающий материал изготовления излучателя; $S_{\text{эфф}}$ — эффективная

площадь поверхности излучателя, E — напряженность электромагнитного поля, $E_{\text{дисс}}$ — энергия диссипации; $f_{\text{эм.п}}$ — частота электромагнитного поля.

Для более четкого представления о механизмах многофакторного воздействия электромагнитного поля на процесс горения требуется проведение комплекса расчетно-экспериментальных исследований с корреляционно-регрессионным анализом результатов.

На основе проведенных исследований предлагается описание устройства для регулирования тепловых полей. Устройство предназначено для встраивания в существующую содовую печь. Блок преобразователя напряжения располагается поблизости от печного агрегата, но так, чтобы он функционировал при условиях, близких к нормальным. От блока преобразователя к печи прокладывается электрод или несколько электродов, которые соединяют его с системой излучателей, встроенных в печной агрегат.

Путем разделения объема печи на несколько зон воздействия возможно организовать регулирование потоков тепла в наиболее проблемных участках барабана. Это позволит регулировать распределение температуры в режиме реального времени при таких факторах, как налипание продуктов карбонатного сырья на стенки барабана. Такой режим распределения тепла, возможно, поможет улучшить и качество обработки сырья.

Преимущества предлагаемого метода:

- путем изменения направления перемещения нагретых продуктов горения с помощью излучения электромагнитного поля возможна реализация равномерного распространения тепловых потоков по всему объему агрегата и регулирование локальных температурных полей печного агрегата в режиме реального времени (например, при налипании карбонатного сырья на стенки барабана);
- в корпусе самого печного агрегата возможно расположить только излучатели электромагнитного поля, что позволит не вносить существенные изменения в конструкцию существующей печи;
- преобразователь напряжения располагается за пределами печного агрегата (в отличие от вентилятора), где он будет функционировать в нормальных условиях, что способствует продлению его срока службы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18–29–24178.

Список литературы

1. Рыскулов Р. Г., Назиров Р. Н., Титов В. Н., Абдеев Р. Г. Обеспечение оптимального теплообмена в содовых печах // Экспресс информ. Сер ХМ-9 / ЦИНТИхимнефтемаш. М., 1992. № 3678. 4 с.
2. Бобров А. С. Напряженность собственного электрического поля диффузионного пламени пропана при избытке окислителя с инертной добавкой аргона // Новая наука: стратегии и векторы развития ООО «Агентство международных исследований». Стерлитамак, 2015. 76 с.
3. Федорович Г. В. Экологический мониторинг электромагнитных полей. М., 2004. 140 с.
4. Зайнагатдинова Л. Р., Сайтов Р. И. Применение СВЧ электромагнитных полей при разделении водонесущей эмульсии // Современные технологии в нефтегазовом деле: сб. тр. конф. 2017. С. 126–129.

УДК 62-462.3-408.8; 62-404

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОБРАБОТКЕ ОБРАЗЦА ОЧИЩАЕМОЙ СТОЧНОЙ ВОДЫ СИСТЕМЫ ОЧИСТКИ ОРЕБРЕННЫХ ТРУБ

Э. И. Шавалеев, Э. Р. Абдеев, М. А. Лобанов, А. А. Рукомойников

(Башкирский государственный университет, Уфа, Республика Башкирия, Россия, d@bgutmo.ru)

При производстве биметаллических оребренных труб АВО методом холодной деформации используют щелочные моющие растворы для очистки поверхности от смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ). Через определенный период раствор насыщается СОЖ и продуктами механической обработки заготовок. Отработанный раствор относится к веществам второго класса опасности, вследствие этого появляется потребность в утилизации отработанного раствора. Отработанный моющий раствор представляет собой эмульсию, состоящую из воды, растворенной

щелочи, смазывающих масел. Выбор эффективного метода или комбинации методов очистки в данном производстве зависит от объема, типа и состава эмульсионных сточных вод, концентрации загрязнения и требуемой степени очистки, для возможного повторного использования очищенных сточных вод [2].

Классификация методов очистки масло-эмульсионных сточных вод, составленная на основе обобщения отечественных и зарубежных данных, в зависимости от исходного содержания масел и их физического состояния представлена на схеме (рис. 1).

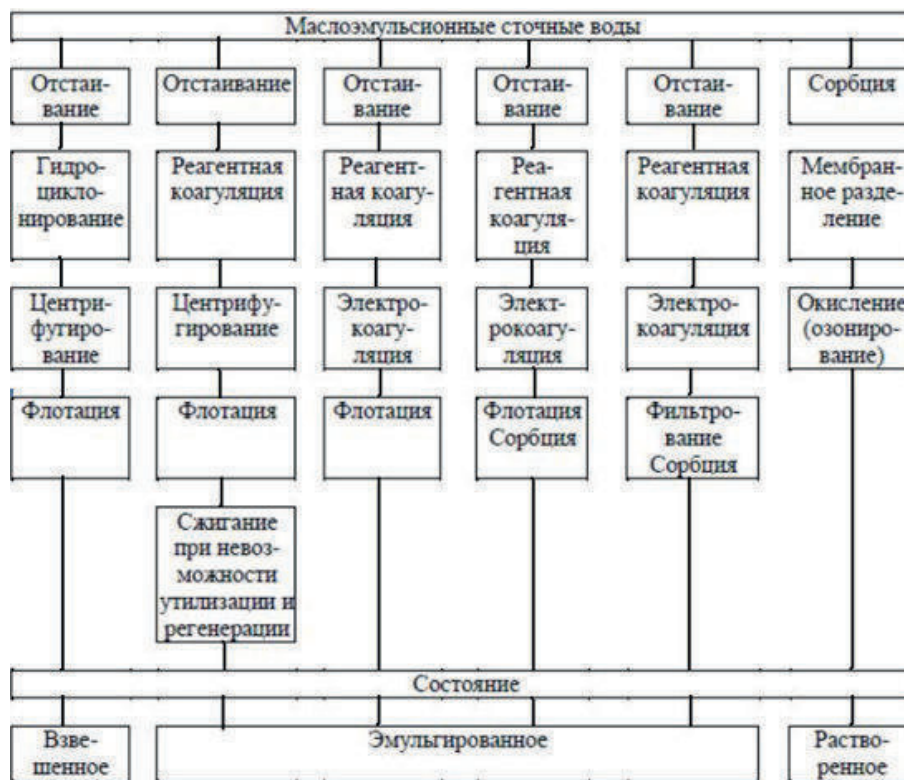


Рис. 1. Классификация основных методов очистки масло-эмульсионных сточных вод

Исследование различных методов проводилось на образце сточной воды с водородным показателем $pH = 11$ (щелочная среда), который подвергался физико-химическому, электрохимическому, физическому и термическому методам воздействия с последующей механической фильтрацией. Фильтрация масло-эмульсионной сточной воды осуществлялась на закрытых фильтрах с использованием гидроантрацита, кварцевого песка, дробленого керамзита, а также проводилась очистка с применением полуволоконной мембраны ультрафильтрации ZeeWeed.

Физический метод, основанный на гравитационном отстаивании и последующей фильтрации, не дал положительных результатов по отделению водяной и масляной фракций из эмульсии. Консистенция сточной воды практически осталась первоначальной.

Термический и электрохимический методы проводились в последовательной цепочке. Эта часть является многооперационной, с применением сложного лабораторного оборудования и систем контроля. В технологическом процессе для эксперимента был проведен процесс электрокоагуляции при помощи импульсного коронного разряда. Под действием электрического тока происходила электролитическая реакция распада алюминия, но образец не изменил характеристик, которые описаны при очистке сточных вод методом электрокоагуляции для образования осадка.

При напряжении на электродах 12 В стальной электрод покрывался оксидной пленкой, а алюминиевый электрод распадался, образуя осадок на дне колбы. При перемешивании смеси для равномерного распределения и объемного входа в реакцию распавшегося алюминия разделения не происходило. При высокой щелочности алюминийсодержащие реагенты также не входят в реакцию, поэтому необходимо подкислять обрабатываемый раствор, что приводит к увеличению затрат на данную технологию.

При процедуре нагрева в термореакторе (Nach LT200) преследовалась цель — разрушить водно-масляную связь и деструктурировать суспензию. Предполагалось, что эмульсия за счет нагрева раствора разделится на фазы масло — вода. Эксперимент не дал положительных результатов. При увеличении нагрева выше 70 градусов на стенках оборудования и трубах образовались маслянистые налеты, в связи с чем эксперимент в этом направлении был приостановлен из-за риска повреждения технологического оборудования.

Физико-химический метод с применением реагентного способа очистки дал положительный результат. В качестве реагентов использовались кислоты в товарном виде. Образец подвергали реагентной обработке с последующей фильтрацией на фильтре «Синяя лента» с размером пор 5 микрон и фильтре с засыпным материалом — гидроантрацитом.

Методом ультрафильтрации был получен наилучший результат по разделению воды от отработанного моющего раствора, включающий в себя нефтепродукты. Положительным фактом определенно является безреагентный способ обработки. В качестве ультрафильтра использована волоконная трубчатая мембрана с размером поры 0,04 мкм.

При дозировании лимонной кислоты соотношением 1:20 (5 мл/дм³) в образце сточной воды системы очистки оребренных труб происходило изменение цвета раствора от бежевого с сероватым оттенком до серого. Консистенция раствора не изменилась. При фильтровании на фильтре задерживался осадочный материал, отфильтрованная вода стала более прозрачной, а также при отстаивании образовался осадок белого цвета. Определение мутности отфильтрованной воды проводили мутномером НАСН 2100 Q. Достигнуты значения мутности 18,6 NTU, в то время как для исходной сточной воды этот показатель составлял более 1500 NTU. Отфильтрованный раствор нейтрализуется с показателя рН = 11 до рН = 8.

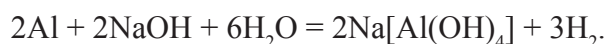
При дозировании соляной кислоты соотношением 1:40 в образец сточной воды системы очистки оребренных труб происходило изменение консистенции и цвета раствора, при дальнейшем фильтровании на фильтре задерживался осадочный материал, а отфильтрованная вода стала более прозрачной по сравнению с исходной сточной водой. Мутность составила 51,3 NTU против 1500 NTU в исходной сточной воде. Отфильтрованный раствор нейтрализуется с показателя рН = 11 до рН = 8,5.

При дозировании соляной кислоты соотношением 1:20 в образец сточной воды системы очистки оребренных труб происходило изменение цвета от бежевого с сероватым оттенком до молочно-белого цвета раствора. Консистенция раствора стала более густой. При дальнейшем фильтровании на фильтре задерживался осадочный материал, а отфильтрованная вода стала прозрачной по сравнению с исходной сточной водой и предыдущим экспериментом (соотношение 1:40). Мутность составила 10,3 NTU в сравнении с 1500 NTU в исходной сточной воде. Отфильтрованный раствор нейтрализуется с показателя рН = 11 до рН = 6.

В ходе исследования было выявлено, что оптимальным является осветление сточных вод системы очистки оребренных труб с применением физико-химического метода, что подразумевает использование реагентного способа очистки с применением в качестве реагентов кислот. В результате реагентных обработок обнаружено, что наилучшие показатели были достигнуты при использовании соляной кислоты в сточной воде в соотношении 1:20.

В результате исследований разработан способ регенерации отработанного моющего раствора в системе очистки оребренных труб, с применением соляной кислоты, фильтрацией продуктов осаждения и возврата очищенной воды в узел приготовления моющего раствора (рис. 2).

В процессе мойки труб сточная вода системы очистки оребренных труб накапливает в себе ионы алюминия в виде алюминатов:



В случае, если поверхность металла уже пассивированная, протекает следующая реакция:



Накопление алюминатов постепенно дестабилизирует сточные воды системы очистки оребренных труб и приводит ее в негодность с последующей утилизацией всего раствора. В связи с этим основной целью исследования является снижение объемов сточной воды системы очистки оребренных труб для утилизации путем разделения образовавшейся эмульсии на осадок и осветленную воду, возвращаемую в систему приготовления моющего раствора.

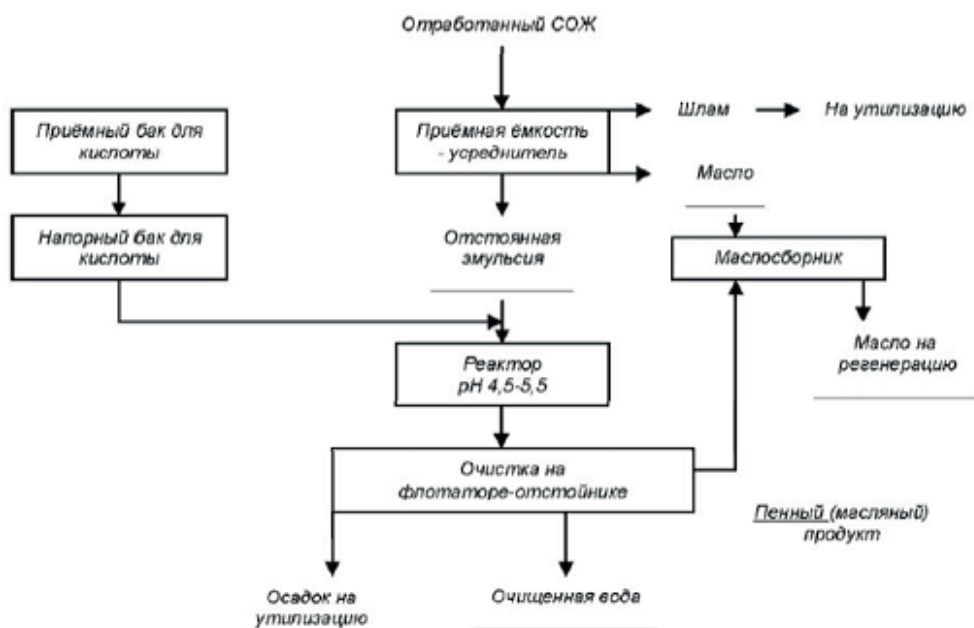


Рис. 2. Технологическая схема обработки отработанного моющего раствора

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18–29–24178.

Список литературы

1. Соколов Л. И. Ресурсосберегающая технология очистки масло-эмульсионных сточных вод: монография. Вологда: ВоГУ, 2014. 74 с.
2. Шавалеев Э. И., Абдеев Э. Р., Лобанов М. А. Разработка системы очистки оребренных труб // Мат. конф. «Создание и модернизация технологий, материалов и аппаратов для инновационного развития экономики». Уфа: БашГУ, 2016. С. 186–187.
3. Абдеев Р. Г., Шарипов М. И., Габидуллин И. Ф. и др. Разработка способа очистки оребренных труб АВО // Механика XXI века. 2007. № 6. С. 212–213.

УДК 66.011; 546.05

СПОСОБ УТИЛИЗАЦИИ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТАЛЬНОЙ СТРУЖКИ

Н. В. Берг^{1,2}, К. К. Фазлутдинов^{1,2}, В. Ф. Марков¹, Л. Н. Маскаева¹

(1 — Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия; 2 — ООО «НПП Электрохимия», г. Екатеринбург, Россия, Nik9508@bk.ru)

Соединения хрома (VI) широко используются в современной гальванотехнике. Различные виды пассивации гальванических покрытий, процессы хромирования и финишной обработки металла — все это источники загрязненных шестивалентным хромом сточных вод. Несмотря на крайне высокую степень токсичности и канцерогенную природу, на данный момент не найдена альтернатива, способная полностью исключить использование хрома (VI).

Основная проблема использования шестивалентного хрома в гальванике заключается в том, что в рамках одного и того же производства может происходить образование как низко-, так и высококонцентрированных стоков. В реальной практике гальванического производства концентрация шестивалентного хрома в сточных водах может составлять десятки и даже сотни грамм на литр. Имеющиеся на данный момент способы очистки от шестивалентного хрома либо достаточно трудоемки

и нерентабельны по причине получения хромосодержащих шламов, не имеющих промышленного применения и требующих дальнейшей переработки или складирования, либо адаптированы к переработке растворов с минимальной концентрацией хрома (порядка 100–1000 мг/дм³), требующих больших объемов реагентов-восстановителей и реагентов-осадителей [1–6].

В процессе исследований завершена доработка метода утилизации хромосодержащих сточных вод с помощью стальной стружки [7] путем подбора граничных условий, при которых процессы восстановления и осаждения хрома в системе «хромовый ангидрид — серная кислота — стальная стружка» происходят одновременно, без дополнительных манипуляций (нагрев, перемешивание, электролиз, введение реагентов, использование щелочных реагентов-осадителей и др.). Благодаря проведенным доработкам отсутствует загрязнение получаемого шлама посторонними металлами и соединениями.

Ввиду необходимости поддержания постоянного уровня объемной доли металла в растворе была использована стандартизованная стальная стружка марки «Сталь 3» по ГОСТ 380–2005 с шириной полотна 3–5 мм. Расчет удельной поверхности стружки проводили путем измерения удельной поверхности отдельных «спиралей». Так как данная технология подразумевает промышленное применение (объемы раствора от 1 тонны), погрешностью при измерениях удельной поверхности стружки пренебрегали. В лабораторных экспериментах использовали чистое гранулированное железо, имеющее площадь удельной поверхности около 2,5 м²/кг. Долю стружки в растворе поддерживали путем постоянного добавления и уплотнения стружки в «картридж» до определенного уровня.

Согласно экспериментальным данным, процесс является колебательным (по концентрациям хрома), с периодическими уменьшениями и увеличениями содержаний трех- и шестивалентного хрома в первые 10 минут процесса. Кинетическая кривая процесса в системе CrO₃ — 20 г/дм³, H₂SO_{4(конц)} — 6 см³/дм³, стальная стружка (ст. 3, поверхность — 2,25 м²/дм³) при температуре 25 °С представлена на рисунке 1.

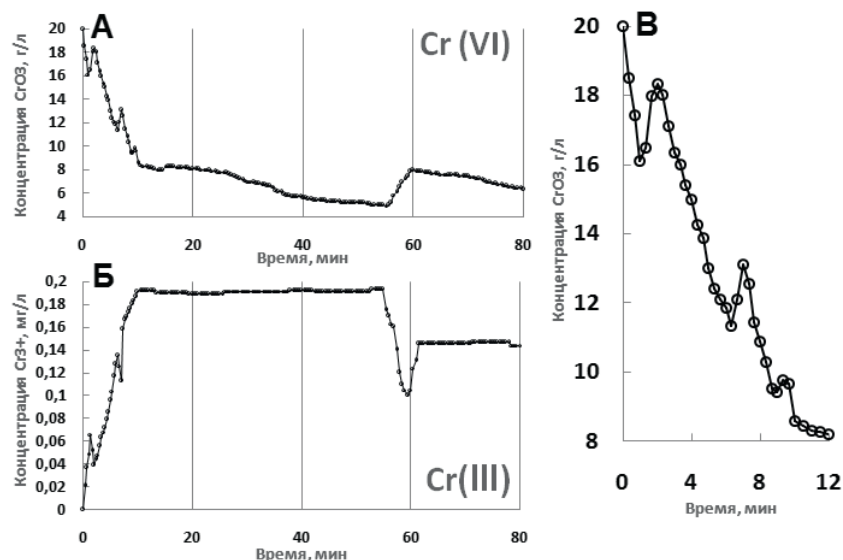


Рис. 1. Изменение содержаний шести (А) и трехвалентного (Б) хрома в сточной воде при контакте со стальной стружкой

Для осуществления целевых реакций необходимо строго определенное соотношение хромового ангидрида и серной кислоты, а также частичная пассивация стальной стружки. При превышении концентрации хрома имеет место полная пассивация стружки, и реакция останавливается. При завышении концентрации серной кислоты происходит непрекращающееся травление стали, что приводит к накоплению в растворе ионов трехвалентного железа и трехвалентного хрома без образования осадка.

Основное преимущество предлагаемого метода — получение осадка с четко сформированной кристаллической структурой, что обуславливает его легкую фильтрацию (в отличие от хромосодержащего шлама, получаемого реагентным способом).

Исследование полученных осадков выполняли на дифрактометре RIGAKU DNAX 2200 PCc, с последующей расшифровкой по базе данных ICDD. Изучение морфологии и элементного состава проводили с помощью электронного микроскопа JEOL JSM 6390 с энергодисперсионным рентгеновским анализатором.

Согласно проведенным анализам, в зависимости от условий очистки сточных вод возможно получение крупнокристаллического и мелкокристаллического гетита $\alpha\text{-FeOOH}$, швертманнита $\text{Fe}_{16}\text{O}_{126}(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{10}$, а также гидрониумярозита $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Получаемые кристаллические структуры (рис. 2) расположены в порядке увеличения концентраций серной кислоты и хромового ангидрида. Отсутствие хрома в получаемом осадке обусловлено близостью атомных радиусов железа и хрома, что обеспечивает возможность изоморфного замещения железа на хром в указанных структурах, а также дополнительную сорбцию хрома соединениями железа. Таким образом, получены осадки, содержащие 20–30% хрома и не имеющие в своем составе тяжелых металлов, что позволяет использовать их в различных областях промышленности: металлургии, лакокрасочной промышленности, гальваническом производстве и др.



Рис. 2. Диаграмма кристаллической структуры осадков в системе «хромовый ангидрид — серная кислота — стальная стружка» при различных концентрациях и постоянном количестве стружки ($2,25 \text{ м}^2/\text{дм}^3$), $\times 3000$

Отношение исходной концентрации шестивалентного хрома к концентрации после окончания обезвреживания при использовании данного метода достигает 25000 ед., увеличиваясь с ростом исходной концентрации Cr^{6+} . Увеличение температуры реакционной смеси также приводит к увеличению степени извлечения хрома.

Непременным условием качественного выполнения процесса является использование так называемого «картриджа» — перфорированной полипропиленовой емкости, полностью наполненной плотноупакованной активированной диспергированной стружкой. Активация стружки заключается в ее предварительном химическом обезжиривании и травлении в серной кислоте. При использовании строго определенного количества серной кислоты (по диаграмме на рисунке 2) и правильно собранной кассеты со стружкой процесс извлечения хрома происходит предсказуемо и в полной мере. Среднее время, необходимое для достижения значений содержания шестивалентного хрома ниже, чем ПДК, составляет от 1 до 3 суток.

Также было изучено влияние посторонних примесей солей металлов на процесс извлечения хрома. Введение фосфатов, нитратов и сульфатов не оказывает существенного влияния на процесс. Хлориды и фториды замедляют процесс, а введение ионов меди полностью его останавливает.

Таким образом, при использовании для травления стружки соляной кислоты необходимо убедиться в тщательной ее очистке от остатков травления.

Список литературы

1. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство. М.: Глобус, 1998. 302 с.
2. Патент СССР 1057434. Способ очистки вод от ионов шестивалентного хрома / Будкин В. М., Сентищев А. М., Кошутин В. И., Гладун Л. Н. Опубл. 30.11.83, Бюл. 13. С. 3.
3. Патент СССР 533675. Способ регенерации отработанных хромсодержащих растворов / Николаев Г. С. Опубл. 30.10.76, Бюл. 40. С. 2.
4. Патент США 3791520. Process for treating water contaminated with hexavalent chromium / Nieuwenhuls Garnt J. Опубл. 12.02.74.
5. Патент СССР 583979. Способ очистки растворов и сточных вод от шестивалентного хрома / Кузнецов Ю. П., Родионов А. И., Семенихин А. М., Зенков В. В. Опубл. 15.12.77, Бюл. 46. С. 2.
6. Патент РФ 2110486. Способ переработки отработанных растворов, содержащих соединения шестивалентного хрома / Рослякова Н. Г., Конорев Б. Н., Росляков А. О., Росляков Р. О. Опубл. 10.05.98.
7. Abdo M. S. E., Sedahmed G. H. A new technique for removing hexavalent chromium from waste water and energy generation via galvanic reduction with scrap iron // Energy Convers. Manage. 1998. V. 39. P. 943–951.

УДК: 628.344:546.821.546.655.546.62

ЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

М. Л. Беликов, Э. П. Локшин

(Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева — обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», Мурманская область, г. Апатиты, Россия, belikov@chemy.kolasc.net.ru)

Работа промышленных предприятий связана с существенным воздействием на окружающую среду. Особенно существенная нагрузка приходится на гидросферу. Ряд предприятий металлургической, химической, горной промышленности образуют стоки, содержащие повышенные концентрации фтора в виде F^- (например, ООО «Ловозерский ГОК», ОАО «Апатит», Мурманская обл.), а также комплексов с кремнием (при переработке фосфатного сырья), алюминием (заводы, производящие алюминий), титаном («ВСМПО-Ависма», г. Верхняя Салда Свердловской обл.). Также фтор может присутствовать в виде комплекса FeF_6^{3-} [1, 2].

По существующим нормам при сливе в водоемы питьевого назначения (ПДК_п) концентрация фтора в воде не должна превышать 1,5 мг/дм³, а при сливе в водоемы рыбохозяйственного назначения (ПДК_р) — 0,75 мг/дм³. При высоком содержании фтора в воде предварительную очистку можно провести соединениями кальция, однако воды, содержащие ≤ 10 мг/дм³ фтора, требуют другого подхода. То же касается фтора в виде комплексных анионов SiF_6^{2-} , FeF_6^{3-} , TiF_6^{2-} , AlF_6^{3-} .

Изучена гидролитическая устойчивость комплексных анионов SiF_6^{2-} , FeF_6^{3-} , TiF_6^{2-} , ZrF_6^{2-} , AlF_6^{3-} [3], показано, что их гидролиз при концентрации, эквивалентной 10 мг/дм³ F^- , заканчивается при рН 4,35, 5,02, 5,25, 7,20, 7,70 соответственно. Это позволило предположить, что соединения титана могут быть использованы для глубокой очистки воды от фтора в виде F^- , SiF_6^{2-} и FeF_6^{3-} . Экспериментально подтверждена возможность очистки соединениями титана воды от фтора в виде F^- и SiF_6^{2-} , при этом рекомендовано использовать $TiOSO_4 \cdot nH_2O$ [3–5]. Установлено, что содержание фтора в воде может быть снижено до норм водоемов ПДК_п, достижение норм ПДК_р также возможно, однако вторичное загрязнение сульфат-ионом недопустимо велико.

Схема очистки воды от фтора в виде F^- и SiF_6^{2-} (рис. 1) [6] предусматривает введение заданного количества $TiOSO_4 \cdot nH_2O$, доведение рН до 4–4,5, отстаивание и последующую переработку образующегося фторсодержащего осадка.

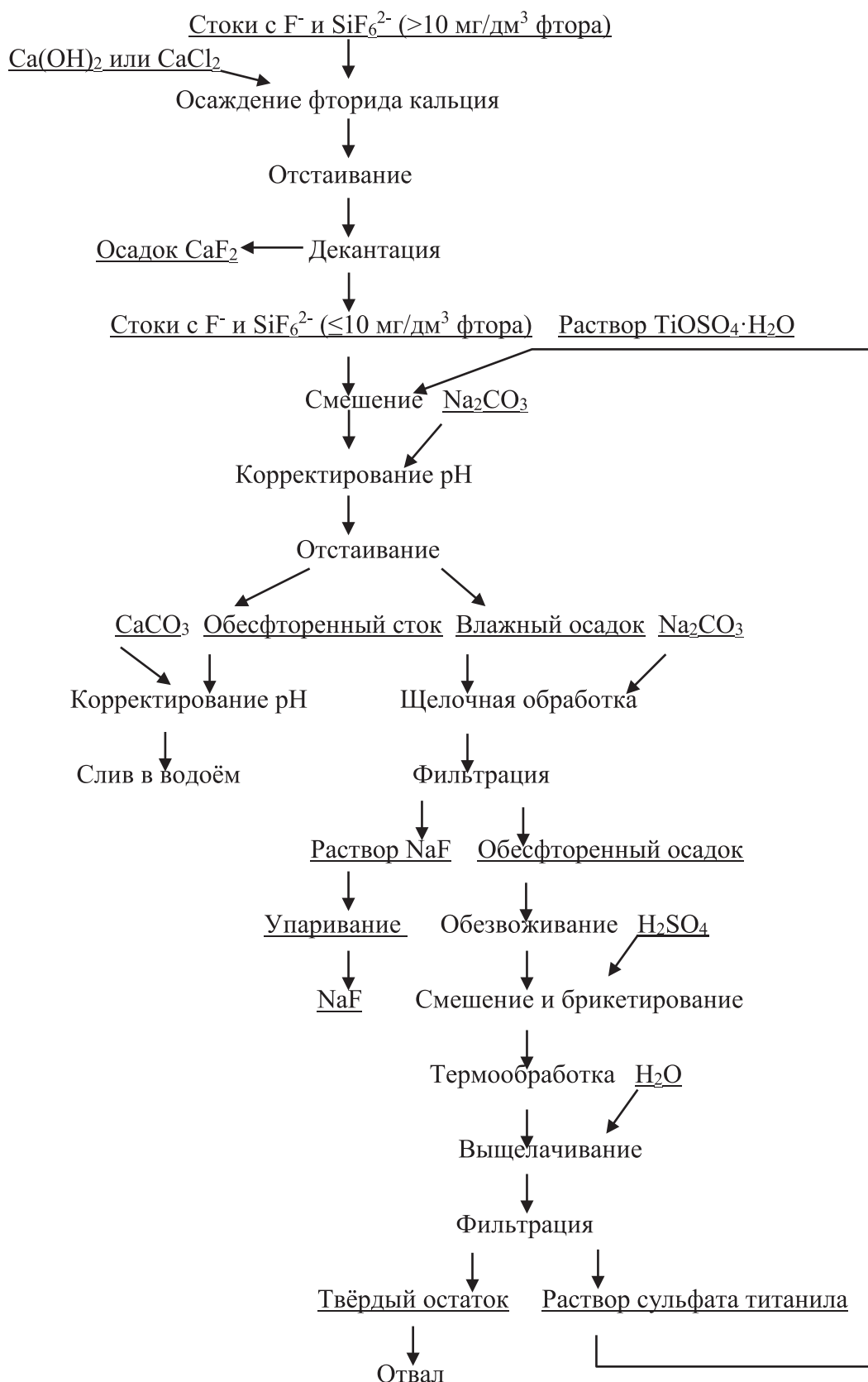


Рис. 1. Технологическая схема [6] очистки вод, содержащих фтор в виде F^- и SiF_6^{2-}

Способ был опробован при очистке стоков рудника Карнасурт ООО «Ловозерский ГОК» и обогатительной фабрики АНОФ-П ОАО «Апатит» [7].

Очистку от F^- и SiF_6^{2-} до норм водоемов питьевого назначения провели при расходе $TiOSO_4 \cdot H_2O$ 0,58 и 0,725 кг/м³, вторичное загрязнение сульфат-ионом не превышает ПДК_н.

Изучена возможность очистки стоков, содержащих фтор в виде FeF_6^{3-} , TiF_6^{2-} , AlF_6^{3-} , соединениями лантана и церия [6, 7]. Фториды лантаноидов довольно устойчивы, гидролиз LaF_3 и CeF_3 заканчивается при pH 11,94 и 12,24 соответственно [8]. Показано, что сульфаты лантаноидов эффективнее хлоридов, а соединения церия эффективнее соединений лантана [6]. Найдено, что при использовании лантаноидов pH = 5,5–6,0 растворов является оптимальным. Использование соединений церия (III) более эффективно (в 1,5 раза) в сравнении с использованием соединений церия (IV), однако вторичное загрязнение сульфат-ионом может возрастать. На рисунке 2 представлена схема очистки стоков от фтора в виде FeF_6^{3-} , TiF_6^{2-} , AlF_6^{3-} с использованием сульфата Ce (IV), предусматривающая регенерацию реагента. Остаточное содержание фтора в воде, а также вторичное загрязнение используемыми реагентами не превышает норм для водоемов питьевого назначения [7]. С подробным описанием способа очистки воды от фторсодержащих неорганических примесей сульфатами церия (III или IV) можно ознакомиться в работе [9].

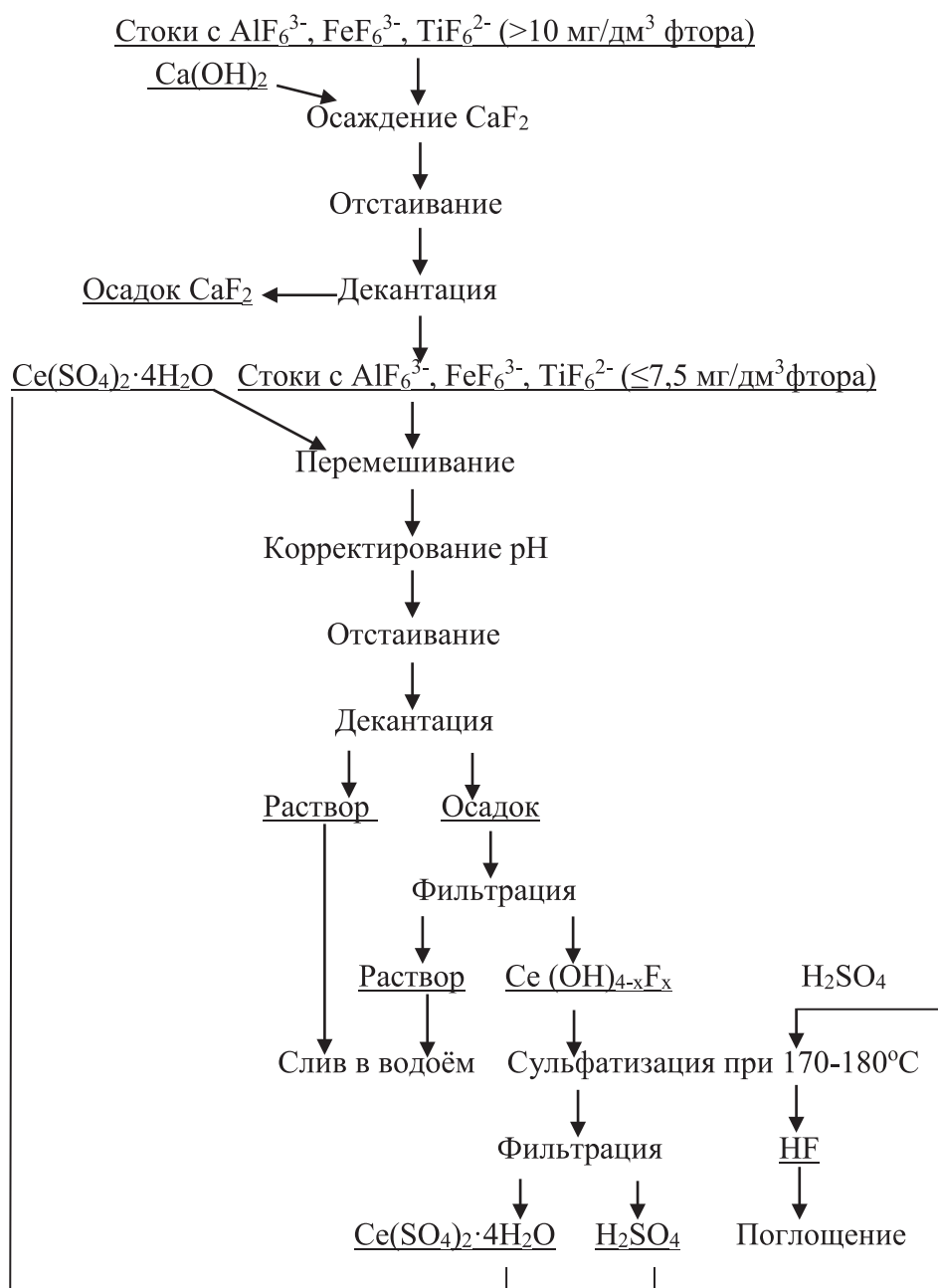


Рис. 2. Технологическая схема [7] очистки стоков и грунтовых вод, содержащих фтор в виде комплексных анионов AlF_6^{3-} , TiF_6^{2-} и FeF_6^{3-}

В некоторых случаях воду необходимо очищать от фтора в виде F^- . При этом одним из важных факторов является стоимость применяемых реагентов. В работе [10] показана возможность применения соединений железа и алюминия для очистки от фтора. На рисунке 3 приведена технологическая схема очистки от F^- с помощью $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

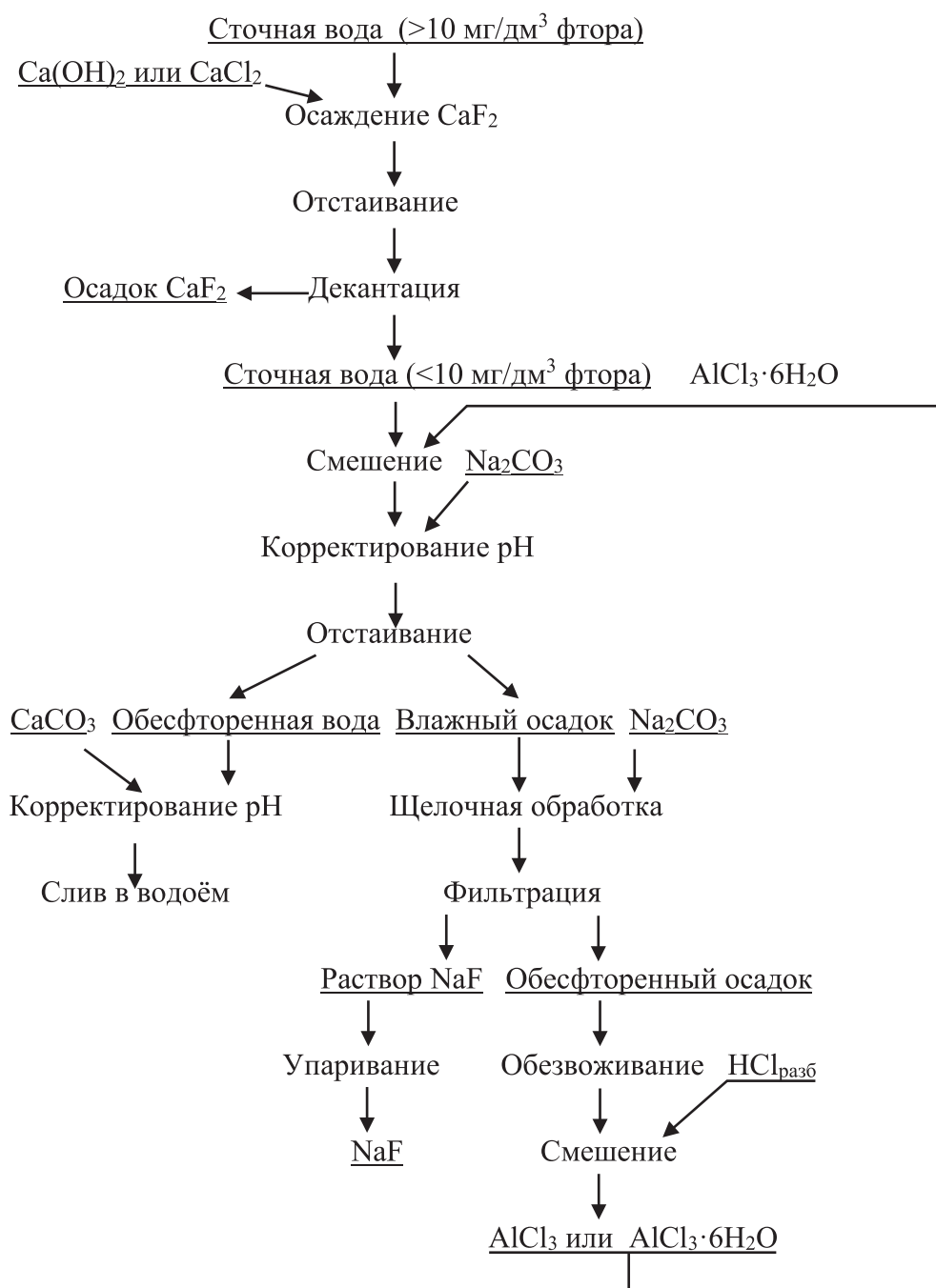


Рис. 3. Технологическая схема [10] очистки воды от F^- до норм ПДКр

Показано, что применение соединений алюминия в целом предпочтительнее соединений железа. Использование хлорида алюминия позволяет проводить очистку до норм ПДК_п и ПДК_р, при этом вторичное загрязнение анионами Cl^- в обоих случаях не превышает норм ПДК. Использование сульфата алюминия также возможно, однако при достижении степени очистки до норм для рыбохозяйственных водоемов увеличивается вторичное загрязнение сульфат-ионами, превышающее нормы ПДК_р.

Необходимый уровень очистки воды от F^- до норм ПДК_р достигается уже при мольном отношении $Al^{3+} : F^- \sim 3,5$. Увеличение расхода реагента приводит к несущественному снижению F^- в воде.

Соединения железа можно рекомендовать лишь для предварительной очистки воды от фтора до остаточного содержания 5 мг/дм³.

Выводы. Предложены способы очистки вод от фторсодержащих неорганических примесей (F^- , SiF_6^{2-} , FeF_6^{3-} , TiF_6^{2-} , AlF_6^{3-}) до норм для водоемов питьевого и рыбохозяйственного назначения.

Предложенные способы пригодны для очистки больших объемов воды с минимальными капиталовложениями, исключают недопустимое вторичное загрязнение воды компонентами используемых реагентов, предусматривают утилизацию выделяемого фтора и регенерацию используемых реагентов. Данные способы могут найти широкое применение на различных предприятиях, стоки которых содержат фтор, а также при предварительной очистке вод питьевого назначения, расположенных в геохимических провинциях с повышенным содержанием фтора.

Список литературы

1. Клименко И. А., Поляков В. А., Соколовский Л. Г. Проблемы использования подземных вод для водоснабжения Московского региона // Питьевая вода. 2005. № 2. С. 14–20.
2. Штольц А. А., Горбанев С. А. Гидрохимические особенности подземных источников водоснабжения Ленинградской области // Вестник СПбГМА. 2005. № 3. С. 192–193.
3. Локшин Э. П., Беликов М. Л. Об очистке от фтора сточных вод, содержащих комплексные фториды алюминия и кремния // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. № 2. С. 177–181.
4. Локшин Э. П., Беликов М. Л. Очистка воды от фтора соединениями титана // Журнал прикладной химии. 2003. Т. 76. № 9. С. 1505–1510.
5. Пат. РФ № 2228911. Способ очистки сточных вод от фтора / Локшин Э. П., Беликов М. Л. Заявл. 08. 04. 2003; опубл. 20.05.2004.
6. Локшин Э. П., Беликов М. Л. Очистка стоков от фтора // Цветные металлы. 2010. № 11. С. 18–21.
7. Беликов М. Л., Локшин Э. П. Очистка стоков от неорганических соединений фтора // Химия в интересах устойчивого развития. 2008. Т. 16. С. 581–588.
8. Локшин Э. П., Беликов М. Л. Очистка воды от неорганических соединений фтора. Saarbrücken: AV Akademikerverlag GmbH&Co. KG. 112 с. ISBN978-3-659-26942-4.
9. Пат. РФ № 2382738. Способ очистки сточных вод от фтора / Э. П. Локшин, М. Л. Беликов. Заявл. 24.11.2008; опубл. 27.02.2010, Бюл. № 6.
10. Беликов М. Л., Локшин Э. П. Очистка сточных вод от фтора соединениями железа и алюминия // Цветные металлы. 2018. № 1. С. 39–43.

УДК 547.621

ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕХНИЧЕСКОЙ СМЕСИ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ «СОВОЛ»

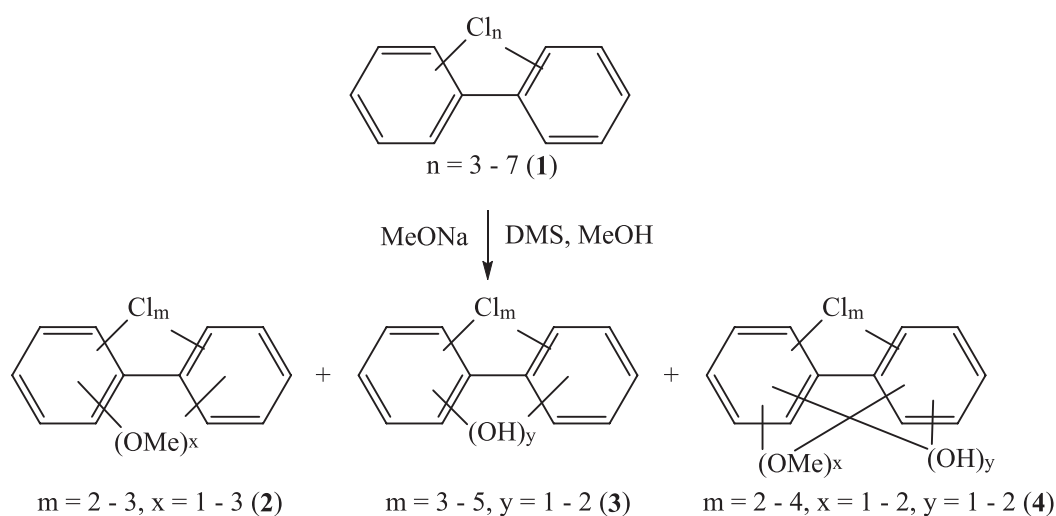
А. В. Майорова¹, Т. В. Куликова¹, А. П. Сафронов², Т. И. Горбунова³, М. Г. Первова³, К. Ю. Шуняев¹
(1 — ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия, imeturoran@mail.ru;
2 — УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, alexsaf60@icloud.com;
3 — ИОС им. И. Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, gorbunova@ios.uran.ru)

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) относятся к группе соединений, особо опасных для окружающей среды и здоровья человека, известных как стойкие органические загрязнители. В настоящее время на территории РФ находится около 35 тыс. т коммерческих ПХБ [1], которые подлежат уничтожению до 2028 г. в соответствии с требованиями Стокгольмской конвенции (2001 г.). Сегодня единственным технологически развитым и эффективным методом, способным к установленному в конвенции сроку уничтожить все имеющиеся запасы ПХБ, считается пиролиз [2]. Однако при термическом обезвреживании ПХБ необходимо обеспечить высокий показатель

деструкции, а также избежать образования еще более опасных соединений — фосгена, полихлордибензофуранов, полихлордибензодиоксинов и др. [2].

Одним из решений по минимизации образования токсичных соединений в процессе термической деструкции смесей ПХБ является химическая подготовка исходных соединений с целью частичного или полного удаления хлора из структуры конгенов. Один из возможных вариантов, приводящих к снижению содержания хлора в ПХБ, — это реализация реакций нуклеофильного замещения хлора (S_N) на углеводородные функциональные группы.

На практике осуществление реакций по механизму S_N с участием технических смесей ПХБ зачастую приводит к неполной конверсии исходных соединений из-за разной реакционной способности индивидуальных конгенов, которая зависит от количества и расположения атомов хлора в структуре бифенила. Так, во взаимодействии смесей ПХБ «Совол» (1) с MeO^- в присутствии ДМСО и $MeOH$ конверсия составила 100%, а в качестве продуктов методом газовой хроматографии — масс-спектрометрии (ГХ–МС) были зарегистрированы смеси метокси- (2), гидрокси- (3) и метоксигидроксипроизводных (4) [3]:



В продуктах реакции из «Совола» (1) идентифицированы метоксипроизводные (2) в количестве 21,5%, гидроксипроизводные (3) — 51,0%, метоксигидроксипроизводные (4) — 27,5%. По результатам элементного анализа установлено, что проведение данного химического взаимодействия позволило примерно в 2 раза снизить содержание хлора как элемента в конечных продуктах.

Подобный синтез производных ПХБ является одним из наиболее эффективных, удобных и относительно недорогих способов подготовки технических ПХБ к последующему пиролизу, поскольку при сжигании полученных производных ПХБ (2), (3) и (4) выделение опасных хлорсодержащих продуктов снижается.

В настоящей работе впервые проведено исследование процессов термодеструкции смеси ПХБ «Совол» (1) и синтезированных производных (2) — (4) с целью дальнейшей разработки комплексного подхода к уничтожению ПХБ посредством двух стадий: первая — химическая, вторая — пиролитическая.

Экспериментальная часть. В качестве исходных объектов в настоящей работе использована техническая смесь ПХБ «Совол» (1) (ОСТ 6-01-24-75). Методика взаимодействия «Совол» (1) с $MeONa$ в среде ДМСО и $MeOH$ с целью получения смесей метокси- (2), гидрокси- (3) и метоксигидроксипроизводных (4) подробно представлена в работе [3].

Синхронный термический анализ (ТГ/ДСК) образцов проводили на термоанализаторе NETZSCH STA 409 PC, сопряженном с масс-спектрометром Aeolos QMC403C, в режиме линейного разогрева от 30,0 до 700,0 °C со скоростью 10 К/мин в токе смеси кислорода и аргона с расходом 70,0 и 30,0 мл/мин соответственно. Масса образцов составляла от 10 до 15 мг. Температура линии подачи газа в масс-спектрометр и печи квадрупольного детектора 250,0 °C.

Результаты и их обсуждение. Методами синхронного термического анализа (дифференциальной сканирующей калориметрии — ДСК и термогравиметрии — ТГ) и масс-спектрометрии исследованы (рис.) термическая стабильность и состав газовой фазы исходной смеси ПХБ «Совол» (1) и синтезированных производных (2) — (4). Видно, что при нагреве смеси ПХБ (1) в среде кислорода наблюдается поглощение тепла (эндотермический процесс). Суммарный тепловой эффект составляет более 600,0 Дж/г. В температурном диапазоне от 130,0 до 330,0 °С происходит 100%-ная потеря массы смеси ПХБ (1), а регистрация масс-спектров имеет циклический характер. Пики на кривых ионного тока для массовых чисел 50, 55, 61 и 74 а.е.м. периодически меняют интенсивность. Циклическость сохраняется после завершения всех термических эффектов в течение длительного времени (несколько часов). Пики на кривых ионного тока для H_2O и CO_2 на спектрограмме отсутствуют. Очевидно, что регистрируемая потеря массы исходной смеси ПХБ (1) связана с испарением, а не с термодеструкцией. При температуре 268,0 °С начинается процесс фазового перехода вещества из жидкого в газообразное состояние, при котором поглощается большое количество теплоты (теплота испарения).

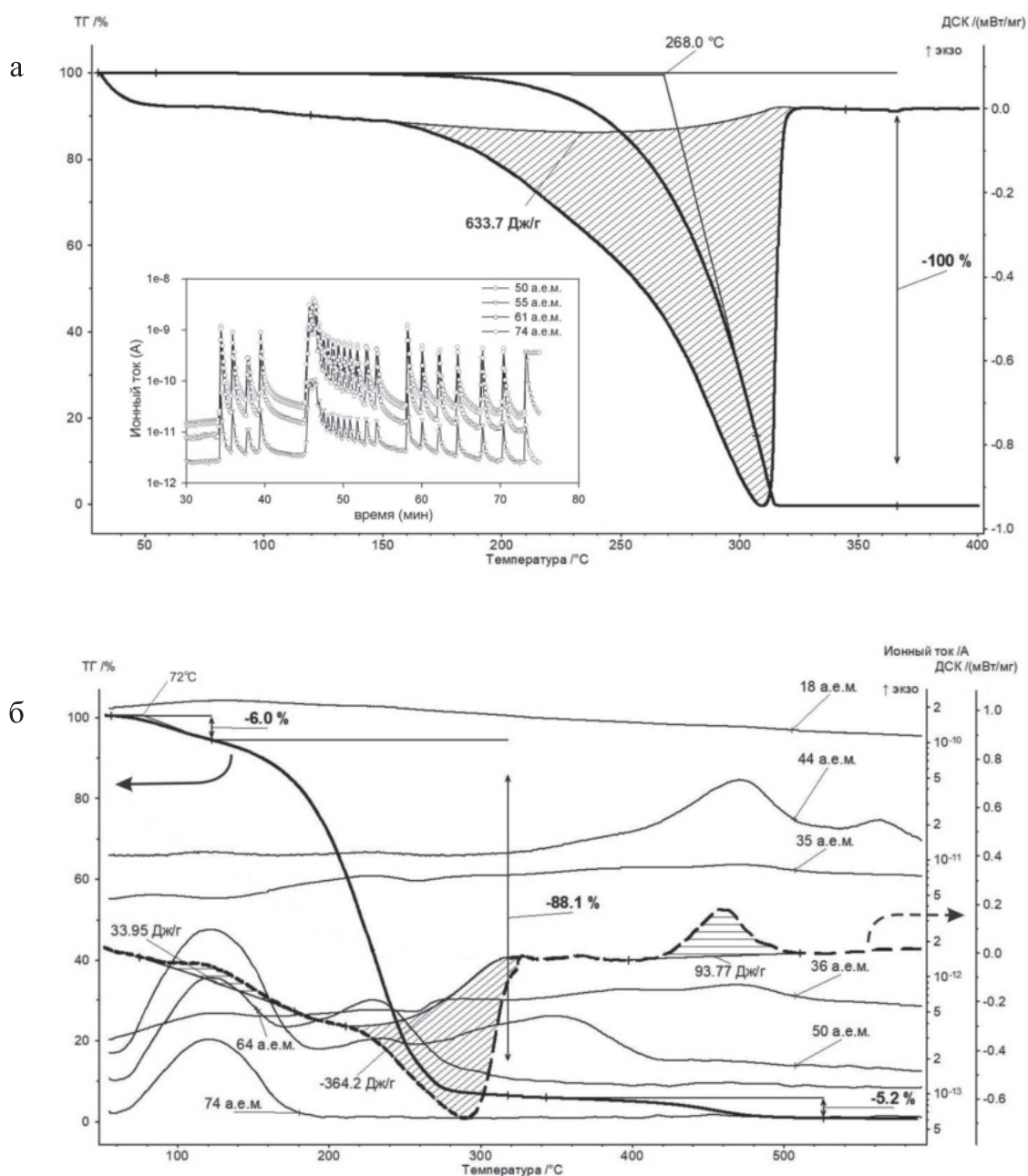


Рис. Температурные зависимости теплового потока (ДСК) и потери массы (ТГ) с регистрацией масс-спектров: а — смесь ПХБ «Совол» (1), на вставке — масс-спектры циклического вида с разными массовыми числами; б — производные ПХБ (2) — (4), синтезированные из смеси ПХБ «Совол» (1)

Иное поведение наблюдается при нагреве производных ПХБ (2) — (4), полученных из «Совола» (1). Производные ПХБ (2) — (4) являются менее термостабильными в сравнении с «Соволом» (1), процесс термодеструкции начинается при температуре 72,0 °С. Для производных ПХБ (2) — (4) зафиксированы три стадии потери массы: при температурах от 60,0 до 180,0 °С (6,0%) с выделением тепла 33,9 Дж/г; от 180,0 до 320,0 °С (88,1%) с поглощением тепла 364,2 Дж/г; от 400,0 до 518,0 °С (5,2%) с выделением тепла 93,8 Дж/г. В масс-спектрах на первой ступени потери массы навески производных ПХБ (2) — (4) присутствуют пики на кривых ионного тока: 50 [C₄H₂]⁺, 61 [C₃H₂]⁺, 74 [C₆H₂]⁺, 35 [Cl]⁺, 36 [HCl]⁺, 18 [H₂O]⁺ а.е.м., что свидетельствует о протекании процесса деструкции с выделением тепла (горение). Вторая основная область убыли массы производных ПХБ (2) — (4) выше указанных пиков на кривых ионного тока не содержат. В этой температурной области протекает процесс испарения производных ПХБ (2) — (4). Третья область потери массы соответствует горению «коксового остатка», поскольку характеризуется значительным выделением газообразных соединений с массовыми числами 44 [CO₂]⁺, 18 [H₂O]⁺, 35 [Cl]⁺, 36 [HCl]⁺ а.е.м.

Выводы. Впервые установлено, что смеси метоксипроизводных (2), гидроксипроизводных (3) и метоксигидроксипроизводных ПХБ (4) являются менее термостабильными соединениями по сравнению с исходной смесью ПХБ «Совол» (1). Термораспад «Совола» (1) характеризуется цикличностью с преобладанием процесса испарения исходных конгенов. При пиролизе смесей производных ПХБ (2) — (4) наряду со стадией испарения наблюдаются и доминируют процессы разложения до простейших летучих веществ (CO₂, H₂O, HCl и т.д.). Процесс пиролиза производных ПХБ, полученных частичным замещением атомов хлора на углеводородные группы, является менее энергозатратным и характеризуется уменьшенным количеством образующихся опасных хлорсодержащих соединений. Полученные результаты имеют важное практическое значение при разработке комплексного подхода уничтожения ПХБ посредством двух стадий: первая — химическая, вторая — пиролитическая.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18–29–24126).

Список литературы

1. Трегер Ю. А. СОЗ — стойкие и очень опасные // Химический журнал. 2013. № 1. С. 30–34.
2. Занавескин Л. Н., Аверьянов В. А., Трегер Ю. А. Перспективы развития методов переработки галогенорганических отходов. Закономерности каталитического гидрогенолиза галогенсодержащих соединений // Успехи химии. 1996. Т. 65. Вып. 7. С. 667–675.
3. Плотникова К. А., Первова М. Г., Горбунова Т. И. и др. Оптимизация химической стадии предподготовки технических полихлорбифенилов к уничтожению // Доклады АН. 2017. Т. 476. Вып. 1. С. 45–50.

УДК 537.528+544.552.1

ИНДУЦИРОВАННАЯ НИЗКОВОЛЬТНЫМИ РАЗРЯДАМИ ТРАНСФОРМАЦИЯ ДИ- И ТРИХЛОРМЕТАНА

И. В. Бодриков¹, И. И. Гринвальд¹, Е. Ю. Титов¹, Д. Ю. Титов¹, Е. Н. Разов²

(1 — Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева, г. Нижний Новгород, Россия, e.titov@nntu.ru; 2 — Институт проблем машиностроения РАН, г. Нижний Новгород, Россия, razov_e@mail.ru)

Настоящая работа посвящена развитию нового метода индуцирования процессов фрагментации ди- и трихлорметана действием низковольтных разрядов в жидкой фазе и «сборки» получаемых интермедиатов. В работе приведены результаты переработки хлорсодержащих компонентов, входящих в состав полихлорированных отходов производств в востребованные продукты. Проведено совершенствование узлов реакторного блока, и создана программа управления системой генерирования низковольтных разрядов [1], индуцирующих химические реакции в плазмореакторе. Выявлены

направления фрагментации ди- и трихлорметана [2] как компонентов полихлорированных отходов хлорорганических производств под действием низковольтных разрядов в жидких средах.

На рисунке 1 показана схема экспериментальной установки. Реактор изготовлен из тefлона и имеет графитовые электроды (цилиндр диаметром 3 мм). В качестве субстратов использовали ди- и трихлорметан (чистота 99,9%). Подробное описание установки генерации электрических разрядов приведено в работе [3].

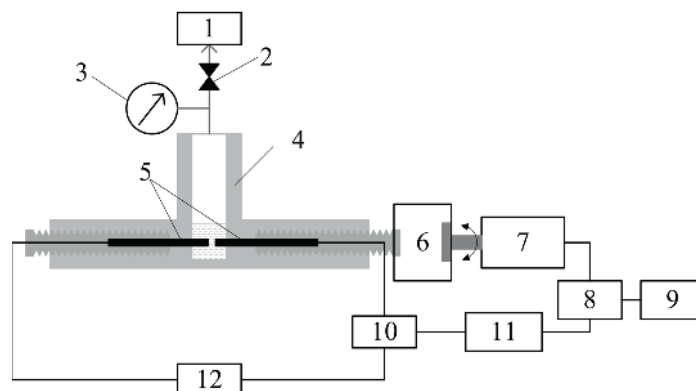


Рис. 1. Структурная схема установки:

1 — газосборник, 2 — кран, 3 — манометр, 4 — корпус реактора, 5 — электроды, 6 — муфта, 7 — шаговый двигатель, 8 — драйвер шагового двигателя, 9 — источник питания шагового двигателя, 10 — датчик тока, 11 — микропроцессорная система управления, 12 — источник напряжения с емкостным накопителем энергии

Для генерации разрядов использован источник постоянного тока. Параметры источника: емкость 2200 мкФ, напряжение 60 В, сила тока в длительном режиме 2 А. Формы импульсного тока измеряли датчиком тока LA 25-NP. Напряжение измеряли цифровым осциллографом Rigol DS1104Z. Осциллограммы тока и напряжения для фрагментации дихлорметана показаны на рисунке 2. Мгновенные значения мощности были рассчитаны умножением соответствующих значений тока и напряжения. Электрические разряды происходят периодически, среднее время импульса 5 мс.

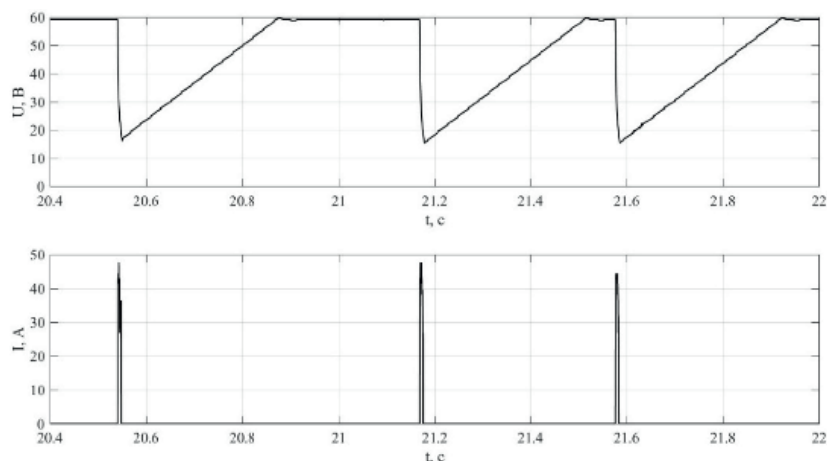


Рис. 2. Осциллограмма одиночных импульсов

Продукты фрагментации ди- и трихлорметана при действии низковольтных разрядов определяли с помощью методов моделирования, ИК-спектроскопии (ИК-Фурье-спектрометр IFS1202). Электронная микроскопия выполнена на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA II. Микрорельеф исследовали при увеличениях от 500x до 80000x (80 кx). Съемку проводили при ускоряющем напряжении 10 и 20 кВ и рабочем расстоянии 3–9 мм, использовали детектор обратно рассеянных электронов (BSE).

Для прогнозирования состава продуктов вероятных путей фрагментации нами проведено плазмохимическое моделирование неравновесного состава частиц и молекулярных систем на примере трансформации хлороформа под действием электрических разрядов. Электроконтактная плазма в жидкости возникает в промежутке между электродами в момент электрического пробоя. При

замыкании и размыкании электродов формируется своеобразная гетерогенная система — зона нестационарной плазмы (область газового пузыря) с окружающими ее жидкостью и электродами. Нестационарность плазмы можно с некоторой степенью условности охарактеризовать временными стадиями: развития; обмена электродов ионами и электронами в электронно-активированной среде; релаксации преимущественно на электродах и в окружающей жидкости.

Для анализа химических и фазовых превращений в указанной гетерогенной системе воспользуемся химической моделью плазмы (ХМП), которая применима к равновесной плазме [4]. Генерируемая плазма при разрядах является неравновесной, поскольку высокая плотность покидающих катод электронов определяет соответствующую электронную температуру, в разы превышающую термометрически измеряемую. Моделирование такой плазмы можно осуществлять, используя концепцию условно-равновесных состояний [5], по необходимости распространяющей возможности ХМП на неравновесную низкотемпературную плазму. Для этого в уравнения метода минимизации энергии Гиббса вводятся дополнительные условия, которые включают в себя определение «избыточного», неравновесного значения концентрации электронного газа.

Экспериментальные данные по составу продуктов фрагментации хлороформа при действии низковольтных разрядов позволяют рассчитать состав компонентов разрядной плазмы хлороформа (подробное описание представлено в работе [2]). Графическое сопоставление на порядок меньшего наблюдаемого содержания Cl_2 относительно HCl позволяет оценить температуру плазменного образования в $T \sim 1000$ К. Неравновесность исследуемого состояния отражается заданием относительной концентрации электронного газа, равной $\alpha = 1 \cdot 10^{-5}$, что соответствует электронной температуре $T_e = 1_{ev} \sim 11600$ К.

При разрядно-индуцированной фрагментации хлороформа, согласно полученным результатам расчетов, преимущественно генерируются дихлоркарбены в результате геминального элиминирования хлороводорода. Приведенные в работе [2] результаты показывают, что содержание этих частиц в низкотемпературной плазме максимально в интервале температур 2000–2600 К. При дальнейшем росте температуры выше 2600 К происходит незначительное снижение их концентрации. Наиболее вероятно, что дихлоркарбен далее трансформируется двумя путями: рекомбинацией с образованием тетрахлорэтилена и продуктов его теломеризации; деградацией с генерированием двух радикалов CCl и Cl .

При действии низковольтных разрядов на хлороформ и дихлорметан неожиданным явилось индуцирование нехарактерных направлений фрагментации субстратов. В ходе действия разрядов на жидкие хлориды в индуцированных реакциях дихлорметана выделяется в основном хлористый водород, в реакциях хлороформа — хлористый водород и некоторое количество хлора. Геминальное элиминирование хлористого водорода, скорее всего, сопряжено с генерированием интермедиатов типа карбенов, для которых основным направлением явился синтез игольчатых структур и химически связанных высокопористых структур.

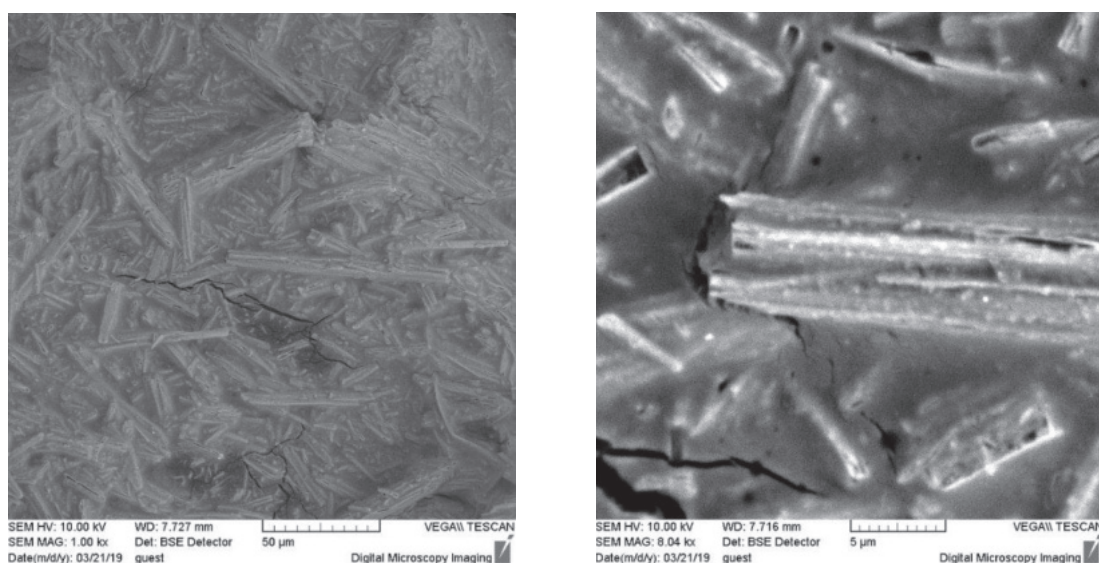


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение поверхности образцов

В работе значительное внимание уделено выявлению направлений индуцированных низковольтными разрядами реакций дихлорметана. Следует отметить, что частицы CCl_2 являются источником углерода для получения алмазных пленок [6]. Превращение дихлорметана состоит в элиминировании хлороводорода и вероятном генерировании интермедиатов типа карбенов. «Сборка» этих частиц приводит к структурированным образованиям в форме игольчатых структур и химически связанных систем. Микрофотографии поверхности полученных образцов представлены на рисунке 3.

Образцы продуктов индуцированных реакций дихлорметана представляют собой мелкодисперсную взвесь черного цвета в хлористом метилена. Нами использованы три варианта подготовки образцов для измерения ИК-спектров: жидкие образцы измеряли между окнами из оптического материала (бромистый калий) с использованием свинцовой прокладки толщиной 0,2 мм; при подготовке пленки на оптическом окне испаряли жидкую часть на воздухе и измеряли ИК-спектр; измеряли ИК-спектр таблетки из бромистого калия с твердой пробой по стандартной методике. Спектры измеряли в диапазоне $4000-600\text{ см}^{-1}$, с разрешением 2 см^{-1} и числом сканов 40.

В ИК-спектрах жидких образцов, полученных в реакторе без доступа воздуха, кроме полос валентных колебаний CCl_2 при 705 (плечо) и 740 см^{-1} , а также полосы деформационных колебаний $HCCl_2$ при 1265 см^{-1} хлористого метилена, наблюдаются полосы при 670 и 1216 см^{-1} (рис. 4, отмечены звездочкой). Две полосы исчезают в спектрах твердых пленок, полученных при испарении растворителя. В то же время в спектрах этих пленок проявляются полосы при 750 , 764 (плечо), 802 , 1260 и 1275 см^{-1} , которые маскируются полосами хлористого метилена в жидком образце и проявляются в спектре твердой пленки (рис. 5).

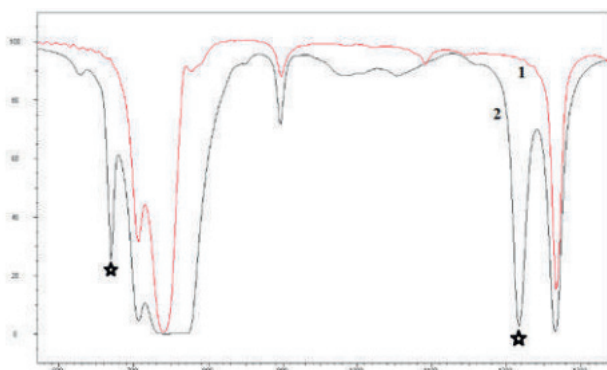


Рис. 4. ИК-спектры жидкого продукта (2) и хлористого метилена (1) в среднечастотной области спектра

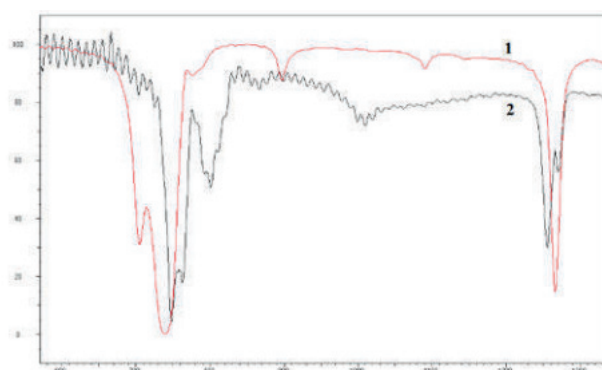


Рис. 5. ИК-спектры твердой пленки (2) и хлористого метилена (1) в среднечастотной области спектра

В спектрах жидких образцов, полученных в бескислородной среде, в высокочастотной области кроме полос валентных колебаний CN связей хлористого метилена при 2987 и 3055 см^{-1} наблюдается новая полоса при 3021 см^{-1} (рис. 6, отмечена звездочкой). Эта полоса отсутствует в спектре твердой пленки. На рисунке 7 приведены ИК-спектры хлороформа и жидкого продукта.

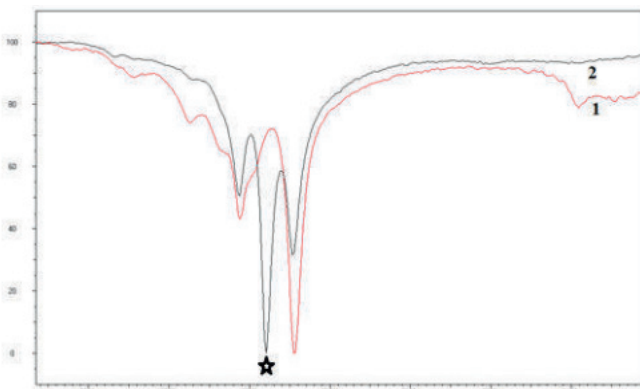


Рис. 6. ИК-спектры хлористого метилена (1) и жидкого продукта (2) в высокочастотной области спектра

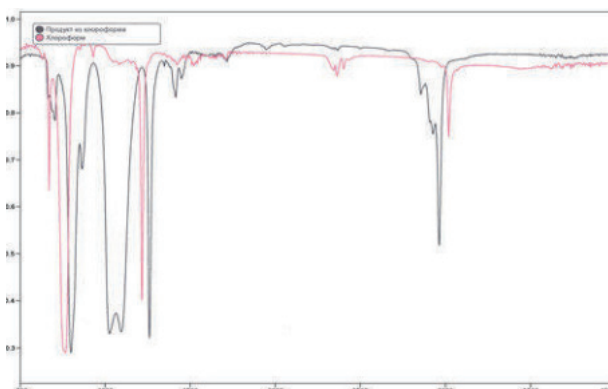


Рис. 7. ИК-спектры хлороформа и жидкого продукта

В ИК-спектрах жидких образцов, полученных в реакторе с продувкой воздухом, кроме ранее отмеченных полос дихлорметана наблюдаются полосы при 1222 см^{-1} , а также при 1362 , 1421 и 1713 см^{-1} (рис. 8, звездочкой отмечены полосы дихлорметана, стрелкой — полосы продукта). Эти полосы исчезают в спектре пленки, полученной при испарении растворителя в исходном образце. В спектрах твердых пленок, полученных из жидкого продукта, который образуется в реакторе при небольших добавках воздуха, появляются полосы при 1016 , 1096 см^{-1} (рис. 9, отмечены звездочкой), которые не наблюдаются в спектрах пленок продукта, полученного в реакторе без доступа воздуха (рис. 5).

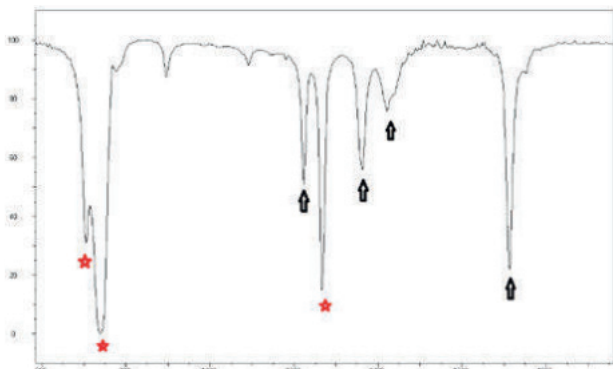


Рис. 8. ИК-спектры жидкого продукта в среднечастотной области спектра

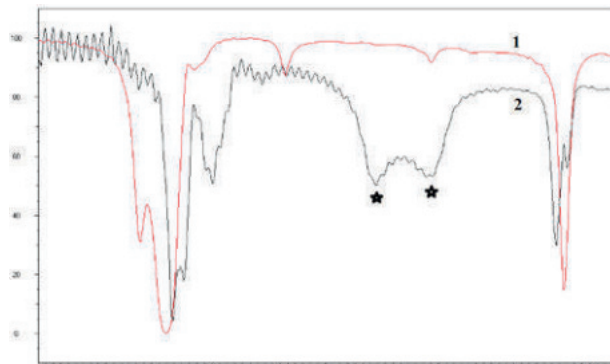


Рис. 9. ИК-спектры твердой пленки (2) и хлористого метилена (1) в среднечастотной области спектра

В спектре твердого продукта, полученного при его концентрировании из хлористого метилена, измеренного в таблетке КВг, наблюдаются полосы при 800 , 1020 , 1095 , 1262 и 2963 см^{-1} (рис. 10 и 11).

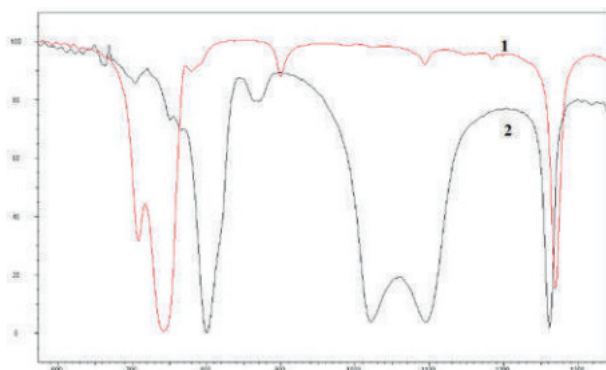


Рис. 10. ИК-спектры твердого продукта (2) и хлористого метилена (1) в среднечастотной области спектра

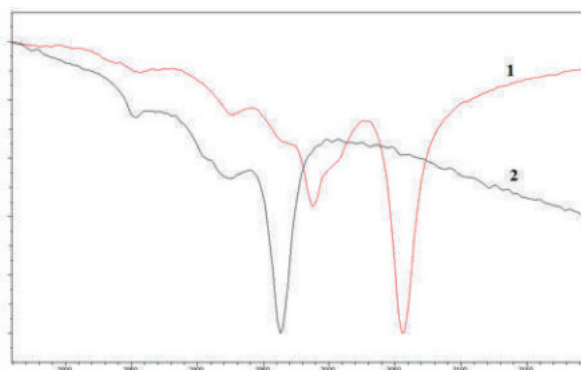


Рис. 11. ИК-спектры твердого продукта (2) и хлористого метилена (1) в высокочастотной области спектра

Полосы поглощения в представленных спектрах наблюдаются в характеристических областях, а именно: в области валентных колебаний CCl связей ($700\text{--}900\text{ см}^{-1}$), в области валентных CO колебаний ($1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$), в области деформационных HCCl колебаний ($1200\text{--}1300\text{ см}^{-1}$), валентных CC и деформационных HCC колебаний ($1300\text{--}1500\text{ см}^{-1}$), валентного колебания карбонильной группы ($1700\text{--}1800\text{ см}^{-1}$), а также в области валентных CH колебаний ($2900\text{--}3100\text{ см}^{-1}$). Из предложенного отнесения полос следует, что в бескислородной среде образуется продукт, содержащий углеродную фазу (структурированные иглы и высокопористые образования) и хлористый метилен, связанный с этой фазой. При испарении жидкого образца «связанный» дихлорметан улетает вместе с несвязанным дихлорметаном, и в твердой пленке остается только углеродная фаза, которая имеет в своей структуре CCl и CH связи. При окислении углеродной фазы воздухом при действии низковольтных разрядов образуется летучий продукт, содержащий карбонильную группу и углеводородный скелет. В твердой пленке, полученной из жидкого продукта, который образуется в реакторе при небольших добавках кислорода, наблюдаются две полосы CO валентных колебаний. Они могут относиться к симметричным и антисимметричным колебаниям в цепочке $(-\text{COOC}-)$, встроенной в структуру углеродной фазы при ее окислении. Сравнение спектра твердого продукта,

измеренного в таблетке (прессование с порошком KBr), со спектрами других образцов доказывает, что наблюдаемые полосы относятся к колебаниям устойчивой углеродной фазы с соответствующими структурными элементами.

Из ИК-спектра (рис. 7) следует, что хлороформ при действии низковольтных разрядов также генерирует активные частицы типа карбенов, которые приводят к химически связанным образованиям, характерным для карбеновых структурных фрагментов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18–29–24008.

Список литературы

1. Бодриков И. В., Кутын А. М., Курский Ю. А., Титов Д. Ю., Титов Е. Ю. Программа для управления блоком генерации низковольтных разрядов в индуцированных реакциях в жидкой фазе. № 2019614139.
2. Titov E. Yu., Bodrikov I. V., Kut'in A. M. Plasma-chemical simulation fragmentation of chloroform in the liquid phase by direct electrical discharges. *Solid State Phenomena*.
3. Titov E. Yu., Titov D. Yu., Bodrikov I. V. et al. A Device for Generation of Low-Voltage Discharges in Liquid Dielectric Media // *High Energy Chemistry*. 2018. № 52. P. 512–513.
4. Boenig H. V. *Fundamentals of plasma chemistry and technology*. Technomic publ. co. Cop., Lancaster, 1988.
5. Voronin G. F. *Fundamentals of Thermodynamics*. Moscow: Moscow State University Publishing House, 1987.
6. An Q., Cheng M. J., Goddard W. A., Jaramillo-Botero A. CCl Radicals As a Carbon Source for Diamond Thin Film Deposition // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2014. № 5. P. 481–484.

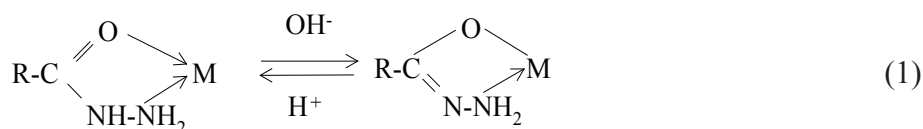
УДК 66.061.3/.5:669.2/.8

ГИДРАЗИДЫ В ПРОЦЕССАХ ЭКСТРАКЦИИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ АММИАЧНЫХ СРЕД

Л. Г. Чеканова, В. Н. Ваулина, А. В. Харитонова

(Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь, Россия, larchek.07@mail.ru)

К гидразидам относится класс органических производных гидразина, содержащих функционально активную группу атомов C(O)NHN. Внимание к химии гидразидов объясняется многообразием, а подчас уникальностью их свойств. Являясь бидентатными лигандами, способными образовывать прочные хелатные соединения с ионами d-элементов различного состава и строения [1], они представляют интерес также в качестве реагентов для процессов концентрирования цветных металлов. Вместе с тем возможно целенаправленное модифицирование гидразидной группы. Даже небольшие изменения в ее составе могут существенным образом изменить свойства лиганда (кислотно-основные, дентатность и др.), что создает возможность использования реагентов для различных практических задач:



Например, N',N'-алкилирование концевго атома азота функциональной группы, являющегося одним из координационных центров, существенно меняет физико-химические и экстракционные свойства полученных реагентов по сравнению с исходными гидразидами. Показано, что в отличие от гидразидов N',N'-диметилгидразиды не только эффективны при экстракционном извлечении ионов меди (II) из аммиачных [2, 3], но также и экстракции ацидокомплексов ванадия (V), молибдена (VI), рения (VII) из кислых сред [4, 5].

Изменение ацильного радикала гидразидной группы позволяет регулировать совместимость реагентов с органическими растворителями, растворимость в воде, устойчивость к гидролизу. Так,

введение в молекулу гидразидов радикалов α -разветвленных третичных карбоновых кислот Versatic фракции $C_{15} - C_{19}$ позволило создать экстракционный реагент ГВИК 1519 для извлечения меди (II) в присутствии цветных металлов из сернокислых растворов выщелачивания, получаемых, например, при гидрометаллургической переработке окисленных, бедных медных руд, техногенных отходов. ГВИК 1519 хорошо совместим с углеводородными растворителями и модификаторами, устойчив к гидролизу и окислению в циклах экстракция-реэкстракция. Емкость органической фазы по меди (II) составляет $13,2 \text{ г/дм}^3$ (у промышленного экстрагента LIX 984N — 7 г/дм^3). Отличием ГВИК 1519 от LIX 984N является возможность его применения для селективного извлечения меди (II) в присутствии железа (III), никеля (II), кобальта (II), цинка (II) в более кислых средах, при $\text{pH} < 1$ (что может быть использовано для переработки вторичного медьсодержащего сырья (цементная медь, сплавы на основе меди)), а также отсутствие необходимости предварительного окисления ионов железа (II) [6].

Целью данной работы являлось исследование экстракционного извлечения меди (II) и других цветных металлов из аммиачных растворов с ГВИК 1519.

На рисунке 1 представлена зависимость экстракции Cu (II) раствором ГВИК 1519 в керосине от значений pH и концентрации аммиака. До значений $\text{pH}_{\text{равн}} 8,5-9$ экстракция меди протекает на 99,8%, затем начинает снижаться и при концентрации аммиака 3 моль/дм³ составляет 56%. В интервале значений $\text{pH} 3,5-6,0$ при данных условиях одновременно с экстракцией наблюдается образование осадков гидроксида меди с последующей их локализацией на границе раздела фаз в виде небольшой «бороды».

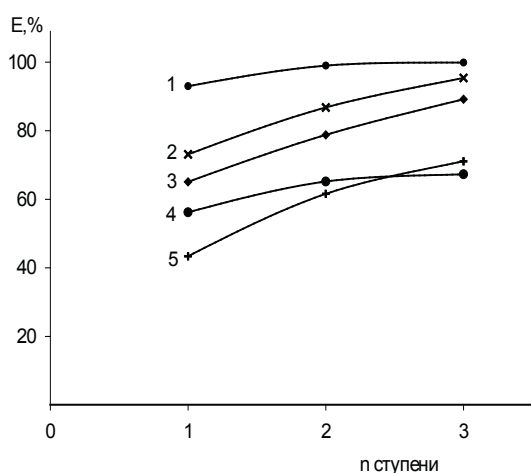


Рис. 1. Зависимость степени извлечения Cu (II) от значений pH и концентраций NH_3 : $V_o: V_b = 1:1$, $C_{\text{ГВИК}} = 0,4$ моль/дм³, $\tau_b = 3$ мин., $C_{\text{Cu}} = 883 \text{ мг/дм}^3$

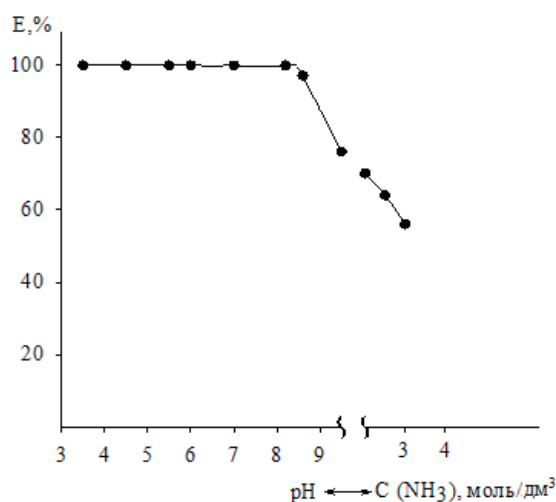


Рис. 2. Изменение степени извлечения Cu (II) от количества ступеней и концентрации аммиака: 1 — 0,1; 2 — 0,5; 3 — 1,0; 4 — 3,0; 5 — 5,0 моль/дм³ при $V_o: V_b = 1:1$, $C_{\text{ГВИК}} = 0,4$ моль/дм³, $\tau_b = 3$ мин., $C_{\text{Cu}} = 1382 \text{ мг/дм}^3$

Проведением экстракции в 3 ступени можно значительно повысить степень извлечения меди при более высоких концентрациях аммиака (рис. 2). Так, при $C_{\text{NH}_3} = 1$ моль/дм³ степень извлечения за одну ступень составляет 65%, а за три — 90%.

Медьсодержащие аммиачные растворы обычно содержат соли аммония, поэтому было изучено их влияние на экстракцию ионов Cu (II). Установлено, что присутствие солей аммония до значения $\text{pH}_{\text{равн}} = 7$ ($\text{pH}_{\text{исх.}} = 7,5$) не влияет на степень извлечения меди. При более высоких значениях pH извлечение Cu (II) падает. При концентрации солей аммония более 10 г/дм^3 сужается интервал значений $\text{pH}_{\text{равн}}$, в котором происходит экстракция меди. В какой-то мере присутствие солей аммония улучшает экстракцию Cu (II) при концентрации их более 50 г/дм^3 , так как в процессе экстракции не происходит образования третьей фазы.

В таблице 1 приведены данные по влиянию концентрации сульфата аммония на экстракцию Cu (II) из раствора со значением $\text{pH}_{\text{исх.}} = 8$. Из таблицы видно, что при концентрации сульфата аммония 200 г/дм^3 степень извлечения Cu (II) снижается незначительно.

Таблица 1

Влияние концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ на экстракцию Cu (II) раствором ГД1519 в керосине
 $V_o: V_b = 1:1$, $C_{\text{ГВИК}} = 0,4$ моль/дм³, $\text{pH}_{\text{исх}} = 8$ ($C_{\text{NH}_3} = 0,05$ моль/дм³), $C_{\text{Cu}} = 1033$ мг/дм³

$C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$, г/дм ³	$\text{pH}_{\text{равн}}$	E, %
0	7,2	98,7
10	7,2	98,8
50	7,1	95,9
100	7,0	93,2
200	7,0	91,8

На рисунке 3 представлена экстракция Cu (II), Ni (II), Co (II) и Zn (II) 0,4 моль/дм³ раствором ГВИК 1519 в керосине при совместном присутствии в растворе. При pH более 8,5 степень извлечения Cu (II) и Zn (II) начинает снижаться, а степень извлечения Ni (II) и Co (II) остается высокой до концентрации аммиака 1 моль/дм³, что делает возможной раздельную экстракцию Ni и Cu , Co и Cu , а также Ni и Zn , Co и Zn .

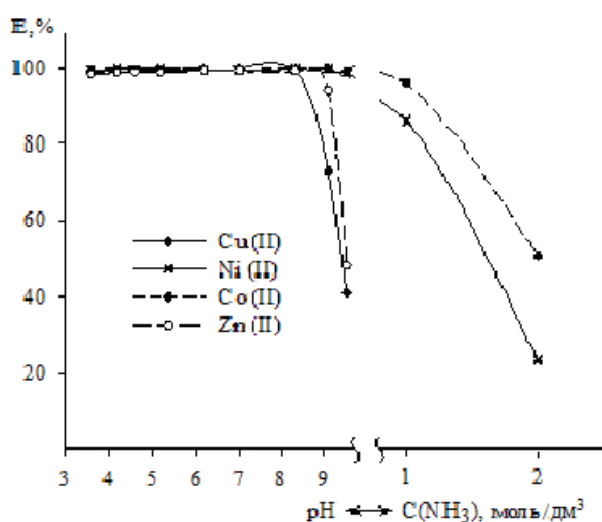


Рис. 3. Совместная экстракция Cu (II), Ni (II), Co (II) и Zn (II) 0,4 моль/дм³ раствором ГВИК 1519 в керосине: $V_o: V_b = 1:1$, $\tau_b = 5$ мин, $t = 20-22$ °С, расслаивание — 1 ч, $C_{\text{Cu}} = 553$, $C_{\text{Ni}} = 440$, $C_{\text{Co}} = 558$, $C_{\text{Zn}} = 494$ мг/дм³

В таблице 2 приведены коэффициенты разделения (β) пар Ni (II) — Cu (II), Co (II) — Cu (II) при совместной экстракции Cu (II), Ni (II), Co (II) и Zn (II) раствором ГВИК 1519 в керосине в присутствии 100 г/дм³ сульфата аммония.

Таблица 2

Коэффициенты распределения (D_i) и разделения (β) Cu (II), Ni (II), Co (II) при их совместной экстракции 0,4 моль/дм³ раствором ГВИК 1519 в керосине

$V_o: V_b = 1:1$, $\tau_b = 5$ мин, $t = 20-22$ °С, расслаивание — 1 ч, $C_{\text{Cu}} = 553$, $C_{\text{Ni}} = 440$, $C_{\text{Co}} = 558$ мг/дм³

$\text{pH}_{\text{равн}}$	E, %			D_i			$\beta_{\text{Ni/Cu}}$	$\beta_{\text{Co/Cu}}$
	Cu (II)	Ni (II)	Co (II)	Cu (II)	Ni (II)	Co (II)		
7,3	88,0	99,9	99,3	7,32	1569,6	134,7	214	18
7,6	79,7	99,9	99,1	3,93	1046,0	113,1	266	29
7,8	68,7	99,9	99,0	2,20	1021,7	98,3	464	45
8,7	27,7	99,6	98,9	0,38	270,5	88,1	711	232
$C_{\text{NH}_3} = 0,5$ М	2,3	73,2	95,5	0,02	2,7	21,5	137	1072

Исследована реэкстракция меди растворами серной кислоты. При концентрации H_2SO_4 147 г/дм³, времени контакта фаз 3 мин., соотношении фаз $V_o: V_b = 1:10$ степень реэкстракции составляет 99–100%.

Работа выполнена при финансовой поддержке по комплексной программе Уральского отделения РАН, проект № 18–3–3–24.

Список литературы

1. Мачхошвили Р. И. Координационные соединения металлов с гидразидами: дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИОНХ, 1983. 457 с.
2. Радусhev А. В., Батуева Т. Д., Гусев В. Ю. Комплексообразование и экстракция меди (II) N', N'-диалкилгидразидами 2-этилгексановой кислоты // Журнал неорганической химии. 2007. Т. 52. № 8. С. 1405–1408.
3. Патент РФ № 2448174. N', N'-диалкилгидразиды пара-третбутилбензойной кислоты / В. Ю. Гусев, А. В. Радусhev, Д. А. Муксинова, В. Н. Ваулина. Заявл. 06.10.2010; опубл. 20.04.2012, БИ № 11. 2012.
4. Батуева Т. Д., Байгачева Е. В., Насртдинова Т. Ю. Экстракция ванадия (V) из серноокислых и хлороводородных сред гидразидами и N', N'-диалкилгидразидами кислот VERSATIC // Журнал неорганической химии. 2016. Т. 61. № 3. С. 416–420.
5. Батуева Т. Д., Щербань М. Г. Экстракция рения гидразидами и N', N'-диалкилгидразидами кислот Versatic // Журнал неорганической химии. 2017. Т. 62. № 10. С. 1413–1418.
6. Патент РФ № 2668238. Способ извлечения меди (II) экстракцией из водных серноокислых растворов, содержащих другие металлы / Ваулина В. Н., Радусhev А. В., Чеканова Л. Г. Заявл. 14.11.2017; опубл. 27.09.2018, БИ № 27.

УДК 621.039.75

ВСКРЫТИЕ НИТРИДНОГО ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

А. М. Потапов^{1,2}, К. Р. Каримов¹, М. В. Мазанников¹, В. Ю. Шишкин¹, Ю. П. Зайков¹

(1 — Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, A.Potapov_50@mail.ru; 2 — Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург, Россия)

В настоящее время большинство легководящих энергетических реакторов и реакторы на быстрых нейтронах используют в качестве топлива диоксид урана UO_2 [1]. Он имеет высокую температуру плавления (~ 2800 °С) и обладает высокой химической устойчивостью. Вместе с тем у него низкая теплопроводность и малая плотность тяжелых ядер (урана). Наиболее перспективной заменой ему является плотное нитридное топливо (табл.).

Таблица

Некоторые теплофизические характеристики различных типов топлива [1]

Характеристика	UO_2	UC	UN	U
Теоретическая плотность и плотность тяжелых ядер	11,0 / 9,9	13,6 / 12,9	14,3 / 13,5	19,0 / 19,0
Температура плавления, t_m , °С	2850	~ 2350	2805	1135
Теплопроводность, Вт/(м·К)	2,7	17,0	18,0	20,0
Теплота плавления, кДж/моль	277	186	170	38,0
Коэффициент линейного термического расширения, $10^{-6}/K$	11	11	10	18

По совокупности UN обладает наилучшими характеристиками. По содержанию тяжелых ядер он уступает только самому металлическому урану. Высокая теплопроводность позволяет снизить температуру топлива до 450–500 °С [1], против ~ 2000 °С для UO_2 . Наличие пористости позволяет компенсировать разбухание топлива.

Наряду с разработкой методов фабрикации топлива разрабатываются способы переработки нитридного ядерного топлива (ОЯТ). Вероятным составом нитридного топлива будет твердый раствор UN + 15–20% PuN.

В данном сообщении рассмотрены возможные способы вскрытия нитридного ОЯТ с целью его растворения в расплавленной эвтектике LiCl-KCl.

Хлорирование газообразным хлором. Реакции хлорирования UN газообразным хлором имеют большую отрицательную величину изменения энергии Гиббса:



По результатам термодинамического моделирования взаимодействие UN + Cl₂ идет по ряду параллельных реакций, через образование UNCl и различных нитридов (UN_{1.69}, UN₂). При мольном отношении Cl₂/UN ≈ 1,7 промежуточных продуктов не остается и образуется смесь UCl₃ + UCl₄. При мольном отношении Cl₂/UN ≈ 2 и более, часть UCl₄ хлорируется до UCl₅, (UCl₅)_{2(газ)}, UCl_{6(газ)}.

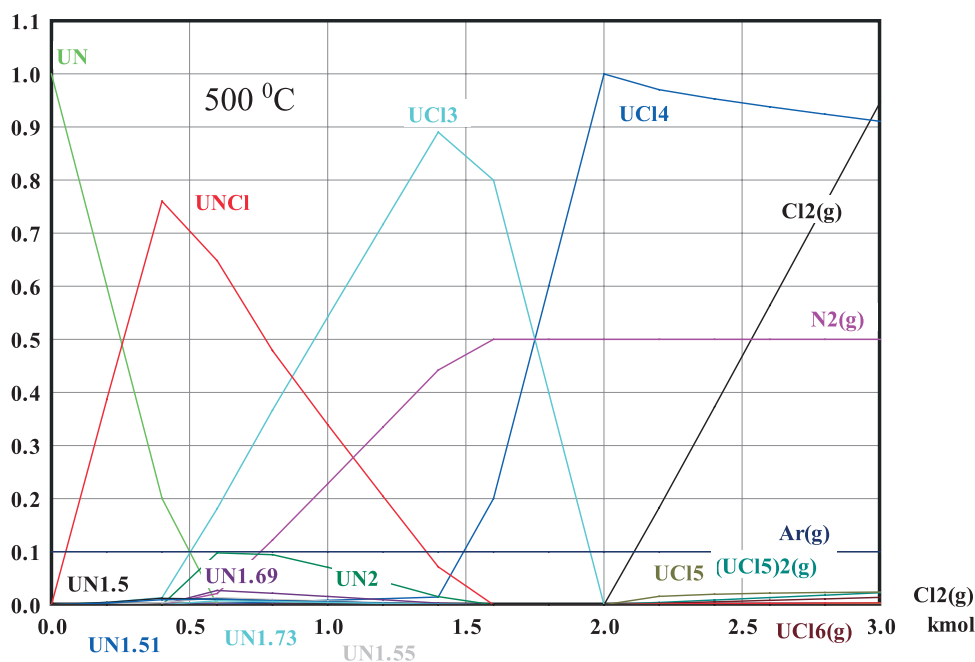


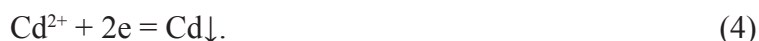
Рис. 1. Равновесный состав продуктов взаимодействия UN с Cl₂

Использование газообразного хлора технологически неудобно, особенно при работе с радиоактивными веществами. Поэтому рассмотрим иные способы первичного вскрытия.

Анодное растворение. Мононитрид урана обладает электронной проводимостью, его электропроводность сравнима с графитом. Поэтому кажется привлекательным переводить его в раствор анодным растворением:



При использовании жидкого кадмиевого катода в расплав удобно добавить некоторое количество CdCl₂, чтобы исключить выделение щелочного металла на катоде. Тогда реакция на катоде:



По результатам экспериментов найдено (рис. 2), что после растворения некоторого количества UN процесс замедляется и фактически останавливается. Это связано с образованием на поверхности UN непроводящего нитридхлорида урана — UNCl, который пассивировал анод. Отмечена тенденция увеличения выхода по току при уменьшении плотности тока. Возможно, что при плотности анодного тока ~ 1 мА/см² пассивация не наступает. То же отмечено в работе [2]. При катодном потенциале отрицательнее $-0,55$ В vs. Ag⁺/Ag (1 вес.% AgCl) ($-1,755$ В vs. Cl₂/Cl⁻) UNCl не образуется. Но такая плотность тока слишком мала для технологических применений. В настоящее время эти опыты приостановлены, и усилия направлены на хлорирование с использованием хлоридов 3d-металлов в качестве хлорирующих агентов.

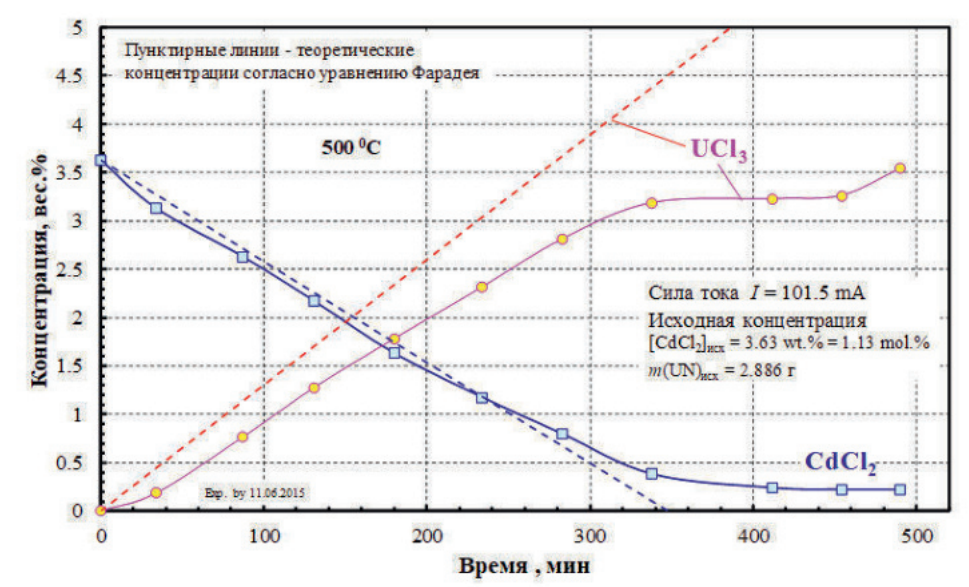
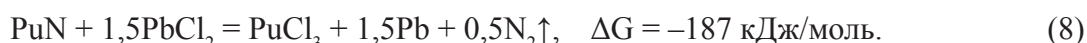
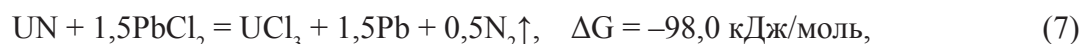
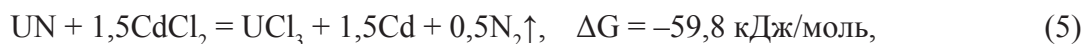


Рис. 2. Кинетика анодного растворения UN в расплаве LiCl-KCl + 1 мол.% CdCl₂

«Мягкое» хлорирование. Как уже говорилось, хлорирование с использованием газообразного хлора — технологически неудобная операция. Вместо хлора в качестве хлорирующих агентов предлагается использовать ионы 3d-металлов, например, Cd²⁺ или Pb²⁺ [3, 4]. Под выражением «мягкое» хлорирование подразумеваем процесс без использования газообразного Cl₂.

CdCl₂ и PbCl₂ в настоящее время рассматриваются в качестве наиболее вероятных хлорирующих агентов. Ниже приведены реакции хлорирования и изменение энергии Гиббса при протекании этих реакций при 500 °С:



Эксперименты, однако, выявили существенные проблемы. Взаимодействие UN и CdCl₂ в расплавленной эвтектике LiCl-KCl приводило к тому, что только $\sim 30\%$ UN переходило в UCl₃. Остальной уран переходил в осадок, состоящий, по данным рентгенофазового анализа (РФА), из смеси UN_{1,5}, U₄N₇, UN₂ и UNCl. Термодинамическое моделирование позволило понять, что происходит, и найти решение проблемы. На рисунке 3 показаны результаты моделирования при 500 °С.

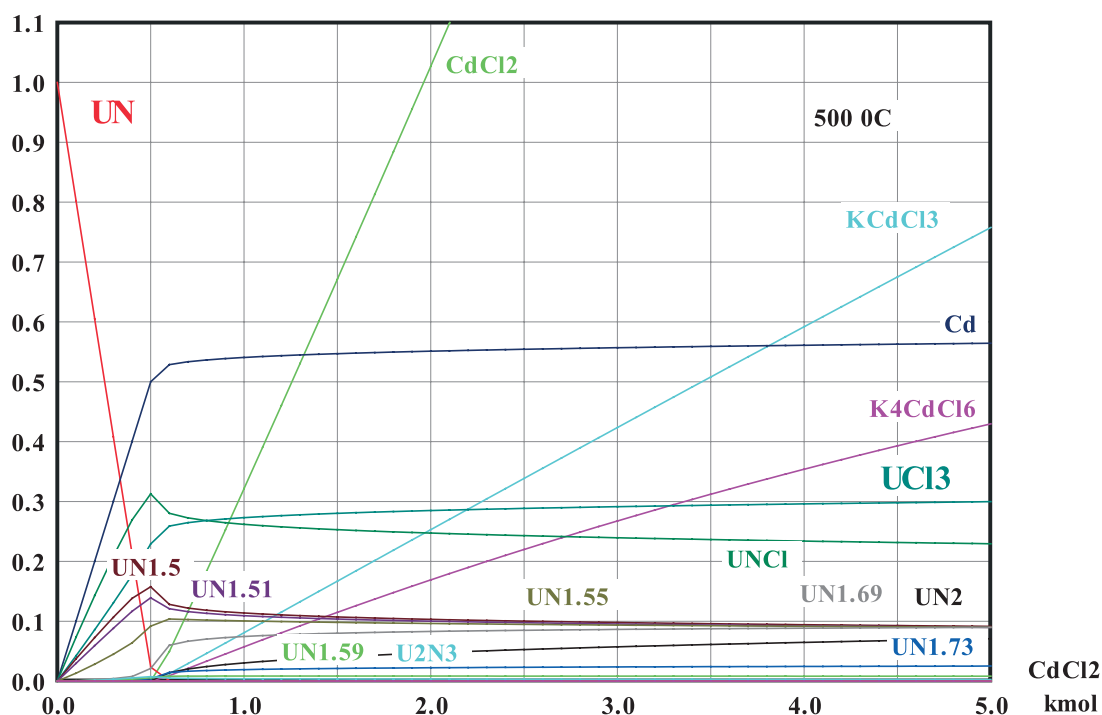


Рис. 3. Результаты термодинамического моделирования равновесного состава системы UN-CdCl₂ в расплаве (LiCl-KCl)_{eut.} при 500 °C

Действительно, при 500 °C конверсия UN → UCl₃ составляет около 30%. В осадке, кроме вышеупомянутых, могут содержаться фазы UN_{1.51}, UN_{1.55}, UN_{1.59}, UN_{1.69}, не выявленные РФА. Установлено, что при увеличении мольного отношения CdCl₂/UN степень хлорирования увеличивается и может достичь ~50% при CdCl₂/UN = 15. При 500 °C 100%-ная конверсия UN → UCl₃, по-видимому, вообще недостижима. Найдено, что при повышении температуры степень хлорирования возрастает и при 750 °C достигает 100%. Реакция также идет через образование ряда промежуточных нитридов, но все они хлорируются до UCl₃ при небольшом, около 20%, избытке CdCl₂. Эксперимент полностью подтвердил этот вывод. Получены чистые розовато-фиолетовые солевые плавы LiCl-KCl-UCl₃, не содержащие иных включений, кроме остаточного CdCl₂. Достоинством использования CdCl₂ является легкая возможность отгонки образующегося металлического кадмия, а недостатком — высокая температура.

Как видно из сравнения уравнений (5)–(6) и (7)–(8), хлорид свинца является более мощным хлорирующим агентом. Его использование позволило снизить температуру хлорирования до 650 °C при сохранении 100%-ной конверсии UN → UCl₃. Моделирование показывает, что хлорирование также протекает через стадию образования ряда стехиометрических и нестехиометрических нитридов и UNCl, которые затем растворяются в избытке PbCl₂. Снижение температуры реакции является положительным моментом, но свинец, в отличие от кадмия, при таких температурах не отгоняется (величина P(Pb) ≈ 0,2 Па при 650 °C). В реальном ОЯТ накапливаются благородные металлы Ru, Rh, Pd. Удобно, что образующийся свинец, вероятно, будет аккумулировать эти металлы, а также, возможно, и Mo, Tc. Удаляя слиток свинца, будет удалено на первой же стадии до 40% активности.

Волоксияция. Использование волоксияции (окисление нитридного ОЯТ до оксидов) на первом этапе сделает схему переработки универсальной, т.е. пригодной как для нитридного, так и для оксидного топлива. На этапе волоксияции можно будет освободиться от ряда летучих компонентов ОЯТ — Xe, Kr, N₂, Cs и ряда других, в зависимости от температуры и газа-окислителя. На рисунках 4 и 5 показаны равновесные составы ОЯТ, образующиеся при различных режимах волоксияции для исходного состава модельного ОЯТ: UN + 0,2PuN + 0,06Mo + 0,05Ru + 0,04NdN, кмоль.

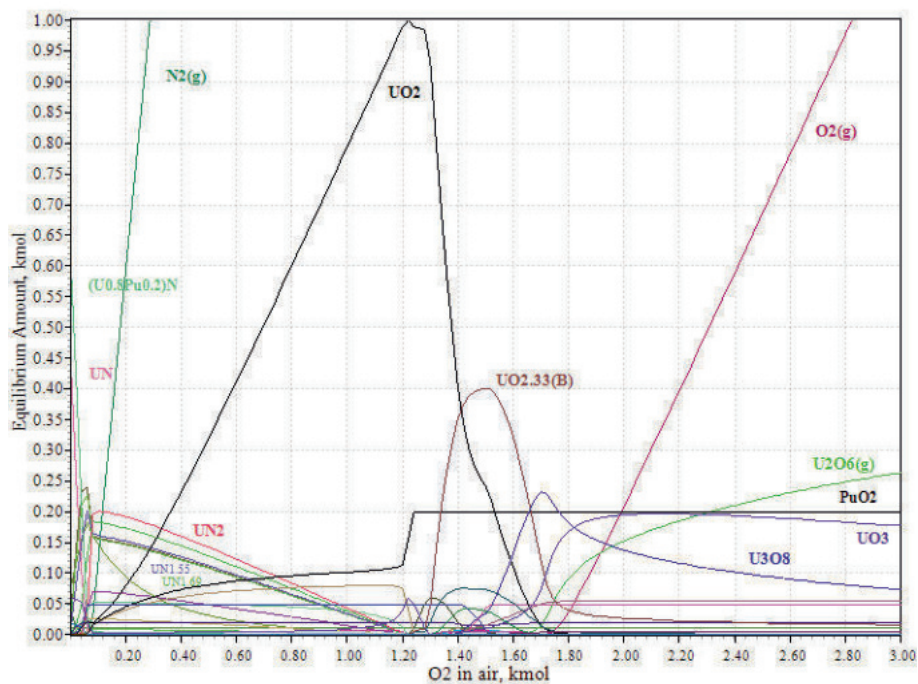


Рис. 4. Равновесный состав продуктов окисления воздухом модельного ОЯТ

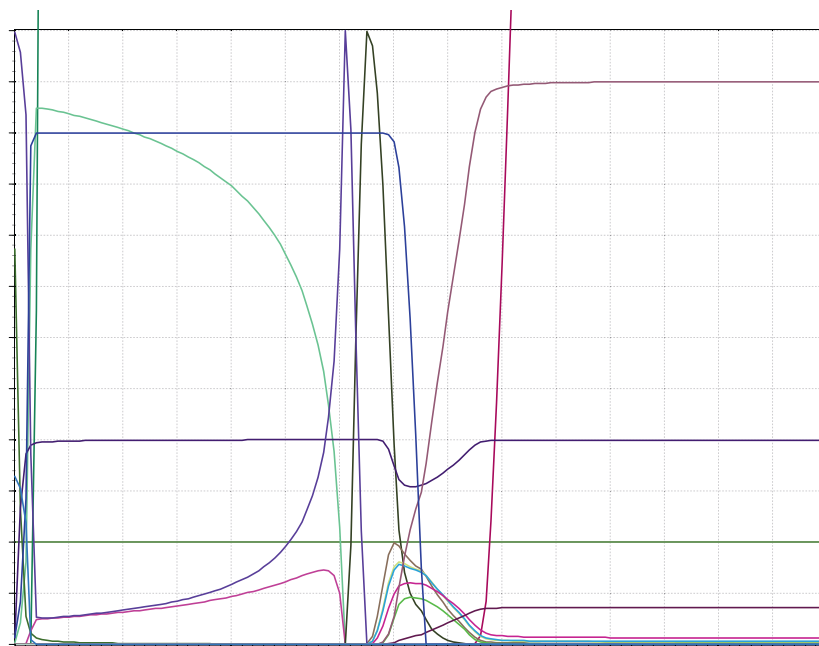


Рис. 5. Фрагмент рис. 4 с ограничением по оси ординат величиной 0,06 кмоль

Как видно из рисунков 4 и 5, UN первоначально окисляется до UO_2 , но в избытке воздуха может окисляться далее до U_3O_7 , U_3O_8 , UO_3 . Нитрид плутония окисляется до PuO_2 . Молибден проходит цепочку превращений $Mo \rightarrow MoN_{0.5} \rightarrow Mo \rightarrow MoO_2 \rightarrow UMoO_6$ (с примесью UO_2MoO_4). Рутений проявляет наибольшую устойчивость к окислению. Но и он в избытке воздуха окисляется до RuO_2 . Нитрид неодима окисляется до Nd_2O_3 .

Список литературы

1. Шимкевич А., Прошкин А., Седов А. Путем инноваций. Перспективное плотное топливо для энергетических реакторов // РЭА. 2011. № 10. С. 36–41.

2. Shirai O., Uozumi K., Iwai T., Arai Y. Recovery of U by electrolysis of UN in LiCl-KCl eutectic melts // J. Nucl. Sci. Technol. 2002. Suppl. 3. P. 745–748.
3. Zaykov Yu. P., Mochalov Yu. S., Khokhlov V.A. et al. Pyrochemical recycling of the nitride SNF of fast neutron reactors in molten salts as a part of the short-circuited nuclear fuel cycle // Int. Conf. on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Next Generation Nuclear Systems for Sustainable Development (FR17), Yekaterinburg, Russia. 2017. IAEA-CN245–259. 4 p.
4. Shishkin V. Yu., Potapov A. M., Kovrov V., Zaikov Yu. P. The peculiarities of pyrochemical reprocessing of spent nuclear fuel // GLOBAL 2017 Int. Nuclear Fuel Cycle Conf., Seoul, Korea. 2017, Proceedings. Paper EA-104. 3 p.

УДК 504.05:574.22

ОЦЕНКА ПРИГОДНОСТИ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЭЦ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА ГРУНТОВ

Д. С. Волков^{1,2}, О. Б. Рогова², И. С. Левин³, М. А. Проскурнин¹

*(1 — Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия, dmsvolkov@gmail.com;
2 — Отдел химии и физико-химии почв, Почвенный институт им. В. В. Докучаева, г. Москва,
Россия, olga_rogova@inbox.ru; 3 — Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
г. Москва, Россия)*

Проблема утилизации и безопасного применения отходов электростанций, в частности угольных, важна во всем мире. В глобальном масштабе золошлаковые отходы (ЗШО) в целом и зола уноса (ЗУ) в частности, образующаяся в огромных количествах от угольных электростанций, представляют собой проблемные твердые отходы. Текущие мировые годовые количества золы уноса при сжигании угля составляют около 600 млн т (в 2000-х), что составляет 75–80% от общего объема производства золы уноса. И только около 10% этих отходов перерабатывается по всему миру [1]. Остальные объемы захоранивают или не обрабатывают, это неэкономично из-за высоких издержек и экологических рисков, таких как выщелачивание, что приводит к значительному загрязнению природных вод, почв и атмосферы. ЗУ в США и странах — членах ЕС не классифицируется как опасный отход, поскольку ЗУ и другие побочные продукты сгорания угля не проявляют таких характеристик опасных отходов, как коррозионная активность, радиационная опасность, воспламеняемость и токсичность [2]. Это позволило широко использовать ЗУ в строительной промышленности (например, производство цемента, бетона, структурных заполнителей и кирпича). Кроме того, ЗУ обычно используют для геотехнических применений (стабилизация почвы, дорожное строительство) и рекультивации земель (карьеры и ямы). Однако нет четких правил, спецификаций или руководящих принципов для использования ЗУ для рекультивации в сельском хозяйстве даже в США. Например, некоторые штаты США регулируют использование ЗШО, но их принципы повсеместно отличаются. Такое отсутствие нормативов или руководящих принципов является одним из основных препятствий перед использованием ЗУ угольных электростанций для улучшения почв [3, 4].

Россия обладает огромными запасами угля и развитой потребляющей его промышленностью. Тем не менее, несмотря на мировую и отечественную практику применения золошлаковых отходов (ЗШО) в качестве компонентов грунтов, в нашей стране практически нет исследований по реальной степени воздействия ЗШО на окружающую среду. Ситуация осложняется тем, что химические и физические свойства такого объекта, как угольная зола, существенно зависят как от исходного сырья, так и от технологии сжигания. Цель данной работы состоит в определении химического и фракционного состава ЗШО и оценке их влияния на прорастание тестовой культуры овса как индикатора фитотоксического действия ЗШО в качестве компонентов грунтов.

Для достижения этой цели проведено сравнение химического состава ЗШО трех крупных электростанций Центральной России. С двух электростанций получена смесь донной золы и золы уноса, так как их технологические процессы не предусматривают совместное удаление этих отходов, с третьей электростанции — зола уноса. В этой работе они обозначены как ТЭЦ 1, 2 и 3 соответственно. Для определения валового макроэлементного состава использовали щелочное сплавление с метаборатом лития, для определения микроэлементов — обработку азотной кислотой и смесью азотной и плавиковых кислот под давлением в тefлоновых авто-

клавах при микроволновом нагреве в печи Milestone Ultraclave. Полученные после различных способов разложения растворы анализировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) на спектрометре Agilent ICP-AES720ES. Результаты определения валового состава представлены на рисунке 1.

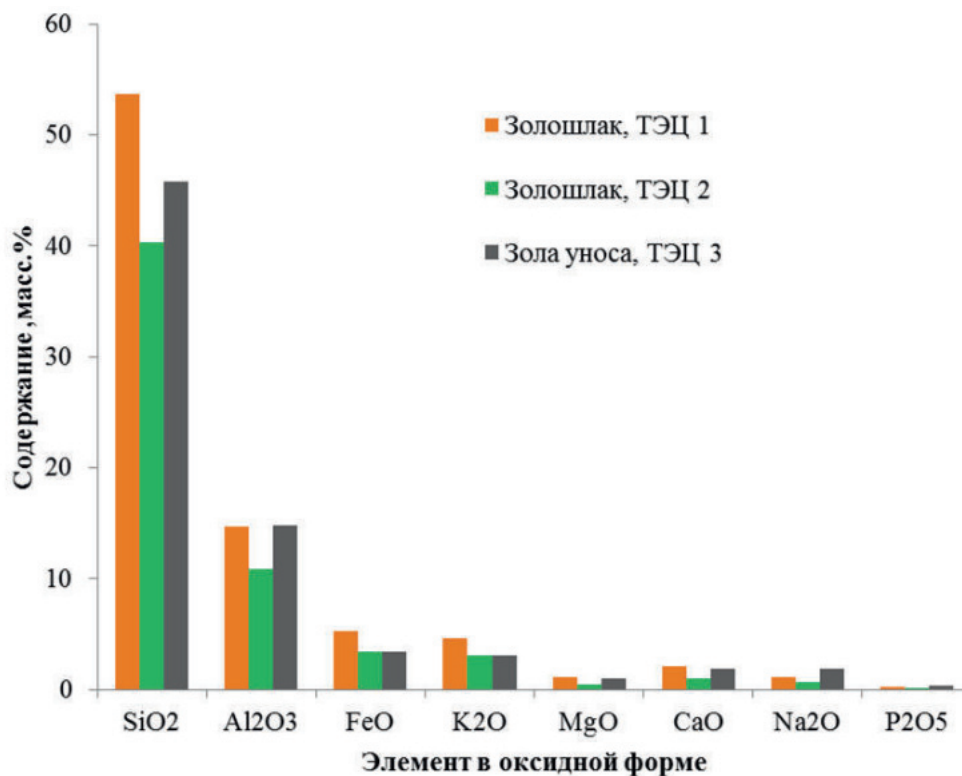


Рис. 1. Содержание макроэлементов в образцах ЗШО

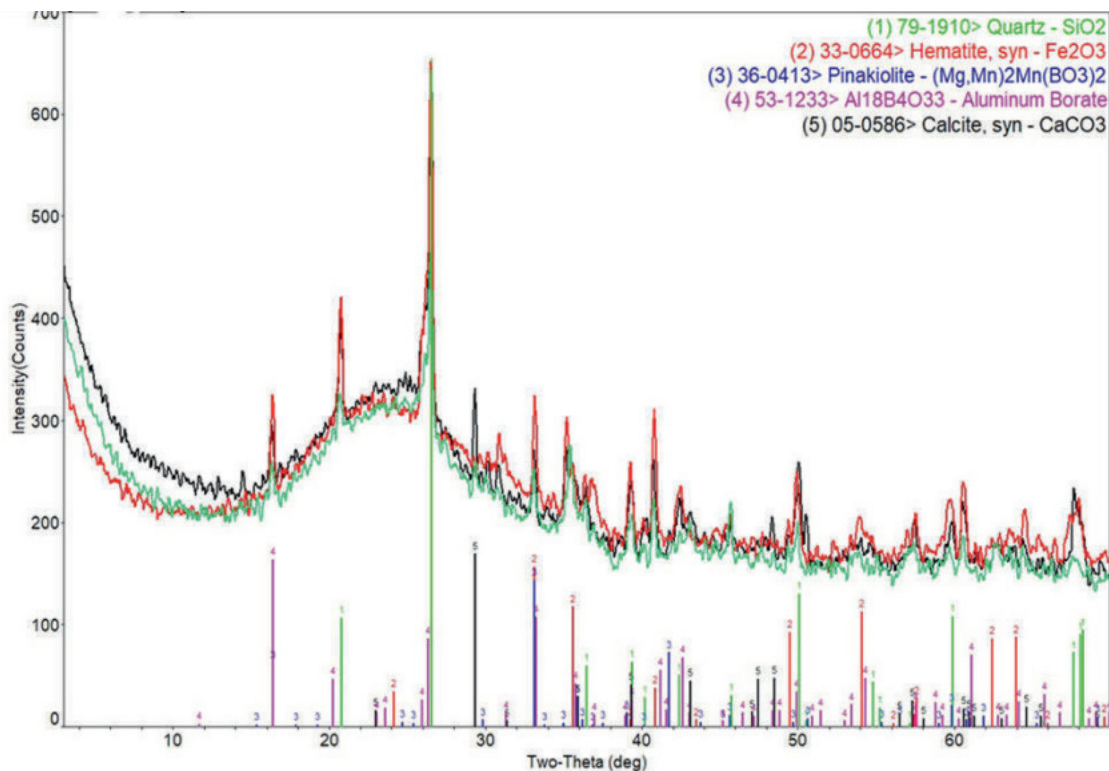


Рис. 2. Дифрактограммы образцов ЗШО: верхние линии, зеленая — ТЭЦ 1, черная — ТЭЦ 2, ТЭЦ 3

Исследованные ЗШО состоят преимущественно из оксидов Al, Ca, Si, Fe, K, Mg, Na, P, S и не различаются существенно по данному показателю. В том числе не обнаружено значительного различия между золошлаками и золой уноса. Валовые содержания микроэлементов, включая токсичные As, Pb, Cd и др., находятся в диапазонах, типичных для почв, и существенно не превышают естественных содержаний.

Анализ минералогического состава ЗШО проводился на рентгеновском дифрактометре производства Rigaku Rotaflex D/MAX-RC с медной трубкой. В ходе сравнения полученных дифрактограмм (рис. 2) обнаружено высокое сходство минералогического состава золошлаков. Основными кристаллическими фазами являются кварц, гематит, пинакиолит. В золе уноса ТЭЦ 3 отмечено высокое содержание бората алюминия. В составе золы ТЭЦ 2 определяется кальцит.

Фракционный состав образцов определяли методом сухого рассеивания с использованием машины Resch AS200 control и контрольных сит производства Retsch. Для отсева использовали 1 кг образца золошлака, отобранного методом квартования для получения представительной пробы. Выделяли фракции менее 0,05 мм; 0,05–0,1 мм; 0,1–0,25 мм; 0,25–0,5 мм; 0,5–1 мм; 1–2 мм; 2–5 мм и более 5 мм, которые далее анализировали.

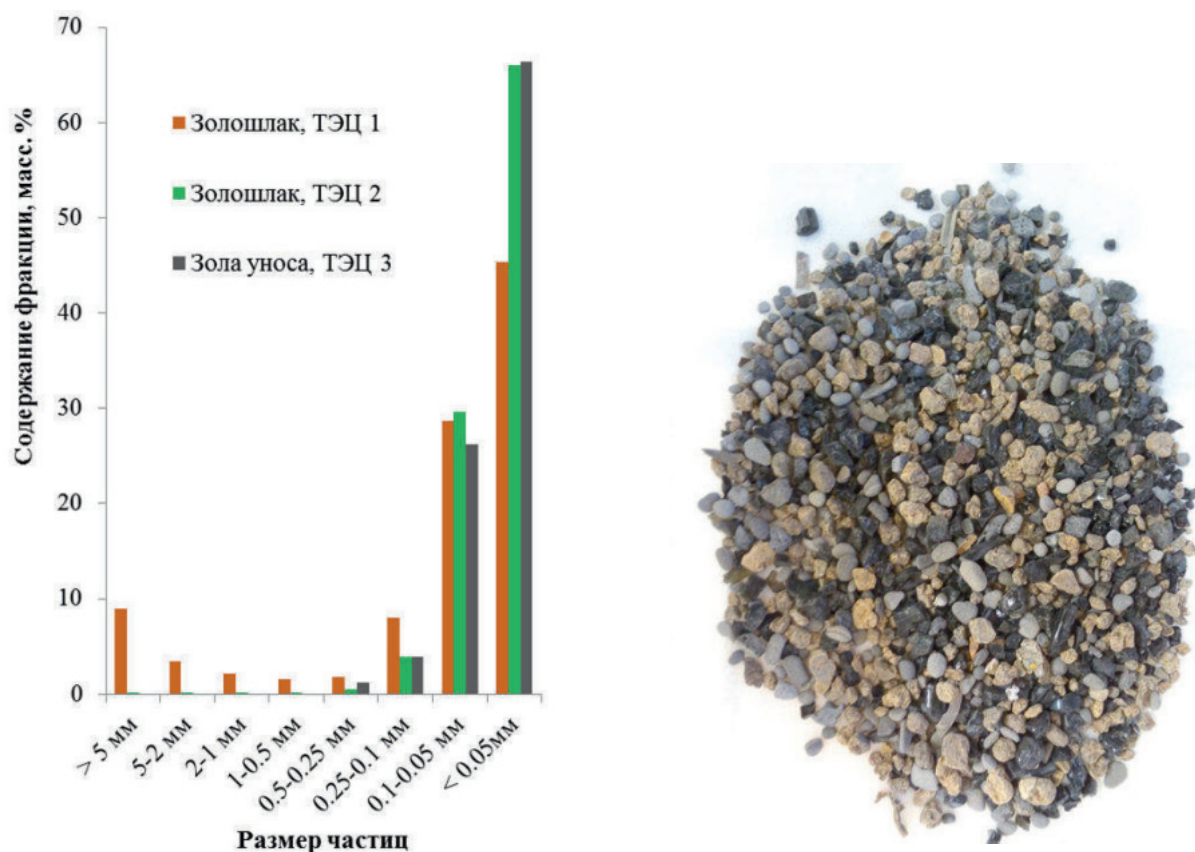


Рис. 3. Фракционный состав образцов (слева) и вид фракции 5–2 мм образца золошлаков ТЭЦ 1 (справа)

Видно, что образцы золошлаков имеют сходный фракционный состав, однако золошлак ТЭЦ 1 имел в своем составе значительные количества крупных частиц. Видно (рис. 3), что это гетерогенная смесь различных частиц, по-видимому, отличающихся своим фазовым составом.

Оценку фитотоксического действия ЗШО проводили на основе определения энергии и способности прорастания зерна (в качестве тестовой культуры выбран овес) по методике, изложенной в ГОСТ 10968–88. На каждый образец ЗШО проводили по 4 параллельных посева овса, в качестве контроля использовали прокаленный кварцевый песок и бумажный фильтр. Увлажнение субстратов проводили дистиллированной водой. На рисунке 4 приведены фотографии двух чашек Петри с образцами золошлака и золы уноса.

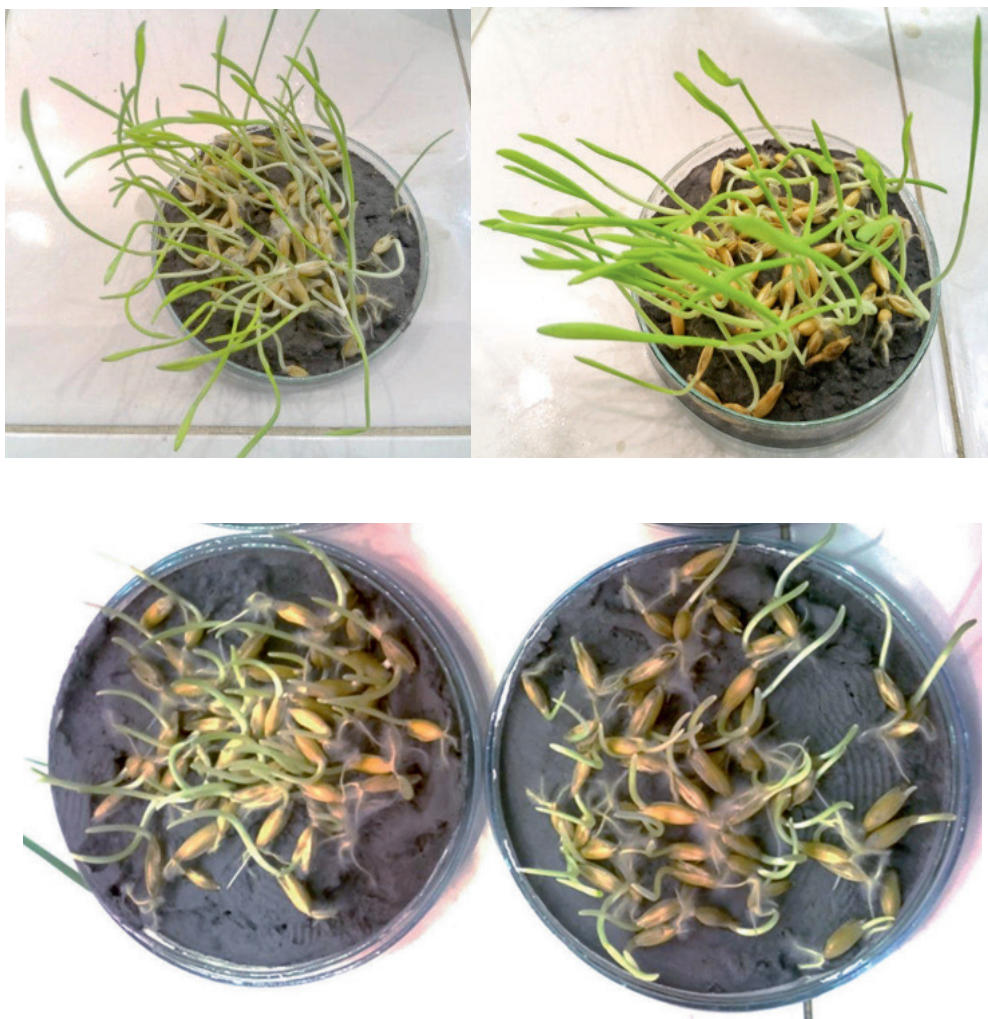


Рис. 4. Вид семян овса на 7 день проращивания на золошлаке ТЭЦ 1 (вверху) и золе уноса ТЭЦ 3 (внизу)

Уже из сравнения внешнего вида растений на 7-й день проращивания видно, что золошлак и зола уноса оказывают совершенно различное действие, несмотря на схожесть макрокомпонентного состава, отсутствие в исследованных образцах значительных количеств токсичных элементов и наличие больших количеств питательных элементов, таких как калий и фосфор. Подсчет длины корней и coleoptилей показал, что в случае золы уноса эти параметры в 3,5 раза ниже, чем в случае золошлака ТЭЦ 1; в 2,5 раза ниже в случае образца золошлака ТЭЦ 2 и в 2 раза ниже кварцевого песка. По-видимому, угнетение происходит вследствие недостаточной аэрации в чрезмерно уплотненном субстрате, состоящем из наиболее тонкодисперсных частиц, в случае золы уноса.

Таким образом, обнаружено, что, с одной стороны, исследованные образцы ЗШО обладают приемлемым химическим составом с точки зрения внесения в окружающую среду. Однако существуют и иные факторы, такие как фракционный состав, а возможно, и другие, которые могут существенно сказаться на росте и развитии растений при использовании ЗШО в качестве компонентов грунтов при проведении рекультивационных или строительных работ, что требует продолжения работ в данном направлении.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18–29–24076 мк.

Список литературы

1. Tenenbaum D.J. Recycling: Building on Fly Ash Waste // Environmental Health Perspectives. 2007. V. 115, № 1. P. A22–A22.
2. Feuerborn H.J. Coal combustion products in Europe e an update on production and utilization, standardisation and regulation // World Coal Ash Conference, 2011, Dever, CO, USA. 2011.

3. Ahmaruzzaman M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2011. V. 166, № 1. P. 36–59.

4. Ahmaruzzaman M. A review on the utilization of fly ash // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2010. V. 36, № 3. P. 327–363.

УДК 504.054

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ИММОБИЛИЗАЦИИ РТУТИ В ОТХОДАХ И МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ОСТАТОЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЕЕ МОБИЛЬНЫХ ФОРМ

А. С. Макарова, А. Н. Федосеев, А. Ю. Кушу, Е. Г. Винокуров
(ФГБУВО РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия, *annmakarova@mail.ru*)

Обеспечение экологической безопасности при работе со ртутью и ее соединениями, а также с ртутьсодержащими отходами (РСО) — одна из важнейших международных и национальных задач охраны окружающей среды. Ртуть — это глобальный загрязнитель, постоянное выделение которой в окружающую среду происходит вследствие деятельности человека. Присутствие ртути в пищевой цепи, а также выявляемые у людей негативные последствия вызывают беспокойства и опасения. При попадании в атмосферу с различными выбросами ртуть осаждается на землю или водную поверхность. Благодаря глобальному переносу ртути в окружающей среде, ее выпадение возможно вблизи источников загрязнения, а также на удаленном расстоянии.

На промышленных предприятиях, в научно-исследовательских институтах, в медицинских и других учреждениях хранится от десяти до двенадцати тонн ртути [1]. Результаты инвентаризации за 2012 г., проведенной в РФ, показали, что благодаря использованию ртутьсодержащих товаров и приборов (термометров, источников света, батарей и т.д.) в окружающую среду поступает 49,7 т ртути, из них 4,8 т — в воздух, 4,9 т — в воду, 11 т — в почву и 29 т — в отходы (табл. 1).

Таблица 1

Поступление ртути в окружающую среду в результате производства и применения ртутьсодержащих потребительских товаров, т [4]

Наименование подкатегории источника	Воздух	Вода	Земля	Обычные отходы	Сектор специальной обработки/ утилизации
Ртутные термометры	0,312	0,910	0,054	1,785	0,065
Электрические переключатели и реле с ртутью	1,864	0,0	1,864	7,458	7,458
Ртутьсодержащие источники света	0,485	0,026	0,790	3,899	0,312
Ртутные батареи	0,113	0,008	0,272	1,714	0,351
Ртутьсодержащие биоциды и пестициды	2,000	4,000	8,000	6,000	0,0
Итого	4,774	4,944	10,980	20,856	8,186

В таблицах 2 и 3 представлена информация по образованию и обезвреживанию РСО в различных отраслях промышленности и основных регионах России. В соответствии с представленными в таблице 2 данными, основные объемы РСО образуются в химической промышленности, машиностроении и цветной металлургии. Лидерами по объемам образования РСО являются Сибирский, Уральский, Приволжский и Центральный округа. Причиной этому служит функционирование в этих округах большого числа предприятий из вышеперечисленных промышленных отраслей.

Таблица 2

Накопление, образование и обезвреживание РСО в 2002 г. в различных отраслях промышленности РФ [5]

Наименование отрасли	Накоплено РСО на конец 2001 г.		Образовано РСО в 2002 г.		Обезврежено РСО в 2002 г.	
	т	%	т	%	т	%
Промышленность, в том числе:	2.874	83,1	7.214	85,9	1.655	65,8
химическая	1.159	33,5	1.200	14,3	536	21,3
машиностроение	801	23,5	3.342	39,8	1.158	46,0
цветная металлургия	691	20,0	2.075	24,7	1,9	0,08
целлюлозно-бумажная	20	0,58	45	0,53	-	-
электроэнергетика	41	1,19	126	1,5	16	0,64
топливная промышленность	30	0,87	85	1,0	-	-
Промышленность строительных материалов	108	3,1	145	1,7	-	-
Жилищно-коммунальное хозяйство	332	9,6	62	0,07	185	7,4
Всего по России	3.458	100	8.396	100	2.517	100

В 2013 г. правительствами была принята конвенция Минамата, которую подписали 128 стран, включая Российскую Федерацию [2]. Целью конвенции является охрана здоровья человека и окружающей среды от высвобождений ртути и ее соединений. Согласно данной конвенции, правительства-участники должны принимать ряд мер, в том числе по предотвращению выделения ртути в атмосферу и снятию с производства определенных ртутьсодержащих изделий. В соответствии с конвенцией Минамата, к 2020 г. должны быть исключены из оборота ряд продуктов, содержащих ртуть [3]. Другое важное положение конвенции — отказ от вторичной ртути.

Таблица 3

Распределение РСО по федеральным округам РФ [5]

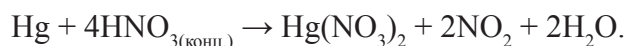
Округ	Накоплено РСО на конец 2001 г.		Образовано РСО в 2002 г.		Обезврежено РСО в 2002 г.	
	т	%	т	%	т	%
Центральный	376,9	10	2184	26	950	38
Северо-Западный	88,4	2,6	145,2	1,7	44	1,8
Южный	1029,9	30	559	7	210	8
Приволжский	287,1	8	936	11	747,4	30
Уральский	213,3	6	2422	29	54,8	2,1
Сибирский	1407,9	41	2129,8	25	510,1	20
Дальневосточный	54,6	1,6	19,4	0,2	0,135	0,0
Всего по России	3458	100	8396	100	2517	100

Для снижения уровня загрязнения окружающей среды, в частности водных экосистем, и выполнения положений конвенции необходимо перевести остаточные соединения ртути в отходах в наиболее стабильную форму — сульфид ртути. В РФ практически все действующие технологии по обезвреживанию отходов ориентированы на получение вторичной ртути. Способы обезвреживания ртутьсодержащих отходов с переводом металлической ртути и ее соединений (в том числе ртутьорганических) в наиболее безопасные для человека и окружающей среды формы, при условии гарантированного отсутствия ртутьсодержащих выбросов в атмосферу и сбросов сточных вод,

включая аварийные и нештатные ситуации, в настоящее время отсутствуют и/или недостаточно проработаны.

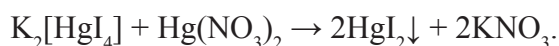
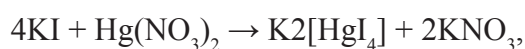
Основной из первых задач при создании технологии переработки РСО стала разработка аналитической методики оценки количеств мобильных соединений ртути на фоне ее сульфида. При разработке данной методики использовалась стойкость последнего, в отличие от металлической ртути и ее оксидов, к концентрированной азотной кислоте. Процесс разработки методики включал в себя: исследование скорости растворения навески металлической ртути в азотной кислоте различной концентрации; проведение серии экспериментов обратного титрования с йодидом калия, хлоридом натрия и прямого титрования с тиоцианатом аммония; оценку влияния на точность метода стекла и бентонита.

Для определения рекомендуемой концентрации азотной кислоты, которая будет в дальнейшем использована для выявления содержания металлической ртути в пробах, был проведен эксперимент, включающий взвешивание навесок ртути, близких по массе к используемым в дальнейших исследованиях, и растворение в азотной кислоте различных концентраций. Реакция металлической ртути с азотной кислотой различной концентрации может протекать по следующим реакциям:



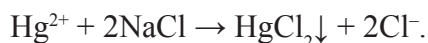
По результатам этого эксперимента можно сделать вывод, что с понижением концентрации азотной кислоты скорость растворения ртути уменьшается экспоненциально, и приемлемой для проведения аналитического эксперимента (время растворения до 20 минут) может считаться кислота с концентрацией не ниже 40%.

Для определения концентрации ионов ртути изучены 3 способа. Первый состоит в обработке $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ иодидом калия:



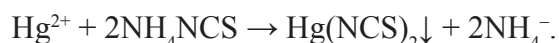
Применялось обратное титрование определенного объема раствора иодида калия известной концентрации нитратом ртути. В качестве индикатора использовался 2%-й раствор дифенилкарбазона в этиловом спирте, который образует с ионами ртути комплекс, придающий раствору ярко-синюю окраску. Дополнительно необходимо отметить, что поскольку растворение ртути происходит в концентрированной азотной кислоте, то при определении с использованием KI или NaCl необходимо снижение кислотности титранта (нитрата ртути с добавлением в качестве индикатора дифенилкарбазона) до содержания азотной кислоты в растворе, равного 0,1н, поскольку в противном случае происходит реакция дифенилкарбазона с азотной кислотой, что существенно снижает точность определения.

Второй способ включает обработку $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ хлоридом натрия:



Титрование велось аналогично титрованию с использованием иодида калия.

По третьему способу реализовывали реакцию $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ с NH_4SCN :



В данном случае применяли прямое титрование определенного объема раствора нитрата ртути раствором тиоцианата аммония известной концентрации. В качестве индикатора использовался раствор нитрата железа, который образует с тиоцианатами ярко окрашенный родонит железа. Метод чувствителен к присутствию в системе ионов хлора.

Из графика (рис.) видно, что предпочтительно определение концентрации ртути способом, реализующим реакцию $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ с NH_4SCN , так как он дает наименьшую погрешность измерений.

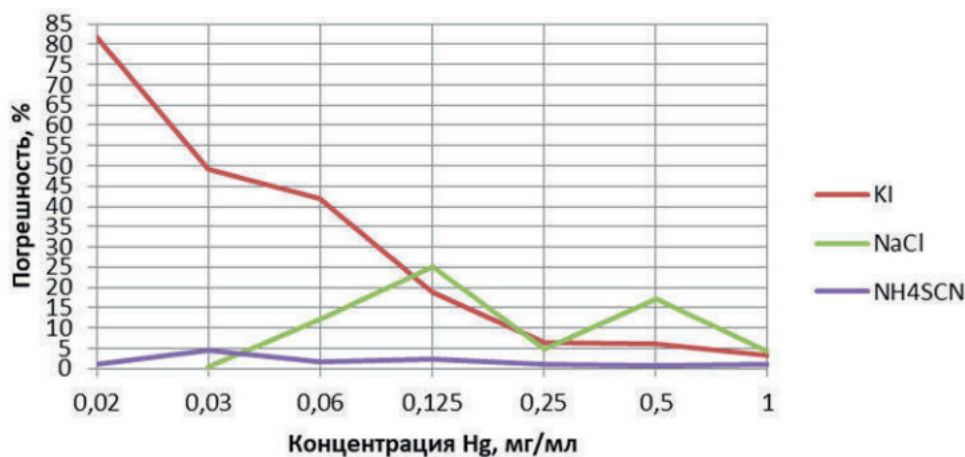


Рис. Оценка погрешности различных аналитических методов

В результате титрований установлены пределы обнаружения ртути:

- по реакции $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ с KI он составляет 0,001 мг/см³;
- по реакции $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ с NaCl — 0,03 мг/см³;
- по реакции $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ с NH_4SCN — 0,02 мг/см³.

По результатам исследований определения концентрации ионов Hg^{2+} сделан вывод, что титрование ртутью растворов KI и NaCl представляет определенные сложности, такие как неточное определение момента перехода окраски раствора и, следовательно, меньшая точность получаемых результатов. Титрование NH_4SCN является подходящим аналитическим способом определения концентрации Hg^{2+} , что подтверждает меньшая погрешность полученных результатов и заметный переход окраски раствора. Однако этот метод чувствителен к наличию в системе ионов хлора, а поскольку для снижения остаточных количеств металлической ртути до приемлемых значений предполагается использовать смесь пирита и хлорного железа, то для таких систем в методике был также описан и метод титрования.

В выбранной методике описаны рекомендуемые концентрации титранта и титруемых веществ, составлены уравнения для определения остаточных концентраций ионов ртути, оценены пределы обнаружения ртути. Для расчетов концентрации ртути по разработанной методике приведена следующая формула:

$$C_{\text{Hg}^{2+}} = \frac{n * V * 200}{2 * V_{\text{Hg}^{2+}}} = \frac{100 * n * V}{V_{\text{Hg}^{2+}}},$$

где n — нормальность выбранного титранта (ед.), V — объем раствора, используемого при титровании (см³), $V_{\text{Hg}^{2+}}$ — объем раствора Hg^{2+} (см³).

Также было показано, что присутствие стекла в системе практически не оказывает влияния на предлагаемый аналитический метод, в то время как бентонит существенно искажает результаты за счет абсорбции ионов ртути: в ряде случаев может абсорбироваться от 50 до 90% находящихся в растворе ионов.

Для иммобилизации ртути в работе исследованы реакции в системе ртуть — сера — стекло, причем стекло взято как вещество, присутствующее в ряде потребительских товаров. Проведены исследования по определению остаточных концентраций ртути в присутствии стекла в соотношении 1:9, характерном для термометров, выпускаемых по ГОСТ, и серы. Серии проделанных опытов показали, что в первые 30 минут ртуть не до конца диспергирует в системе (об этом свидетельствуют перепады концентраций в отбираемых пробах), однако по истечении этого времени диспергирование все же происходит, что подтверждают результаты титрования. Также было установлено, что наибольшая иммобилизация ртути достигается в отсутствие воды или ее небольшом присутствии (2–3 см³), а также при соотношении ртути к сере (1:1,5 по массе).

Таким образом, при подобранных массовых соотношениях доля прореагировавшей ртути составляет 97–98%, что говорит о целесообразности использования данной методики в промышленных целях для обезвреживания ртутьсодержащих отходов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18–29–24212 и при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения базовой части государственного задания 10.4556.2017/6.7.

Список литературы

5. Твердые бытовые отходы. Проблемы переработки ртутьсодержащих отходов в России. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.solidwaste.ru/publ/view/86.html> (дата обращения: 23.09.2017).
6. Всемирная организация здравоохранения. Ртуть и здоровье. [Электронный ресурс]. URL: <http://who.int>. (дата обращения: 26.04.2017).
7. International POPs Elimination Network. Ртуть и ртутные лампы. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.eoaccord.org/pop/rtut.pdf> (дата обращения: 26.04.2017).
8. Романов А. В., Игнатъева Ю. С., Морозова О. А. Ртутное загрязнение в России: проблемы и рекомендации. М., 2017. 104 с.
9. STUDYDOC. Ртуть. Глобальная проблема — глобальные решения. [Электронный ресурс]. URL: <http://studydoc.ru/doc/2102888/rtut> (дата обращения: 23.09.2017).

УДК 691.175

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК НА ФОТОУСТОЙЧИВОСТЬ ПЛЕНКИ ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНА

У. М. Нуралиев, А. Т. Джалилов

(Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент, Республика Узбекистан, u.nuraliyev@mail.ru)

Как известно, все полимерные материалы в процессе эксплуатации подвергаются старению и связанному с ним изменению структуры на надмолекулярном и молекулярном уровне (деструкция, сшивка и т.д.). Этот процесс имеет место даже при стабилизации полимерных систем. Однако если старение в искусственных условиях для большинства полимерных материалов изучено довольно подробно, то старение в естественных условиях в основном изучали только для отдельных полимерных материалов, особенно их стойкость в условиях климата сухих субтропиков, к которым относится климат Узбекистана [1].

При этом актуальной проблемой является синтез фотостабилизаторов, которые под действием ультрафиолетовых лучей солнца, не оказывая вредного воздействия на почву и окружающую среду, разлагаются, т.е. безвредны для окружающей среды [2].

Исследования проводили с применением аппарата искусственной погоды по ГОСТ 17171–71. Ускоренное старение пленок проводили облучением образцов нефильтрованным светом с использованием ртутных ламп марки ДРТФ-3. Условия облучения состояли в следующем: расстояние 20 см до образца от лампы УФ-спектр с длиной волн $\lambda = 320–400$ нм, время облучения от 1 до 5 часов, суммарная мощность 1,25 Вт, температура комнатная — 20 °С.

В лабораторных условиях были получены полиэтиленовые композиции, содержащие в своем составе синтезированные новые светостабилизаторы (7 образцов) до 1% от веса полимера. Также для сравнения была получена эталонная полиэтиленовая композиция из нестабилизированного полиэтилена марки Р-У342. Полученные композиции помещали в пресс-форму, закрывали крышкой и нагревали до 180 °С в течение 30 минут, давление 11 МПа. Далее образец охлаждали в течение 5 минут, после чего охлажденную пленку вынимали из формы.

Фотодеструкцию образцов проводили в течение 5 часов, после чего определены прочностные характеристики полимерных композиционных материалов. Результаты исследований показали, что образцы в среднем на 30% сохранили первоначальные формы. Прочностные характеристики эталонного образца и композиции, содержащие фотостабилизаторы О-2, О-3, снизились, прочность на разрыв и относительное удлинение снизились в 1,5–2 раза. При визуальном наблюдении обнаружены сильно выраженные трещины, и по всей поверхности появились разрывы неправильной формы. Для этих образцов период распада можно считать равный 5 часам.

У образцов пленок, содержащих фотостабилизатор О-1, после облучения наблюдали незначительное снижение прочностных показателей. Образцы пленок, содержащие фотостабилизаторы О-4 и О-6, после облучения относительно прочные, явно выраженных признаков разрушения не выявлено, только незначительно изменились механические свойства. Значения прочностных показателей полиэтиленовых композиций приведены в таблице.

Таблица

Изменение физико-механических показателей полиэтиленовых пленок

Наименование пленки	Исходные физико-механические показатели		Физико-механические показатели после экспонирования пленки									
	Прочность на разрыв, σ , МПа.	Относительное удлинение, ϵ , %.	Прочность на разрыв, σ , МПа					Относительное удлинение, ϵ , %				
			1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Эталонная ПЭ*	34,29	70,9	18,6	17,7	16,6	15,5	13	70	66,05	60,92	50,83	48,37
Эталонная ирганокс-1010	29,58	59,2	21,3	18,75	15,57	14,6	14,01	52,5	45	37,5	35	31,93
Образец О-1	34,2	71,3	30,4	28,58	24,33	23,78	23,3	67,27	65	60,27	48,58	45
Образец О-2	46	68	44,4	35,03	29,3	27,11	18,9	66,1	55,46	50,78	47,39	41,67
Образец О-3	34,58	65	33,4	30,1	26,6	24,33	20	62,18	53,55	49,37	43,08	41
Образец О-4	33,80	72	32,7	29,9	27,11	26,9	26,6	64,42	55,25	46,23	44,53	42,1
Образец О-5	32,8	80	31,51	29,19	28,59	28,19	26,76	73,22	70,6	63,22	56,21	46,45

* — нестабилизированный.

Список литературы

1. Мелкумов А. Н., Татевосьян Г. О. Старение изделий из пластмасс в климатических условиях Узбекистана. Ташкент: Узбекистан, 1975. 179 с.
2. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1981. 656 с.

УДК 666.94:621.926.9

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЦЕМЕНТОВ И БЕТОНОВ

С. В. Самченко¹, В. П. Мешалкин², Ю. Р. Кривобородов²

(1 — Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, г. Москва, Россия, samchenko@list.ru; 2 — Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия)

Ежегодно при современном уровне производства из недр извлекают 100 млрд т различных горных пород [1–3]. При этом в геометрической прогрессии увеличивается и количество образующихся отходов [4, 5]. Цементная промышленность является одной из немногих отраслей, которые способны утилизировать эти отходы как при производстве цементного клинкера, так на стадии изготовления цементов и бетонов [6, 7]. В последние годы накоплен большой положительный опыт применения отвальных золошлаковых смесей [8–10]. Тем не менее объем использования зол и шлаков в стройиндустрии остается незначительным — около 5–8% ежегодного их выхода. Это предопределяет необходимость эффективного использования их в строительстве, что требует разработки новых способов и приемов повышения качества золосодержащих цементов и бетонов на их основе.

Исследования проводили в трех направлениях:

- активация зол в водной среде;
- изучение пуццоланической активности зол;
- влияние активированных зол на свойства бетонной смеси и прочность бетонных образцов.

Для исследования были использованы зола и цемент АО «Подольск-Цемент». Были проведены опыты по повышению активности зол и цементов путем их отдельной или совместной активации в водной среде непосредственно перед приготовлением бетона на строительной площадке или заводе железобетонных изделий. Активацию их осуществляли в аппаратах, в которых обрабатываемую среду подвергали воздействию больших напряжений сдвига, гидравлическим ударам, кавитации, пульсации в широком диапазоне частот.

Пуццоланическую активность золы изучали методом адсорбции гидроксида кальция из насыщенного водного раствора в течение 30 дней. Свойства бетонной смеси и прочность бетонных образцов определяли в соответствии с действующим стандартом [11]. Дифференциально термический анализ, рентгенофазовый анализ и сканирующая электронная микроскопия использованы для изучения процессов гидратации и формирования структуры цементного камня.

Активация зол в водной среде. Получение цемента на основе крупнодисперсной золы возможно при смешивании предварительно измельченной золы с портландцементом или совместным помолем золы, клинкера и гипса. Большинство исследователей рекомендует совместный помол золы, клинкера и гипса, т.к. при этом в золе сохраняется больше мелких сферических частиц, улучшается их однородность и другие качества. Однако сухой помол золы технически сложен. Отвалы золы имеют влажность до 20...30%, поэтому более целесообразным является их мокрый помол. При использовании крупнодисперсных зол можно рекомендовать либо их предварительное измельчение в водной среде перед введением в бетоносмесительный узел, либо совместную активацию с цементом. Последний способ лучше, он обеспечивает более высокую гомогенизацию смеси, дает значительную экономию затрат, так как не требует дополнительного оборудования для отдельной активации материалов.

Считается общепризнанным, что с повышением дисперсности улучшается качество зол. Однако мелкодисперсные золы создают в цементном камне большое число сферических пор на ранних стадиях твердения, поэтому цементы с тонкодисперсной золой в начальный период гидратации могут показывать меньшую прочность. В начальные сроки твердения неактивированная зола практически инертна, и прочность цементного камня с золой на 20–50% ниже прочности образцов из цементного камня без золы. С течением времени зола начинает принимать участие в формировании структуры цементного камня, и разрыв в прочности в возрасте 90 сут. сокращается, а в возрасте 180–365 сут. прочности образцов полностью выравниваются (рис. 1). Поэтому более эффективное использование тонкодисперсных зол требует разработки мероприятий по повышению ранней прочности цементного камня.

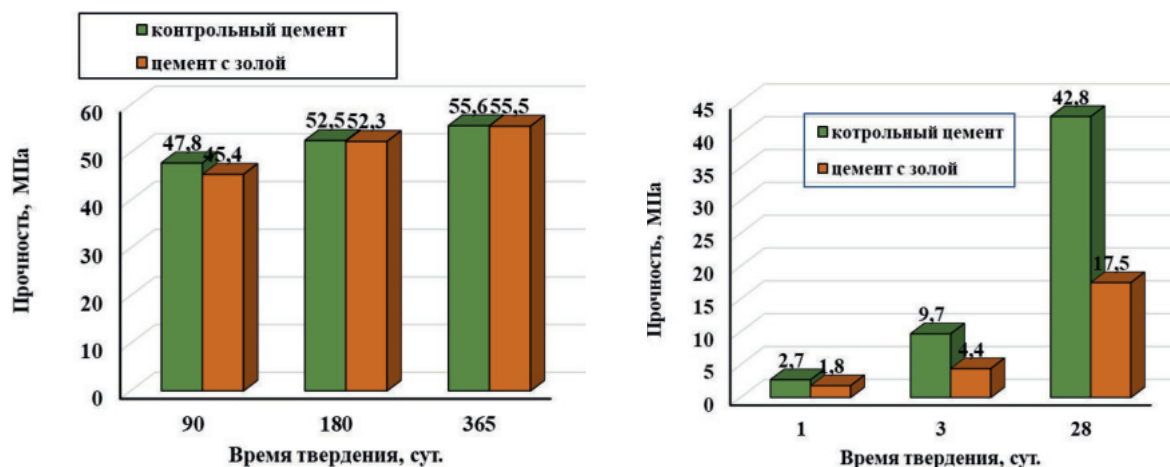


Рис. 1. Прочность образцов на основе цемента (85%) и неактивированной золы (15%): в начальные (а) и поздние (б) сроки твердения

При активации золы в водной среде при гидродинамическом воздействии повышается дисперсность частиц (табл. 1), увеличивается их удельная поверхность. Повышение дисперсности золы в результате активации в водной среде обусловлено раскалыванием крупных частиц золы размером 50–100 мкм, деформацией и разрушением поверхностного остеклованного слоя, который у крупных частиц может достигать толщины 40 мкм. Как видно из данных таблицы 1, высвобождается много мелких шаровидных частиц размером 1–5 мкм. Частицы золы имеют большое количество дефектов структуры (рис. 2), что в значительной степени повышает пуццолановую реакцию золы.

Таблица 1

Изменение гранулометрического состава золы при активации

№ п/п	Время обработки, мин.	Содержание частиц, масс.%, размером, мкм				
		0–10	10–20	20–40	40–80	> 80
1	Без обработки	5,2	8,6	7,0	35,2	44,0
2	3 мин.	10,5	13,3	9,1	38,1	29,0
3	10 мин.	14,3	16,7	8,9	44,1	16,0

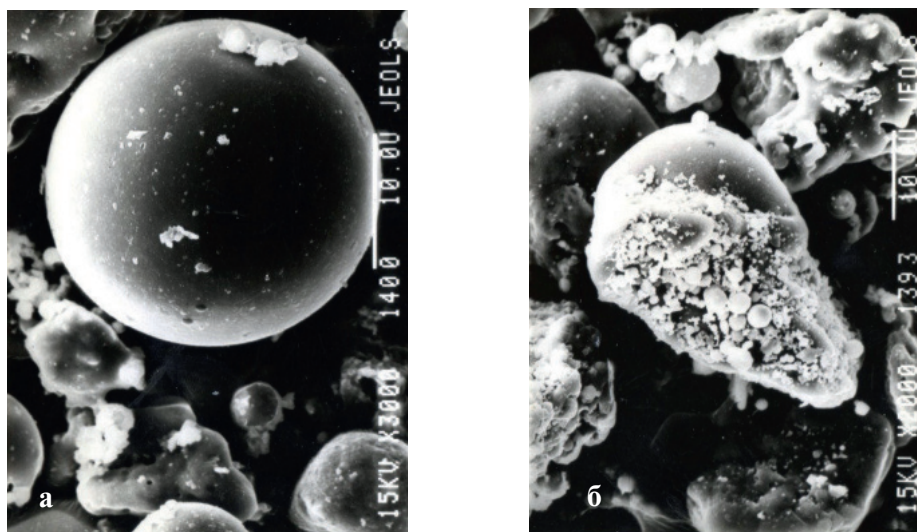


Рис. 2. Микроструктура частиц золы, РЭМ: без активации (а) и после активации (б) в водной среде в течение 10 мин, увеличение $\times 3000$

Пуццоланическая активность золы. Результаты показали, что в течение 30 дней активированная зола абсорбирует гидроксида кальция 125 мг/г, а неактивированная — 95 мг/г (рис. 3). Пуццолановая реакция золы начинается с адсорбции на поверхности частиц золы гидроксида кальция. В первые сутки на частицах золы образуется аморфная хлопьевидная оболочка из $\text{Ca}(\text{OH})_2$ толщиной до 3 мкм. Между этой пленкой и поверхностью частицы золы остается прослойка воды. При благоприятных условиях этот водный слой может быть проводником ионов кальция, под действием которых развивается постепенная эрозия (разрушение) поверхности частиц золы. Прослойка воды заполняется продуктами взаимодействия ионов Ca^{2+} , диффундирующими через этот слой воды, и растворимыми компонентами стекловидной фазы золы, которая может поставлять в водный слой ионы Al^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} . На это указывает изменение химического состава золы, обработанной в водной среде в течение 5 мин. (табл. 2).

Таблица 2

Изменение химического состава золы при обработке

№	Вид золы	Химический состав, масс.%							п. п. п.
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	
1	Обычная	41,42	17,70	5,37	3,18	1,45	1,20	0,44	29,14
2	Активированная	42,66	14,25	3,28	2,88	1,02	1,19	0,29	34,38

Среди различных минеральных фаз в составе золы, согласно рентгенофазовому анализу, содержатся в основном алюмосиликатное стекло, муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), и небольшое количество кремнезема и гематита. Алюмосиликатное стекло обладает определенной активностью, а остальные составляющие являются инертными. Мелкие шаровидные частицы золы, состоящие из алюмосиликатного стекла, более активно абсорбируют и вступают в реакцию с гидроксидом кальция. Из продуктов пуццолановой реакции первыми образуются гидросульфоалюминаты кальция, а вслед за ними гидроалюминаты и гидросиликаты кальция.

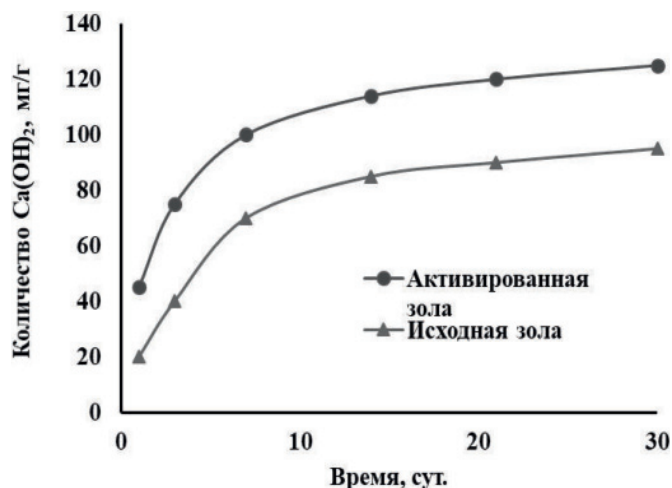


Рис. 3 Скорость абсорбции $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Влияние активированных зол на свойства бетонов. Исследования пластической прочности цементного теста показали, что в результате замены 15 масс.% цемента неактивированной золой с удельной поверхностью $S_{\text{уд}} = 280,0 \text{ м}^2/\text{кг}$ замедляется рост пластической прочности цементно-зольной смеси относительно контрольной смеси (без добавок). После 3 часов твердения рост пластической прочности активированных цементно-зольных образцов происходит более интенсивно, чем у исходных, и пропорционален времени активации. Активация цементно-зольного теста приводит к повышению удельной поверхности компонентов, появлению большого количества дефектов структуры цементных и зольных частиц, увеличению числа микродисперсных гидратных новообразований, обладающих хорошо развитой поверхностью и являющихся зародышами и подложками кристаллизации. Все это ускоряет образование гидросиликатов кальция и других продуктов гидратации цемента, увеличивает число коагуляционных и адгезионных контактов и ведет к повышению пластической прочности твердеющего теста.

При введении зол различной степени активации в бетонную смесь наблюдается улучшение ее удобоукладываемости и повышение прочности образцов при сжатии. Мелкодисперсные сферические частицы золы вследствие их довольно гладкой текстуры оказывают заметное пластифицирующее воздействие на бетонную смесь и увеличивают ее осадку конуса.

При использовании крупнодисперсных зол можно рекомендовать либо их предварительное измельчение в водной среде перед введением в бетоносмесительный узел, либо совместную активацию с цементом. Совместная активация зол с цементом обеспечивает более высокую гомогенизацию смеси, дает значительную экономию затрат, так как не требует дополнительного оборудования для раздельной активации материалов.

Проведенные испытания показывают, что совместная активация цемента и золы значительно повышает прочность образцов из цементного камня и бетона. Это обусловлено тем, что цементный камень, полученный на основе совместно активированных золы и цемента, обладает повышенной ранней прочностью за счет повышения пуццолановой активности зол и интенсивной гидратации клинкерных минералов, а поздней — за счет активного участия золы в формировании структуры цементного камня. Прирост прочности бетонных образцов на основе активированного цементно-зольного теста относительно бетонных образцов такого же состава на основе обычного цемента составляет на 3 сут. — 200... 230%, на 7 сут. — 170...180% и на 28 сут. твердения — 50... 60%.

Таким образом, при использовании крупнодисперсных зол можно рекомендовать их предварительное измельчение в водной среде перед введением в бетоносмесительный узел либо совместную активацию с цементом. Полученные результаты позволяют более эффективно использовать золошлаковые отходы при получении цементов и бетонов на их основе, что приведет к снижению негативной нагрузки на окружающую среду.

Список литературы

1. Тихонов Е. Г., Чулков В. О., Буряк П. В., Банников И. С. Источники и интенсивность образования отходов и вторичных ресурсов в России. Ч. 1 // Матер. VI междунар. конф. 2016. С. 237–246.
2. Тихонов Е. Г., Чулков В. О., Буряк П. В., Банников И. С. Источники и интенсивность образования отходов и вторичных ресурсов в России. Ч. 2 // Матер. VI междунар. конф. 2016. С. 246–254.
3. Зенков И. В., Нефедов Б. Н., Барадудин И. М., Кирюшина Е. В., Вокин В. Н. Анализ тенденций использования золошлаков в Красноярском крае // Экология и промышленность России. 2015. № 2. С. 29–33.
4. Скороход М. А., Потапова Е. Н. Перспективы внедрения наилучших доступных технологий и перехода к комплексным экологическим разрешениям на производство цемента // Цемент и его применение. 2015. № 5. С. 22–26.
5. Самченко С. В., Белимова О. А., Лютикова Т. А., Рыбакова О. В. Получение водостойких магнезиальных вяжущих с использованием отходов промышленности // Техника и технология силикатов. 1999. Т. 6. № 1–2. С. 2–4.
6. Самченко С. В., Виноградов К. А., Костина Т. П. Использование промышленных отходов при производстве цемента // Матер. конф. «Строительство-2008». Ростов на Дону: Рост. гос. строит. ун-т, 2008. С. 134–136.
7. Кривобородов Ю. Р., Бурлов А. Ю., Бурлов И. Ю. Применение вторичных ресурсов для получения цементов // Строительные материалы. 2009. № 2. С. 44–45.
8. Гусев Б. В., Ин Иен-Лян С., Кривобородов Ю. Р. Повышение активности золосодержащих цементов и бетонов на их основе // Строительные материалы. 2012. № 8. С. 60–61.
9. Белякова Е. А., Москвин Р. Н., Юрова В. С. Эффективность управления отходами ТЭЦ // Образование и наука в современном мире. Инновации. 2018. № 14. С. 181–188.
10. Кривобородов Ю. Р., Плотников В. В., Ханнушке А. М. Повышение эффективности использования зол ТЭС в монолитном бетоне // Разработка, исследование и внедрение материалов, конструкций и технологий для монолитного домостроения. Брянск, 1990. С. 135–142.
11. ГОСТ 10180–2012 Бетоны. Методы определения прочности по эталонным образцам.

УДК 661.665.12

ПРОИЗВОДСТВО КАРБИДА КРЕМНИЯ И ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ СБОРА И ОЧИСТКИ ПЕЧНЫХ ГАЗОВ

К. С. Ёлкин¹, А. В. Сивцов², Д. К. Ёлкин¹, А. И. Карлина³

(1 — ООО ОК «РУСАЛ Инженерно-технологический центр», г. Красноярск, Россия, k.yolkin@mail.ru; d.yolkin@mail.ru; 2 — Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, aws2004@mail.ru;

3 — ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», г. Иркутск, Россия, karlinat@mail.ru)

В последние годы при производстве цветных, черных металлов и сплавов на основе кремния все чаще применяют карбид кремния [1]. Данный материал тугоплавок (разлагается при температуре 2880 °С), обладает высокой твердостью, уступая по этому показателю лишь карбиду бора и алмазу. Он устойчив в разных химических средах и при высоких температурах.

Карбид кремния получают в руднотермических печах восстановлением кремнезема (кварцита) углеродом по реакции:



При этом зависимость энергии Гиббса от температуры имеет вид: $\Delta G_{T_0} = 555615 - 322,11 \times T$. Равенство $\Delta G_{T_0} = 0$, при $p_{\text{CO}} = 100$ кПа, соблюдается при температуре 1452 °С. На рисунке 1 представлены разрез печи и вид продукта плавки после завершения электротермического процесса.

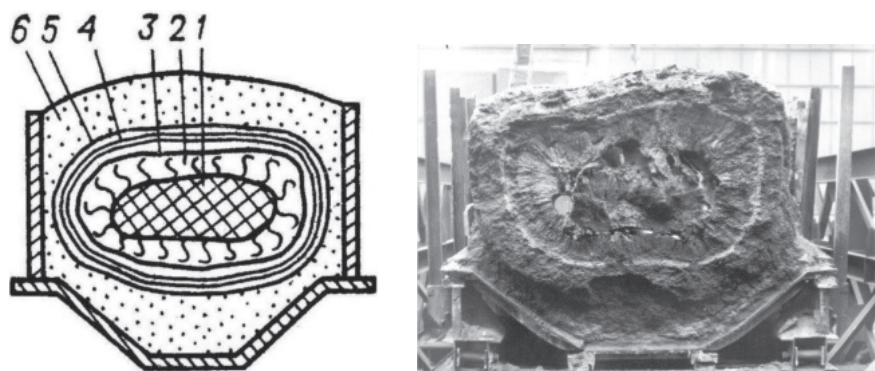


Рис. 1. Разрез печи для производства карбида кремния после завершения электротермического процесса: 1 — kern, 2 — карбид кремния (целевой продукт), 3 — аморф, 4 — сростки, 5 — силиксикон, 6 — возвратная шихта

В центре расположен графитированный керновый материал. В непосредственной близости от керна находится слой графита, который появляется вследствие разложения карбида кремния, образовавшегося на начальных стадиях процесса. Далее располагается слой кристаллического карбида кремния, толщина которого составляет 25–35 см. Карбид кремния окружен слоем «аморфа». «Аморф» — это недовосстановленный продукт, представляющий собой мелкокристаллический карбид кремния двух модификаций (около 80%) с примесями углерода, кремния и SiO_2 .

На «аморфе» образуется небольшой слой сростков, представляющих собой плотно спеченный материал, отличающийся большой прочностью, меньшим содержанием SiC (около 60%) и значительным содержанием примесей, особенно Al_2O_3 (до 8%). Далее расположен слой силиксикона толщиной 3–5 см. В зоне образования силиксикона температура достаточно низка и недостаточна для образования карбида кремния. Содержание SiC в этой зоне всего 20–30%. В этой области в процессе плавки происходит конденсация оксидов, отгоняемых из горячих зон печи, — по сути, зона силиксикона является сборником основных примесей, которые оседают в ней и образуют мелкодисперсную аморфную фазу.

По периферии печи, где температура в процессе плавки менее 1400°C , компоненты шихты вовсе не вступают в химические реакции, поэтому реакцию зону окружает слой непрореагировавшей шихты толщиной 35–50 см. Этот слой играет роль теплоизоляции, а данный материал возвращают в процесс (возвратная шихта).

Применение карбида кремния в процессе производства технического кремния в качестве носителя целевого элемента и как восстановителя позволяет существенно повысить технико-экономические показатели (ТЭП) плавки. Процесс восстановительной плавки кремния в электрических печах протекает в две стадии. Сначала образуется карбид кремния как псевдоморфоза по углероду восстановителя, затем карбид кремния взаимодействует с оксидом кремния с образованием элементарного кремния.

Первая стадия процесса восстановления кремния:



изучена довольно подробно, и основные выводы исследователей сводятся к тому, что полнота и эффективность перехода кремния из оксидов в карбид в основном определяются физико-химическими свойствами углеродистых восстановителей.

Вторая стадия восстановления кремния:



зависит от свойств карбидной фазы.

Влияние вида углеродистого восстановителя на свойства карбида кремния изучено недостаточно полно. В этом отношении практический интерес представляют свойства промежуточных фаз, образующихся в результате конверсии углерода, и прежде всего их химическая активность относительно кремнезема.

Были изучены физико-химические свойства полученных с использованием различных восстановителей карбидов кремния. Восстановительный потенциал и реакционная способность карбидов зависит от того, насколько развита их поверхность. Объемные и плотностные характеристики

карбидов, полученных на матрицах древесного угля и нефтекокса, приведены в таблице 1. Для сравнения приведены данные для карбида, полученного в печи Ачесона.

Следует обратить внимание, что объем открытых пор и удельная поверхность карбида, полученного на матрице древесного угля, выше подобных параметров для карбида, полученного из нефтекокса. То есть восстановительная способность исходного материала предопределяет свойства карбидов, полученных на их основе. Степень перехода углеродистых восстановителей в карбид кремния в процессе восстановительной плавки кремния зависит от физико-химических свойств углеродистых материалов и в первую очередь от степени развития поверхности. Превращение углерода в карбид сопровождается ростом удельного электросопротивления (УЭС).

Таблица 1

Пористость и удельная поверхность псевдоморфозы SiC – C

Показатели	Карбид кремния, полученный на матрице		Карбид, полученный в печи Ачесона
	древесного угля	нефтяного кокса	
Объем открытых пор, м ³ г ⁻¹ /%	48,8 / 86,0	20,4 / 71,0	– / 18,0
Удельная поверхность, м ² г ⁻¹ /%	140,0 / 12,0	1,4 / 0,92	– / 0,20

Были проведены измерения удельного электросопротивления восстановителей и полученных на их основе карбидов при изменении температуры в интервале 700–1700 °С. Их интегральные значения представлены в таблице 2. Для сравнения приведены значения УЭС карбида кремния, полученного в печи Ачесона. Сопротивление карбидов в несколько раз превышает УЭС соответствующих восстановителей, что благоприятно сказывается на электрическом режиме печей, выплавляющих кремний. В результате добавок в шихту карбида кремния повышается мощность дугового разряда и увеличивается интенсивность восстановительного процесса.

Таблица 2

Удельное электросопротивление карбидов кремния

Исходные материалы	Интегральное УЭС, Ом×см	
	Восстановитель	SiC
Древесный уголь	1,48	7,04
Нефтяной кокс	0,81	6,17
Каменный уголь	1,86	–
Карбид печи Ачесона	–	7,84

Высокая активность карбида кремния также способствует получению более высоких технико-экономических показателей производства кремния. Активность восстановителей по отношению к кремнезему повторяется в переходных фазах и в карбиде, полученном на их основе. Химическая активность определялась по взаимодействию с диоксидом кремния промежуточных фаз и карбидов кремния в интервале температур 1500–1900 °С и оценивалась по скорости изменения массы навески. Для всех видов восстановителей, их промежуточных фаз и карбидов определены температуры начала взаимодействия с кремнеземом. Результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3

Реакционная способность карбидов кремния

Восстановитель	Реакционная способность		Температура начала взаимодействия, °С	
	SiO ₂ +3C	SiC	SiO ₂ +3C	SiC
Древесный уголь	0,292	0,261	1515	1561
Каменный уголь Д	0,219	0,242	1566	1622
Нефтяной кокс	0,190	0,233	1625	1670
Карбид печи Ачесона	–	0,166	–	1690

Важно подчеркнуть, что применение мелких классов восстановителей (менее 5 мм), например, древесного угля, нефтекоса и малозольных каменных углей, отрицательно влияет на технико-экономические показатели восстановительной плавки кремния. Их использование в производстве карбида кремния позволяет получить материал с более высокими технологическими свойствами, применение которого в восстановительной плавке кремния позволяет достичь существенного повышения производительности печей и снижения удельного расхода электроэнергии.

Карбид кремния производят в печах сопротивления, которые могут быть передвижными и стационарными. В России карбид кремния производят в передвижных печах, единичной мощностью до 5 МВА (рис. 2). Производство сопровождается образованием большого количества газов, прежде всего CO, который дожигается до CO₂ в основном в верхних слоях шихты и над шихтой. Содержащаяся в нефтяном коксе сера окисляется до SO₂. Состав газов: CO — 98,4–98,8%, SO₂ — до 1,3%, другие соединения серы — до 0,4%.



Рис. 2. Самоходная печь Волжского абразивного завода



Рис. 3. Стационарная печь 12 МВА в провинции Синьцзянь (Китай)

На 1 т карбида кремния образуется от 30 до 45 кг пылегазовых выбросов со средним содержанием твердого вещества 50 мг/м³. Количество CO составляет 1350–1400 кг/т. Часть CO в процессе удаления газов окисляется до CO₂ (до 3,6–3,8 кг/т). Кроме того, удаляется до 3,8 кг/т летучих веществ, 14–18 кг/т оксида серы (SO₂) и до 58 кг/т влаги. Продукты восстановительной плавки, газы и возгоны шихтовых материалов от укрытия передвижной печи эвакуируются и через трубу рассеиваются в атмосфере.

Стационарные печи (рис. 3) выполнены с возможностью использования специальных укрытий, как правило, передвижных, для применения в рядом расположенной печи. При этом укрытие герметизируется для исключения подсоса воздуха и возгорания под укрытием реакционных газов. Выделяющиеся газы из-под укрытия по специальным трубчатым коллекторам удаляются от печи и направляются на установку очистки. Очищенный от вредных примесей газ направляется на дожигание в специальных тепловых агрегатах или на дальнейшую переработку.

Наиболее эффективной системой из существующих заводов по производству карбида кремния считается система газоулавливания и утилизации на заводе ESK-SiC в Нидерландах, выполненная по технологии Dow Corning (США), ориентировочная стоимость системы 10–12 млн долл. США. В результате глубокой переработки отходящих газов образуется, собирается и реализуется на рынке элементарная сера.

Список литературы

1. Григорьев В. Г., Глушкевич М. А. Техничко-экологические аспекты производства кремния. СПб.: МАНЭБ, 2013. 104 с.
2. Парада А. Н., Гасик М. И. Электротермия нерудных материалов. М.: Металлургия, 1990. 230 с.

ВЫБОР РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ФЛОКУЛЯЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ ОСАДКОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ И ПРОМЫВНЫХ ВОД ТРУБОПРОКАТНОГО ЗАВОДА

Н. С. Царев, Е. М. Татьянникова

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

На физически и морально устаревших очистных сооружениях (станциях нейтрализации) большинства металлургических предприятий вот уже несколько десятков лет практикуют совместную нейтрализацию «известковым молоком» (5–10% суспензией $\text{Ca}(\text{OH})_2$) отработанных травильных растворов (ОТР) и промывных вод (ПВ) и последующий сброс таким образом «обезвреженных» агрессивных сточных вод в накопители отходов (шламонакопители, золохвостохранилища и др.) [1, 2]. С целью уменьшения негативного влияния металлургических предприятий на здоровье человека и состояние окружающей среды чрезвычайно актуальной задачей является внедрение на них современных очистных сооружений агрессивных сточных вод, оснащенных оборудованием для кондиционирования и механического обезвоживания образующихся осадков.

Цель работы — научно обоснованный выбор флокулянтов для обработки осадков, образующихся в условиях трубопрокатного завода при нейтрализации ОТР и ПВ. Задачей работы являлось определение типов и оптимальных дозировок флокулянтов для обработки этих осадков.

Пробы осадков для исследований отбирались на действующих очистных сооружениях одного из металлургических заводов Урала. Были получены осадки двух типов (табл. 1): осадок, образующийся в отстойниках при нейтрализации ОТР гидроксидом кальция; осадок, образующийся в отстойниках при нейтрализации ПВ гидроксидом кальция.

Таблица 1

Технологические характеристики осадков агрессивных сточных вод

Показатель	Осадок от нейтрализации ОТР	Осадок от нейтрализации ПВ
Количество осадка, % от объема исходных сточных вод	13	3
Содержание твердой фазы в осадке, кг/м ³	16	26
Плотность твердой фазы осадка, г/см ³	2,6	2,2

Технологические характеристики флокулянтов «Праестол» (Россия), которыми кондиционировались осадки, приведены в таблице 2.

Таблица 2

Технологические характеристики флокулянтов «Праестол»

Наименование	Заряд	Количество ионогенных групп, %	Молекулярная масса, млн
Праестол 650 BC	Катионный	20–50	6
Праестол 2540	Анионный	20–50	14
Праестол 2500	Неионный	–	14

При обработке осадка, образующегося при нейтрализации ПВ, дозы флокулянтов варьировали от 0 до 2,5 кг/т, а при обработке осадка, образующегося при нейтрализации ОТР, — от 0 до 8 кг/т. Флокулянты использовали в виде водных растворов с концентрацией 2,5 г/дм³. Продолжительность смешивания флокулянта с осадком — 15 с.

Тип и дозы флокулянтов для кондиционирования осадков определяли с использованием таймера капиллярного всасывания (рис. 1) фирмы FANN (США).

Таймер капиллярного всасывания позволяет оценивать технологические свойства осадка, обработанного или не обработанного флокулянтом, путем измерения времени капиллярного всасывания, за которое жидкая фаза осадка (вода) перемещается по капиллярам хроматографической бумаги. Чем меньше величина времени капиллярного всасывания воды из осадка, тем лучше его водоотдающие свойства.



Рис. 1. Таймер капиллярного всасывания

Таймер капиллярного всасывания состоит из следующих основных элементов: приборного блока с органами управления, батареей и разъемом для подключения испытательной головки; блока питания от сети; испытательной головки, состоящей из испытательного лотка и платы со штыревыми контактами и кабелем для подключения к приборному блоку; фильтровальной бумаги; воронки.

Испытательная головка прибора (рис. 2) состоит из двух пластин: нижней и верхней. На нижнюю пластину укладывается хроматографическая бумага. В верхнюю пластину вертикально устанавливается воронка, заполняемая анализируемым жидким осадком. На верхней пластине нанесены два кольца, к которым присоединены датчики. При контакте осадка с хроматографической бумагой жидкая фаза из осадка начинает перемещаться по капиллярам бумаги. При прохождении жидкости через первый датчик начинается отсчет времени, при прохождении жидкости через второй датчик отсчет времени прекращается. Время измеряется с точностью до десятых долей секунды. Время капиллярного всасывания воды из осадка — это время перемещения жидкой фазы осадка по хроматографической бумаге от первого до второго датчика.

Для измерения времени капиллярного всасывания воды из осадка используют воронки диаметрами контактной зоны 1 и 1,8 см. Для хорошо фильтруемых осадков сточных вод используют воронку с диаметром контактной зоны 1 см, для труднофильтруемых осадков — воронку с диаметром контактной зоны 1,8 см. Поскольку исследуемые осадки являются труднофильтруемыми, была использована воронка с диаметром контактной зоны, равным 1,8 см. В качестве хроматографической бумаги выбран Whatman 17Chr (Великобритания), используемый для определения времени капиллярного всасывания воды из осадков сточных вод.

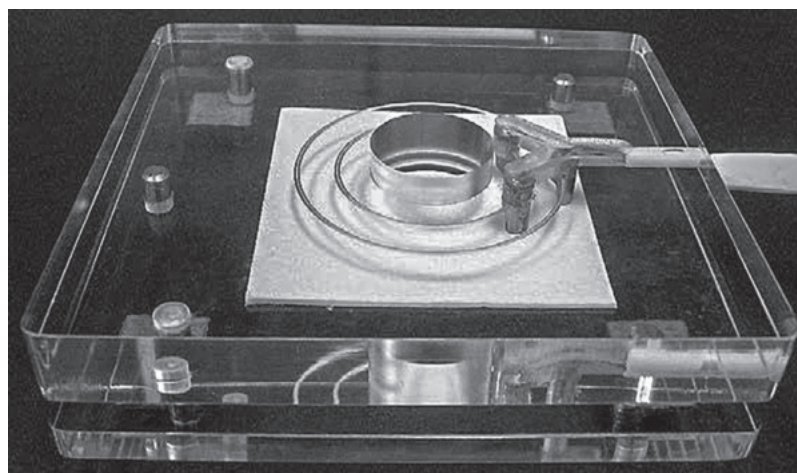


Рис. 2. Испытательная головка таймера капиллярного всасывания с датчиками

Осадки, образующиеся при обезвреживании агрессивных сточных вод процессов химической обработки металлической поверхности, представляют собой концентрированные системы, содержащие в основном минеральные частицы. Характерной особенностью этих осадков является коллоидная структура отдельных элементов их объема из-за наличия в осадках гидроксидов железа, никеля, хрома и других металлов.

Вода в осадках от нейтрализации ОТР и ПВ находится в свободном и связанном состояниях, вне и внутри коллоидных структур [3]. Под связанной водой главным образом понимается вода, механически заключенная в коллоидных структурах, и в меньшей степени — вода гидратных оболочек гидрофильных частиц осадка. Для поиска условий флокуляционной обработки рассматриваемых осадков определены (рис. 3) зависимости времени капиллярного всасывания воды из осадков от доз флокулянтов Праестол.

При флокуляционной обработке разрушается коллоидная структура осадков. Образуются крупные, легко отделяемые от воды и отдающие воду гидрофобные хлопья. При этом происходит уменьшение связанной воды в осадках, возрастает скорость капиллярного всасывания, и, соответственно, снижается время капиллярного всасывания воды из осадка.

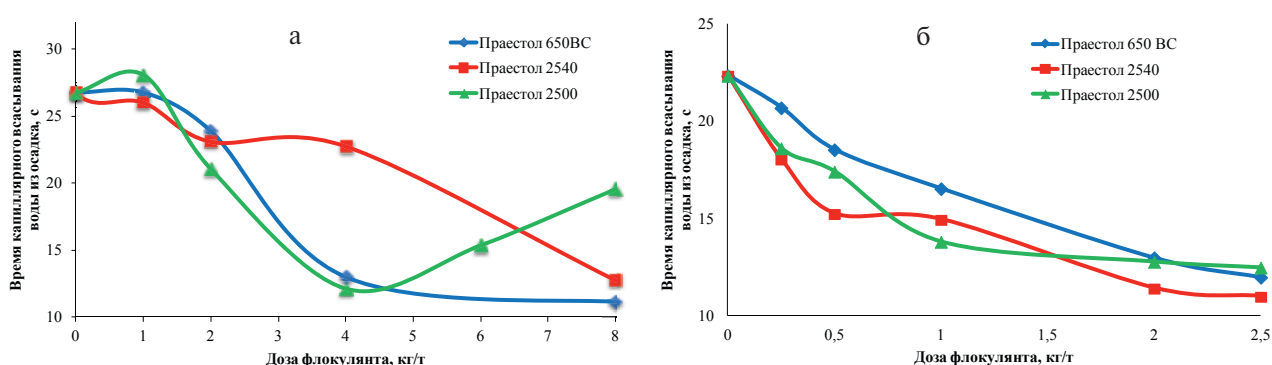


Рис. 3. Изменение времени капиллярного всасывания воды из осадка нейтрализации ОТР (а) и нейтрализации ПВ (б) от дозы флокулянтов «Праестол»

Наименьшее время капиллярного всасывания воды из осадка от нейтрализации ОТР достигнуто при использовании «Праестол 2500» с дозой 4 кг/т. При дальнейшем увеличении дозы флокулянта время капиллярного всасывания воды из осадка возрастает, что объясняется стабилизацией осадка из-за избытка флокулянта в его жидкой фазе.

Наименьшее время капиллярного всасывания воды из осадка от нейтрализации ПВ достигнуто при использовании «Праестол 2540» с дозой 2 кг/т. При дальнейшем увеличении дозы флокулянта время капиллярного всасывания воды из осадка остается практически без изменений.

Таким образом, для обработки осадков от нейтрализации ПВ и ОТР эффективны анионный флокулянт «Праестол 2540» и неионный флокулянт «Праестол 2500» соответственно. Отсюда следует, что твердая фаза обоих осадков заряжена положительно. При этом осадок от нейтрализации ОТР отдает воду хуже, чем осадок от нейтрализации ПВ. Для обработки осадка от нейтрализации ОТР требуется в два раза больше флокулянта.

Заключение. Для кондиционирования осадка, образующегося при нейтрализации ОТР, эффективен неионогенный флокулянт «Праестол 2500» (доза 4 кг/т). Для кондиционирования осадка, образующегося при нейтрализации ПВ, эффективен анионный флокулянт «Праестол 2540» (доза 2 кг/т). Необходимость использования для кондиционирования осадков флокулянтов разного вида с отличающимися дозировками обосновывает необходимость устройства на очистных сооружениях для этих осадков независимых технологических линий обработки. Кроме того, это объясняет причину низкой эффективности работы существующих очистных сооружений агрессивных сточных вод промышленных предприятий России, на которых обработка этих осадков осуществляется совместно. В результате совместной обработки таких осадков образуется осадок смешанного состава, который практически невозможно обезводить до приемлемой влажности.

Список литературы

1. Аксенов В. И., Колтышев С. М., Никулин В. А. и др. Травильно-регенерационные комплексы. М.: Теплотехник, 2006. 240 с.
2. Аксенов В. И., Царев Н. С. Характеристика осадков водного хозяйства предприятий черной металлургии // Черная металлургия. 2017. № 5. С. 99–105.
3. Аксенов В. И., Гандурина Л. В., Керин А. С. и др. Водное хозяйство промышленных предприятий: справ. изд. Кн. 6. Флокулянты. М.: Теплотехник, 2010. 256 с.

УДК 504.06

ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ СМЕСЕВЫХ ТОПЛИВ НА ОСНОВЕ ШЛАМ-ЛИГНИНА БЦБК И ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ

М. В. Пензик, А. Н. Козлов

(ФГБУН «Институт систем энергетики им. Л. А. Мелентьева СО РАН», г. Иркутск, Россия)

Работа посвящена проблеме утилизации шлам-лигнина Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК). За время работы БЦБК в шламохранилищах (картах) накоплено порядка 6,5 млн т шлам-лигнина, что представляет серьезную экологическую опасность для акватории озера Байкал. Шлам-лигнин представляет собой коллоидную систему высокой вязкости, состоящую из твердых гидрофильных частиц лигнина и большого количества воды — до 90%. Постановление Правительства РФ от 30 августа 2001 г. № 643 ограничивает любую хозяйственную деятельность внутри Байкальской природной территории, поэтому утилизация шлам-лигнина является трудно-выполнимой задачей. Кроме того, ввиду большого количества отходов и с учетом рельефа местности транспортировка его исключена. Таким образом, предлагаемая технология должна соответствовать жесточайшим экологическим стандартам и быть экономически целесообразной для использования внутри Байкальской природной территории.

Ранее для решения данной проблемы предлагались различные методы:

- омоноличивание — смешивание шлам-лигнина с золой, цементом и известью, в результате чего должен был получиться твердый и безвредный монолит;
- вымораживание — создание условий для процессов естественного вымораживания, что приводит к разрушению коллоидной структуры и уменьшению объема, в зависимости от его состава, на 30–40%, уменьшению влажности на 6–11% [1–3];
- использование зол от сжигания шлам-лигнина для получения сульфатсодержащего цемента [4, 5]. Однако сам процесс сжигания в этих работах не рассматривали.

В целом проблеме утилизации лигнина, образующегося при деятельности целлюлозно-бумажных производств, посвящено небольшое количество научных работ. В последние годы развивается новый метод утилизации токсичных органических веществ (ТОВ) и отходов, основанный на использовании воды в сверхкритическом состоянии [6–8]. В работе [9] исследовано сжигание лигнина в потоке смеси кислород-вода.

В работе [10] исследованы процессы плазменной утилизации шлам-лигнина в условиях воздушной плазмы высокочастотного факельного разряда. Показано, что оптимальные по составу водно-органические композиции на основе шлам-лигнина, имеющие адиабатическую температуру горения $T_{ад} \approx 1200$ °С, обеспечивают эффективную и экологически безопасную утилизацию таких отходов.

Однако ни один из этих способов не был реализован на практике. Поскольку сухой лигнин обладает низшей теплотой сгорания — на сухую беззольную массу 18–19 МДж/кг, его можно утилизировать путем сжигания в смеси с другими видами топлив (древесная биомасса, уголь). При этом независимо от применяемого способа утилизации шлам-лигнина первостепенной задачей является его эффективное обезвоживание.

Целью данной работы является исследование процессов сушки и термической деструкции шлам-лигнина и его смесей с древесными отходами для разработки эффективной и экологически безопасной технологии его утилизации.

Шлам-лигнин представляет собой коллоидный раствор гидрофильных частиц лигнина в воде, характеризующийся высокой вязкостью и содержанием воды до 85–90%. На территории полигона для отходов БЦБК расположены 14 карт-накопителей. Типы отходов и состав в различных накопителях приведены в таблице.

Таблица

Типы и состав отходов в картах-накопителях БЦБК

№ карты	Тип отходов
1,14	Различные промышленные отходы ОАО «Байкальский ЦБК» и ТБО
2,3,8–10	Осадок шлам-лигнина, образующегося при очистке сточных вод (лигнинные вещества (50–55%), отработанный активный ил (15–25%), целлюлозное волокно (5–10%), глинозем (5–10%), полиакриламид (5%), другие минеральные и органические примеси (5%))
4–7	Осадок шлам-лигнина и различные золы производств ОАО «Байкальский ЦБК» и ТЭЦ
11–13	Основные компоненты представлены различными золами ОАО «Байкальский ЦБК» и ТЭЦ

Показано, что сушка шлам-лигнина влажностью 89% при 80 °С приводит к уменьшению массы и объема в 6 раз (рис. 1.). Элементный состав и зольность шлам-лигнина были определены в работах [8, 11] разными методами. Содержание углерода — 53,0% (54,0%), водорода — 4,5% (4,5%), кислорода — 20,8% (39,0%) и азота — 0,7% (1,0%) в работах [8] и [11] соответственно.

Инструментальные исследования проводили с помощью комплекса синхронного термического анализа (NETZSCH). В состав комплекса входят блок термического анализа STA 449 C1, квадрупольный масс-спектрометр QMS403 C и блок импульсного термического анализа PulseTA.



Рис. 1. Внешний вид исходного шлам-лигнина (слева) и после сушки при 80 °С (справа)

Процесс термической сушки шлам-лигнина проводился в изотермическом режиме при 45 °С в течение 12 ч при расходе воздуха в печи прибора термического анализа 70 см³/мин. На рисунке 2 представлена кривая потери массы образца. Показано, что выделение воды происходит в две стадии, что, вероятно, обусловлено присутствием в образце связанной и несвязанной воды. Влажность образца составила 86%.

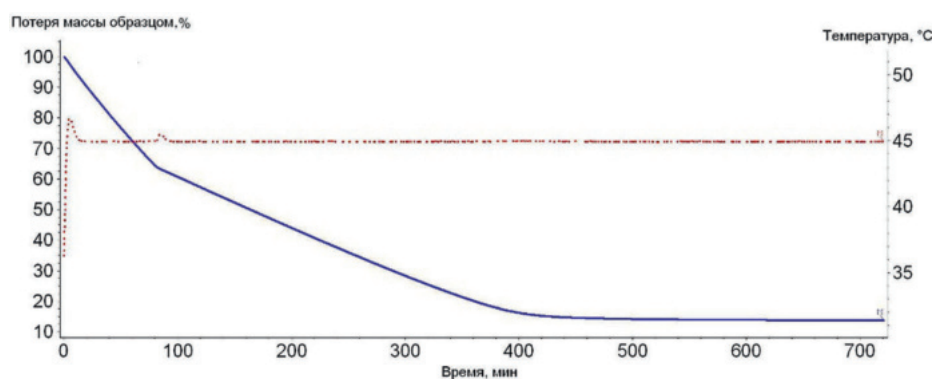


Рис. 2. Кривая потери массы при сушке шлам-лигнина

Предложен метод утилизации шлам-лигнина за счет смешивания его с древесными опилками (до 25% вес.) для ускорения процесса сушки и обеспечения возможности получения пеллет для дальнейшей энергетической утилизации. Выбор древесных опилок для данного метода обусловлен их экологичностью, доступностью и химическим сходством со шлам-лигнином. Кроме того, одновременно решается и вопрос вовлечения самих отходов лесопиления в процесс утилизации.

С этой целью были проведены исследования по поиску оптимальных значений соотношений шлам-лигнина и опилок. Показано, что свежеприготовленные смеси с содержанием 6, 12 и 25% (вес.) опилок без предварительной сушки не поддаются прессованию вследствие выделения воды, которая приводит к набуханию смеси. После выдержки образцов в условиях помещения в течение нескольких суток они прессовались без выделения воды.

Проведены термические исследования процессов горения исходного лигнина, исходных опилок (сосна), смесей лигнина и опилок (6, 12 и 25%) при скоростях нагрева 5, 15 и 30 К/мин при расходе воздуха 40 см³/мин. Образцы представляли собой диски массой 100–110 мг, диаметром 10 мм и высотой 2–2,5 мм, полученные прессованием в матрице с усилием 5 т.

На рисунках 3–5 представлены кривые потери массы образцами при скоростях нагрева 5 К/мин (сплошная линия), 15 К/мин (штриховая линия) и 30 К/мин (штрих-пунктирная линия).

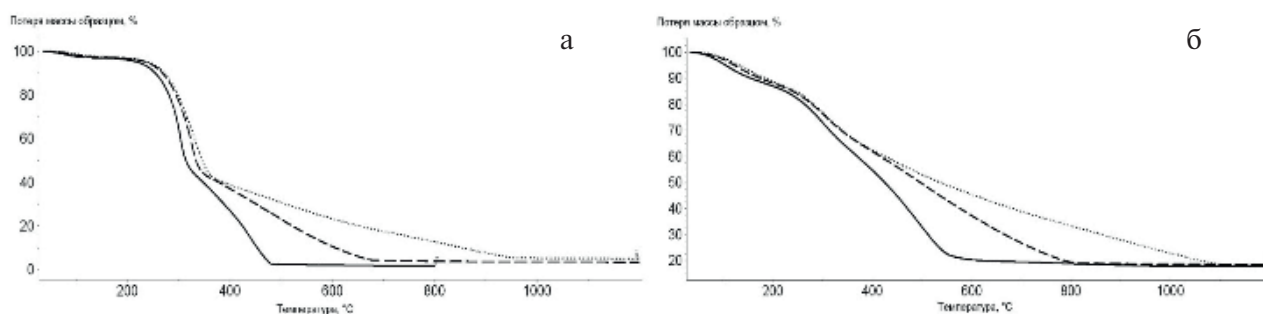


Рис. 3. Потеря массы при нагревании опилок (а) и лигнина (б)

На рисунке 4 представлено сопоставление кривых потери массы исходного лигнина, исходных опилок, смесей лигнина и опилок (6, 12 и 25%) при скорости нагрева 15 К/мин. Показано, что с увеличением доли опилок в смеси наблюдается снижение конечной температуры полного сгорания по сравнению с исходным лигнином. Данный факт обусловлен повышением горючих свойств топливной смеси. Следует отметить, что исходный шлам-лигнин характеризуется низким выходом летучих — это затрудняет его воспламенение и поддержание стабильного процесса горения.

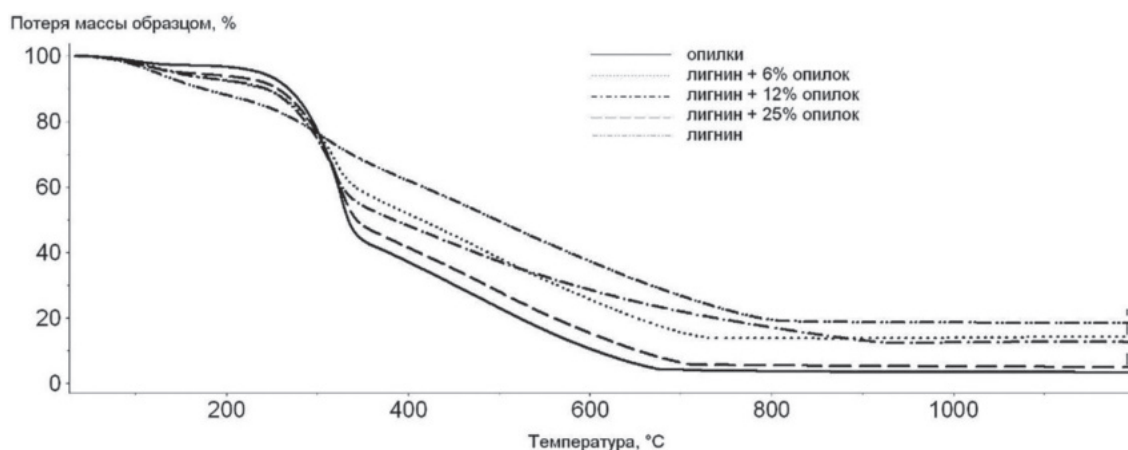


Рис. 4. Кривые потери массы исходного лигнина, исходных опилок, смесей лигнина и опилок (6, 12 и 25%) при скорости нагрева 15 К/мин

Для оценки динамики процесса горения и выделения опасных продуктов горения проведен синхронный термический анализ, совмещенный с масс-спектрометрией (рис. 5). Показано, что выделение воды в интервале температур 40–200 °С обусловлено сушкой, а в интервале от 200 °С термическим разложением органической части образца, что подтверждается началом выделения углекислого газа и метана при этой температуре. Выделение хлора, оксидов азота и серы наблюдается в интервалах 250–500 °С, 200–650 °С и 200–1100 °С соответственно. Их образование обусловлено термодеструкцией входящих в состав хлор-, азот- и серусодержащих органических и неорганических соединений, используемых в технологических циклах варки целлюлозы.

Количественные данные по содержанию хлора, азота и серы в исходном шлам-лигнине были получены нами ранее [11]: 0,4% хлора, 1,0% азота и 0,9% серы. За счет добавления древесных опилок данные значения для конечной смеси будут понижены.

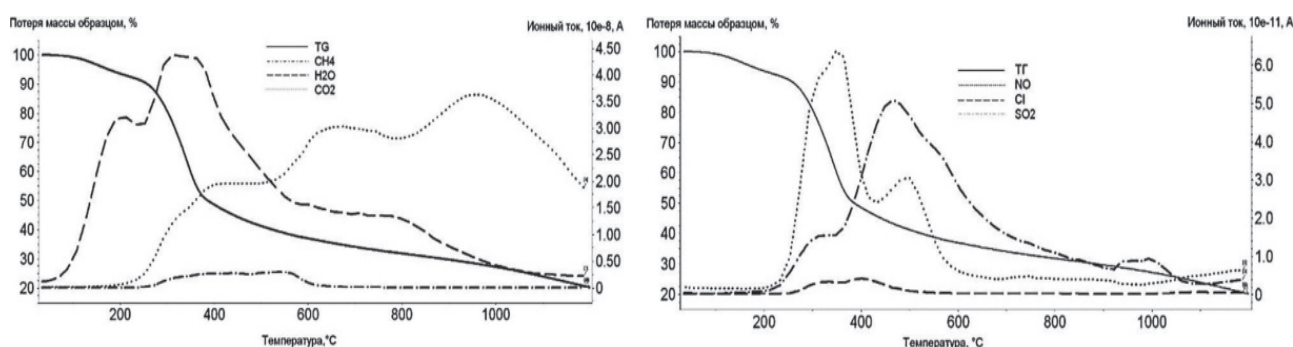


Рис. 5. Кривые потери массы и значений ионного тока продуктов термического разложения (нагрев 15 К/мин) смеси лигнина и 25% опилок

Таким образом, предложенный подход к получению смесей лигнина и древесных опилок позволит разработать эффективный метод обезвреживания и дальнейшей утилизации методом сжигания данного вида отходов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 18–29–24047 мк, с использованием оборудования ЦКП «Высокотемпературный контур».

Список литературы

1. Шатрова А. С., Богданов А. В., Качор О. Л. Исследование физико-химических свойств осадков шлам-лигнина ОАО «Байкальский ЦБК» при вымораживании // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2015. № 8 (103). С. 99–107.
2. Богданов А. В., Шатрова А. С., Качор О. Л. Разработка экологически безопасной технологии утилизации отходов ОАО «Байкальский ЦБК» // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2017. № 2. С. 47–53.
3. Богданов А. В., Шатрова А. С., Качор О. Л. Технология утилизации осадков карт-шламонакопителей ОАО «Байкальский ЦБК» // XXI век. Техносферная безопасность. 2016. Т. 1. № 2. С. 61–66.
4. Богданов А. В. Исследование сорбционно-коагуляционных свойств золы шлам-лигнина // Успехи современного естествознания. 2004. № 10. С. 22–26.
5. Богданов А. В., Левченко Е. А., Шатрова А. С. и др. Получение сульфатсодержащего цемента из отходов ОАО «Байкальский ЦБК» // Перспективы науки. 2016. № 2. С. 18–23.
6. Федяева О. Н., Востриков А. А. Утилизация токсичных органических веществ в сверхкритической воде // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2012. Т. 5. № 1. С. 15–27.
7. Fedyaeva O. N., Vostrikov A. A., Shishkin A. V., Dubovet D. Yu. Conjugated processes of black liquor mineral and organic components conversion in supercritical water // The Journal of Supercritical Fluids. 2019. V. 143. P. 191–197.
8. Fedyaeva O. N., Vostrikov A. A., Shishkin A. V., Sokol M. Ya. Transformation of lignin under uniform heating. I. Gasification in a flow of water vapor and supercritical water // The Journal of Supercritical Fluids. 2019. V. 148. P. 84–92.

9. Fedyaeva O. N., Vostrikov A. A., Shishkin A. V., Sokol M. Ya. Transformation of lignin under uniform heating. II. Combustion in a flow of water-oxygen mixture // *The Journal of Supercritical Fluids*. 2019. V. 148. P. 24–32.
10. Власов В. А., Каренгин А. Г., Каренгин А. А, Пиунова К. Г. Исследование и оптимизация процесса плазменной утилизации шлам-лигнина // *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2014. Т. 57. № 3/3. С. 86–90.
11. Kozlov A. N., Penzik M. V. Investigation of physicochemical properties of sludge lignin from Baikalsk Pulp and Paper Mill for assessing the possibility of its use for energy purposes // *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2018. V. 1111. № 1. ID: 012014.

Секция 6

**РАЗРАБОТАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
ПО УТИЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ
И КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ**

МИНЕРАЛЬНЫЕ КОНЦЕНТРАТЫ КАК ФАКТОР ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АПАТИТ-НЕФЕЛИНОВЫХ РУД ХИБИНСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

А. И. Николаев¹, Л. Г. Герасимова², А. И. Калугин³, Б. В. Левин⁴

(1 — ФИЦ КНЦ РАН, г. Анапты, Россия, nikol_ai@chemy.kolasc.net.ru; 2 — ИХТРЭМС КНЦ РАН, г. Анапты, Россия, gerasimova@chemy.kolasc.net.ru; 3 — АО «Апатит», г. Кировск, Россия, AKalugin@phosagro.ru; 4 — АО «НИУИФ», г. Москва, Россия, blevin@phosagro.ru)

Кольский полуостров является мощным горнопромышленным комплексом, обеспечивающим потребности страны во многих видах сырья. Горными предприятиями региона ежегодно производится до 200 миллионов тонн твердых отходов и потребляется до 2 миллиардов кубометров пресной воды. При этом утилизация горных отходов не превышает 3–4% от добываемой массы. В отвалах и хвостохранилищах накоплено более 6 миллиардов тонн раздробленной или измельченной горной массы. Использование комплексных руд, содержащих несколько полезных компонентов в составе одного или нескольких минералов, часто представляет дополнительные сложности. Они связаны не столько с трудностями реализации технологического процесса переработки, сколько с несбалансированностью рынка сбыта всего объема потенциальных продуктов переработки комплексных руд. Такое утверждение в полной мере характерно для апатит-нефелиновых руд (АНР) Хибинских месторождений. Данные месторождения являются крупнейшими по запасам фосфорсодержащего сырья в мире и одновременно содержащими сопутствующие ценные компоненты в порообразующих минералах — апатите, нефелине, сфене и титаномагнетите. Средний минералогический состав АНР приведен в таблице.

Таблица

Минералогический состав апатит-нефелиновых руд Хибинских месторождений

Наименование минерала	Содержание минерала, %	Полезные компоненты
Апатит	28,0–35,0	P ₂ O ₅ , PЗЭ, F ₂ , SrO
Нефелин	35,0–45,0	Al ₂ O ₃ , Na ₂ O, K ₂ O, Ga, Rb, Cs
Эгирин	8,0–12,0	
Сфен	2,0–3,5	TiO ₂ , PЗЭ, Nb ₂ O ₅ , SrO
Титаномагнетит	1,0–1,5	Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , V ₂ O ₅

Освоение месторождений АНР, открытых в 1923–1926 гг. Северной научно-промысловой экспедицией Академии наук СССР под руководством академика А. Е. Ферсмана [1], было начато 90 лет назад. Все эти годы месторождения АНР были основным сырьевым источником для производства широкой номенклатуры фосфорсодержащих продуктов в СССР, а теперь в России. В восьмидесятые годы прошлого века производство апатитового концентрата (АК) достигало 20 млн т/год, в настоящее время — около 10 млн т/год. Основное количество АК производится в АО «Апатит» холдинга «ФосАгро». Параллельное производство АК появилось в 2013 г. в АО «СЗФК» холдинга «Акрон».

Для переработки АНР А. Е. Ферсман впервые предложил принцип, основанный на созданном в начале XX века учении академика В. И. Вернадского, об объединяющем человечество пространстве — ноосфере, в котором сочетаются природа и общество, научное знание и государственная политика, интересы стран и народов. По утверждению Президента страны В. В. Путина, именно на фундаменте этого учения сегодня фактически строится концепция устойчивого развития.

Развитие Хибинского комбината мыслилось на основе достижений советских ученых, при использовании всей горной массы, минимума привозного сырья с получением высококачественной продукции при полном отсутствии отходов. В докладе А. Е. Ферсмана на конференции Госплана СССР была обнаружена схема комплексного использования основных полезных ископаемых Хибинской и Мончегундры в системе производств Северного горно-химического треста «Апатит» к концу 2-го пятилетия (1937 г.), описанная в работе Г. Н. Соловьянова [2].

Кроме основного предприятия треста «Апатит» в г. Хибиногорске должны были появиться производственные площадки в г. Кандалакше, где располагалась гидростанция, одновременно это

был железнодорожный узел и порт на берегу Белого моря, а также в Мончетундре, где только что открыли месторождения магнетитов и сульфидных медно-никелевых руд. Все три площадки были тесно связаны технологически. Линейка конечной продукции была очень обширной и ориентировалась на перспективные потребности народного хозяйства молодой республики. Помимо минеральных концентратов (апатитовый, нефелиновый, сфеновый, магнетитовый, медно-никелевый, пирротинный и др.), в числе основных продуктов были фосфорные удобрения, термофосфаты, желтый фосфор, феррофосфор, фосфорная и серная кислоты, жидкое стекло, глинозем, цемент, концентрат редких металлов и многое другое [2]. Причем планируемый масштаб производства отдельных продуктов составлял от тыс. т/год до млн т/год. К сожалению, планы развития треста «Апатит» были заморожены, но это не остановило научные исследования АН СССР и отраслевой науки по комплексному использованию минерально-сырьевой базы Арктики.

Высокая интенсивность эксплуатации Хибинских месторождений с извлечением только АК и небольшой части нефелинового привела к накоплению за 90 лет работы АО «Апатит» порядка 1,0 млрд т отходов в хвостохранилищах и отвалах, что усугубляет экологические проблемы в регионе. При этом многие варианты технологий выделения основных концентратов из АНР и их переработки прошли испытания в опытно-промышленном масштабе и доказали возможность извлечения всех ценных компонентов в виде товарных продуктов, а также использования вскрышных пород и отходов обогащения в составе строительных и технических материалов. Однако внедрение технологий откладывается по разным причинам [3, 4]. Наиболее сложным является вопрос масштабов производств при полном использовании сырья, так как объемы востребованных товарных продуктов определяют масштабы отходов. Так, полная переработка нефелиновых концентратов превышает потребности рынка по основным продуктам, а маломасштабная оказывается экономически неэффективной. Кроме того, реальная потребность внутреннего рынка в новых продуктах, даже для группы стратегических материалов, остается низкой в связи с общим состоянием отечественной промышленности.

При переработке АК не извлекаются учитываемые госзапасами соединения РЗМ и стронция. При содержании РЗМ около 1%, в пересчете на их оксиды, и объеме производства АК более 10 млн т/год (АО «Апатит» и АО «Северо-западная фосфорная компания») из госзапасов ежегодно списывается более 100 тыс. т оксидов РЗМ, что многократно перекрывает перспективные потребности внутреннего рынка в этих соединениях. За последние 5 лет были созданы 3 опытно-промышленных производства коллективных концентратов РЗМ при переработке АК по серно- и азотнокислотной схемам в Череповце, Воскресенске и Великом Новгороде [5, 6]. Все три производства подтвердили возможность получения качественного концентрата РЗМ, но данные продукты оказались невостребованными на внутреннем рынке. Создание соответствующих промышленных производств возможно только при условии наличия рыночного спроса или госзаказа на продукты РЗМ с учетом требований рынка к их качеству и количеству, а также потребности отраслей, обеспечивающих оборонную безопасность страны.

Из небольшой части извлекаемого из АНР нефелинового концентрата получают глинозем, цемент и содопродукты. Несмотря на доказанную техническую возможность выделения из нефелина редких металлов, стоящих на учете в госзапасах, — Rb (до 177 г/т), Ga (до 49 г/т), Cs (до 4,0 г/т), экономическая целесообразность их извлечения отсутствует. Это требует исключения из госзапасов в нефелине данных редких элементов либо датирования государством соответствующих производств с учетом потребности ОПК.

Ещё два потенциальных титансодержащих концентрата из АНР — сфеновый и титаномангнетитовый могут быть использованы без переработки как природно легированные компоненты сварочных материалов, а также для производства экологически чистого титанового дубителя для кож, неорганических титансодержащих сорбентов для переработки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) и очистки стоков от тяжелых цветных металлов, фотохимически активного диоксида титана, пигментов и наполнителей, герметиков для авиакосмической отрасли, соединений ванадия и др. продуктов. Ежегодно с этими двумя не извлекаемыми в товарные продукты потенциальными концентратами в отвалы уходит до 100 тыс. т диоксида титана. Потребности рынка во многих вышеперечисленных продуктах могут быть обеспечены малотоннажным производством [7, 8]. Острая проблема с утилизацией накопленных в стране ещё с советских времен ЖРО требует поиска современных более безопасных технологий их переработки и захоронения, в частности с использованием перспективных титансодержащих сорбентов из сфена.

Принципиально новый подход к проблеме рационального использования природных ресурсов, в том числе и АНР, ориентирован на создание в регионе всей цепочки производств от горно-обогатительных до производящих конечную наукоемкую продукцию. Последняя определяет уровень технического прогресса в промышленности. Это должно позволить не только сохранить высокий сырьевой потенциал региона, но и поднять его на новый уровень, обеспечивающий выход как на российский, так и на мировой рынок, прежде всего на рынок редкометалльной продукции, сварочных, строительных, пигментных и других материалов. Реализация комплексной переработки сырья может стать основой для диверсификации производства и создания сети малых предприятий на основе государственно-частного партнерства. Одной из начальных стадий ускоренной реализации данного направления является организация Кольского химико-технологического кластера (КХТК) по получению и переработке сырья региона и производству востребованных промышленностью функциональных материалов [7, 8]. Создание такого кластера, инициированного Кольским научным центром РАН, нашло поддержку у руководства области, предприятий горно-промышленного комплекса и университетов области.

Помимо решения чисто технологических вопросов необходимо формирование согласованной программы межотраслевого баланса производства и потребности в минеральных концентратах и продуктах на их основе, что позволит планировать масштабы производства минеральных концентратов из АНР и перерабатывающих мощностей потребителей с учетом экономических характеристик и реального спроса на новые продукты на внутреннем и внешнем рынках.

Сегодня очевидно, что бизнес или государство в одиночку не способны справиться с комплексным промышленным освоением новых сложных технологий в связи с длительностью реализации таких проектов, повышенными финансовыми рисками и длительным периодом окупаемости. Поэтому требуется объединение усилий бизнеса, государства, науки и образования. Именно это позволит создать необходимые условия для новых экономически эффективных предприятий, отвечающих самым современным мировым экологическим стандартам.

Бизнес выступает инициатором промышленного освоения регионов при поддержке государства путем выдачи долгосрочных кредитов с низкими процентными ставками и стимулирования бизнеса другими налоговыми режимами. Задачами науки и образования является создание постоянно обновляющихся и пополняющихся высокоэффективных научных разработок и кадрового потенциала для их реализации. Сейчас настало время начать внедрение самых современных и эффективных разработок, направленных на расширение спектра минеральных концентратов из апатит-нефелиновой руды, расширение рынков реализации продукции, увеличение экономической эффективности горно-обогатительного производства, определяющей устойчивое развитие предприятий, регионов и в целом страны.

Список литературы

1. Ферсман А. Е. Комплексное использование ископаемого сырья. Л.: Изд-во АН СССР, 1932. 20 с.
2. Соловьянов Г. Н. Научная база Хибинского горнопромышленного комплекса. Л.: 5 тип. ОНТИ, 1932. 24 с.
3. Калинин В. Т., Григорьев А. В. Комплексная переработка апатит-нефелиновых руд: состояние и перспективы // Комплексная переработка хибинских апатит-нефелиновых руд. Апатиты, 1999. С. 5–15.
4. Федоров С. Г., Николаев А. И., Брыляков Ю. Е., Герасимова Л. Г., Васильева Н. Я. Химическая переработка минеральных концентратов Кольского полуострова. Апатиты, 2003. 196 с.
5. Локшин Э. П., Тареева О. А. Разработка технологий извлечения редкоземельных элементов при серно-кислотной переработке хибинского апатитового концентрата на минеральные удобрения. Апатиты: КНЦ РАН, 2015. 732 с.
6. Поляков Е. Г., Нечаев А. В., Смирнов А. В. Металлургия редкоземельных металлов. М.: Metallurgizdat, 2018. 750 с.
7. Николаев А. И., Кривовичев С. В. Направление развития Кольского химико-технологического кластера при переходе от сырьевой экономики к инновационной // Химическая технология. 2018. Т. 19. № 11. С. 509–516.
8. Николаев А. И. Исследования Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН в интересах устойчивого развития химических производств в Арктической зоне России // Труды КНЦ РАН. 1/2018 (9). Часть 1. Химия и материаловедение. Выпуск 2. Апатиты, 2018. С. 80–84.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКСИЧНЫХ ГАЗОВ, ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ ПРИ ХРАНЕНИИ И ПЕРЕРАБОТКЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ, ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМ СЕНСОРОМ

*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 в атмосферу могут выделяться различные газы, представляющие опасность для здоровья человека и/или окружающей среды, что приводит к необходимости постоянного её мониторинга. Существующие в настоящее время газоаналитические приборы не удовлетворяют необходимым для мониторинга требованиям. Дешевые и компактные газоанализаторы на основе малоселективных химических сенсоров, как правило, не позволяют проводить селективный анализ, т.е. они не способны отличить один газ от другого. Приборы, позволяющие проводить качественный и количественный анализ с большой точностью (например, хромато-масс-спектрометры), слишком дороги и сложны и не могут использоваться в процессах, требующих непрерывного мониторинга. Это говорит об объективной потребности в относительно недорогих и простых газоанализаторах, которые могли бы осуществлять не только количественный, но и качественный анализ газовой среды. В предельном случае возникает задача создания прибора, позволяющего проводить селективный анализ газовой среды с использованием единичного сенсора. Эта задача может быть решена при использовании нестационарных режимов работы — изменении температуры сенсора, скорости потока среды, включении или выключении специального конвертера. Использование металлооксидного полупроводникового сенсора в режиме периодического нагрева позволяет выявить индивидуальные особенности каждого анализируемого газа, связанные со скоростью хемосорбции, кинетикой окислительно-восстановительного взаимодействия на поверхности полупроводника, а также со скоростью десорбции образующихся продуктов. На рисунке 1 показано изменение температуры сенсора на основе диоксида олова с добавкой 3% палладия (по массе) на протяжении двух циклов измерений (кривая 1). Зависимость электрического сопротивления сенсора от времени при определении 100 ppm метана представлена кривой 2. Зависимость электрического сопротивления сенсора при определении 100 ppm угарного газа меняется по кривой 3. Кривая 4 получена при определении 50 ppm сероводорода. Ввиду того, что кривые 2–4 существенно отличаются по своей форме, представляется возможным проводить качественный анализ газовой среды с помощью единичного полупроводникового сенсора.

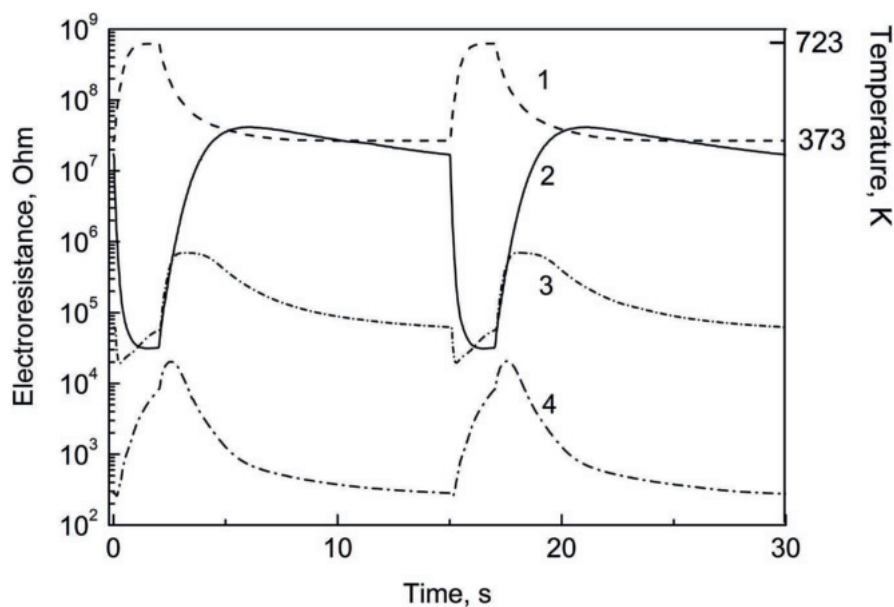


Рис. 1. Изменение температуры сенсора (1) и его электрического сопротивления при определении метана (2), угарного газа (3) и сероводорода (4) для двух измерительных циклов

Зависимости сопротивления сенсора от времени преобразуются в многомерные массивы данных и обрабатываются хемометрическими методами. На протяжении одного цикла было получено 575 значений сопротивления сенсора, составивших кривые 2–4 на рисунке 1. Был использован метод главных компонент, преобразующий 575-мерное выборочное пространство в двухмерное (рис. 2). Для определения качественного состава газовой среды применяли кластерный анализ, а для определения концентрации аналита — модели показательной и полиномиальной регрессии по подмножеству точек идентифицированного аналита. Показано, что при проецировании данных на плоскость (PC1, PC2), отражающую более 99% общей дисперсии данных, метан и сероводород образуют ясно разделяемые кластеры [1].

Одна из главных задач данной работы состояла в минимизации обучающей выборки, что критически важно для решения практических задач создания газоаналитических приборов нового поколения. Как показано на рисунке 2, обучающая выборка каждого аналита состояла всего из семи концентраций, что позволило сократить время градуировки прибора.

Важным отличием работы является проверка прибора при тестовых экспериментах, в которых концентрация аналитов отличалась от концентрации в обучающей выборке. Несмотря на это, удалось успешно решить задачи качественного и количественного анализа.

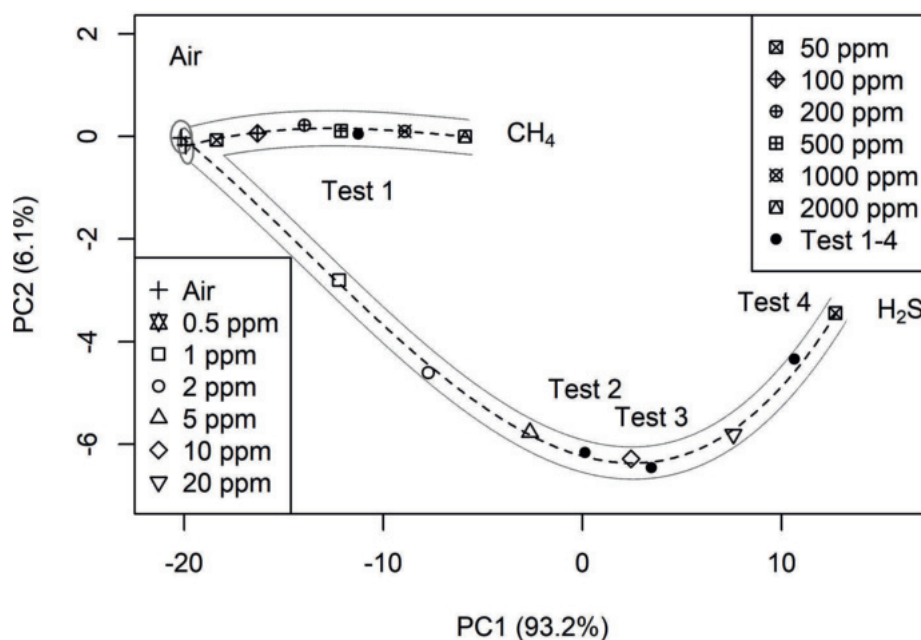


Рис. 2. Проекция на плоскость (PC1, PC2) при определении CH₄ и H₂S

Рисунок 2 показывает возможность анализа с помощью единственного полупроводникового сенсора газовых систем, которые могут быть условно отнесены к однокомпонентным, например, метан в воздухе или сероводород в воздухе. Условно однокомпонентные газовые системы встречаются в тех случаях, когда вероятностью совместного появления в воздухе двух или более опасных газов можно пренебречь. Однако при хранении и переработке техногенных отходов вероятностью появления в воздухе смеси опасных газов пренебрегать нельзя. В представленной работе продемонстрирована возможность определения смеси газов одним полупроводниковым сенсором с помощью нестационарного режима работы (кривая 1 на рис. 1). Как и в предыдущем примере, ставилась задача минимизации данных обучающей выборки для упрощения задачи градуировки газоанализатора при тестировании и эксплуатации. На рисунке 3 показана проекция на плоскость первой и второй главных компонент при определении смеси угарного газа и водорода. Тестовые эксперименты были проведены при концентрациях, отличающихся от обучающей выборки. Кроме того, в тестовых экспериментах газовые среды отличались от газовых сред обучающей выборки по влажности. После проведения экспериментов для получения данных обучающей выборки сенсор находился при комнатной температуре более месяца, что неизбежно должно было привести к увеличению погрешности. Несмотря на сравнительно жесткие условия эксперимента, полученные результаты

можно считать удовлетворительными. В частности, суммарная относительная погрешность при определении концентраций компонентов газовой смеси не превысила 15%.

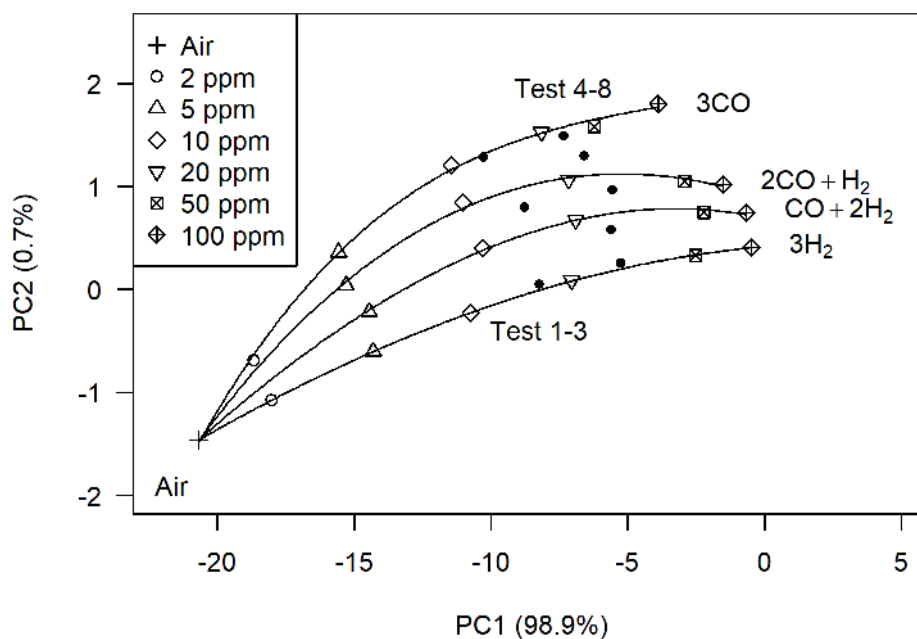


Рис. 3. Проекция на плоскость (PC1, PC2) при определении смеси CO и H₂

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. Selective Detection of Hydrogen Sulfide and Methane by a Single MOX-Sensor / Alexey Shaposhnik, Pavel Moskaev, Elena Sizask, Stanislav Ryabtsev and Alexey Vasiliev // Sensors. 2019. V. 19, No. 5. P. 1135.

УДК 62-712

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ АППАРАТОВ ВОЗДУШНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ СОЗДАНИЕМ НЕЗАВИСИМЫХ МОДУЛЕЙ С ЭВОЛЬВЕНТНО-ПРОФИЛЬНОЙ КОМПОНОВКОЙ ОРЕБРЁННЫХ ТРУБ

Э. Р. Абдеев, Р. И. Саитов, Р. Г. Абдеев, Э. И. Шавалеев

(Башкирский государственный университет, Уфа, Республика Башкортостан, Россия, air@bgutmo.ru)

При эксплуатации аппаратов воздушного охлаждения (АВО) в жаркую безветренную погоду кратковременное увлажнение охлаждающего воздуха приводит к повышению термического сопротивления на охлаждающей поверхности оребренных труб. В совокупности с пухом и пылью, осевшими на охлаждающую поверхность, загрязненную смазочно-охлаждающей жидкостью (СОЖ) при изготовлении, коэффициент теплопередачи может снизиться вдвое уже за первый сезон эксплуатации АВО [1, 2].

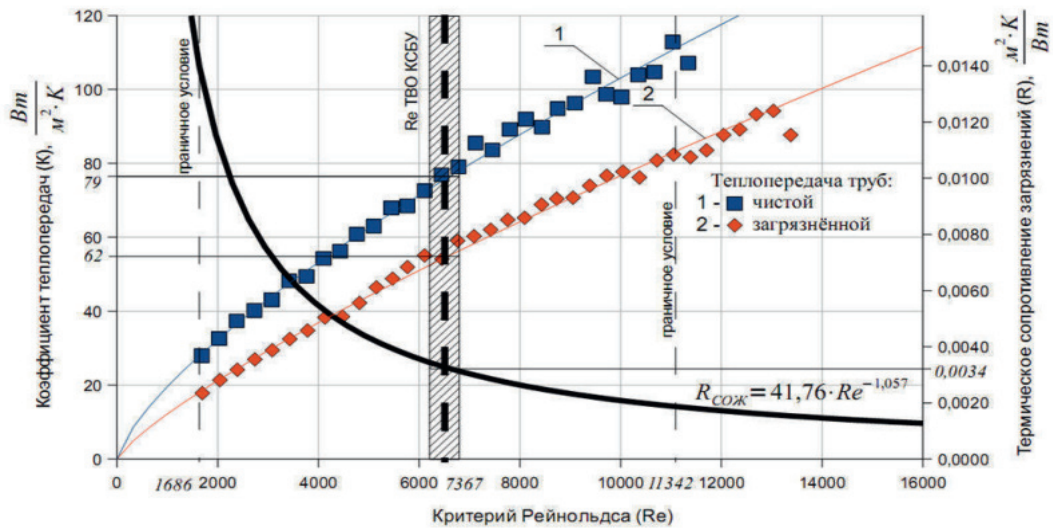


Рис. 1. Сравнение коэффициента теплопередачи загрязненной и очищенной оребренных труб

Как известно, температура окружающей среды уменьшается с увеличением высоты над землей [3]. Например, на высоте 1000 м в нижних слоях тропосферы в центральной части России температура окружающего воздуха может быть в пределах от $-8,5$ до 2 °С, тогда как на поверхности земли она будет составлять $15-35$ °С. Следовательно, при температуре $26,5$ °С на поверхности земли за счёт использования охлаждающих потоков воздуха с уровня 1000 метров над землей можно повысить тепловую эффективность среднестатистического АВО на $42,49\%$, что подтверждается расчетами:

$$n = \frac{t_2 - t_1'}{t_2 - t_1''} \cdot 100 = \frac{39,8 - 26,5}{39,8 - 8,5} \cdot 100 = 42,49\%, \quad (1)$$

где $t_1' = 26,5$ — температура воздуха на земле в жаркую погоду, °С; $t_1'' = 8,5$ — температура воздуха на высоте 1000 метров над землей, °С; $t_2 = 39,8$ — температура охлаждающего воздуха на выходе из АВО, °С.

Расчётные значения хорошо согласуются с результатами обобщения экспериментальных данных, представленных на рисунке 2, для вертикальной цилиндрической конструкции аппарата воздушного охлаждения с радиально-диффузорной компоновкой оребренных труб. Оценка проведена по безразмерному комплексу тепловой эффективности $(Nu/z^m/c)$ в узком сечении (Re) в зависимости от скоростного режима воздуха.

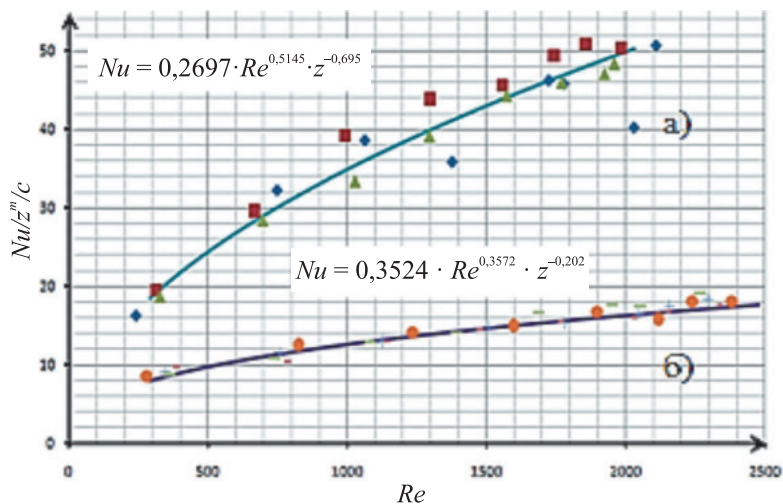


Рис. 2. Тепловая эффективность компоновок труб АВО: радиально-диффузорная (а) и шахматная горизонтальная (б)

Нами разработана новая конструкция вертикального цилиндрического аппарата воздушного охлаждения (АВО-ВЦ) с применением радиально-диффузорной компоновки оребренных труб вместо классической горизонтальной шахматной. Но существенным недостатком радиально-диффузорной компоновки оказалась невозможность создания более 4 рядов труб в трубном пучке теплообменной секции. Невозможность создания 5-го и больше рядов заключается в пересечении пучка оребренных труб третьего и пятого рядов (рис. 3), возникающем в результате вырождения ромба, образующего радиально-диффузорную компоновку. Для решения этой проблемы разработана эвольвентно-профильная компоновка, не имеющая ограничений в компоновке количества рядов в теплообменной секции [3].

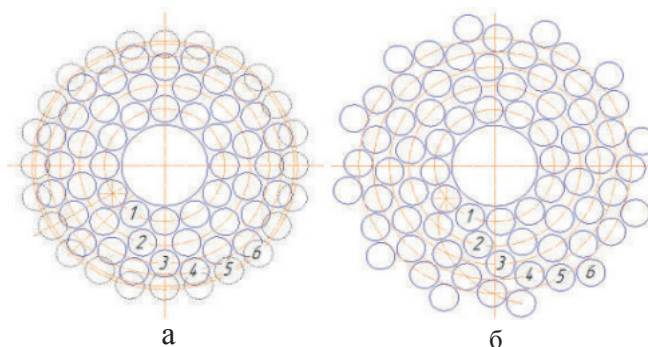


Рис. 3. Сравнение радиально-диффузорной (а) и эвольвентно-профильной (б) компоновок

Для удобства расчёта и проектирования АВО-ВЦ разработана математическая модель змеевика трубного пучка с эвольвентно-профильной компоновкой, которая представлена на рисунке 4. Изгиб профиля змеевика оребренной трубы базового модуля АВО-ВЦ имеет форму эвольвенты, описываемой системой уравнений:

$$\begin{cases} x_t = r \cdot (\cos(\varphi_t) + \varphi_t \cdot \sin(\varphi_t)) \\ y_t = r \cdot (\sin(\varphi_t) - \varphi_t \cdot \cos(\varphi_t)) \end{cases} \quad (2)$$

где r — радиус окружности эвольвенты; t — индекс точек эвольвенты; φ — угол эвольвенты.

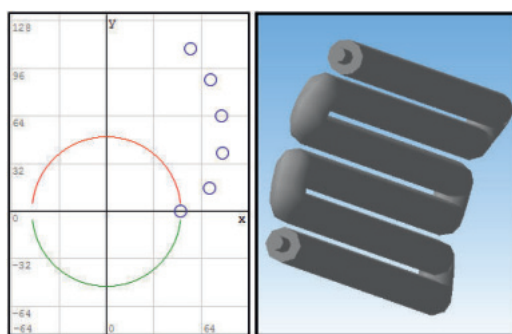


Рис. 4. Математическая модель змеевика трубного пучка

Все $k t$ (точки, лежащие на этой эвольвенте) являются центрами окружностей, обозначающих поперечный срез оребренной трубы змеевика трубного пучка, имеющих штриховые координаты центров при выполнении условия:

$$L = \sqrt{(x_t - x'_k)^2 + (y_t - y'_k)^2}, \quad (3)$$

где L — расстояние между центрами окружностей; t — индекс точек центров окружностей.

В новой конструкции АВО-ВЦ с эвольвентно-профильной компоновкой оребренных труб предлагается применить конструкцию базового модуля АВО-ВЦ, которая является аналогом конструкции теплообменной секции для современных АВО горизонтального типа. Отличительной особенностью данной конструкции является применение металлоконструкции и вентиляторного

блока, образующих автономный модуль собираемого АВО-ВЦ, что позволяет наращивать его общую производительность, не демонтируя всю конструкцию. В случае отказа вентилятора или асинхронного двигателя одного из модулей остальные продолжают свою работу, так как вместо дорогостоящего тихоходного асинхронного двигателя и вентиляторов с большими ненадежными лопастями в базовом модуле АВО-ВЦ используется стандартный быстроходный асинхронный двигатель и лопастной барабан центробежного вентилятора.

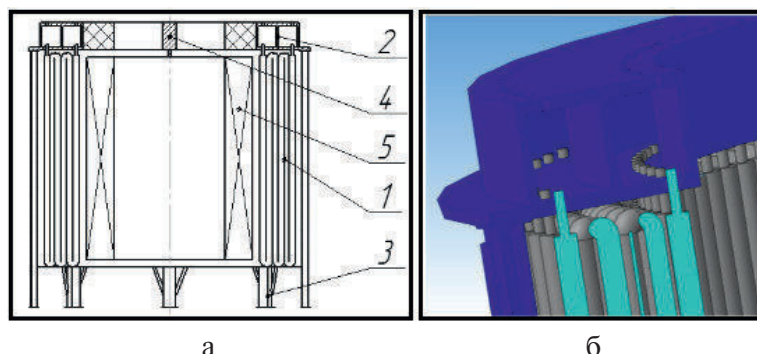


Рис. 5. Общий вид базового модуля АВО-ВЦ (а) и срез коллектора 3D-модели (б):
1 — пучок змеевиков; 2 — тороидальный коллектор; 3 — металлоконструкция; 4 — быстроходный асинхронный двигатель; 5 — воздушный центробежный вентилятор

Змеевиковая конструкция оребрѐнной теплообменной трубы позволяет компенсировать термические расширения, что упрощает конструкцию теплообменной секции за счет исключения термического компенсатора. Цилиндрическая конструкция тороидального коллектора, в отличие от горизонтальной, не имеет термического увода при кольцевой сварке, а компактная конструкция базового модуля упрощает процесс сборки и вальцовки. Конструкция базового модуля АВО-ВЦ позволяет создать фиксированный типоразмерный ряд АВО, отказаться от изготовления оребрѐнных труб длиной менее 12 метров и окончательно стандартизировать конструкцию АВО за счет выполнения теплогидравлических расчѐтов АВО по количеству базовых модулей.

Конструкция базового модуля АВО-ВЦ позволяет управлять направлением потоков охлаждающего воздуха на входе и выходе, за счѐт чего возможно управление рециркуляцией охлаждающего воздуха для зимнего и летнего времени года и защита охлаждающей поверхности от попадания пуха и пыли.

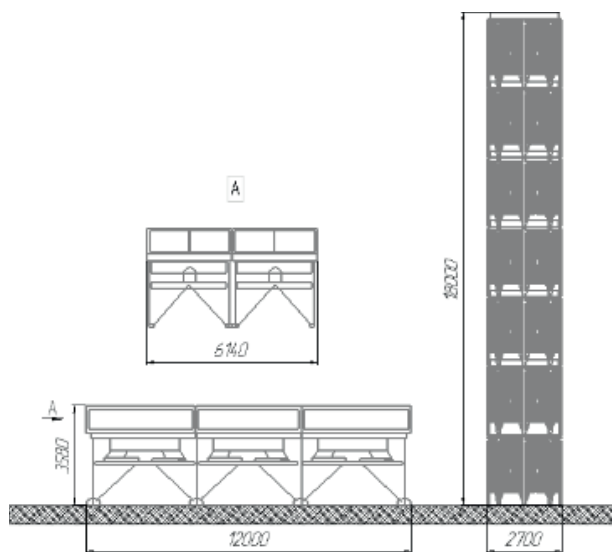


Рис. 6. Сравнение горизонтального АВО и АВО-ВЦ

При сравнении современного горизонтального АВО с АВО-ВЦ (рис. 6) видно, что АВО-ВЦ занимает меньшую производственную площадь, чем горизонтальная, а также имеет характерную для нефтегазохимических производств цилиндрическую конструкцию, при этом АВО-ВЦ уступает

колоннам по высоте, т.е. не требует отдельных согласований. Масса сравниваемого горизонтального АВО составляет 10 т, для монтажа каждого аппарата применяется кран грузоподъемностью 200 т, для ВЦ-АВО, состоящего из 7 базовых модулей массой до 2 т каждый, применяется кран грузоподъемностью 50 т, что снижает время и затраты на транспортировку и монтаж аппарата.

Применение АВО-ВЦ с эвольвентно-профильной компоновкой оребренных труб базового модуля позволяет решать ряд проблем на всех этапах жизненного цикла аппарата нефтегазохимических производств. Промерзание крайних труб при шахматной компоновке в холодное время года в процессе эксплуатации решается за счет цилиндрической конструкции трубного пучка. Механические деформации технологических труб при термическом расширении теплообменной секции решаются за счет применения оребренной трубы в форме змеевика. Применение дорогостоящих тихоходных асинхронных двигателей для привода ненадежных пластиковых или тяжелых металлических лопастей — за счет разделения на базовые модули с автономными вентилятором и приводом. Исключается транспортировка 12-метровых теплообменных секций и неразборных металлоконструкций; большая площадь аппаратов воздушного охлаждения; индивидуальное и мелкосерийное производство трубных пучков теплообменных секций. Загрязнение охлаждающей поверхности оребренных труб решено за счет управления воздушными потоками охлаждающего воздуха и рециркуляции охлаждающего воздуха в горячую безветренную погоду. Увод при сварке коллектора исключен за счет применения цилиндрической конструкции базового модуля. Также нивелирована неравномерная скорость набегающего потока охлаждающего воздуха и его проскальзывание мимо поверхности охлаждения.

Таким образом, применение вертикальной конструкции АВО, состоящей из базовых модулей, обеспечивает плотность и равномерность упаковки трубных пучков за счет эвольвентно-профильной компоновки, а математическая модель позволяет ускорить процесс проектирования АВО.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-24178.

Список литературы

1. Бессонный А. Н., Дрейцер Г. А., Кунтыш В. Б. и др. Основы расчета и проектирования теплообменников воздушного охлаждения: справочник. СПб.: Недра, 1996. 512 с.
2. Абдеев Э. Р., Талыпов Ш. М., Шарипов М. И., Абдеев Р. Г. Разработка энергоэффективных аппаратов воздушного охлаждения с оптимальной компоновкой трубных пучков теплообменных секций // Нефтегазовое дело. 2011. Т. 9. № 4. С. 56–61.
3. Абдеев Э. Р., Абдеев Р. Г., Лобанов М. А. Проектирование энергоэффективного вертикально-цилиндрического аппарата воздушного охлаждения с эвольвентно-профильным трубным пучком // Доклады Башкирского университета. 2016. Т. 1. № 3. С. 502–507.

УДК 66.045.122

РАЗРАБОТКА РЕМОНТОПРИГОДНОГО ТЕПЛООБМЕННОГО АППАРАТА УСТАНОВОК УТИЛИЗАЦИИ БЫТОВЫХ И КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ

М. А. Лобанов¹, Э. Р. Абдеев¹, В. В. Челноков², Р. Г. Абдеев¹

(1 — ФГБОУ ВО «БашГУ», г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, lobanov@bgutmo.ru;

2 — РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия, alex@bgutmo.ru)

Сварные и разборные теплообменные аппараты. Большинство известных теплообменников не имеют съемных теплообменных элементов, что плохо сказывается на их ремонтпригодности. Например, в кожухотрубных аппаратах теплообменные трубы крепятся к трубной решетке путем вальцовки и сварки. В случае выхода трубы из строя её заглушают. Среди новых разработок существуют конструкции с разборными трубными пучками, но почти все они имеют один существенный недостаток — использование большого количества фланцев на кожухе. Это повышает металлоемкость аппаратов и вносит дополнительные требования к надежности и герметичности фланцевых соединений.

Также известны пластинчатые теплообменные аппараты, у которых между пластинами размещаются специальные прокладки сложной формы. После разборки и ремонта теплообменника прокладки требуют замены, что довольно затратно для владельца аппарата. Разработан кожухотрубчатый теплообменный аппарат, который лишен вышеперечисленных недостатков.

Сферы применения нового теплообменника. Теплообменным элементом является гофрированная труба из нержавеющей стали. Согласно паспорту изделия, максимальное рабочее давление составляет 1,5 МПа, максимальная рабочая температура 150 °С. Рассматриваемый теплообменный аппарат охватывает множество сфер промышленности за исключением нефтяной, в связи с запретом на применение труб со сварными швами согласно ГОСТ Р 53677–2009.

Конструкция теплообменной секции. Аппарат состоит из одной или нескольких теплообменных секций, размещенных в корпусе [1]. Сам корпус имеет несколько вариантов конструкций в зависимости от следующих исходных параметров: внутреннее давление; максимальная рабочая температура; расходы теплоносителей; количество теплообменных секций; наличие в конструкции теплообменника «труба в трубе».

Теплообменная секция состоит из трубного пучка и каркаса для него. Трубный пучок выполнен из стальных гофрированных труб (рис. 3). Данный пучок размещен в каркасе, состоящем из коллектора, межтрубных перегородок, шпилек, гаек и ограничительных патрубков (рис. 4). Межтрубные перегородки имеют три вида: с вырезом возле кожуха, с вырезом возле коллектора и утолщенные крайние перегородки. Также среди элементов конструкции теплообменной секции присутствуют фитинговые соединения и кольцевые прокладки.

Преимущества нового теплообменника. Разборная конструкция достигается за счет резьбового соединения. Каждая труба соединяется к распределительной камере при помощи фитинга с прокладкой. У гофрированных труб есть два вида фитингового крепления — с вальцовкой труб и накидной гайкой или с применением резьбового фитинга, накидной гайки и стопорного кольца с кольцевой прокладкой. Если использовать первый случай, то к отверстиям в трубной решетке необходимо приварить патрубки с наружной резьбой под резьбу накидной гайки. Во втором случае в трубной решетке достаточно сделать отверстия для размещения в них фитинга, который с обратной стороны будет закручиваться гайкой с кольцевой прокладкой. Это техническое решение позволяет быстро заменять всю теплообменную секцию на новую, пока в демонтированной отработанной секции происходит замена поврежденной или засоренной трубы.

В зависимости от длины кожуха или требований заказчика можно варьировать количество теплообменных секций. Две секции способны соединяться между собой путем монтажа одной крайней утолщенной перегородки к другой при помощи шпилек и гаек аналогично фланцам. Сами гофрированные трубы смонтированных друг к другу секций соединяются с помощью муфты, образуя тем самым многосекционную конструкцию. Между двумя секциями размещаются ограничительные патрубки. Подобные конструктивные и технологические решения дают возможность увеличивать количество теплообменных секций в уже существующем аппарате по усмотрению заказчика. Для этого дополнительно размещается новая цилиндрическая обечайка с целью расширения внутреннего пространства под новую секцию.

Ремонтопригодность и надежность обуславливаются тем, что теплообменными элементами являются гофрированные тонкостенные металлические трубы. Они не дефицитны, и при разборке, ремонте и сборке затрачивается мало денежных средств на замену кольцевых прокладок. Характерный изгиб теплообменных труб по эвольвенте защищает места их соединения от разрушения из-за теплового расширения материала под воздействием высоких температур.

Эффективность аппарата обусловлена следующими особенностями гофрированной трубы: тонкая стенка положительно влияет на теплопередачу; гофры способствуют интенсификации теплопередачи за счет турбулентности потока при невысоких скоростях; гофры выполняют роль ребер жесткости, поэтому данные трубы прочнее, чем гладкостенные при той же толщине стенки; трубы сохраняют круглое сечение в зоне изгиба; высоколегированная сталь не подвергается коррозии; труба легко может принимать изогнутую форму без применения специализированного оборудования.

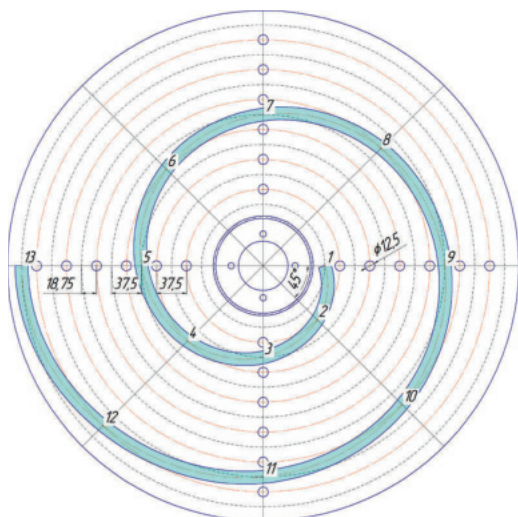


Рис. 1. Форма теплообменной трубы, изогнутой по эвольвенте

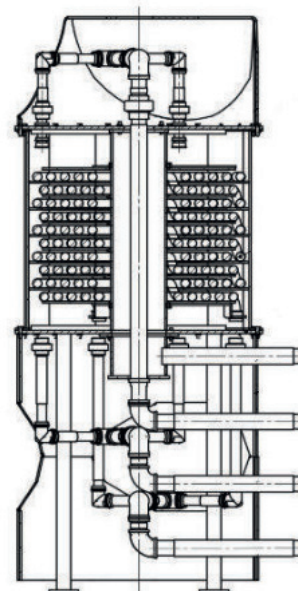


Рис. 2. Эскиз бытового разборного эвольвентно-профильного теплообменника

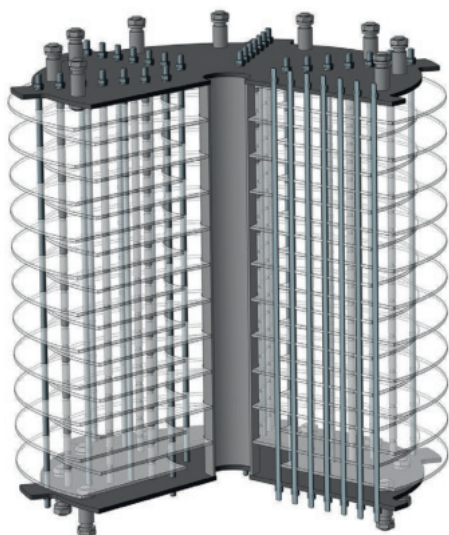


Рис. 3. Модель эвольвентно-профильного трубного пучка



Рис. 4. Каркас для трубного пучка

Также повышению энергоэффективности способствует плотная упаковка трубного пучка, способствующая повышению площади теплообмена на единицу объема. К сведению, в кожухотрубчатых теплообменных аппаратах с гладкими прямыми трубами такое близкое друг к другу расположение труб недопустимо из-за прочности трубной решетки.

Преимущества формы трубного пучка: не требует никаких компенсаторов от термического расширения материала под воздействием высоких температур; форма эвольвенты сохраняет эквидистантность, т.е. параллельность труб на любом участке пучка от центра к периферии [2]; можно заполнить большое пространство кожуха небольшим количеством теплообменных труб; исходя из большой длины труб рабочая среда проходит длинный путь от одного конца трубы до другого и, следовательно, эффективно передает/забирает тепло.

Конструкция кожухотрубчатого теплообменного аппарата лишена недостатков известных прототипов, что дает возможность внедрить ее в производство и дальнейшую эксплуатацию.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18–29–24178.

Список литературы

1. Лобанов М. А., Латыпов Г. Р. Модернизация двухконтурного испытательного стенда для оценки тепловой эффективности и гидравлических сопротивлений теплообменных аппаратов // Актуальные вопросы машиностроения: матер. конф. Уфа: БашГУ, 2018. С. 67–71.
2. Абдеев Э. Р., Мицкевич П. В., Швецов М. В. и др. Исследование энергоэффективности различных компоновок трубных пучков аппаратов воздушного охлаждения // Нефтегазовое дело. 2012. Т. 6. С. 404–418.

УДК 541.182

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ ЖИДКИХ СПИРТОВ — ОТХОДОВ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ БИОМАССЫ

*А. Н. Пестряков, Е. Н. Колобова, Е. Г. Пакриева, Д. Ю. Герман, А. Р. Буачидзе
(Томский политехнический университет, г. Томск, Россия, pestryakov2005@yandex.ru)*

Устойчивый рост населения, а также экспоненциальный рост качества жизни привели к увеличению спроса на топливо и химическое сырье. Это вызывает огромный интерес к биомассе в качестве источника для производства химических веществ. В процессах переработки биомассы образуется большое количество побочных продуктов, в том числе спиртов, переработка которых в товарные продукты является одной из наиболее важных и перспективных задач «зеленой» химии. Селективное окисление спиртов в карбонильные и карбоксильные соединения на гетерогенных катализаторах является одним из наиболее перспективных путей решения данной проблемы.

Традиционные методы получения карбонильных соединений основаны на использовании стехиометрических окислителей, в основном это оксиды переходных металлов и их соли, галогенсодержащие соединения, использование которых приводит к образованию большого количества нежелательных субпродуктов и отходов, что весьма опасно с экологической точки зрения. Кроме того, во многих процессах в качестве окислителя предлагается перекись водорода, которая является дорогим, токсичным и очень коррозионно-активным реагентом. Основываясь на принципах «зеленой» химии, большое количество исследований направлено на разработку новых каталитических процессов с использованием нетоксичных окислителей, или так называемых «чистых» окислителей (кислород воздуха).

В литературе предложен целый ряд катализаторов жидкофазного окисления спиртов, главным образом на основе нанесенных Pt и Pd, основным недостатком которых является плохая селективность по целевым продуктам. Рядом исследователей для указанных процессов жидкофазного окисления предложены золотые катализаторы, которые проявляют более высокую активность и более высокую селективность [1–4]. Однако золотые катализаторы имеют ряд проблем. Во-первых, высокой активностью обладают только наноразмерные частицы золота размером менее 3 нм, а по некоторым данным наиболее активны кластеры золота размером менее 1 нм. Более крупные частицы, а также ионы Au³⁺ практически неактивны при низких температурах. Данный феномен предъявляет весьма жесткие требования к методам приготовления золотых катализаторов с целью синтеза систем с максимальным вкладом кластерных состояний металла. Другой важной проблемой золотых катализаторов является быстрая дезактивация как при работе, так и при хранении.

Целью настоящей работы является разработка эффективных катализаторов окислительной конверсии жидких спиртов на основе нанозолотых нанесенных систем, а также влияние на их свойства различных факторов — типа предобработки, модифицирующих добавок и др. Удобной модельной реакцией таких процессов является окисление *n*-октанола, который в больших количествах образуется при переработке кожуры цитрусовых. Данная работа является продолжением и обобщением исследований нашей научной группы в области нанозолотых катализаторов жидкофазного окисления [5–7].

Приготовление катализаторов Au/TiO₂ и Au/M/TiO₂. Номинальное содержание золота во всех образцах было 4 масс.%, что соответствует 0,56 ат.%. В качестве предшественника золота использовали HAuCl₄·3H₂O (Aldrich). Образцы Au/TiO₂ и Au/M/TiO₂ готовили методом контролируемого осаждения с мочевиной в отсутствие света. Модифицирование проводили путем пропитки оксида

титана водными растворами нитратов: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich). Растворы готовили исходя из молярного соотношения $\text{Ti}/\text{M} = 40$.

Измерение удельной поверхности образцов проводилось 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 -FOCUS500 источника рентгеновских лучей с использованием немонаохроматического AlK 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.

В таблице 1 представлены результаты оценки каталитической активности систем в реакции жидкофазного окисления 1-октанола. Активность свежеприготовленных образцов примерно одинаковая, и основным продуктом реакции является альдегид, вторым по величине — эфир. После проведения окислительной предобработки активность всех изучаемых катализаторов возрастает, однако наилучший эффект наблюдается при предварительной обработке в восстановительной атмосфере. С увеличением конверсии существенно меняется и распределение продуктов реакции. Селективность по эфиру возрастает в следующем ряду: $\text{Au}/\text{TiO}_2 < \text{Au}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2 < \text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 < \text{Au}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. Образец $\text{Au}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ обладает наибольшей активностью среди исследуемых каталитических систем (после восстановительной обработки) в изучаемом процессе.

Таблица 1

Влияние атмосферы предобработки и природы модификатора на каталитические свойства образцов $\text{Au}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ в процессе жидкофазного окисления 1-октанола

Образец	Обработка	Максимальная конверсия за 6 ч, мол. %	Селективность за 6 ч, мол. %		
			альдегид	эфир	кислота
Au/TiO ₂	свежеприготовленный	4,7	81,2	17,4	1,4
	после H ₂	11,4	81,1	15,7	3,2
	после O ₂	5,9	51,4	45,3	3,3
Au/Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	свежеприготовленный	4,7	90,6	9,4	0,0
	после H ₂	19,9	57,9	42,1	0,0
	после O ₂	5,2	48,1	50,9	1,0
Au/CeO ₂ /TiO ₂	свежеприготовленный	3,0	82,3	16,1	1,6
	после H ₂	22,5	66,1	31,9	2,0
	после O ₂	9,7	34,9	62,9	2,2
Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂	свежеприготовленный	3,9	76,5	23,5	0,0
	после H ₂	39,7	36,1	63,9	0,0
	после O ₂	7,2	32,9	67,1	0,0

Следует отметить, что природа модифицирующей добавки является не единственным фактором, влияющим на селективность, немаловажную роль играет также атмосфера предварительной обработки образцов. Это наглядно продемонстрировано на примере образца $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, для которого наблюдается изменение пути реакции после проведения окислительной обработки, так как после ее проведения меняется не только электронное состояние нанесенного металла, но и кислотно-основные свойства системы.

Для того чтобы определить возможную природу активных центров, условия их формирования и стабилизации, а также влияния на них различных факторов, таких как природа модифицирующей

добавки, атмосфера предварительной обработки, была проведена серия физико-химических исследований. Для изучения характера распределения и размеров частиц золота в исследуемых Au/ M_xO_y/TiO_2 системах, предварительно обработанных в атмосфере водорода при $T = 300^\circ C$, был использован метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

Таблица 2

Текстурные свойства носителей и катализаторов

Образец	$S_{\text{БЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$		Содержание Au, масс. %	Средний размер частиц металла, нм (данные HRTEM)
	Носитель	Катализатор		
Au/TiO ₂	55,5	45,5	4,5	3,7
Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂	45,3	45,2	3,6	2,8
Au/CeO ₂ /TiO ₂	43,4	46,6	3,5	7,1
Au/Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	45,5	44,2	4,2	5,3

Результаты (табл. 2) показали, что средний размер частиц в исследуемых каталитических системах уменьшается в следующем ряду: Au/CeO₂/TiO₂ > Au/Fe₂O₃/TiO₂ > Au/TiO₂ > Au/La₂O₃/TiO₂. При сопоставлении данного ряда с рядом активности катализаторов прямой корреляции между средним размером частиц и активностью не выявлено. Однако стоит учитывать тот факт, что не все частицы металла, которые видны на микрофотографии, являются активными участниками каталитического процесса, кроме того, под действием высокотемпературной восстановительной атмосферы могут протекать процессы агломерации. Ранее [4–7] для ряда золотосодержащих катализаторов было показано, что только частицы размером менее 2 нм являются активными центрами реакции. Для самого активного образца Au/La₂O₃/TiO₂ доля частиц размером около 1 нм наибольшая.

Данные ТПВ (рис. 1) показали, что наиболее интенсивное поглощение водорода для всех исследуемых образцов катализаторов наблюдается в интервале 140–180 °С, согласно литературным данным [8], такое низкотемпературное поглощение связано с восстановлением нестабильного Au₂O₃ ($\Delta H_{\text{об}} = + 19,3$ кДж/моль), слабо взаимодействующего с носителем и, вероятно, не являющегося активным участником каталитического процесса.

Кроме этого, для всех без исключения образцов катализаторов наблюдается высокотемпературное поглощение в диапазоне 550–570 °С, которое относится к восстановлению прочносвязанного ионного золота, стабилизированного гидроксильными группами носителя путем образования центров типа Ti-O-Au.

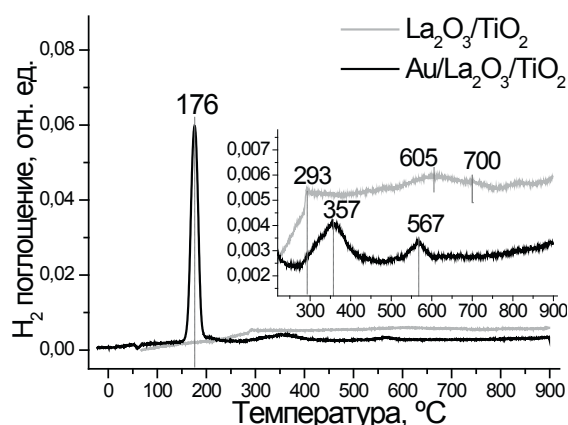


Рис. 1. ТПВ профиль самого активного образца Au/ La₂O₃/TiO₂

ИК-спектры СО, адсорбированного на катализаторах Au/ M_xO_y/TiO_2 , представлены на рисунке 2. Для оценки влияния атмосферы предварительной обработки на электронное состояние золота регистрацию спектров проводили для восстановленных и окисленных при 300 °С в течение 1 часа образцов.

Анализ ИК-спектров показал, что для всех исследуемых образцов наблюдается полоса поглощения при 2104–2105 см⁻¹, относящаяся к поверхностным карбонилам атомов золота Au⁰-CO; интенсивность данного поглощения для образцов после окислительной обработки меньше, чем после восстановительной. Только для двух образцов Au/CeO₂/TiO₂ и Au/La₂O₃/TiO₂ в ИК-спектрах наблюдается поглощение при 2143–2145 см⁻¹, относящееся к комплексам ионов Au⁺-CO. Кроме того, интенсивность данного поглощения незначительно изменяется при смене атмосферы предварительной обработки (H₂ или O₂). Соответственно, ионные состояния золота являются весьма стабильными и малочувствительны к окислительно-восстановительной обработке, что хорошо согласуется с результатами каталитических исследований. В ИК-спектрах образцов Au/TiO₂ и Au/Fe₂O₃/TiO₂ полосы поглощения, соответствующие карбонильным комплексам Au⁺-CO, отсутствуют.

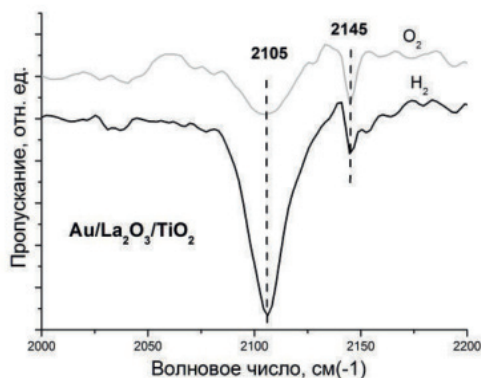


Рис. 2. ИК-спектры СО, адсорбированного на Au/La₂O₃/TiO₂, предобработанного в водороде или кислороде при 300 °С в течение 1 часа

Для детального изучения изменения электронного состояния золота под воздействием предварительных обработок и реакционной среды, а также в образцах после хранения был использован метод РФЭС. В свежеприготовленном немодифицированном и модифицированном оксидом лантана образцах золото присутствует (табл. 3) в трех состояниях: металлическом ($E_{\text{св}}(\text{Au}4f_{7/2}) = 84,2$ эВ), одновалентном ($E_{\text{св}}(\text{Au}4f_{7/2}) = 85,6$ эВ) и трехвалентном ($E_{\text{св}}(\text{Au}4f_{7/2}) = 86,7$ эВ). После проведения восстановительной обработки в обоих образцах существенно увеличивается доля металлического состояния ($E_{\text{св}}(\text{Au}4f_{7/2}) = 84,2$ эВ), при этом в лантансодержащем образце трехвалентное золото полностью исчезает, а активность существенно возрастает, что еще раз доказывает пассивность состояний Au³⁺. После проведения каталитического процесса для Au/La₂O₃/TiO₂ образца доля однозарядных ионов осталась на прежнем уровне, что говорит о хорошей стабилизации состояний Au¹⁺ в данном образце (что подтверждают также данные ИК СО). Напротив, для Au/TiO₂ образца наблюдалось существенное уменьшение доли одновалентных ионов.

Таблица 3

Доля состояний Au⁰, Au¹⁺ и Au³⁺ в образцах Au/TiO₂ и Au/La₂O₃/TiO₂

Электронное состояние Au	Доля Au ^(0, 1+ или 3+) в образцах, %					
	1*	2*	3*	4*	5*	6*
Au ⁰	28,7	39,6	67,2	81,2	91,2	84,0
Au ¹⁺	32,8	14,2	20,2	18,8	8,8	16,0
Au ³⁺	35,5	46,2	12,6	0,0	0,0	0,0

1*, 2* — свежеприготовленные Au/TiO₂ и Au/La₂O₃/TiO₂; 3*, 4* — предобработанные в H₂ (300 °С, 1 ч) Au/TiO₂ и Au/La₂O₃/TiO₂; 5*, 6* — после реакции Au/TiO₂ и Au/La₂O₃/TiO₂

Выводы. Таким образом, на основе сопоставления данных каталитических и физико-химических исследований показано, что в наиболее активных образцах наблюдается высокий вклад однозарядных ионов золота. В то же время образцы с большим содержанием трехвалентных ионов

малоактивны в низкотемпературной области. Металлическая фаза присутствует во всех образцах, однако корреляции ее доли с каталитической активностью не наблюдается. Можно сделать вывод о том, что основной причиной изменения каталитических свойств образцов при окислительно-восстановительных обработках и после хранения является изменение электронного состояния золота и прежде всего доли однозарядных ионов. Оптимальными промоторами в этом случае являются модифицирующие добавки оксида лантана и восстановительная предобработка образцов, которые эффективно стабилизируют Au⁺ состояния.

Список литературы

1. Della Pina C., Falletta E., Prati L., Rossi M. Selective oxidation using gold // Chem. Soc. Rev. 2008. Vol. 37. Pp. 2077–2095.
2. Della Pina C., Falletta E., Rossi M. Update on selective oxidation using gold // Chem. Soc. Rev. 2012. Vol. 41. Pp. 350–369.
3. Mallat T., Baiker A. Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen on Solid Catalysts // Chem. Rev. 2004. Vol. 104. Pp. 3037–3058.
4. Hutchings G. J. Nanocrystalline gold and gold palladium alloy catalysts for chemical synthesis // Chem. Commun. 2008. Pp. 1148–1164.
5. Pakrieva E., Kolobova E., Mamontov G. et al. Green Oxidation of *n*-Octanol on Supported Nanogold Catalysts: Formation of Gold Active Sites under Combined Effect of Gold Content, Additive Nature and Redox Pretreatment // ChemCatChem. 2019. Vol. 11. Issue 6. Pp. 1615–1624.
6. Kotolevich Y., Kolobova E., Khramov E. et al. *n*-Octanol oxidation on Au/TiO₂ catalysts promoted with La and Ce oxides // Molec. Catal. 2017. Vol. 427. Pp. 1–10.
7. Kotolevich Y., Kolobova E., Mamontov G. et al. Au/TiO₂ catalysts promoted with Fe and Mg for *n*-octanol oxidation under mild conditions // Catal. Today. 2016. Vol. 278. Pp. 104–112.
8. Oros-Ruiz S., Zanella R., López R. et al. Photocatalytic hydrogen production by water/methanol decomposition using Au/TiO₂ prepared by deposition–precipitation with urea // J. Hazard. Mater. 2013. Vol. 263. Pp. 2–10.

УДК 621.791.927.55

ВЛИЯНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ КАНАЛОВ ЗАВИХРИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ПЛАЗМЕННОЙ СТРУИ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ И ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПО УТИЛИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

Р. А. Окулов^{1,2}, К. И. Сарсадских¹, С. А. Ильиных¹, М. Н. Захаров¹

(1 — ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия; 2 — ФГАОУ ВО «УрФУ им. первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия, okulov.roman@gmail.com)

Поиск решения вопроса о повторном использовании отходов предприятий, а также поиск путей повышения безотходности производства — одна из задач, которые необходимо решить в настоящее время. В рамках данной работы рассмотрены перспективы применения плазмотронов для задач реализации теоретических основ и технических решений по утилизации техногенных отходов с максимальным извлечением компонентов и организации безотходного производства.

Плазмотроны нашли широкое применение в различных сферах производства [1]. Одним из возможных способов применения плазмотронов является операция по удалению загрязняющих веществ с поверхностей различной конфигурации и формы, в том числе с поверхности стружки, с последующим её использованием в качестве сырья для получения порошковых материалов методом плазменного распыления [2]. Для реализации данного способа применения плазмотронов важным является изучение параметров плазменной струи (температура, скорость и др.). В свою очередь, параметры плазменной струи зависят от формы внутреннего канала плазмотрона.

В ИМЕТ УрО РАН разработана и функционирует плазменная установка для нанесения покрытий и получения порошков. Сечение вдоль оси головной части плазмотрона, входящего в состав этой установки, выполнено с целью демонстрации профиля деталей, образующих форму внутреннего канала.

Представляет интерес изучение влияния конфигурации завихрителей на параметры плазменной струи. Завихрители представляют собой цилиндрические детали со сквозным центральным отверстием, к которому по касательной выполнены 6 отверстий (каналов). Через каналы завихрителей подается плазмообразующий газ. Назначение каналов — создать завихрение для формирования потока в виде спирали и предотвращения прожига деталей, образующих внутреннюю форму плазмоторона и камеру, в которой горит дуга. Возможны два варианта исполнения направлений каналов верхнего и нижнего завихрителей.

В рассматриваемой конструкции плазмоторона возможны два варианта исполнения каналов по направлению: в одну или в противоположные стороны (рис. 1).

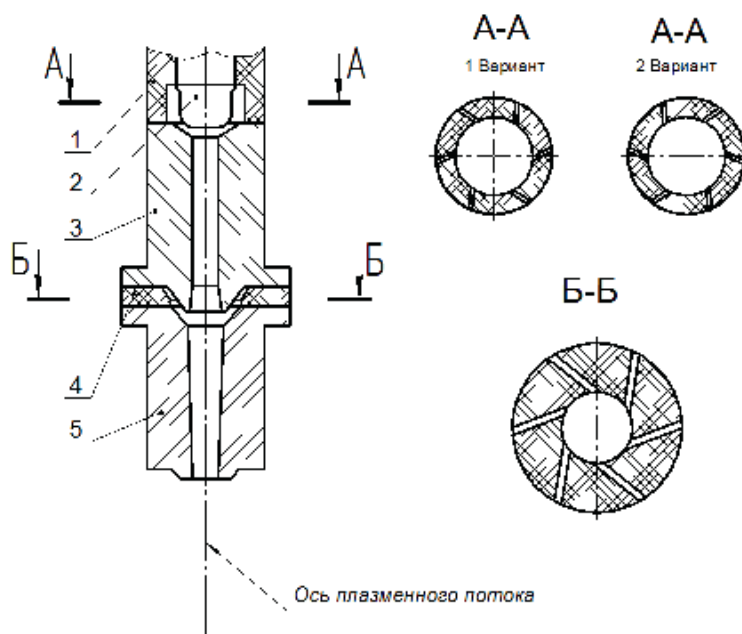


Рис. 1. Схема головной части плазмоторона:

1 — верхний завихритель; 2 — катод; 3 — межэлектродная вставка; 4 — нижний завихритель; 5 — анод

Цель работы — провести сравнительный анализ закономерностей распределения температуры и скорости вдоль оси плазменного потока для двух возможных вариантов исполнения каналов завихрителей.

Для достижения поставленной цели применили программный пакет SolidWorks, позволяющий реализовать решения методом конечных элементов [3]. При помощи программного пакета создана трехмерная математическая модель, адекватно описывающая действующий плазмоторн, и определены значения температуры и скорости потока вдоль оси плазменной струи. Геометрические параметры модели и тип газовой среды выбраны в соответствии с применяемыми на действующей экспериментальной установке. Исходные данные, примененные при моделировании методом конечных элементов: тип газа — аргон (вводится через завихрители), объемный расход газа — 50 дм³/мин; давление газа — 0,15 МПа; начальная температура плазмы — 7000 К. Конструкция плазмоторона состояла из анода с коническим конфузторным участком с переходом диаметра с 11 до 8 мм. Результаты расчетов представлены на рисунке 2.

Применяемый программный комплекс позволяет рассмотреть картины распределения в заданных сечениях численные значения моделируемых величин вдоль оси потока плазменной струи. На рисунке 3 представлены данные по распределению температуры в плазменной струе.

С целью верификации результатов теоретического эксперимента проведен натурный эксперимент по установлению значения величины температуры на оси потока плазменной струи при выходе из плазмоторона в трех точках. Для этого выбраны прутки диаметром 3 мм из различных материалов: медь М1 ГОСТ 859-2014 ($T_{пл.} = 1357$ К), сталь 10 ГОСТ 1050-88 ($T_{пл.} = 1758$ К) и вольфрам лантанированный ТУ 48-19-27-88 ($T_{пл.} = 3653$ К). Прутки поочередно размещали в манипуляторе перпендикулярно оси потока плазменной струи таким образом, чтобы один конец прутка находился на оси, а второй был зажат в манипуляторе. Манипулятор располагался на расстоянии 0,5 м от плазмоторона. Далее манипулятор с вмонтированным в него прутком постепенно перемещали

с постоянной скоростью 50 мм/мин. параллельно оси плазменного потока по направлению к плазмотрону. Расстояние от прутка до торцевой плоскости анода (выход плазмотрона) регистрировали.

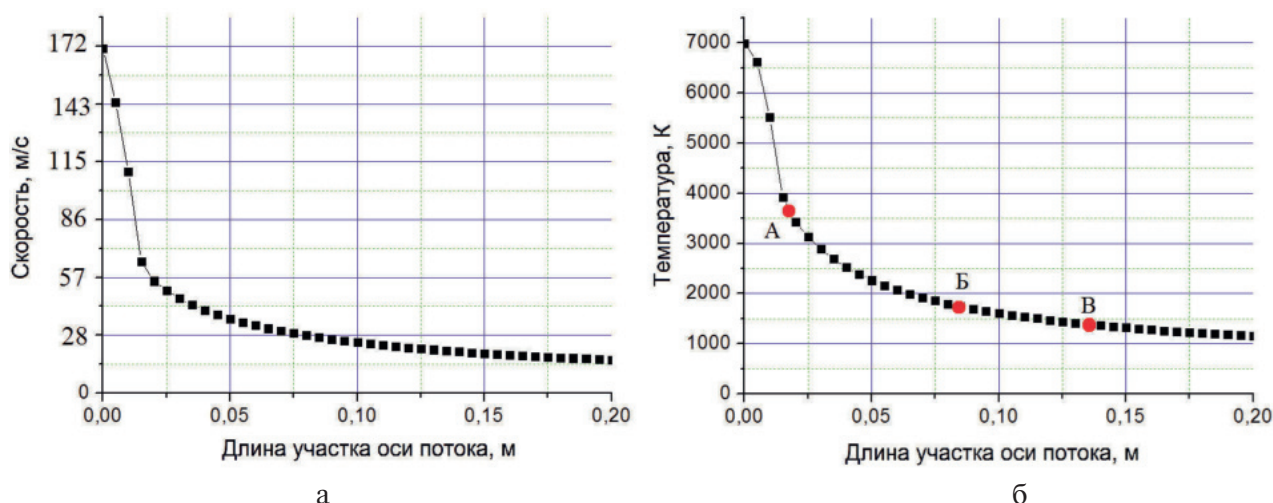


Рис. 2. Изменения скорости (а) и температуры газа (б) вдоль оси потока в плазмотроне: точки А (вольфрам), Б (сталь) и В (медь) по данным натурального эксперимента

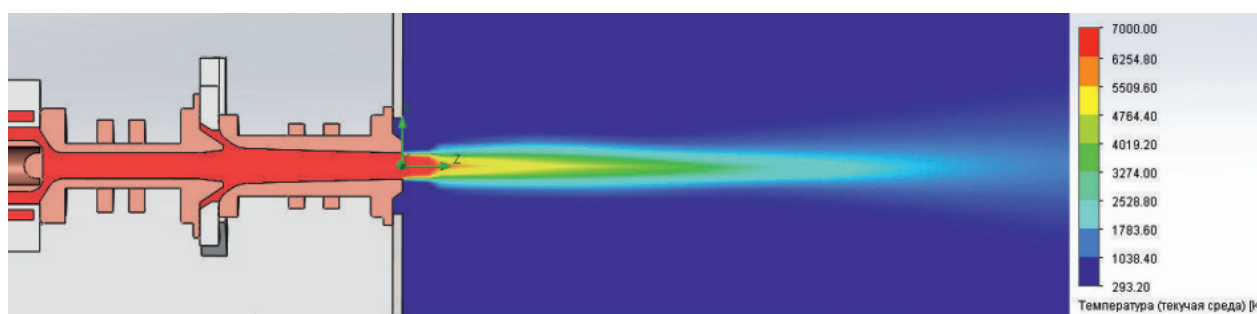


Рис. 3. Распределение температуры вдоль плазменной струи

В натурном эксперименте использовался пирометр оптический ЭОП-66, который фиксировал температуру поверхности свободного конца прутка. В момент, когда на поверхности прутка начинался процесс плавления, снимали данные со шкалы пирометра и фиксировали расстояние от прутка до плазмотрона. Параметры расхода газа и его тип соответствовали данным, использованным в модельных расчетах. Результаты усреднены по трем экспериментам с каждым металлом и сопоставлены с результатами расчетов (табл. 1 и рис. 2). Сравнительный анализ результатов натурального и теоретического экспериментов показал удовлетворительную сходимость.

Таблица 1

Расстояния от прутка до торцевой поверхности анода плазмотрона при достижении температуры плавления по результатам расчета и натуральных экспериментов

Материал прутка	Расчет, мм	Натурный эксперимент, мм	Относительная погрешность, %
Медь М1	141	135	4,4
Сталь 10	82	85	3,5
Вольфрам	19	20	5,0

Основываясь на разработанной и верифицированной модели, был выполнен сравнительный анализ распределения температуры и скорости вдоль оси плазменного потока для двух возможных вариантов исполнения направлений каналов завихрителей. В качестве исходных данных приняли: тип газа — аргон; давление газа — 0,15 МПа; начальная температура плазмы — 7000 К. В результате параметрического анализа на основе трех независимых теоретических экспериментов получили

усредненное значение искомым величин в зависимости от выбранного варианта исполнения формы завихрителя (рис. 4).

Как следует из представленных данных, при использовании в конструкции плазмотрона завихрителей с вариантом исполнения каналов направленными в одну сторону значения температуры и скорости плазменной струи по ее длине выше, чем в противоположные.

Таким образом, на параметры плазменного потока оказывает влияние вариант исполнения каналов в завихрителях. Представленные данные могут быть использованы при разработке и совершенствовании процессов возможного применения плазмотронов для задач реализации технических решений по утилизации техногенных отходов для достижения максимальной конверсии компонентов и организации безотходного производства. В частности, могут быть определены параметры плазменной обработки техногенных отходов и оборудования.

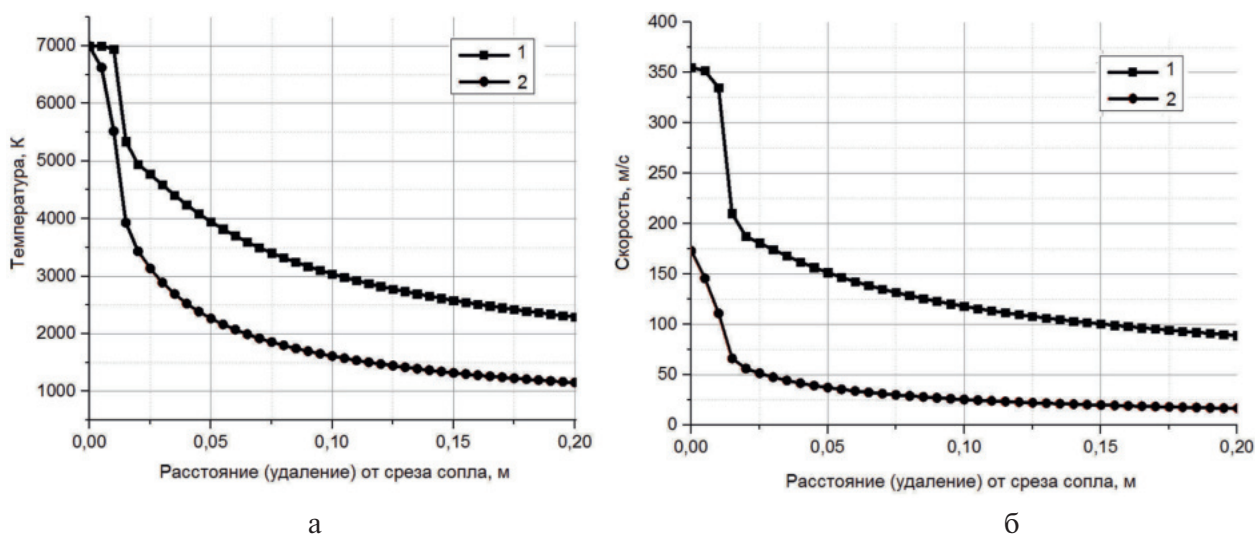


Рис. 4. Температура (а) и скорость (б) газов по оси плазмотрона в вариантах исполнения каналов завихрителей в одну (1) и противоположные (2) стороны

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

Список литературы

1. Клименко А. А., Ляпин Г. К. Конструкции электродуговых плазмотронов. М.: МГТУ им. Баумана, 2010. 56 с.
2. Anakhov S. V., Pykin Yu. A., Matushkin A. V. Gas vortex stabilization in plasma torches: new solutions // Welding International. 2016. V. 30. Issue 5. P. 408–412.
3. Матушкин А. В. Совершенствование системы газовихревой стабилизации электродуговых плазмотронов для резки металлов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 2017. 24 с.

УДК 62-665.4

ГАЗОВЫЕ АНТРОПОГЕННЫЕ ВЫБРОСЫ ПРИ СЖИГАНИИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ СУСПЕНЗИОННЫХ ТОПЛИВ С ДОБАВКАМИ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Г. В. Кузнецов, Г. С. Няшина, К. Ю. Вершинина, П. А. Стрижак

(Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия, gsn1@tpu.ru)

Уголь наряду с двумя другими полезными ископаемыми (нефтью и газом) является неотъемлемой частью структуры мирового энергобаланса. Твердое топливо является основным при производстве электричества [1]. На него приходится 41% производимой в мире электроэнергии. Запасы угля обнаружены в 106 странах мира [2]. При сохранении текущих темпов добычи объемов доказанных запасов этого полезного ископаемого хватит более чем на 100 лет [2].

Будущее угольной энергетики несет в себе множество факторов неопределенности, связанных с реализацией государственной и международной политики, направленной на поддержку использования возобновляемых и альтернативных источников энергии, повышение энергоэффективности, а также на снижение выбросов в атмосферу оксида углерода. Тем не менее небезосновательны прогнозы того, что через 30 лет уголь по-прежнему будет основным ресурсом для выработки электрической энергии, обеспечивая более 30% [2] ее генерации.

В настоящее время уголь также рассматривается как один из способов получения жидкого топлива. На его основе, а также на отходах углеобогащения создаются водоугольные и органо-водоугольные суспензии. Водоугольное топливо (ВУТ) представляет собой дисперсную систему (вода, измельченный уголь, химические добавки), в которой в качестве горючей основы используются, как правило, энергетические, а также неэнергетические угли. Помимо этого могут использоваться [3, 4] угольные шламы и отсеивы, отходы углеобогатительных фабрик (фильтр-кеки), низкосортные угли, твердые остаточные продукты переработки традиционных энергетических ресурсов (угля, нефти), смолы. Одним из возможных направлений развития технологий использования ВУТ является переход к топливным композициям на базе угля с добавлением типичных отходов нефтепереработки. Такие топлива называют органо-водоугольными (ОВУТ), которые по своей теплотворной способности становятся сопоставимы с традиционными углями и исключают проблемы пониженных температур горения ВУТ. Установлено [4–6], что в качестве основных компонентов ОВУТ целесообразно использовать угли различных марок (в том числе и низкосортных), отходы продукции нефтяного происхождения, а также нефтеперерабатывающих и химических производств.

Таким образом, применение суспензий ОВУТ позволит расширить сырьевую базу топливно-энергетического комплекса большой группы стран [3], утилизировать отходы углеобогащения и нефтепереработки, хранение которых в промышленных объемах представляет экологическую опасность для окружающей среды [3, 4], вырабатывать электрическую и тепловую энергию с технико-экономическими показателями не хуже по сравнению с аналогичными показателями и характеристиками при сжигании твердого топлива (угля) [7]. Предварительно выполненные исследования [8, 9] позволили выделить ощутимые экологические преимущества суспензий ВУТ и ОВУТ с добавками растительных компонентов. За счет использования специализированных примесей и добавок к ОВУТ можно значительно изменять концентрации NO_x и SO_x . Это направление является актуальным вектором развития настоящей работы.

Растительные масла — это источники энергии, которые представляют собой не только производственную альтернативу для сельского хозяйства, но и важный шаг к экологическому энергообеспечению [10]. Источником растительных масел являются масличные растения, содержащие в различных своих частях растительные жиры. Жирные кислоты представляют собой высокомолекулярные кислородосодержащие соединения с углеводородным основанием [10]. По своей химической структуре они схожи с углеводородами, входящими в состав нефтяного дизельного топлива [10]. Растительные масла характеризуются минимальным содержанием серы и полициклических ароматических углеводородов, высоким цетановым числом, высокой температурой вспышки. Они являются нетоксичными, биоразлагаемыми, незагрязняющими окружающую среду и хорошо смешиваемыми с жидкими топливами [10].

Суммарный объем производства основных растительных масел в мире в сезоне 2015/16 годов составил 178,3 млн т. Основной объем выпуска растительных масел приходится на пальмовое и соевое масла (рис. 1). В целом в долгосрочной перспективе ожидается рост объемов как производства, так и мировой торговли масличными культурами. Согласно прогнозу ОЭСР, суммарный объем производства растительных масел в 2025 году вырастет почти до 220 млн т (рост более чем на 20%), а оборот мировой торговли растительными маслами — на 12%, до 92 млн т [11].

В рамках данного исследования планируется изучение влияния в составе исследуемых суспензий растительных масел, способных потенциально оказать существенное положительное влияние на экологические характеристики сжигания топлив в теплоэнергетике. Масличные культуры, предназначенные для производства топлива, можно выращивать на территориях, непригодных для производства продуктов питания (в районах с неблагоприятной экологической обстановкой, на участках, прилегающих к автомобильным магистралям и промышленным предприятиям) [10]. Благодаря своим свойствам и объемам производства использование растительных масел в качестве добавки к водоугольным топливам представляет интерес в рамках данного исследования.

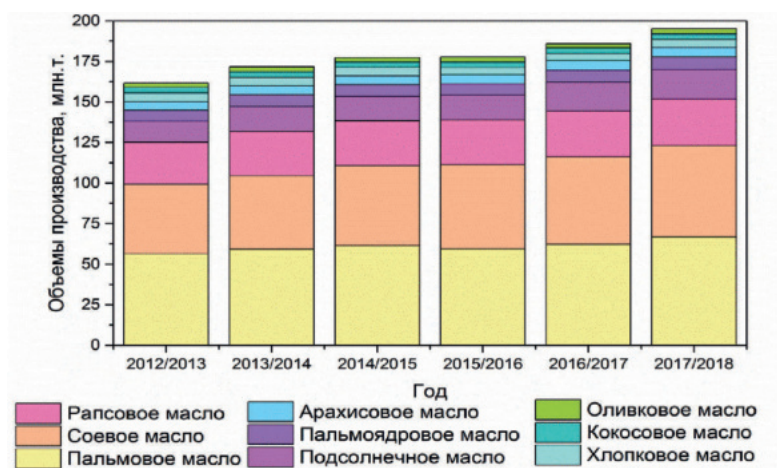


Рис. 1. Производство основных типов растительных масел с 2012–2013 по 2017–2018 гг. (млн т) [11]

Цель настоящей работы — экспериментальное определение влияния добавок типичных растительных масел (рапсового, оливкового, кокосового) на концентрации антропогенных выбросов при сжигании суспензионных угольных топлив, приготовленных на основе отходов угле- и нефтепереработки.

Для оценки количества газообразных выбросов, образующихся при горении углей, продуктов и отходов углепереработки, а также перспективных суспензий ВУТ и ОВУТ, использован стенд (рис. 2), основными элементами которого являются камера сгорания, представляющая собой трубчатую муфельную печь, и газоанализатор. Применение муфельной печи обеспечивает возможность создания воздушной среды с широким диапазоном температур (700–1000 °С).

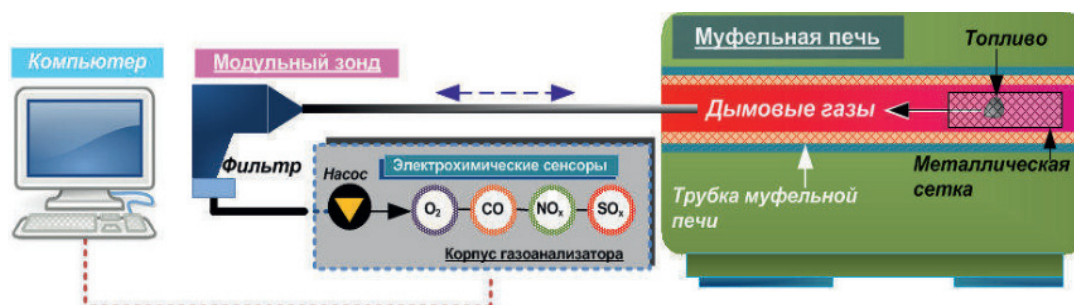


Рис. 2. Схема экспериментального стенда

При проведении экспериментов топливные навески взвешивали на аналитических весах. Масса навески в каждом эксперименте составляла 1 грамм. Для обеспечения автоматического ввода и фиксации модульного зонда газоанализатора с навеской топлива в камере сгорания использован координатный механизм (аналогично [11]). Установленная на координатном механизме вертикальная заслонка со слоем высокотемпературной изоляции закрывала отверстие, служащее для ввода навески топлива в камеру сгорания. Таким образом, обеспечен контроль коэффициента избытка воздуха α . Газообразные продукты, выделяемые в процессе нагрева, зажигания и горения топлива в муфельной печи, регистрировали и анализировали газоанализатором. В таблице 1 представлены средние концентрации NO_x и SO_x , образующиеся в процессе зажигания и горения топлив.

Анализ полученных данных показал, что с ростом температуры концентрации SO_x возрастают. При высоких температурах в камере сгорания реакционная способность топлив повышается (топлива зажигаются быстрее), происходит активное окисление элементов топлива, в частности серы. Наивысшими показателями выбросов SO_x обладают составы на основе фильтр-кека без добавок (17–130 ппм), а также его смесь с турбинным маслом (55–136 ппм). Добавки растительных масел способствовали снижению SO_x ввиду полного отсутствия в их составе серы. Образование SO_x при сжигании угольного топлива в большей мере зависит от содержания органических соединений серы в образцах. Высокое содержание серы приводит к загрязнению продуктов сгорания сернистым

ангидридом — SO_x . Установлено, что наименьшими выбросами оксидов серы характеризуются составы с добавкой 15% кокосового масла (10–42 ппм).

Таблица

Концентрации оксидов серы и азота, образующихся при сжигании топлив

Температура в камере сгорания, °С	700		800		900		1000	
	SO_x	NO_x	SO_x	NO_x	SO_x	NO_x	SO_x	NO_x
Уголь «К»	65	140	205	179	274	320	367	470
Кек «К» 100%	17	80	55	167	94	262	130	337
Кек «К» 90%, отработанное турбинное масло 10%	55	110	65	170	100	300	136	400
Кек «К» 85%, рапсовое масло	19	66	20	100	41	130	73	150
Кек «К» 85%, оливковое масло	30	53	42	110	58	240	78	380
Кек «К» 85%, кокосовое масло	8	136	14	218	26	310	44	450
Кек «К» 80%, отработанное турбинное масло 10%, отходы подсолнечника 10%	20	140	47	160	88	180	110	200

Зависимости зарегистрированных концентраций NO_x от температуры в камере сгорания представлены в таблице. Значимой тепловой характеристикой воспламеняемости топлив является цетановое число. Чем выше цетановое число, тем меньше задержка и тем более монотонно горит топливная смесь. Из всех рассматриваемых растительных масел кокосовое обладает наивысшим цетановым числом, что позволяет ему воспламеняться быстрее, чем другим растительным маслам, тем самым интенсифицировать процесс зажигания всей смеси, повышая температуру ее горения. За счет того, что в топливных смесях количество NO_x увеличивается вследствие роста температуры, превышение концентраций оксидов азота для ОВУТ с 15% кокосового масла (136–450 ппм), в сравнении с фильтр-кеком без добавок, вполне объяснимо. Помимо высокого цетанового числа у кокосового масла в составе больше кислорода, наличие которого позволяет окислять азот в атмосфере с образованием дополнительного NO_x .

Выполненные эксперименты показали, что для суспензии ОВУТ на основе фильтр-кека с добавками растительных масел экологические показатели сжигания существенно лучше, чем для ОВУТ с отработанным турбинным маслом. Использование растительных масел в составе суспензий ОВУТ вместо отработанных промышленных дает возможность повысить энергетические показатели суспензии (температура зажигания, скорость горения, задержка зажигания и полнота сжигания) без повышения экологической нагрузки на окружающую среду. В свою очередь, применение подобных материалов способствует некоторому удорожанию процесса производства энергии, в сравнении с применением отходов нефтепереработки, стоимость которых в 6–10 раз ниже. Тем не менее в большинстве стран реализуют проекты, направленные на снижение антропогенных выбросов и создание экологически чистых технологий, в рамках которых сжигание растительных масел и отходов их производства является основным процессом.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 18–43–700001).

Список литературы

1. Dai S., Finkelman R. B. Coal as a promising source of critical elements: Progress and future prospects // Int. J. Coal Geol. 2018. V. 186. P. 155–164.
2. BP Statistical Review of World Energy. London: BP, 2016. 48 p.
3. Li D., Wu D., Xu F., Lai J., Shao L. Literature overview of Chinese research in the field of better coal utilization // J. Clean. Prod. 2018. V. 185. P. 959–980.
4. Strizhak P. A., Vershinina K. Yu. Maximum combustion temperature for coal-water slurry containing petrochemicals // Energy. 2017. V. 120. P. 34–46.
5. Yun Z., Wu G., Meng X., Zhang Y., Shi F., He Y., Luo X. A comparative investigation of the properties of coal-water slurries prepared from Australia and Shenhua coals // Min. Sci. Technol. 2011. V. 21. № 3. P. 343–347.

6. Wang R., Ma Q., Ye X., Li C. Zhao Z. Preparing coal slurry from coking wastewater to achieve resource utilization: Slurrying mechanism of coking wastewater–coal slurry // *Sci. Total Environ.* 2018. V. 650, Part 2. P. 1678–1687.
7. Dmitrienko M. A., Strizhak P. A. Environmentally and economically efficient utilization of coal processing waste // *Sci. Total Environ.* 2018. V. 598. P. 21–27.
8. Nyashina G. S., Kuznetsov G. V., Strizhak P. A. Energy efficiency and environmental aspects of the combustion of coal-water slurries with and without petrochemicals // *J. Cleaner Prod.* 2018. V. 172. P. 1730–1738.
9. Nyashina G. S., Strizhak P. A. The influence of liquid plant additives on the anthropogenic gas emissions from the combustion of coal-water slurries // *Environ. Pollut.* 2018. V. 242. P. 31–41.
10. Lu C., Napier J. A., Clemente T. E., Cahoon E. B. New frontiers in oilseed biotechnology: meeting the global demand for vegetable oils for food, feed, biofuel, and industrial applications // *Curr. Opin. Biotechnol.* 2011. V. 22. I. 2. P. 252–259.
11. Price Policy for the 2016 Season Copra. Commission for Agricultural Costs and Prices; Ministry of Agriculture of India: New Delhi, India, 2015.

УДК 628.336.6

ТЕРМИЧЕСКАЯ УТИЛИЗАЦИЯ ТВЁРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ (ТКО)

А. В. Савин¹, А. А. Мусеев², П. Г. Смирнов², В. А. Спирич^{3,4}

(1 — Балтийский государственный технический университет «Военмех» им. Д. Ф. Устинова, г. Санкт-Петербург, Россия, izooandrey@inbox.ru; 2 — Концерн «Струйные Технологии», г. Санкт-Петербург, Россия, petr.s.8314@mail.ru; 3 — ООО «НТФ «Институт прикладной металлургии», г. Екатеринбург, Россия, sva1965@list.ru; 4 — ОАО «Уральский институт металлов», г. Екатеринбург, Россия).

Несортированные ТКО — наиболее сложные для переработки и использования. Большинство этих отходов являются металлосодержащими и часто вовлекаются в переработку именно ради извлечения металла. Присутствие в несортированных отходах органических веществ делает потенциально возможным использование в процессах их переработки термических методов (сжигание, пиролиз). Будучи многокомпонентными, несортированные отходы требуют комбинированной переработки с применением различных методов, обеспечивающих комплексность их использования.

Учитывая, что отходы являются, с одной стороны, главными загрязнителями окружающей среды, а с другой, зачастую представляют собой ценные продукты, потенциально пригодные для переработки и вторичного использования, во всем мире одной из наиболее актуальных является проблема рационального управления отходами. Управление отходами включает в себя организацию их сбора, удаления (транспортировки), переработки и захоронения, а также реализацию мероприятий по уменьшению количества отходов, направляемых на переработку и захоронение.

Стремление использовать для переработки всей массы ТКО какой-то один конкретный метод, какую-то монотехнологию (например, сжигание) приводит к неоправданному увеличению затрат и только усиливает негативное влияние такой технологии на окружающую среду. В наибольшей степени современным требованиям экологии, экономики и ресурсосбережения отвечает создание комбинированного производства, обеспечивающего сортировку отходов, их обезвреживание, использование как источника энергии и как вторичного сырья. Построение промышленной технологии по принципу комбинации различных методов переработки ТКО нивелирует недостатки каждого метода, взятого в отдельности. Объединяющим процессом в схеме комплексной переработки ТКО является сортировка (в том числе на основе селективного сбора), изменяющая качественный и количественный состав ТКО.

Возможная организация цикла переработки и утилизации ТКО показана на рисунке. Сортировка ТКО является эффективной операцией перед термообработкой отходов. Сортировка сочетает стадии механизированного, с помощью аэродинамических методов сепарации лёгких материалов (бумага, пластиковая плёнка), магнитно-динамических и магнитных методов (удаление металлов), и ручного разделения отходов жилого фонда на ленте тихоходного конвейера.

Остающийся после сортировки остаток (хвосты) состоит из органической части: пищевые отходы, древесные отходы, листья, кости, ткани, неотсортированная часть бумаги и пластмассы, а также из неорганической (негорючей) части: камни, песок, вкраплённый металл

и пр. Этот остаток отправляют на термическую утилизацию, которая позволяет использовать органическую часть отходов для получения тепла и электроэнергии.

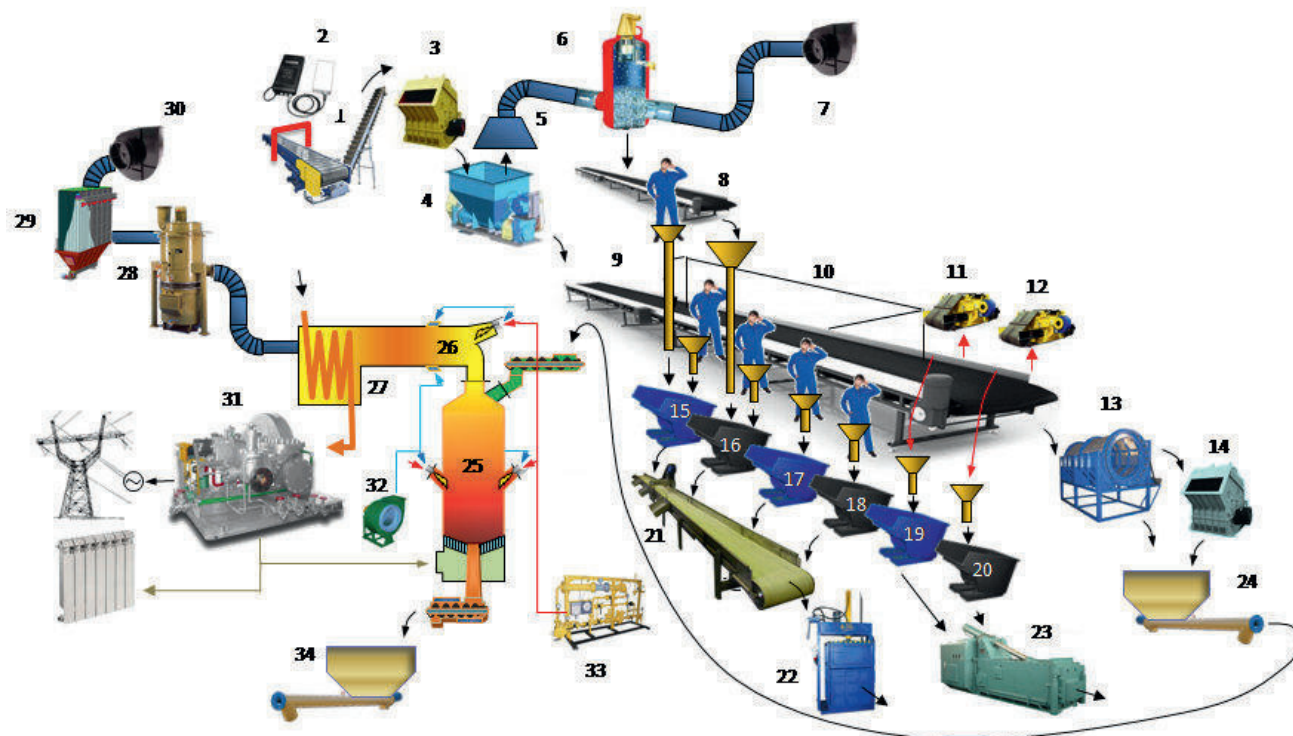


Рис. Комплектация завода переработки ТКО:

1 — приёмный пластинчатый конвейер; 2 — рамка радиационного контроля; 3 — разрыватель мешков, картона и плёнки; 4 — ворошитель; 5 — зонтик аэросепаратора над ворошителем; 6 — воздушный сепаратор над ворошителем; 7 — дымосос аэросепаратора; 8 — стол ручного отбора бумаги; 9 — сортировочный стол; 10 — вентиляционная кабина ручной сортировки; 11 — магнитный отделитель чёрных металлов; 12 — электродинамический отделитель цветных металлов; 13 — барабанный грохот; 14 — измельчитель крупных остатков; 15 — накопитель бумаги и картона; 16 — накопитель пластиковых плёнок; 17 — накопитель ПЭТ-ёмкостей; 18 — накопитель ПВХ и опасных отходов; 19 — накопитель чёрных металлов; 20 — накопитель цветных металлов; 21 — конвейер доставки ТКО в пресс-пакетировщик; 22 — пресс-пакетировщик бумаги, полиэтилена и пластика; 23 — пресс-пакетировщик чёрных и цветных металлов; 24 — винтовой конвейер подачи измельчённых отсевов на установку газификации; 25 — реактор газификации; 26 — дожигатель; 27 — котёл; 28 — полусухой скруббер газоочистки с системой приготовления известкового молока; 29 — рукавный фильтр; 30 — дымосос газоочистки; 31 — паровая машина; 32 — вентилятор; 33 — газорегулирующая установка; 34 — накопитель золы со шнековым разгрузчиком. Дополнительное оборудование — электроталь, ковшевой автопогрузчик, фронтальный автопогрузчик

Из различных методов переработки ТКО на этапе утилизации наиболее экологичным и экономически эффективным является термическая обработка методом пиролиза. Возможность использования этого метода для переработки ТКО основана на морфологическом составе ТКО, которые содержат до 70–80% органической (горючей) фракции.

Пиролиз (газификация) отходов — процесс нагрева отходов без доступа воздуха при температуре 600–1200 °С с разделением на газообразные органические вещества и коксовый остаток. При этом из отходов выделяют горючие органические вещества (преимущественно метан и водород). Газообразные продукты пиролиза дожигают при температуре 1200–1300 °С, с содержанием кислорода в газе не менее 6%, при нахождении в данной среде не менее 6 с. Это обеспечивает уничтожение вредных веществ и делает невозможным ресинтез диоксинов и фуранов, являющихся промежуточными продуктами высокотемпературного разложения. Коксовый остаток дожигают. Таким образом, на выходе получают безвредные газообразные вещества и золу.

После дожигания пиролизных газов на выходе из камеры дожигания получают высокотемпературные продукты сгорания, подобные тем, что образуются в топках энергетических котлов. Их

можно направить в топку котла для получения пара и горячей воды. Пар можно использовать для производства электроэнергии.

Пиролиз отходов обеспечивает экологические преимущества по сравнению с методами прямого сжигания: низкие линейные скорости газового потока в реакторе и его фильтрация через слой исходного перерабатываемого материала обеспечивают крайне низкий вынос пылевых частиц с пирогазом, что даёт возможность значительно сократить капитальные затраты на газоочистное и энергетическое оборудование; в случаях, когда необходимо проводить очистку газовых выбросов от соединений серы, хлора или фтора, пыли, паров ртути. Очищать продукт-газ оказывается проще, чем дымовые газы, благодаря низкой температуре, меньшему объёму и более высокой концентрации загрязнителей; кроме того, сера присутствует в продукт-газе в восстановленных формах (H_2S , CO_2), которые проще поглотить, чем SO_2 . При газификации происходит частичное разложение азотсодержащих органических соединений в бескислородной среде, что даёт меньшее количество оксидов азота в дымовых газах. Термическая переработка в две стадии позволяет существенно уменьшить образование диоксинов (полихлорированных дибензодиоксинов и дибензофуранов), поскольку даже при наличии хлора подавляется появление в дымовых газах ароматических соединений (предшественников диоксинов), и обеспечивается низкое содержание пылевых частиц (катализаторов образования диоксинов в дымовых газах). Зола, выгружаемая из реактора, имеет низкую температуру и практически не содержит недогоревшего углерода.

Очистка газов установки пиролиза не представляет большой сложности. Достаточное снижение выбросов вредных веществ обеспечивает полусухой скруббер, орошаемый раствором известкового молока и очищающий газы от химических примесей (SO_2 , HCl , HF), а также рукавный фильтр, эффективно задерживающий пыль.

В процессе дожигания продуктов пиролиза ТКО выделяется значительное количество тепловой энергии, которое может быть использовано. Например, установка котла-утилизатора после установки пиролиза горючих отходов позволяет генерировать пар с давлением 0,8–1,3 МПа и температурой 176–194 °С. Этот пар направляют в энергоустановку, где часть тепловой энергии пара преобразуют в электроэнергию. Отходящий от установки пар используют для отопления. При пиролизе 1,0 т ТКО можно получить 1000–1500 кВт·ч тепловой или 400–600 кВт·ч электроэнергии. Наличие генерации электричества позволит перекрыть потребность в электроэнергии самого объекта по утилизации ТКО.

УДК 621.9.044

ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЕ ДРОБЛЕНИЕ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ С ЦЕЛЬЮ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

*В. М. Алексеев¹, Л. Г. Анянц², А. А. Жерлицын¹, С. С. Кондратьев¹, М. В. Коровкин², О. В. Савинова²
(1 — ИСЭ СО РАН, г. Томск, Россия, andzh@oit.hcei.tsc.ru; 2 — ФГАОУ ВО НИ ТПУ, г. Томск, Россия)*

Интенсивное внедрение электроники вызвало стремительный рост электронных отходов. Электронные печатные платы являются неотъемлемой и весьма ценной частью этих отходов. Их переработка для повторного использования имеет высокий потенциал, поскольку платы содержат десятки различных металлов. Основным металлом, содержащимся в печатных платах, является медь в объеме до 20%. Также в составе имеется припой до 4%, никель до 2% и в значительно меньшем количестве серебро, золото, палладий и др. [1, 2].

В мировой практике извлечение металлов из электронного лома осуществляют посредством их механической переработки, пирометаллургии, гидromеталлургии или сочетания этих технологий. Сжигание и плавление, а также процессы гидromеталлургии отличаются большой материалоемкостью, создают опасность для окружающей среды. Также утилизация металлургическими и химическими методами может загрязнять поверхность материалов.

В методах, основанных на механическом дроблении электронных плат, получают дезинтегрированный размельченный материал, который далее разделяют на вибростенде, в воздушных, магнитных, электростатических и др. сепараторах [3–5]. Для эффективной сепарации важно, чтобы получаемый механическим способом материал был не переизмельченный и однородный

по размерам фракций. Немаловажно и обеспечение низкой энергозатратности, а также выполнение экологических требований механическими методами дробления.

Обоснованные предпосылки для эффективного дробления плат имеет электроразрядный метод, в котором рабочим инструментом является канал разряда с высокой концентрацией энергии порядка 100 кДж/см^3 . Метод электроразрядного дробления, в частности, развивался применительно к задаче извлечения драгоценных и редких металлов из горных пород [6–8]. Результаты работ демонстрируют высокую селективность разрушения, лучшее извлечение и меньшее содержание тонкодисперсных включений в сравнении с традиционными механическими методами. Селективность дезинтеграции достигается за счет отличия компонентов по диэлектрическим, прочностным, деформационным и акустическим свойствам.

Электронные печатные платы имеют сложный многокомпонентный состав. Поскольку основные компоненты печатных плат имеют значимые отличия в плотности и электропроводимости, то представляет интерес использовать для их дезинтеграции электроразрядный метод [9, 10].

Наиболее распространенными основами для изготовления печатных плат являются фольгированные стеклотекстолит (FR-4) и гетинакс (FR-2). FR-4 используется, как правило, в сложных дорогостоящих электронных устройствах, FR-2 — в домашней электронике. Помимо материала основания, платы различаются числом токопроводящих медных слоев. Материал диэлектрической основы, а также количество слоев определяют механические свойства плат и энергозатраты на их измельчение. В данной работе приведены результаты дробления электроразрядным методом электронных печатных плат различных типов, информация по фракционному и структурному составу получаемого материала.

Эксперименты выполняли на высоковольтном импульсном генераторе с выходным каскадом в виде заряжаемого до полного рабочего напряжения низкоиндуктивного емкостного накопителя, который через коммутатор и передающую линию разряжается на рабочий промежуток камеры дробления. Схема генератора и фотография камеры дробления приведены на рисунке 1. Первичный емкостной накопитель энергии $C_1 = 244,4 \text{ мкФ}$ коммутируется тиристором VD на первичную обмотку повышающего импульсного трансформатора T и заряжает высоковольтный накопитель энергии $C_2 = 8 \text{ нФ}$ до напряжения 200–250 кВ. Емкостной накопитель C_2 коммутируется неуправляемым газовым разрядником S, работающим в атмосфере сухого воздуха, на разрядный промежуток камеры дробления. Волновое сопротивление разрядного контура высоковольтного накопителя энергии порядка 10 Ом. Частота следования импульсов 5 Гц.

В камере дробления использована конфигурация с резко неоднородным электрическим полем. Потенциальный электрод выполнен в форме тонкостенного цилиндра диаметром 40 мм. На заземленном плоском электроде размещается фрагмент печатной платы. Объем камеры дробления заполняется водой из водопроводной сети без дополнительной обработки. Удельное сопротивление воды $\sim 10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

Изучали электроразрядное разрушение трех распространенных типов электронных печатных плат: однослойные платы из гетинакса, двухслойные и четырехслойные платы из стеклотекстолита. Платы резали на образцы размером $60 \times 60 \text{ мм}^2$. Крупные навесные элементы, такие как радиаторы и электромеханические реле, удаляли вручную.

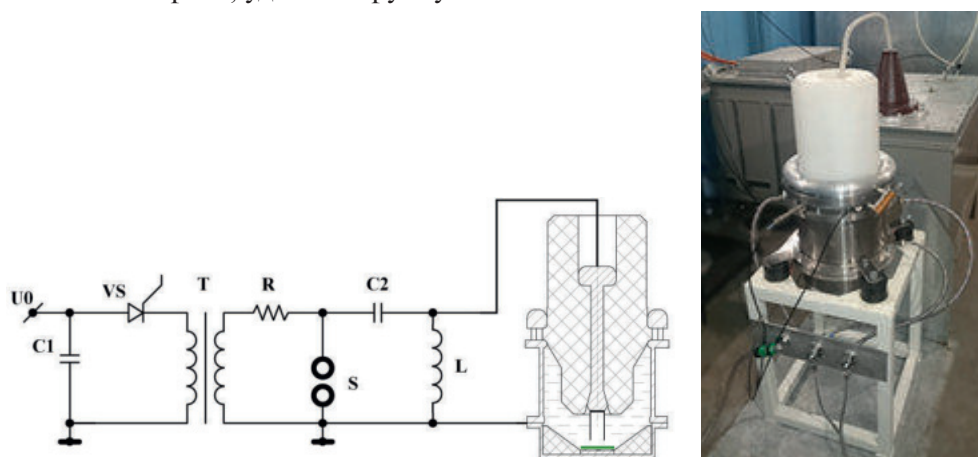


Рис. 1. Схема генератора и фотография камеры для электроимпульсного дробления

Дробление производили в два этапа. На первом этапе подбирали режим, обеспечивающий очистку плат от навесных электронных компонентов. На втором — проводили дробление образцов, очищенных от электронных компонентов. После заданного количества импульсов продукты дробления последовательно просеивали через набор металлических сеток с разным размером ячейки и получали разделение продуктов дробления на фракции размером, мм: +5, +2,5–5, +0,5–2,5 и –0,5. Оценивали влияние количества импульсов на фракционный состав. С этой целью выбирали по четыре образца каждого типа плат с близкой конфигурацией (количество проходных отверстий и площадь проводящих дорожек) и затем на каждый образец воздействовали разным количеством импульсов. После воздействия материал разделяли на фракции, высушивали и взвешивали. Отделение металла от диэлектрика во фракциях изучали с помощью оптического микроскопа Karl Zeiss, оснащённого оптической камерой AutoCam Hrc5.

На рисунке 2 показаны исходный образец четырехслойной платы и его внешний вид после 100 и 250 импульсов. Как видно из рисунка, для полной очистки таких плат от электронных компонентов требуется около 250 импульсов. При дальнейшем увеличении импульсов начинается разрушение непосредственно самой платы.

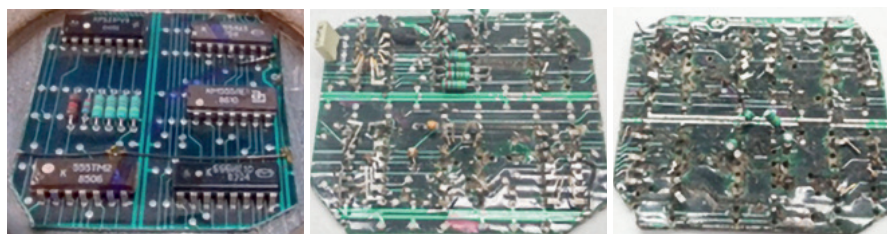


Рис. 2. Фотографии четырехслойной платы с навесными элементами: исходная, после 100 и после 250 импульсов

Зависимости фракционного состава от количества импульсов для трех типов плат показаны на рисунке 3. Пример внешнего вида фракции после электроразрядного дробления приведен на рисунке 4.

Дробление однослойных печатных плат из гетинакса значительно отличается от дробления плат из стеклотекстолита. Основное отличие связано со значительно меньшей (в разы) механической прочностью гетинакса. Вследствие этого уже после 100 импульсов получаемые фракции в основном имеют размер менее 5 мм. В случае дробления двухслойных плат из стеклотекстолита для достижения фракционного состава с преимущественным размером фракции – 5 мм требуется более 1000 импульсов, а в случае четырехслойных плат из стеклотекстолита — не менее 3000 импульсов. Дробление последнего типа плат электроразрядным методом наиболее энергозатратно, что обусловлено наличием в них внутренних сплошных медных слоев питания.

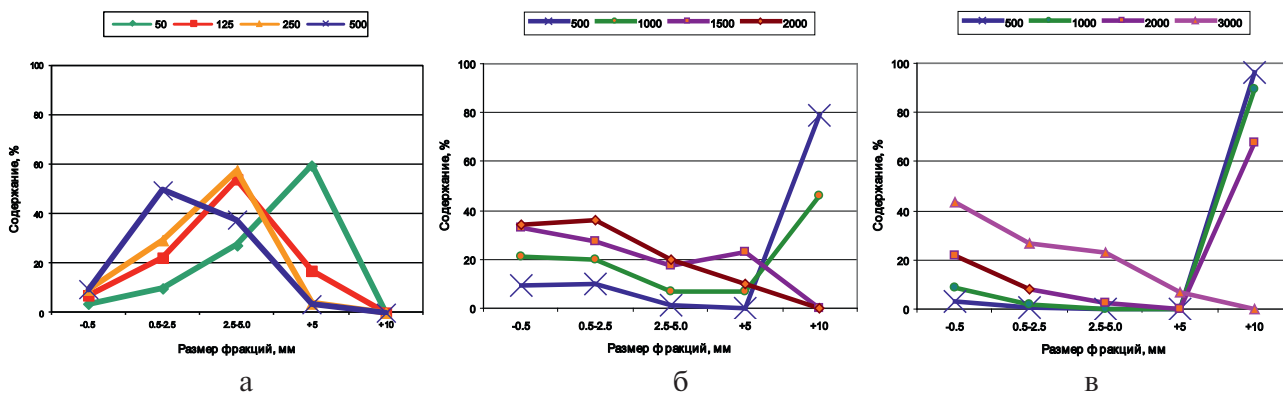


Рис. 3. Диаграммы изменения фракционного состава от количества импульсов для однослойных плат из гетинакса (а), двухслойных (б) и четырехслойных плат (в) из стеклотекстолита

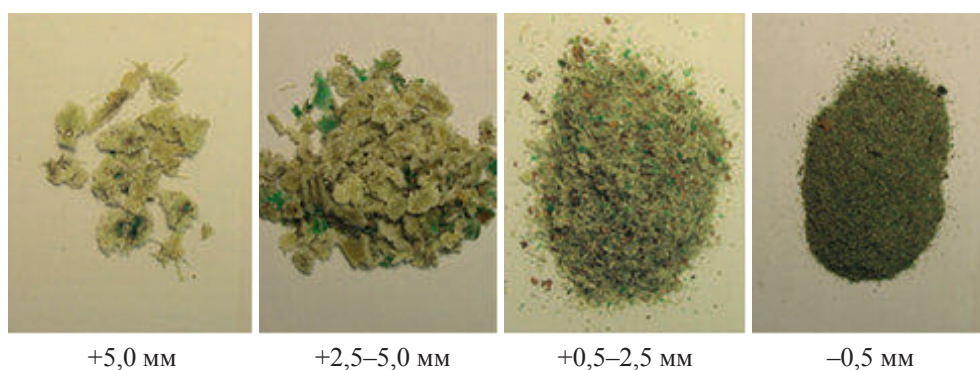


Рис. 4. Фотографии фракций, получаемых после дробления четырехслойной платы

Визуально структура фракций двухслойных и четырехслойных плат из стеклотекстолита не отличается. Исследование показало, что для фракций +5 мм не наблюдается отделенной меди от стеклотекстолита и паяльной маски, но проявляются признаки отслаивания металлических слоев в виде загнутых краев. Для фракций +2,5–5,0 мм наблюдается как чистая медь без механических примесей (рис. 5), так и в плотном срастании со стеклотекстолитом. Для фракций 0,5–2,5 мм количество меди без механических примесей в процентном соотношении увеличивается. Для фракции –0,5 мм преимущественно наблюдается чистая медь в виде пластинок и проволоки и припой в виде шариков (рис. 6). Полученные результаты согласуются с данными [5, 11], по которым для отделения меди от текстолита необходима фракция менее 2,5 мм, а для отделения от керамики — менее 0,5 мм.

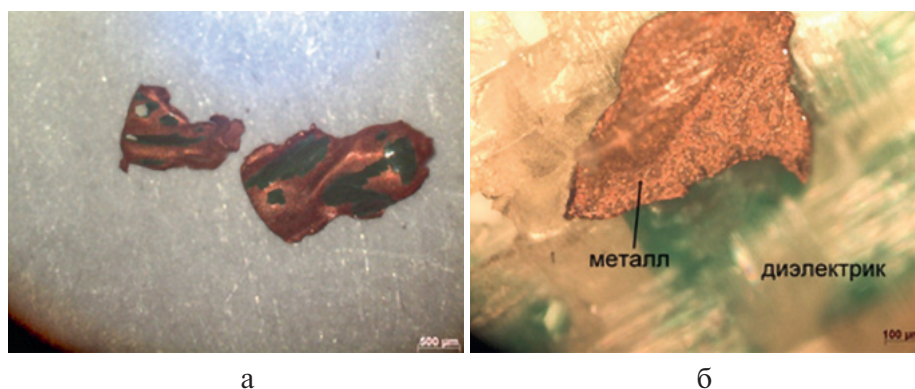


Рис. 5. Фотографии фракций +2,5–5,0 мм чистой меди (а) и в срастании со стеклотекстолитом (б)

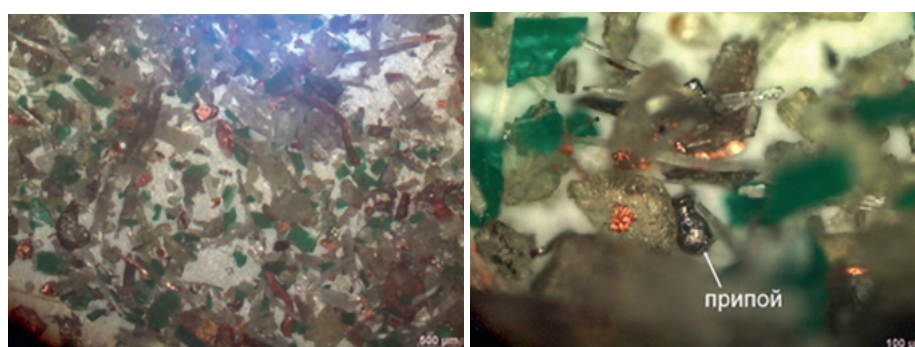


Рис. 6. Фотографии фракций –0,5 мм

Выводы. Результаты работы подтверждают возможность разрушения электронных печатных плат различных типов, включая четырехслойные со стеклотекстолитовой основой, электроразрядным методом. Определены зависимости фракционного состава продуктов дробления от количества импульсов в цикле, и показана возможность получения фракций субмиллиметрового размера.

Полученные данные позволяют подобрать число импульсов, обеспечивающих максимальный выход фракции необходимого размера для полного отделения металла от диэлектрика. Дальнейшая работа связана с оптимизацией разрядного промежутка и параметров разряда для увеличения энергоэффективности процесса дробления.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18–29–24079 мк.

Список литературы

1. Медведев А., Арсентьев С. Утилизация продуктов производства электроники // Компоненты и технологии. 2008. № 10. С. 153–159.
2. Tuncuk A., Stazi V., Akcil A., Yazici E. Y., Devenci H. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling // Minerals Engineering. 2012. 25. P. 28–37.
3. Zhao Y., Wen X., Li B. Recovery of copper from waste printed circuit board // Miner. Metall. Process. 2004. 21(2). P. 99–102.
4. Estrada-Ruiz R. H., Flores-Campos R., Gámez-Altamirano H. A., Velarde-Sánchez E. J. Separation of the metallic and non-metallic fraction from printed circuit boards employing green technology // Journal of Hazardous Materials. 2016. 311. P. 91–99.
5. Burat F., Ozer M. Physical separation route for printed circuit boards // Physicochem. Probl. Miner. Process. 54(2), 2018. P. 554–566.
6. Курец В. И., Усов А. Ф., Цукерман В. А. Электроимпульсная дезинтеграция материалов. Апатиты: Изд. Кольск. науч. центр, 2002. 321 с.
7. Ito M., Owada S., Nishimura T., Ota T. Experimental study of coal liberation: electrical disintegration versus roll-crusher comminution // Int. J. Miner. Process. 2009. 92. P. 7–14.
8. Anders U. Development and prospects of mineral liberation by electrical pulses // Int. J. Miner. Process. 2010. 97. P. 31–38.
9. Duan C. L., Diao Z. J., Zhao Y. M., Huang W. Liberation of valuable materials in waste printed circuit boards by high-voltage electrical pulses // Minerals Engineering. 2015. 70. P. 170–177.
10. Martino R., Iseli C., Gaydardzhiev S., Streicher-Porte M., Weh A. Electro dynamic fragmentation of printed wiring boards as a preparation tool for their recycling // Minerals Engineering. 2017. 107. P. 20–26.
11. Sarvar M., Salarirad M. M., Shabani M. A. Characterization and mechanical separation of metals from computer printed circuit boards (PCBs) based on mineral processing methods // Waste Management. 2015. 45. P. 246–257.

Авторский указатель

Абдеев Р. Г.	247, 566, 569, 629, 134	Василец Е. П.	140	Ёлкин Д. К.	160
Абдеев Э. Р.	247, 566, 569, 572, 629, 633	Васильев Е. А.	178	Ёлкин К. С.	160
Агапова Л. Я.	429	Ваулина В. Н.	590	Ермекова А. Т.	534
Булаев А. Г.	433	Верходанов Р. И.	229	Ерошевич С. Ю.	425
Акжолтай А. Н.	140	Вершинина К. Ю.	643	Жакина А. Х.	140
Акулич Е. В.	531	Ветчинкина Т. Н.	515, 518	Жевтун И. Г.	182
Акчурин Х. И.	505	Взородов С. А.	264	Жерлицын А. А.	649
Александров А. А.	94	Винокуров Е. Г.	602	Жилина Е. М.	253
Алексеев С. Г.	554	Вишневский А. А.	50	Жилов В. И.	297
Алексеев В. М.	649	Власов А. С.	128	Жуков В. П.	405
Алмагамбетов М. С.	192, 481	Волков А. И.	259, 564	Жумабеков Ж. Ж.	429
Альмухамедова А. К.	481	Волков Д. С.	598	Журавлев С. Я.	358
Амдур А. М.	147	Волошина А. Д.	524	Журавлева А. Я.	358
Ананьева Л. Г.	649	Вошкин А. А.	326	Жучков В. И.	94, 96, 99
Анахов С. В.	538	Вусихис А. С.	312, 423	Загиров Н. Н.	365
Антонинова Н. Ю.	173	Вяткин В. Н.	474	Зайков Ю. П.	308, 593
Арт О. В.	140	Гаврюшина Я. В.	226	Захаров М. Н.	305, 454, 640
Архипов П. А.	308	Газалева Г. И.	45, 66, 329	Заходяева Ю. А.	326
Ахметзянов Т. Н.	226	Галкова Л. И.	222	Заякин О. В.	96, 99
Бабайлов Н. А.	203, 373	Герасимова Е. С.	392	Звягин А. А.	627
Бабынин Э. В.	524	Герасимова Л. Г.	624	Зеленковский К. Н.	373
Бадеева Е. К.	524	Герман Д. Ю.	636	Земляной К. Г.	50, 347
Бажин В. Ю.	409	Гетман А. А.	137	Зиновьева И. В.	326
Байсанов А. С.	288	Гибаддулин З. Р.	178	Зобнин Б. Б.	493
Байсанов С. О.	288	Гильманшина Т. Р.	291	Ибрагимов А. Ф.	103
Балмаев Б. Г.	515, 518	Головко Ф. П.	474	Ивакин Д. А.	474
Бамбуров В. Г.	376	Горбунов А. М.	317	Иваненко В. И.	558
Барбин Н. М.	554	Горбунова Т. И.	527, 55	Иванов Е. В.	365
Баулин В. Е.	543	Гордиенко П. С.	182	Ильиных Н. И.	305
Беднягин С. В.	237	Гороховский А. М.	123	Ильиных С. А.	640
Беликов М. Л.	578	Готенко С. Н.	457	Исагулов А. З.	153
Беляев В. В.	132	Гребнева А. А.	279	Исмаилов Р. А.	25
Беляков О. В.	474	Грехов С. К.	207	Исхаков И. И.	103
Берберова Н. Т.	240	Григорович К. В.	163, 166, 170	Кабанова С. А.	561
Берг Н. В.	575	Гринвальд И. И.	585	Кадыров Р. Р.	199
Берсенев И. С.	334	Грицких В. Б.	425	Калугин А. И.	624
Бибанаева С. А.	376, 469	Гузанов Б. Н.	538	Калько А. А.	446
Бобков В. И.	340	Гуляева Р. И.	271	Камалова И. Ш.	137
Бодриков И. В.	585	Гуляков В. С.	423	Капустин А. Ф.	50
Бошняк М. В.	383	Гумирова Е. С.	392	Капустин Ф. Л.	50, 123
Брагин В. В.	355	Гырдазова О. И.	298	Каримов К. Р.	593
Бряков А. В.	389	Давыдкова Т. В.	550	Каримов К. А.	437
Буачидзе А. Р.	636	Дашевский В. Я.	94, 99	Карлина А. И.	160
Булатов К. В.	45	Делицын Л. М.	419	Касьянов В. С.	561
Буравлев И. Ю.	182	Дементьев В. Е.	178	Катаев А. В.	416
Бывальцев А. В.	178	Демин Б. Л.	41, 117	Кашеев И. Д.	347, 350
Быковский Н. А.	199	Деткова Т. В.	446	Кийко А. А.	249
Оюун Бямба	143	Дизер О. А.	437	Килибаева С. К.	429
Вайнштейн Д. Л.	259	Дмитриев А. Н.	56	Ким С. В.	153
Вайнштейн И. А.	196	Дмитриева Е. Г.	329, 396	Кириченко А. Н.	103
Валева А. А.	196	Егорова Д. О.	527	Киселев М. Ю.	261
Валиева Л. Б.	350	Доманская И. К.	157	Климов А. В.	389
Валова М. С.	244	Доронин А. В.	347, 350	Ключарев Д. С.	112
Вальнев В. А.	276, 302	Дорошева И. Б.	196	Клюшников А. М.	264, 271, 489
Варюхин Д. Ю.	291	Досекенов М. С.	192	Кобелев А. М.	554
		Егиазарьян Д. К.	90, 368	Кобелев В. А.	461
		Елисеев А. А.	446	Ковалев А. И.	259

Коваленко О. В.	543	Мазанников М. В.	593	Орлов А. С.	153
Ковязин А. А.	459	Майорова А. В.	582	Орлова В. В.	153
Козлов А. Н.	618	Макарова А. С.	602	Осинкина Т. В.	253
Козлов П. А.	72	Маковская О. Ю.	380	Павлова И. А.	137
Козлова Е. А.	196	Максимов А. Л.	317	Падамата С. К.	291
Кокшин А. А.	428	Мальцев Г. И.	279, 336, 500	Пакриева Е. Г.	636
Колесников А. В.	550, 561	Мальцева И. Е.	297	Паньков В. А.	305, 454
Колесников В. А.	550, 561	Мамонов Р. С.	362	Паньшин А. М.	29, 72
Колмачихина О. Б.	249, 295, 383	Маньковский Р. В.	362	Пасечник Л. А.	90, 343, 353
Колобов А. Ю.	184	Марков В. Ф.	575	Пахомов Р. А.	425
Колобова Е. Н.	636	Маршук Л. А.	401, 463	Пелевин А. Е.	56
Кологриева У. А.	259, 564	Маскаева Л. Н.	575	Пензик М. В.	618
Комолова О. А.	163, 166, 170	Матушкин А. В.	538	Первова М. Г.	527, 582
Кондратьев С. С.	649	Матушкина А. Н.	147	Перепелицын В. А.	123
Корнейков Р. И.	558	Матюхин В. И.	355, 358, 534	Перфильева А. В.	561
Корнилков С. В.	56	Матюхин О. В.	534	Пестряков А. Н.	636
Коровкин М. В.	649	Матюхина А. В.	358	Петрухина Н. Н.	317
Королев А. А.	336, 428	Махамбетов Е. Н.	288	Петухов В. Н.	226
Корякин М. Н.	428	Медянкина И. С.	353	Пивоварова Н. А.	240
Корякова О. В.	244	Мейрамов М. Г.	256	Пикалов С. М.	271
Костикова Г. В.	297	Мелентьев Г. Б.	34	Позднякова Е. А.	512
Костромин К. С.	380	Меньщиков В. А.	457	Полыгалов С. Э.	295
Кочетков В. В.	184	Мерзляков В. Н.	184	Поляков А. А.	291
Кочин В. А.	459	Метелев А. А.	150	Поляков П. В.	291
Красиков С. А.	253	Мешалкин В. П.	199, 340, 607	Полякова И. Я.	317
Красильников В. Н.	298	Миндубаев А. З.	524	Полянский И. Л.	203
Краюхин С. А.	459, 477	Минзанова С. Т.	524	Полянский Л. И.	203, 373
Кривобородов Ю. Р.	607	Миροнова Л. Г.	524	Пономарев В. Б.	416
Крохина Е. А.	486	Митюшов Н. А.	237	Пономаренко А. А.	123, 184
Кузнецов В. А.	229	Михайлов Ю. В.	569	Пономаренко З. Г.	123
Кузнецов Г. В.	211, 643	Михайлова Е. С.	137	Постовой И. В.	416
Кузьмин Б. П.	305, 454	Михеенков М. А.	90	Потапов А. М.	593
Куклина О. В.	226	Ж. Мишо	153	Потапов П. С.	437
Куликова Т. В.	582	Моисеев А. А.	647	Прокудина Е. В.	150
Кулумбегов Р. В.	419	Моисеенко И. М.	291	Проскурнин М. А.	598
Курбатова Л. Д.	244	Морозов М. Н.	150	Пряничникова В. В.	199
Курдюмов В. Р.	500	Морозов Ю. П.	261	Пугин К. Г.	128
Куташева С. С.	137	Морозова Е. А.	355	Пузина А. С.	226
Кутепов А. В.	468	Москалев П. В.	627	Путилов М. А.	534
Кушнир К. А.	109	Мустяца О. Н.	215	Пыкин Ю. А.	538
Кушу А. Ю.	602	Мухамадеев Ф. Ф.	428	Пягай И. Н.	343
Ласкина Т. С.	157	Муханова А. А.	219	Радушев А. В.	235
Лебедев А. Б.	409	Набойченко С. С.	178	Разов Е. Н.	585
Лебедь А. Б.	229	Нагибин Г. Е.	291	Рапиков А. Р.	140
Лебедь З. А.	229	Наранов Е. Р.	317	Рашидов Х. К.	324
Левин Б. В.	624	Наумов К. Д.	276	Ремпель А. А.	61, 196
Левин И. С.	598	Некрасов И. В.	90, 368	Ризаханов Р. Р.	365
Левченко Е. Н.	112	Несмелов В. Ю.	474	Рогова О. Б.	598
Ленченкова Л. Е.	505	Нечкин Г. А.	461	Рогожников Д. А.	282, 437
Леонтьев Л. И.	18, 72, 94, 96, 99, 312	Никитина В. А.	235	Родина И. В.	546
Линников О. Д.	546	Николаев А. И.	624	Романова О. А.	62
Лобанов В. Г.	276, 295, 302	Новиков А. К.	317	Романова О. В.	305, 454
Лобанов М. А.	572, 633	Новиков Д. О.	132	Рудой Г. Н.	178
Логинов Ю. Н.	203, 207, 365, 373, 387	Нуралиев У. М.	324	Рузахунова Г. С.	429
Логинова И. В.	282	Нургали Н. З.	192, 481	Рукомойников А. А.	569, 572
Локшин Э. П.	578	Няшина Г. С.	643	Румянцев Б. А.	166
Лубнин Л. А.	302	Овчинникова Л. А.	401	Русских А. С.	253
Лукин А. С.	163	Озеров С. С.	425	Русских Д. В.	150
Лямкин С. А.	401	Окулов Р. А.	640	Рыбалко О. Ф.	305, 454
		Ордабаева А. Т.	256	Рябов Ю. В.	419
		Орлов А. Г.	387	Сабирзянов Н. А.	343, 353, 469

Савин А. В.	647	Тимофеев К. Л.	279, 336, 428,	Цымбалист М. М.	450
Савин А. Г.	178		459, 500	Цымбулов Л. Б.	425
Савинова О. В.	649	Титов Д. Ю.	585	Чарушин В. Н.	55
Сайтов Р. И.	247, 566, 134	Титов Е. Ю.	585	Чегерева К. Л.	627
Салоутин В. И.	55	Толстова Ю. И.	531	Чеканова Л. Г.	590
Самченко С. В.	607	Толымбеков М. Ж.	153	Челноков В. В.	633
Сапармырадов К. А.	524	Топоркова Ю. И.	249	Ченчевич С. Г.	486
Сапьянов С. А.	109	Тужилин А. С.	515, 518	Чесноков Ю. А.	401, 463
Сарсадских К. И.	640	Тулаганов С. А.	324	Чижов П. С.	259
Сафронов А. П.	582	Тусупбаев Н. К.	219	Чумарев В. М.	86
Свечникова Н. Ю.	226	Тюрюханов К. Ю.	232	Чупахин О. Н.	55
Свиридова М. Н.	401, 463, 470	Тюшняков С. Н.	222, 440	Шабанов Е. Ж.	288
Селиванов Е. Н.	132, 271, 312,	Удоева Л. Ю.	86	Шабанов М. П.	317
	440	Улмаганбетов Н. А.	481	Шавалеев Э. И.	572, 629
Семушкина Л. В.	219	Усолкин А. Н.	543	Шадрина Е. А.	295
Сергеев В. А.	457	Усольцев Е. А.	109	Шапкина А. Х.	109
Серегина И. Ф.	259	Утков В. А.	409	Шапошник А. В.	627
Сивцов А. В.	450, 160	Уфимцев В. М.	50	Шарипов Р. Х.	178
Сизаск Е. А.	627	Фазлутдинов К. К.	575	Шахрай С. Г.	291
Скачков В. М.	90, 343, 353	Фарафонтова Е. П.	137	Шевченко А. С.	261
Скачкова О. В.	353	Фатыхов Л. М.	566	Шегебаев Н. К.	429
Скопов Г. В.	29, 103, 132	Фатыхов М. А.	247, 566	Шемякин В. С.	362
Скопов С. В.	362	Федоров С. А.	147	Шешуков О. Ю.	90, 368
Скрябнева Л. М.	353	Федосеев А. Н.	602	Шинкарь Е. В.	240
Сладков М. М.	468	Филиппенков А. А.	389	Шишкин В. Ю.	593
Смирнов Л. А.	41, 117	Фомина И. В.	50	Шопперт А. А.	282, 437
Смирнов П. Г.	647	Фридман А. Я.	317	Л. А Шубина	173
Смолянинов И. В.	240	Фукс А. Ю.	334	Шулаев Н. С.	199
Солодухин А. А.	334	Фурман Е. Л.	109	Шунин В. А.	428
Спиридонов И. Г.	112	Хабибулина Р. Э.	276	Шуняев К. Ю.	582
Спирин В. А.	647	Халимуллина Ю. Р.	308	Щербаков Е. Н.	41, 117
Старцева О. П.	25	Хандошка А. В.	358	М. Эрнazarов	324
Степанова К. О.	347	Харина Г. В.	538	Сорокин Ю. В.	41, 117
Стороженко В. Н.	240	Харисова Ю. Т.	134	Юдина С. В.	226
Стрижак П. А.	643	Харитиди Г. П.	405	Яговцев А. В.	184
Субботина И. Л.	279	Харитоновна А. В.	235, 590	Якимов Ф. А.	477
Суриков В. Т.	343, 353	Хасанова А. Ф.	247	Якорнов С. А.	29
Сурин А. А.	493	Хмельницкая О. Д.	178	Якубов Р. Н.	505
Суходоева Н. В.	291	Холикулов У. М.	191	Янковский С. А.	211
Сычев А. В.	96, 99	Холкина А. С.	308	Ярусова С. Б.	182
Сычева Н. С.	298	Хрупов В. А.	256	Ясинский А. С.	291
Танутров И. Н.	401, 463, 470	Худояров С. Р.	191	Яценко С. П.	90, 343, 353
Татьянникова Е. М.	615	Царев Н. С.	615	Osman Halil Celik	78
Терентьев Д. И.	554	Цивадзе А. Ю.	317, 543	Nakan Morcali	78
Тимирбаева Н. Р.	288	Цикарев В. Г.	389	Onuralp Yücel	78

Научное издание

Труды конгресса с международным участием и конференции молодых ученых
**«ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРИКЛАДНЫЕ РАЗРАБОТКИ ПРОЦЕССОВ
ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ»
«ТЕХНОГЕН-2019»**

Екатеринбург, 18–21 июня 2019

Рекомендовано к изданию Ученым советом Института металлургии УрО РАН
(Протокол № 6 от 17 мая 2019 г.)



Ответственный за выпуск:

науч. сотр. ИМЕТ УрО РАН Л.А. Маршук

Редакционная подготовка:

мл. науч. сотр. М. Н. Захаров, науч. сотр. Л. Ю. Михайлова,

мл. науч. сотр. Д. С. Реутов, мл. науч. сотр. О.В. Романова

Оригинал-макет:

Верстка – И. Е. Параскева.

Корректор Е. В. Чагина.

Подписано в печать 07.05.2019. Формат
Бумага . Усл. печ. л. , Тираж 300 экз. Заказ

Институт металлургии УрО РАН
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101, тел. (343) 267-91-24
e-mail: admin@imet.mplik.ru

ООО Универсальная типография «Альфа Принт»
тел. 8-800-300-16-00
www.alfaprint24.ru