Сборник
докладов
девятого международного конгресса

ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ И МИНЕРАЛЫ

Председатели Оргкомитета Конгресса:
чл.-корр. РАН, проф., д.т.н. Г.Л. Пашков
проф., д.х.н. П.В. Поляков
проф., д.г.-м.н. В.А. Макаров

Krasnoyarsk
Russia
2017

Book of papers
of the ninth international congress

NON-FERROUS METALS & MINERALS

Congress Organizing Committee Chairmen:
Gennadiy L. Pashkov
Peter V. Polyakov
Vladimir A. Makarov

СОДЕРЖАНИЕ

XXIII КОНФЕРЕНЦИЯ «АЛЮМИНИЙ СИБИРИ»

РАЗДЕЛ I. ПРОИЗВОДСТВО ГЛИНОЗЕМА

ВЕДУЩАЯ НАУЧНАЯ ШКОЛА МЕТАЛЛУРГОВ ГОРНОГО УНИВЕРСИТЕТА 2
НА СОВРЕМЕННОМ ЭТАПЕ
В.М.Сизяков

О ТВОРЧЕСКОМ ПУТИ ПРОФЕССОРА ВИКТОРА МИХАЙЛОВИЧА СИЗЯКОВА 14
Е.В. Сизякова

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ТРЕХКАЛЬЦИЕВОГО ГИДРОАЛЮМИНАТА 19
И ЕГО РАЗЛОЖЕНИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ НИЗКОМОДУЛЬНЫХ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ
В.В. Васильев, В.М. Сизяков, В.Н. Бричкин, Д.В. Федосеев

КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ И МОДИФИЦИРОВАНИЕ СОСТАВА ОТВАЛЬНЫХ ШЛАМОВ 26
ГЛИНОЗЁМНОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИХ УТИЛИЗАЦИИ
Р.В. Куртенков, В.М. Сизяков, В.Н. Бричкин, И.С. Курудимов

БЕЗОПАСНОЕ ПЕРЕКАЧИВАНИЕ БОКСИТОВОЙ ПУЛЬПЫ И КРАСНОГО ШЛАМА 34
В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА ГЛИНОЗЕМА
Торальф Рассманн

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ СКАНДИЯ ПРИ СОДОВО-БИКАРБОНАТНОМ 51
ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ КРАСНОГО ШЛАМА
А.Г. Сусс, А.А. Н.В. Кузнецова, А.В. Козырев, С.Н. Горбачёв, А.В. Панов

ВНЕДРЕНИЕ СИСТЕМЫ УСОВЕРШЕНСТВОВАННОГО УПРАВЛЕНИЯ 63
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ УЧАСТКА КАЛЬЦИНАЦИИ АО «РУСАЛ АЧИНСК»
Д.Г. Шупяцкий, Е.А. Краснокутский, Ю.Б. Фоломкин

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО УКРУПНЕНИЮ КРИСТАЛЛОВ ОБОРОТНОЙ СОДЫ БАЗА 71
А.В. Пересторонин, Г.В. Токарев, М.Н. Печенкин, Е.Н. Митрофанова

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОПЫТ ГИДРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СПЁКА НА «БАЗ-СУАЛ» 79
А.В. Панов, С.Ф. Ордон, М.Н. Печёнкин, А.В. Вайлерт, Е.Н. Митрофанова,
Е.Н. Елякина, О.Н. Мильшин, А.Н. Федяев

ОПЫТ ООО «НГЗ» ПО СНИЖЕНИЮ ЗАТРАТ ТЕПЛА ЗА СЧЕТ ВНЕДРЕНИЯ МЕРОПРИЯТИЙ 86
НА ОСНОВЕ МОДЕЛИРОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА
Н.Г. Архангельский, Д.Ю. Каширов

ИСПЫТАНИЯ НОВЫХ ВИДОВ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ В ШЛАМОВОЙ ШИХТЕ ПАЗА 94
Д.Д. Даулетов, С.А. Твердохлебов

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОГРАММНОГО ПАКЕТА SYSCAD ДЛЯ ПОИСКА ОПТИМАЛЬНЫХ 101
ПАРАМЕТРОВ РАБОТЫ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ
ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ГЛИНОЗЕМА В ФИЛИАЛЕ «УАЗ-СУАЛ» АО «СУАЛ»
С.А Лобанов, М.В. Филинков, В.О. Голубев

ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ И АНАЛИЗА МИКРОПРИМЕСЕЙ В ГЛИНОЗЁМАХ, ... 110
АЛЮМИНИИ И ПРОДУКТАХ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА НА МАСС-СПЕКТРОМЕТРЕ
Т.Г. Голованова, Т.П. Мукина, Ю.А. Чернышова, А.П. Нечитайлов, А.Г. Сусс

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ АО «РУСАЛ АЧИНСК» 116
ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ГЛИНОЗЕМА И СОДОПРОДУКТОВ
Д.Г. Чистяков, В.О. Голубев, А.В. Александров, Е.Ю. Локк, Ю.М. Донцов

УПРАВЛЕНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИМ СОСТАВОМ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ... 123
ПОЛУЧАЕМОГО ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ
В УСЛОВИЯХ ООО «НГЗ»
П. В. Жмурков, Е. В. Компаниец

РАЗРАБОТКА КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИ ПЕЧИ СПЕКАНИЯ НЕФЕЛИНОВОЙ ШИХТЫ 129
А.В. Александров, Н.В. Немчинова

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЛЛИЯ.....136
ИЗ ОБОРОТНЫХ РАСТВОРОВ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА
А.А. Дамаскин, М.Н. Печенкин, В.Г. Кравченко, Е.В. Ковалев

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ГИДРОДИНАМИКИ ПРИ МОДЕРНИЗАЦИИ.....144
ГОЛОВНОГО СГУСТИТЕЛЯ АГК
Д.С. Майоров, А.А. Дамаскин, А.В. Александров

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ СПОСОБЫ УТИЛИЗАЦИИ ПЫЛИ ГАЗООЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ.....147
ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА
И.И. Шепелев, Н.Н. Бочков, И.С. Стыглиц, Е.И. Жуков, А.Ю. Сахачев, А.М. Немеров, Е.Н. Еськова, А.М. Жижаев, Н.В. Головных

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ШИХТЫ 155
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ГЛИНОЗЁМА
М.А. Середкин, А.Н Анушенков, И.И.Шепелев

ЭКОТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ.....159
ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА
И.И. Шепелев, Е.Н. Еськова, И.С. Стыглиц, Е.И. Жуков, А.Ю. Сахачев, А.М. Немеров

НОВЫЕ ПОДХОДЫ ПРИ ПОДГОТОВКЕ И ОБОГАЩЕНИИ 165
ВЫСОКОКРЕМНИСТОГО АЛЮМИНИЕВОГО СЫРЬЯ
В.А. Арсентьев, А.О. Мезенин,В.В. Гладкова, Т.Н. Мухина

ПЕРЕРАБОТКА ВЫСОКОКРЕМНИСТОГО АЛЮМИНИЕВОГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ.176
НИЗКОСОРТНОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ТОПЛИВА
В.Н. Бричкин, В.М. Сизяков, А.Г. Сусс, А.В. Панов, А.А. Смирнов

ИСПЫТАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИНОЗЕМА.....184
ПО КИСЛОТНОМУ СПОСОБУ ИЗ ВЫСОКОКРЕМНИСТОГО АЛЮМИНИЕВОГО СЫРЬЯ
Б.Г. Балмаев, В.И. Пак, М.А. Иванов, А.А. Смирнов

РАЗДЕЛ II. ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМИНИЯ

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ БАЛАНС АЛЮМИНИЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА 188
И ПУТИ СНИЖЕНИЯ УДЕЛЬНОГО РАСХОДА ЭНЕРГИИ
Halvor Kvande

МИНИМИЗАЦИЯ УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ ВЫБРОСОВ АЛЮМИНИЕВЫХ ЗАВОДОВ 195
Halvor Kvande

ТЕХНОЛОГИИ БУДУЩЕГО В ПРОИЗВОДСТВЕ АЛЮМИНИЯ 200
Г.А. Сиразутдинов, В.А. Крюковский, П.В. Поляков

УТИЛИЗАЦИЯ ТЕПЛА АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ.....209
Zhaowen Wang, Bingliang Gao, Youjian Yang, Wenju Tao, Fengguo Liu, Zhongning Shi, Xianwei Hu

ЭВОЛЮЦИЯ РОССИЙСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ.....227
ЭЛЕКТРОЛИЗОМ
В. А. Крюковский, М.Я. Минцис, П.В. Поляков, Г.А. Сиразутдинов

ИНЕРТНЫЕ АНОДЫ В АЛЮМИНИЕВОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ: ОБЗОР 238
S. K. Padamata, П.В. Поляков, А. С. Ясинский

ПОВЕДЕНИЕ ГЛИНОЗЕМА ПРИ РАСТВОРЕНИИ В ПРОЦЕССЕ.....251
ЭЛЕКТРОЛИЗА АЛЮМИНИЯ
Bingliang Gao, Zhaowen Wang, Youjian Yang, Yipeng Huang, Zhongning Shi, Xianwei Hu

ПОСЛЕДСТВИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕКАЧЕСТВЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ.....269
ДЛЯ ФУТЕРОВКИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ
Richard Jeltsch

РЕАКЦИЯ КРИОЛИТОВОГО РАСПЛАВА НА ИЗМЕНЕНИЯ ТЕПЛОВОГО БАЛАНСА.....287
АЛЮМИНИЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА
Jingjing Liu, Mark Taylor, Mark Dorreen

ТЕХНИЧЕСКИЕ МЕРЫ ПО УВЕЛИЧЕНИЮ СРОКА СЛУЖБЫ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ 289
НА ЗАВОДЕ ALRO SLATINA
Gheorghe Dobra, Marian Cilianu, Gilbert Ciobanu, Laurentiu Mircescu

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ДИБОРИДА ТИТАНА 313
Е. С. Горланов, В.Ю. Бажин, С.Н. Федоров

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО ПЕКА 328
ДЛЯ АНОДНОЙ МАССЫ МЕТОДОМ ТЕРМОРАСТВОРЕНИЯ УГЛЕЙ
Ф.А. Бурюкин, С.С.Косицина, П.Н. Кузнецов, В.К.Фризоргер, Е.Н.Маракушина, В.В.Пингин

ПОВЫШЕНИЕ РЕСУРСА АЛЮМИНИЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА 334
ЗА СЧЕТ ГОРЯЧЕГО ЛОКАЛЬНОГО РЕМОНТА ПОДИНЫ
Г.Е. Нагибин, И.И. Пузанов, А.В. Завадяк, А.В. Прошкин, С.С. Добросмыслов, Е.Н. Федорова

АНАЛИЗ СОСТАВА И СВОЙСТВ АНОДНЫХ КОНУСОВ 339
Н.В. Белоусова, Р.В. Борисов, М.Ю. Коробова

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СЕКЦИОНИРОВАНИЯ 344
САМООБЖИГАЮЩЕГОСЯ АНОДА НА ПАРАМЕТРЫ РАБОТЫ
АЛЮМИНИЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА
С.Г. Шахрай, А.А. Дектерев, П.А. Необъявляющий, А.В. Минаков, А.П. Скуратов, Н.А. Шарыпов

МОДЕРНИЗАЦИЯ СИСТЕМ СУХОЙ ГАЗООЧИСТКИ В ПРОИЗВОДСТВЕ 353
АЛЮМИНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ЗА СЧЁТ ПРИМЕНЕНИЯ РУКАВОВ
С ДИФФЕРЕНЦИРУЕМОЙ ПЛОЩАДЬЮ ФИЛЬТРАЦИИ
А.С. Жердев, Ю.В. Богданов, С.Ю. Павлов , А.Г. Берняцкий, А.И. Чащин, С.В. Белоусов

УТИЛИЗАЦИЯ СБРОСНОГО ТЕПЛА ЭЛЕКТРОЛИЗНЫХ КОРПУСОВ АЛЮМИНИЕВОГО..... 368
ЗАВОДА НА ПОДОГРЕВ ПИТАТЕЛЬНОЙ ВОДЫ КОТЕЛЬНОЙ «КРАМЗЭНЕРГО»
Ю.И.Сторожев, А.П.Кравцов, С.В.Мальчик

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ДОБАВЛЕННАЯ СТОИМОСТЬ И ЕЁ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ..... 376
В УПРАВЛЕНИИ БИЗНЕСА ПРЕДПРИЯТИЙ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ
В РЕАЛИЯХ ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ
О. М. Зотков, А.В.Коник

ФОРМИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ СТРАТЕГИИ РАЗВИТИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ..... 389
ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ В РЕАЛИЯХ ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ
О. М. Зотков, Е.С. Беляева

РАЗДЕЛ III. УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АНОДОВ

ПЕРСПЕКТИВЫ ВНЕДРЕНИЯ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ..... 400
ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ АНОДНОЙ МАССЫ
А.А. Пинаев, А.М. Надточий, Б.И. Зельберг, О.И. Дошлов

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ .402
С ЛИТИЕВЫМИ ДОБАВКАМИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ АЛЮМИНИЯ
В.Ю.Бажин, А.В.Саитов

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТЯНОГО 413
КОКСА ИЗ ГУДРОНОВ И ТЯЖЕЛЫХ ОСТАТКОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ
И.В. Кукс, В.А. Бычинский, К.Е. Матренинский

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМЕСИ 415
НЕФТЕСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА И КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА
А.А. Пинаев, М.А. Глушкевич, К.Е. Матренинский, Б.И. Зельберг

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ ПРОПИТКИ АНОДНОЙ МАССЫ..... 420
С.А. Храменко, В.Ю. Бузунов, С.А. Зыков

ПРОИЗВОДСТВО И ЭКСПЛУАТАЦИЯ АНОДОВ

ИСПЫТАНИЯ АНОДОВ, КАТОДОВ И НАБИВНОЙ МАССЫ: 432
НЕИЗБЕЖНОСТЬ ДЛЯ ЗАВОДОВ
Markus W. Meier, Julien Wyss and Raymond C. Perruchoud

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ЗА СЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ 456
КОНСТРУКЦИИ ОБОЖЖЁННОГО АНОДА
В.Ю. Бузунов, В.Х. Манн, И.В. Черских, А.А. Солдатов, С.А. Кошкарев, Д.А. Джонсон, А.В. Завадяк

МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА АНОДА ЗА СЧЕТ ЭФФЕКТИВНОГО РАССЕИВАНИЯ....471
ШИХТЫ ПРИ ПОДГОТОВКЕ АНОДНОЙ МАССЫ
А.Е. Никулкин

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ И ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ 474
ПИЛЕНИЯ ПАЗОВ В ОБОЖЖЕННЫХ АНОДАХ
А.Н. Савина, А.С. Жердев, Е.А. Старцев, А.В. Сивков

АНДАЛУЗИТОВЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ ИЗДЕЛИЯ ДЛЯ АНОДНЫХ ПЕЧЕЙ 483
А.П. Маргишвили, С.И. Гершкович, А.Н. Иксанова, В.В. Скурихин

СОВМЕСТНОЕ КОКСОВАНИЕ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА И НЕФТЕСОДЕРЖАЩЕГО 489
МАТЕРИАЛА В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ СОМООБЖИГАЮЩЕГОСЯ АНОДА
А.А. Пинаев, М.А. Глушкевич, Б.И. Зельберг, О.И. Дошлов, К.Е. Матренинский

ЧУГУН ДЛЯ ЗАЛИВКИ АНОДОВ С ОПТИМИЗИРОВАННЫМ 496
СОСТАВОМ БЕЗ ДОБАВЛЕНИЯ ФОСФОРА
А.Н. Савина, А.В. Ланьшин, В.Г. Бабкин, А.И. Черепанов, В.А. Кукарцев

ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЕЧЁННОГО 506
КОМПОЗИТА (Al-12Si)-Sn ПОСЛЕ ГОРЯЧЕЙ ДОПРЕССОВКИ
Н.М. Русин, А.Л. Скоренцев, В.Е. Караваев

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ, ...513
УПРОЧНЕННЫХ ЧАСТИЦАМИ БОРИДОВ ХРОМА
В.Г. Бабкин, А.И. Трунова

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СТАЛЕМЕДНЫХ.....517
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИИ
И.Л. Константинов, С.Б. Сидельников, Г.В. Архипов, Е.В. Феськов, К.А. Гоян

ЭФФЕКТИВНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ 524
КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА И ТИТАНА ДЛЯ СЕРЫХ ЧУГУНОВ И СТАЛИ
В.А. Полубояров, З.А. Коротаева, А.А. Жданок, Ф.К. Горбунов

РАЗДЕЛ IV. ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ / «БИРОНТОВСКИЕ ЧТЕНИЯ»

ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ И СВОЙСТВА ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА В АЛЮМИНИИ И ЕГО СПЛАВАХ НА СКОРОСТЬ И ХАРАКТЕР.....536
КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ИЗДЕЛИЯХ
С.В. Беляев, В.Ф. Фролов, Т.А. Богданова, Б.П. Куликов, А.И. Безруких, Е.Г. Партыко, А.А. Косович, Г.С. Саначева, И.В. Дубова, П.О. Юрьев

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АВТОМОБИЛЬНЫХ ДИСКОВ.541
КОЛЕС ИЗ ОПЫТНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al-Si-Mg
П.А. Удод, В.Р. Абалымов, Т.А. Орелкина, Т.Н. Дроздова

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ МОДИФИКАТОРА ИЗ СТРУЖКИ А85 549
НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ
О.В. Юшкова (Белоногова), А.С. Надолько, В.Ф. Фролов, В.В. Юшков , А.И. Безруких, С.Б. Сидельников, Н.Н. Загиров, П.М. Юрьев, А.Ф. Крюков, М.А. Балабанов

БЕЗОТХОДНОЕ ПРОИЗВОДСТВО АВТОМОБИЛЬНЫХ ДИСКОВ 561
ИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ
В.Р. Абалымов, В.П. Жереб, Ю.А. Клейменов

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ФАЗ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ-МАГНИЙ-ЦИНК 565
С СУММОЙ МАГНИЙ + ЦИНК = 8 %
Г.А. Меркулова

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ В ОПЫТНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ МАГНИЯ КОМПАНИИ СТРОЙБИС 573
И.М. Комелин

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ШТАМПОВОЙ СТАЛИ 4Х5МФС 584
Н.В. Ларионова, А.М. Токмин

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ

МОДЕРНИЗАЦИЯ КОНСТРУКЦИИ УСТАНОВКИ КОНФОРМ 591
Ю.В. Горохов, В.Н. Тимофеев, И.Ю. Губанов, Т.А. Плотникова, А.Г. Иванов

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИНДУКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ НА ХАРАКТЕР ОБРАЗОВАНИЯ ЖИДКОЙ ФАЗЫ ТИТАНОВОЙ ЗАГОТОВКИ 597
В.Б. Демидович, М.Ю. Хацаюк, В.Н. Тимофеев, А.А. Максимов

РАЗДЕЛ V. ЛИТЬЕ, ОМД И 3D АЛЮМИНИЯ И СПЛАВОВ

ЛИТЬЕ АЛЮМИНИЯ И СПЛАВОВ

УПРАВЛЕНИЕ КАЧЕСТВОМ ЛИТЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СИЛУМИНОВ НА ОСНОВЕ ЯВЛЕНИЯ СТРУКТУРНОЙ НАСЛЕДСТВЕННОСТИ 606
К.В. Никитин, В.И. Никитин

ПЕРЕРАБОТКА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ 6XXX – ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ 614
Samuel R. Wagstaff

ПЕРЕПРОЕКТИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ КОНСТРУКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ ДЛЯ ВЫБОРА ЭКОЛОГИЧЕСКИ ПРИЕМЛЕМЫХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПРОЦЕССОВ 633
C. Hodonou, M. Balazinski, C. Mascle, M. Brochu

CUMITHERM®– СОВРЕМЕННАЯ КЕРАМИКА С НУЛЕВЫМ РАСШИРЕНИЕМ И ЕЁ ПРИМЕНЕНИЕ 648
Сантану Мандал, Суреш Кумар Чатаконда, Арижит Чаттержи, Шиям С Рао

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДИКИ И ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗА СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРОДА В РАСПЛАВЕ АЛЮМИНИЯ 667
С.В. Беляев, В.Ф. Фролов, В.Н. Баранов, Т.А. Богданова, И.Ю. Губанов, А.И. Безруких, Б.П. Куликов, Е.М. Лесив, Е.Г. Партыко, А.А. Косович

ПРОИЗВОДСТВО КАТАНКИ ИЗ ТВЕРДЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ СОВМЕЩЕННОЙ ПРОКАТКИ-ПРЕССОВАНИЯ 674
А.В. Сальников, А.В. Стрелов, М.М. Мотков

ПОПЕРЕЧНЫЙ КРАЕВОЙ ЭФФЕКТ В МГД-ПЕРЕМЕШИВАТЕЛЕ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА 682
В.Н. Тимофеев, М.Ю. Хацаюк

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПЕРЕМЕШИВАТЕЛЯ ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОГО ЛИТЬЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СЛИТКОВ 697
В.Н. Тимофеев, М.В. Первухин, М.Ю. Кучинский

МАГНИТОГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА 703
Е.А. Павлов, Д.Н. Иванов, П.О. Гасанов

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ВЫСОКОПРОЧНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ 713
А.В. Фролов, А.Н. Алабин, М.М. Мотков

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ ЭКОНОМНОЛЕГИРОВАННЫХ ВЫСОКОПРОЧНЫХ АЛЮМИНИЕВО-СКАНДИЕВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В АВТОМОБИЛЬНОМ ТРАНСПОРТЕ И СУДОХОДСТВЕ 717
В.Н. Баранов, С.Б. Сидельников, Ю.А. Зенкин, В.Ф. Фролов, Д.С. Ворошилов, О.В. Якивьюк, И.Л. Константинов, Р.Е. Соколов, И.Н. Белоконова

ОБРАБОТКА МЕТАЛЛА ДАВЛЕНИЕМ

РАССЧЕТ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА НЕПРЕРЫВНОГО ЛИТЬЯ-ПРЕССОВАНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ 719
А.Г. Иванов, Ю.В. Горохов, Е.Н. Пузин, П.А. Удод

ПРАКТИЧЕСКАЯ МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ КОНТАКТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗАГОТОВКИ С ИНСТРУМЕНТОМ В ПРОЦЕССАХ ХОЛОДНОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ 727
А.Н. Абрамов, Э.И. Фахретдинова, Г.И. Рааб

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ ПЛАКИРУЮЩЕГО СЛОЯ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕФОРМАЦИИ ПО СЕЧЕНИЮ СЛИТКА 735
В.В. Яшин, Э.Д. Беглов, Е.В. Арышенский, И.А. Латушкин

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМОВ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПРИ ГОРЯЧЕЙ ОБЪЕМНОЙ ШТАМПОВКЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ СТОЙКОСТИ ШТАМПОВОГО ИНСТРУМЕНТА 745
И.О. Астрашабов, И.Л. Константинов, И.Ю. Губанов

АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗРАБОТКИ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ 751
И.Ю. Михайлов, В.А. Королев, А.Г. Евгенов

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТСЕВОВ ПРОИЗВОДСТВА АДДИТИВНЫХ ПОРОШКОВ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ГАЗООБРАЗОВАТЕЛЕЙ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ 756
А.В. Гаршев, В.И. Путляев, И.В. Колесник, П.В. Евдокимов, А.К. Петров, А.В. Четвертухин, С.В. Заботнов, Л.А. Головань, А.А. Грунин, А.А.Федянин

РАЗДЕЛ VI. ЭЛЕКТРОТЕРМИЯ КРЕМНИЯ, ЧЕРНЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ И ПРАКТИКА ВЕДЕНИЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКИ КРЕМНИЯ 762
К.С. Ёлкин

ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕДЕНИЯ БРИКЕТОВ ИЗ ПОЛУКОКСА БУРОГО УГЛЯ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКЕ ТЕХНИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ 769
Д.К. Ёлкин, М.К. Тимофеев, Д.В. Дресвянский, А.А. Молявко, К.С. Ёлкин

ПРИМЕНЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УГЛЕЙ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ 774
О.И. Нохрина, И.Д. Рожихина, И.Е. Ходосов

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ КВАРЦА И ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ШИХТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАВКИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ 779
Н.Н. Зобнин

О ТЕХНОЛОГИЯХ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА АЛЮМИНИЕВО-КРЕМНИЕВЫХ СПЛАВОВ 787
Д.К.Ёлкин, С.В. Кошкин, А.А.Молявко, М.К. Тимофеев, К.С.Ёлкин

ИСПЫТАНИЯ УГОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗ АНТРАЦИТОВ ВИТРИНИТОВОГО ТИПА 790
Д.К. Ёлкин, Д.В. Дресвянский, А.А.Молявко, К.С. Ёлкин

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ШЛАКОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ РАФИНИРОВАНИИ ТЕХНИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ 794
Д.К. Ёлкин, И.Д. Рожихина, И.Е. Ходосов, А.Е. Бусько, А.А. Молявко, М.К. Тимофеев, К.С. Ёлкин

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЗ В ШЛАКЕ, ОБРАЗУЮЩЕМСЯ ПРИ РАФИНИРОВАНИИ ТЕХНИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ 797
А.Е. Бусько, Т.Т. Фереферова

ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПО СНИЖЕНИЮ СОДЕРЖАНИЯ МЕЛКИХ КЛАССОВ 799
ПРИ ДРОБЛЕНИИ КРЕМНИЯ
В.Ю. Ковалёв

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАФИНИРОВАНИЕ ТЕХНИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ 803
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ШЛАКОВ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА
Д.К. Ёлкин, С.В. Кошкин, А.А. Молявко, М.К. Тимофеев, К.С. Ёлкин

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ОЧИСТКИ ТЕХНИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ ОТ ФОСФОРА.....807
К.С. Ёлкин, Б.И. Зельберг

О ПУТЯХ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ.....813
ПРОЦЕССОМ ВЫПЛАВКИ ТЕХНИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ
А.В. Сивцов, К.С. Елкин

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СУХОЙ СЕПАРАЦИИ МИКРОКРЕМНЕЗЁМА.....818
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЕВЫХ ПРОДУКТОВ
В.В. Кондратьев, С.А.Небогин, А.С. Запольских

УЛУЧШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ РЕЛЬСОВ ПУТЁМ СНИЖЕНИЯ 824
СОВОКУПНОСТИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В РЕЛЬСОВОЙ СТАЛИ,
ВОЗНИКАЮЩИХ ВСЛЕДСТВИЕ ПРИМЕСЕЙ В ЛЕГИРУЮЩЕМ ФЕРРОСИЛИЦИИ
М.Г. Штайгер, А.И. Лисицын, С.В. Палкин, К.С. Ёлкин, А.Е. Балановский,
В.В. Кондратьев, А.И. Карлина

XIII КОНФЕРЕНЦИЯ «ЗОЛОТО СИБИРИ»

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ ЗОЛОТЫХ РУД ОЛИМПИАДИНСКОГО ГОКА И ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ПОВТОРНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ 834
В.А. Макаров, В.И. Брагин, Е.В. Малыхин

СРЕДНЕМАСШТАБНЫЕ РЕГИОНАЛЬНЫЕ ГЕОЛОГОСЪЕМОЧНЫЕ РАБОТЫ, КАК ОСНОВА ПРОГНОЗА ПОИСКОВ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ РАЗВИТИЯ В ПРЕДЕЛАХ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ 843
О.В. Петров, М.А. Шишкин, Н.И. Гусев, Е.И. Берзон, В.Ф. Проскурнин, А.А. Багаева

ПЕРМО-ТРИАСОВАЯ МЕТАЛЛОГЕНИЯ ЗОЛОТА ЦЕНТРАЛЬНОЙ АЗИИ 851
Н.Л. Добрецов, А.С. Борисенко, В.В. Ярмолюк, Е.А. Наумов, Ю.А. Калинин, К.Р. Ковалев, И.В. Гаськов

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЗОЛОТОРУДНЫХ ОБЪЕКТОВ ПО ДАННЫМ КОМПЛЕКСНЫХ АЭРОГЕОФИЗИЧЕСКИХ РАБОТ 854
Ф.Д. Лазарев, А.Н. Онищенко, В.В. Ромашко, Р.Е. Волгин

СВЯЗЬ ЗОЛОТОГО ОРУДЕНЕНИЯ ЕНИСЕЙСКОГО КРЯЖА СО СТРУКТУРАМИ ЛЕВОСДВИГОВОГО СЖАТИЯ И РАСТЯЖЕНИЯ 862
С.М. Макеев

ПЕРСПЕКТИВЫ ВЫЯВЛЕНИЯ НОВЫХ КРУПНООБЪЕМНЫХ ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В УГЛЕРОДИСТО-КАРБОНАТНО-ТЕРРИГЕННЫХ КОМПЛЕКСАХ ОБРАМЛЕНИЯ СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ 884
Р.Х. Мансуров

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПЛОЩАДЕЙ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ НА ПОИСКИ ЗОЛОТА, НА ОСНОВЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОБРАБОТКИ АЭРО- И КОСМИЧЕСКИХ ГИПЕРСПЕКТРАЛЬНЫХ ДАННЫХ 889
А.А. Кирсанов, О.В. Петров, К.Л. Липияйнен, М.Ю. Смирнов, Г.А. Кирсанов, В.О. Павлова

БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ В КОБАЛЬТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ 898
В.И. Лебедев

ОСНОВНЫЕ ЭПОХИ ФОРМИРОВАНИЯ РОССЫПНОЙ ЗОЛОТОНОСНОСТИ (ВОСТОК СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ) 913
З.С. Никифорова

ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВ РОССЫПНОЙ ЗОЛОТОНОСНОСТИ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ АНАБАРСКОГО ЩИТА 915
А.И. Кубышев, Н.Г. Науменко

РОЛЬ БИОГЕННЫХ ФАКТОРОВ В ОБРАЗОВАНИИ ЗОЛОТА ИЗ КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ И РОССЫПЕЙ САЛАИРА 921
Ю.А. Калинин, Н.А. Бакшеев, Л.М. Житова, Е.И. Фрадкин

ЗОЛОТО И МПГ РОССЫПЕЙ АНАБАРСКОГО ЩИТА 928
А.М. Сазонов, Н.Г. Науменко, В.В. Лаптев, С.А. Сильянов

ВЛИЯНИЕ СЕЗОННОГО ПРОМОРАЖИВАНИЯ И ПРОГРЕВАНИЯ СУЛЬФИДОВ НА ЧАСТИЦЫ ЗОЛОТА В ТЕХНОГЕННО-МИНЕРАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ 942
В.А. Наумов, А.Ш. Хусаинова

МЕХАНИЗМЫ НАКОПЛЕНИЯ ЗОЛОТА НА УГЛЯХ 952
В.А. Наумов, Б.М. Осовецкий

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ САМОРОДНОГО ЗОЛОТА 962
С.В. Липко, К.Ю. Арсентьев, В.Л. Таусон, Р.Г. Кравцова

КОМПЛЕКСНАЯ МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА Pb-Zn РУД С ПРИМЕНЕНИЕМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВТОРИЧНЫХ ИОНОВ 974
Г.В. Белоконов, Axel D. Renno, S. Haser, J. Krause R. Ziegenrücker

МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВАЯ БАЗА ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СИБИРИ 981
Д.А. Корчагина, В.В. Кузнецов, Т.В. Серавина

ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ РТУТНО-СЕРЕБРЯНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В МЕСТОРОЖДЕНИЯХ 991
РАЗЛИЧНОЙ ФОРМАЦИОННОЙ ПРИНАДЛЕЖНОСТИ
В.И. Лебедев

ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТЬ ВОЗРОЖДЕНИЯ КОБАЛЬТОВОГО ПРОИЗВОДСТВА В ТУВЕ 1003
В.И. Лебедев

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ВЫБОРА ОПТИМАЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ГЕОФИЗИЧЕСКИХ 1017
МЕТОДОВ ПРИ ИССЛЕДОВАНИЯХ НА ТВЁРДЫЕ ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ
А.Н. Орехов, К.А. Орехов, Д.Ю. Расковалов, И.С. Соболев

ИСХОДНЫЕ, ПРЕОБРАЗОВАННЫЕ И ИНТЕРПОЛЯЦИОННЫЕ ДАННЫЕ.....1026
ПРИ ГЕОЛОГИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ РУДНЫХ ТЕЛ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
ЦВЕТНЫХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
М. М. Лабушев

СОСТАВ, СВОЙСТВА И ПОВЕДЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ 1035
ПРИ ИЗМЕЛЬЧЕНИИ СУЛЬФИДНЫХ РУД ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ
С.В. Карасев, А.С. Романченко, С.А. Воробьев, А.А. Карачаров,
Е.С. Каменский, Е.А. Бурдакова, Ю.Л. Михлин

ПЕРЕДОВОЕ ОБОРУДОВАНИЕ КОМПАНИИ «ИТОМАК» В ТЕХНОЛОГИИ ДОБЫЧИ.....1041
И ГЕОЛОГОРАЗВЕДКЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
С.И Афанасенко

ОПТИМИЗАЦИЯ СХЕМЫ ОБОГАЩЕНИЯ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ "ВЕРНИНСКОЕ".....1050
С ПРИМЕНЕНИЕМ СКОРОСТНОЙ ПЕСКОВОЙ (ФЛЭШ-) ФЛОТАЦИИ
С.В. Булгаков, Д.В. Малыхин, Р.Г. Елизаров, С.И. Савушкина, П.В. Егорова

ОПЫТ СКВАЖИННОГО ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА 1057
НА СЕВЕРО-ДОЛГОМЫСОВСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ
ЗОЛОТОНОСНЫХ КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ
Н.П. Седов

XI КОНФЕРЕНЦИЯ «МЕТАЛЛУРГИЯ ЦВЕТНЫХ, РЕДКИХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ»

РАЗДЕЛ I. МЕТАЛЛУРГИЯ ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ХЛОРИДА СКАНДИЯ СМЕСЬЮ ТРИБУТИЛФОСФАТА И МОЛЕКУЛЯРНОГО ЙОДА 1066
А.А. Кузьмина, В.И. Кузьмин

АВТОКЛАВНАЯ ПЕРЕРАБОТКА МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО ФАЙНШТЕЙНА 1075
К.А. Каримов, А.В. Крицкий, Л.Г. Елфимова, С.С. Набойченко

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ АВТОКЛАВНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ХАЛЬКОПИРИТНОГО КОНЦЕНТРАТА 1081
А.В. Крицкий, К.А. Каримов, С.С. Набойченко

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ АВТОКЛАВНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ХАЛЬКОПИРИТНОГО КОНЦЕНТРАТА 1089
А.В. Крицкий, К.А. Каримов, С.С. Набойченко

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ИЗУЧЕНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ГРАНАТА $Dy_3Fe_5O_{12}$ 1095
Н.П. Евсевская, Г.Л. Пашков, Е.В. Линок, Л.С. Тарасова

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИЛЬНООСНОВНОГО АНИОНИТА АВ 17-8 1099
А.Ю. Павликов, Т.В. Трофимова, С. В. Сайкова

ОСАЖДЕНИЕ ФОСФАТ-ИОНА ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ РАЗЛОЖЕНИИ НИТРАТА ЖЕЛЕЗА В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ 1104
Д.В. Кузьмин, В.И. Кузьмин, Г.Н. Бондаренко

ПЕРЕРАБОТКА АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ВИСМУТА С ПОЛУЧЕНИЕМ ЦИТРАТОВ 1113
Е.С. Найденко, Б.П. Толочко, А.С. Даминов, Ю.М. Юхин

ЭКСТРАКЦИОННО-ПИРОЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТЕКЛАХ 1124
Т.Н. Патрушева, А.И. Хольκин, Г.Н. Шелованова, А.Л. Белоусов, В.А. Федяев, А.И. Слизкова, Е.Л. Торокова

ЭКСТРАКТЫ КАК ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ И ПОКРЫТИЙ ЭКСТРАКЦИОННО ПИРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ 1133
Ю.М. Юхин, А.И. Титков, О.А. Логутенко, К.В. Мищенко, Н.З. Ляхов

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИНЕТИКУ ОСАЖДЕНИЯ ФЕРРИ-ИОНОВ В ФОРМЕ КОМПЛЕКСНЫХ ОСНОВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 1144
В.М. Пискунов, С.В. Пискунова

ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

РАБОТА ПЕЧЕЙ ВЗВЕШЕННОЙ ПЛАВКИ В ЗАПОЛЯРНОМ ФИЛИАЛЕ ПАО «ГМК «НОРИЛЬСКИЙ НИКЕЛЬ» ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СЫРЬЯ 1150
С.Г. Анапольская, Р.А. Марчук, А.Ф. Петров, А.И. Юрьев

ПРОБЛЕМНЫЕ ВОПРОСЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СГУЩЕНИЯ 1161
А.В. Бауман

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ СУЛЬФИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 1169
В.С. Чекушин, Н.В. Олейникова, А.В. Донцов

ПЕРЕРАБОТКА СУЛЬФИДНОГО МЕДНОГО КОНЦЕНТРАТА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ 1189
ОБЖИГОМ С ХЛОРИДОМ НАТРИЯ И ПОСЛЕДУЮЩИМ ДВУХСТАДИЙНЫМ
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕМ ОГАРКА
П.В.Александров, А.С.Медведев, В.А Имидеев

РЕКОНСТРУКЦИЯ УЧАСТКА ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРЫ ИЗ ГАЗОВ 1191
ПЕЧЕЙ ВАНЮКОВА ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ
ЗАПОЛЯРНОГО ФИЛИАЛА ПАО «ГМК «НОРИЛЬСКИЙ НИКЕЛЬ»
Ю.В. Васильев, Д.В. Румянцев, Л.Б. Цымбулов

АПРОБАЦИЯ ВАКУУМ-ДИСТИЛЛЯЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАФИНИРОВАНИЯ.....1203
ЧЕРНОВОГО СЕЛЕНА ПРИМЕНИТЕЛЬНО К УСЛОВИЯМ ТОО «КАЗАХМЫС СМЭЛТИНГ»
С.А. Требухов, А.В. Ниценко, Н.М. Бурабаева, А.А. Требухов, Ф.Х. Тулеутай

УТИЛИЗАЦИЯ ГАЗОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ЖИДКОГО И ТВЕРДОГО УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА 1212
ПРИ РАБОТЕ ПЕЧЕЙ ШЛАКОВОГО РАСПЛАВА
О.А. Власов, В.В. Мечев

ИЗУЧЕНИЕ ВЕРТИКАЛЬНОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ ОСАЖДЕНИЯ СОЛЕЙ.....1221
ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ИСПАРИТЕЛЬНОМ БАРЬЕРЕ
И. И. Вашлаев, А.Г. Михайлов, М.Ю. Харитонова, М.Л. Свиридова

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗОВ ВЕЛЬЦПЕЧЕЙ 1228
НА ПОКАЗАТЕЛИ РАБОТЫ РУКАВНЫХ ФИЛЬТРОВ
Л.А. Филянова Л.А., Н.М. Сухова

МЕТОД ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МОЛИБДЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА 1234
Д.П. Хомоксонова, Е.С. Кашкак, И.Г. Антропова

ПРОБЛЕМНЫЕ ВОПРОСЫ ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

РАЗВИТИЕ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ОПЫТНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ..1240
ПО ОБОГАЩЕНИЮ РУДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ
НОРИЛЬСКОГО ПРОМЫШЛЕННОГО РАЙОНА
А.И. Юрьев, Л.С. Лесникова, В.И. Брагин

МОНИТОРИНГ ПРИРОДНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СТРУКТУРНО-ТЕКСТУРНЫХ.....1251
ОСОБЕННОСТЕЙ -НИКЕЛЕВЫХ РУД ПЕЧЕНГИ В ПРОЦЕССЕ ОБОГАЩЕНИЯ
НА ОФ АО «КОЛЬСКАЯ ГМК»
С.В. Лихачева, Ю.Н. Нерадовский, О.А. Васильева

ПРОВЕДЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ИЗУЧЕНИЮ ВЛИЯНИЯ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ 1255
МИНЕРАЛОВ НА ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ
ОКИСЛЕННЫХ МЕДНЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАЗАХСТАНА ПРИ РАЗЛИЧНОЙ
ВЫСОТЕ СЛОЯ ОТСЫПАЕМОЙ РУДЫ
Н.В. Сизикова, Л.Б. Кушакова, Е.В. Нехорошева

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОТОКОВ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ ПРИМЕНИТЕЛЬНО 1262
К ПРОЦЕССАМ ЭЛЕКТРОЛИЗА
К.В. Митин

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕЕ, ЭЛЕКТРОХРОМНОЕ СТЕКЛО 1268
И СОЛНЕЧНЫЕ БАТАРЕИ НА СТЕКЛЕ
Т.Н. Патрушева, А.И. Холькин, Н.Ю. Снежко, А.Л. Белоусов, В.А. Федяев,
А.И. Слизкова, Е.Л. Торокова

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЖЕЛЕЗОЦИНКСОДЕРЖАЩЕЙ ПЫЛИ 1279
А.Е. Патрушов, Н.В. Немчинова, А.А. Тютрин, Д.Н. Чувашов

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ДИБУТИЛДИТИОФОСФАТА МЕДИ 1284
Д.И. Сайкова

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ДИБУТИЛДИТИОФОСФАТА СВИНЦА.....1290
Д.И. Чистяков, Д.И. Сайкова

РАЗДЕЛ II. МЕТАЛЛУРГИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

РЕШЕНИЯ BASF ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОБОГАЩЕНИЯ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД 1298
Камкин Р.И., Александров П.В., Фролов В.С.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЫСОТЫ СЛОЯ ОТСЫПАЕМОЙ РУДЫ НА ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАЗАХСТАНА 1301
О.Ю. Браилко, Н.В. Сизикова, Д.Б. Касымова

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТО-СУРЬМЯНИСТОГО ФЛОТАЦИОННОГО КОНЦЕНТРАТА 1308
Р.Э. Русалев, Д.А.Рогожников, С.С. Набойченко, С.В.Гроховский, С.Ю. Челноков

ПЕРСПЕКТИВЫ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛИСТО-МЫШЬЯКОВЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФИДНЫХ РУД 1316
С.Т. Шалгымбаев, Л.С. Болотова, Б.Б. Джалолов, Г.В. Яковенко

ИННОВАЦИОННЫЕ БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В СОВРЕМЕННОЙ ЗОЛОТОДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ 1323
А.В. Белый, Н.В. Солопова, А.Н. Телеутов, Г.С. Красильников, В.С. Секачев, А.А. Ревенко, А.П. Малашонок

РАЗНООБРАЗИЕ МИКРООРГАНИЗМОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В БИОГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ 1333
А. Г. Булаев

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА НА ПРОЦЕССЫ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ 1340
А.А. Стародубцева, К.К. Ключевский

ПРАКТИКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГОЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ НА ЗИФ 1345
С.В. Дроздов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЙ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА ПРОБИРНО-ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ИОНООБМЕННЫХ СМОЛАХ 1354
М.С. Жарликов, М.В. Гурова

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПРОДУКТОВ ГРАВИТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ ВИНТОВОГО ШЛЮЗА ХВОСТОВ СОРБЦИИ 1358
А.А. Стародубцева, А.А. Идатчиков

К ВОПРОСУ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОМПРОДУКТОВ 1363
В.С. Чекушин, Н.В. Олейникова, О.Н. Лобанова

ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ИРИДИЯ(0) В КИСЛЫХ СРЕДАХ 1370
Р. В. Борисов, О. В. Белоусов, Л. И. Дорохова, А. М. Жижаев

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ И ВЫСОКОСТАБИЛЬНЫХ ГИДРОЗОЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА 1376
С.А. Воробьев, С.В. Сайкова, Е.А. Вишнякова, А.С. Романченко, С.М. Жарков, Ю.Л. Михлин

ЭКСТРАКЦИЯ СЕРЕБРА ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ НЕЙТРАЛЬНЫМИ ФОСФОРТИОСОДЕРЖАЩИМИ РЕАГЕНТАМИ 1380
Н.А.Григорьева, И.Ю.Флейтлих

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГУМИНОВОГО СОРБЕНТА ИЗ САПРОПЕЛЯ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ПАЛЛАДИЯ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ 1383
Д.С. Платонова, Л.Н. Адеева, В.Ф. Борбат

СИНТЕЗ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА, С ПОКРЫТЫХ ЗОЛОТОЙ ОБОЛОЧКОЙ 1391
Т.В. Трофимова, С.В. Сайкова, Д.И. Чистяков

CONTENTS

XXIII CONFERENCE «ALUMINIUM OF SIBERIA»

PART I. ALUMINA PRODUCTION

CURRENT DEVELOPMENT STAGE OF THE LEADING SCIENTIFIC SCHOOL 13
OF METALLURGISTS OF THE MINING UNIVERSITY
V.M. Sizyakov

ON THE CREATIVE PATH OF PROFESSOR V.M. SIZYAKOV 18
E.V. Sizyakova

RESEARCH OF THE PROCESS TKGA PRECIPITATION AND ITS CONVERSION 25
WITH PRODUCTION OF LOW-MODULUS ALUMINATE SOLUTIONS
V.V. Vasiliev, V.M. Sizyakov, V.N. Brichkin, D.V. Fedoseev

CONDITIONING AND MODIFICATION COMPOSITION OF THE SLUDGE OF ALUMINA 33
PRODUCTION TO INCREASE EFFICIENCY OF THEIR DISPOSAL
R.V. Kurtenkov, V.M. Sizyakov, V.N. Brichkin, I.S. Kurudimov

SAFETY TRANSFER OF BAUXITE SLURRY AND RED MUD 43
IN THE ALUMINA PRODUCTION PROCESS
Thoralf Rassmann

SPECIFIC FEATURES OF SCANDIUM BEHAVIOR DURING SODIUM BICARBONATE 62
DIGESTION OF RED MUD
A.G. Suss, N.V. Kuznetsova, A.V. Kozyrev, S.N. Gorbachev, A.V. Panov

IMPLEMENTATION OF ADVANCED PROCESS CONTROL SYSTEM (APC)....70
AT CALCINATION AREA OF JSC “RUSAL ACHINSK”
D.G. Shupyatskiy, E.A. Krasnokutskiy, Y.B. Folomkin

STUDY OF CRYSTAL GROWTH OF RECYCLED SODA AT BOGOSLOVSK REFINERY 78
A.V. Perestoronin, G.V. Tokarev, M.N. Pechyonkin, E.N. Mitrofanova

PRODUCTION-SCALE EXPERIENCE OF HYDROCHEMICAL PROCESSING OF SINTER 85
AT BAZ-SUAL. RESULTS
A.V. Panov, S.F. Ordon, M.N. Pechyonkin, A.V. Vailert, E.N. Mitrofanova,
E.N. Elyakina, O.N. Milshin, A.N. Fedyaev

EXPERIENCE OF NIKOLAEV ALUMINA REFINERY CO. LTD IN REDUCING HEAT INPUT 93
BY MEANS OF IMPLEMENTATION OF PRODUCTION EFFICIENCY MODELING
N.G. Arkhangelskiy, D.Yu. Kashyrov

TRIALS OF NEW TYPES OF REDUCING AGENTS IN SLURRY CHARGE....99
AT PAVLODAR ALUMINA PLANT
D.D. Dauletov, S.A. Tverdokhlebov

USAGE OF SYSCAD SOFTWARE FOR DETERMINATION OF OPTIMAL PARAMETERS 109
OF HYDROMETALLURGICAL EQUIPMENT FOR ALUMINA PRODUCTION
AT JSC "SUAL "UAZ-SUAL"
S.A. Lobanov, M.V. Filinkov, V.O. Golubev

SPECIAL FEATURES OF SAMPLE PREPARATION AND MS ANALYSIS OF TRACE IMPURITIES ...115
IN ALUMINA, ALUMINIUM AND ALUMINA PRODUCTION PRODUCTS
T.G. Golovanova, T.P. Mukina, Yu.A. Chernyshova, A.P. Nechitaylov, A.G. Suss

POSSIBILITIES OF USING THE RUSAL ACHINSK MATHEMATICAL MODEL TO IMPROVE 122
THE PRODUCTION EFFICIENCY OF ALUMINA AND SODA PRODUCTS
D.G. Chistyakov, V.O. Golubev, A.V. Aleksandrov, E.Y. Locke, Y.M. Dontsov

CONTROL OVER PARTICLE SIZE DISTRIBUTION OF ALUMINUM HYDROXIDE GENERATED..128
AT ALUMINATE LIQUORS DECOMPOSITION UNDER CONDITIONS OF RUSAL NIKOLAEV LTD.
P.V. Zhmurkov, E.V. Kompaniiets

DESIGN OF A COMPUTER MODEL ROTARY KILN FOR SINTERING NEPHELINE MIXTURE.....135
A. V. Alexandrov, N. V. Nemchinova

IMPROVEMENT OF TECHNOLOGY FOR GALLIUM PRODUCTION.....143
FROM SPENT LIQUORS OF ALUMINA REFINERIES
A.A. Damaskin, M.N. Pechyonkin, V.G. Kravchenko, E.V. Kovalev

CFD APPLICATION IN MODERNIZATION OF THE HEAD THICKENER AT ACHINSK REFINERY 146
D.S. Maiorov, A.A. Damaskin, A.V. Aleksandrov

ALTERNATIVE WAYS OF UTILIZATION OF DUST OF GAS-PURIFYING CONSTRUCTIONS OF ALUMINOUS PRODUCTION 154
I.I. Shepelev, N.N. Bochkov, I.S. Styglits, E.I.Zhukov, A.Y. Sakhachev, A.M. Nemerov, E.N. Eskova, A.M. Zhyzhaev, N.V. Golovnykh

ENERGY-SAVING TECHNOLOGY OF BATCH PREPARATION FOR ALUMINA PRODUCTION 158
M.A. Seredkin, A.N. Anushenkov, I.I. Shepelev

ECOTOXICOLOGICAL RESEARCHES OF TECHNOGENIC MATERIALS OF ALUMINOUS PRODUCTION 164
I.I. Shepelev, E.N. Eskova, I.S. Styglits, E.I. Zhukov, A.Yu. Sakhachev, A.M. Nemerov

NEW APPROACHES IN PREPARATION AND ENRICHMENT OF HIGH-SILICA ALUMINUM RAW MATERIALS 175
V.A. Arsentyev, A.O Mezenin, V.V.Gladkova, T.N. Mukhina

PROCESSING OF HIGH SILICON ALUMINUM RAW MATERIAL WITH THE USE OF LOW-CUTTING TECHNOLOGICAL FUEL 183
V.N. Brichkin, V.M. Sizyakov, A.G. Suss, A.V. Panov, A.A. Smirnov

TESTING OF THE EXPERIMENTAL COMPLEX FOR THE PRODUCTION OF ALUMINA BY THE ACID METHOD FROM HIGH-SILICON ALUMINUM RAW MATERIALS 185
B.G. Balmaev, V.I. Pak, M.A. Ivanov, A.A. Smirnov

PART II. ALUMINIUM REDUCTION TECHNOLOGY

ENERGY BALANCE OF ALUMINIUM REDUCTION CELLS AND WAYS OF SPECIFIC POWER CONSUMPTION REDUCTION 192
Halvor Kvande

HOW TO MINIMIZE THE CARBON FOOTPRINT FROM ALUMINIUM SMELTERS 198
Halvor Kvande

FUTURE TECHNOLOGIES IN ALUMINIUM PRODUCTION 205
G.A. Sirazutdinov, V.A. Kryukovsky, P.V. Polyakov

STUDIES ON WASTE HEAT RECOVERY IN ALUMINUM ELECTROLYSIS 218
Zhaowen Wang, Bingliang Gao, Youjian Yang, Wenju Tao, Fengguo Liu, Zhongning Shi, Xianwei Hu

EVOLUTION OF RUSSIAN TECHNOLOGY FOR THE PRODUCTION OF ALUMINIUM BY REDUCTION 233
V.A. Kryukovskiy, M.Ya. Mintsis, P.V. Polyakov, G.A. Sirazutdinov

INERT ANODES IN ALUMINIUM REDUCTION CELL: OVERVIEW 245
S. K. Padamata, P. Polyakov, A. Yasinsky

THE DISSOLUTION BEHAVIOR OF ALUMINA IN ALUMINUM ELECTROLYSIS 260
Bingliang Gao, Zhaowen Wang, Youjian Yang, Yipeng Huang, Zhongning Shi, Xianwei Hu

CONSEQUENCES OF POOR MATERIAL CHOICES IN POTLININGS 279
Richard Jeltsch

RESPONSE OF CRYOLITIC BATH TO FLEXIBLE POTLINE POWER SHIFTS 288
Jingjing Liu, Mark Taylor, Mark Dorreen

TECHNICAL MEASURES FOR INCREASING THE LIFE OF POTS IN ALRO SLATINA 301
Gheorghe Dobra, Marian Cilianu, Gilbert Ciobanu, Laurentiu Mircescu

LOW-TEMPERATURE SYNTHESIS OF TITANIUM DIBORIDE 321
E. S. Gorlanov, V.Yu. Bazhin, S.N. Fedorov

DEVELOPMENT OF THE TECHNOLOGY OF OBTAINING THE BINDING PITCH FOR THE ANODE MASS THROUGH THERMAL DISSOLUTION 333
F. Buryukin, S. Kositcyna, P. Kuznetsov, V. Frizorger, E. Marakushina

EXTENSION OF SERVICE LIFE OF ALUMINUM ELECTROLYSIS CELL THROUGH A LOCAL HOT REPAIRING METHOD OF THE CATHOD BOTTOM 338
G. Nagibin, I. Puzanov, A. Zavadyak, A. Proshkin, S. Dobrosmyslov, E. Fedorova

ANALYSIS OF COMPOSITION AND PROPERTIES OF ANODE SPIKES 343
N.V. Belousova, R.V. Borisov, M.Yu. Korobova

THE EFFECT OF SECTIONING THE SELF-BAKING ANODE ON THE PERFORMANCE 352
OF AN ALUMINUM REDUCTION CELL
S.G. Shahrai, A.A. Dekterev, P.A. Neobyavlyayushchiy, A.V. Minakov, A.P. Skuratov, N.A. Sharypov

BAGS WITH DIFFERENTIABLE FILTERING AREA TO UPGRADE DRY GAS SCRUBBING 361
SYSTEMS FOR ELECTROLYTIC PRODUCTION OF ALUMINUM
A.S. Zherdev, Yu.V. Bogdanov, S.Yu. Pavlov, A.G. Bernyatsky, A.I. Chashchin, S.V. Belousov

WASTE HEAT RECOVERY OF ALUMINUM SMELTER POTROOMS 372
TO HEAT "KRAMZENERGO" BOILER FEED WATER
Yu.I .Storozhev, A.P. Kravtsov, S.V. Malchik

ECONOMIC VALUE ADDED AND ITS USE IN MANAGEMENT 386
OF NON-FERROUS COMPANIES IN CURRENT ENVIRONMENT
O. M. Zotkov, A. V.Konik

DEVELOPMENT OF PRODUCTION DEVELOPMENT STRATEGY OF NON-FERROUS 398
COMPANIES IN REALITY OF EXTERNAL ENVIRONMENT
O. M. Zotkov, E. S. Belyaeva

PART III. CARBON MATERIALS

ANODE RAW MATERIALS

PROSPECTS FOR THE INTRODUCTION OF OIL-CONTAINING MATERIAL 401
IN THE PRODUCTION OF ANODE PASTE
A.A. Pinayev, A.M. Nadtochy, B.I. Zelberg, O.I. Doshlov

INCREASING OF EFFICIENCY OF THE USING CARBON-GRAPHITE MATERIALS 412
WITH LITHIUM ADDITIVES IN ELECTROLYSIS OF ALUMINUM
V.Yu. Bazhin, A.V. Saitov

PHYSICO-CHEMICAL MODELING OF THE PROCESSES OF OBTAINING 414
PETROLEUM COKE FROM TAR AND HEAVY RESIDUES OF OIL REFINING
I.V. Kuks, V.A. Bychinsky, K.E. Matreninsky

RESEARCH OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF MIX 418
OF OIL-CONTAINING MATERIAL AND COAL-TAR PITCH
A.A. Pinayev, M.A. Glushkevich, K.E. Matreninskiy, B.I. Zelberg

A METHOD OF EVALUATING ANODE PASTE IMPREGNATION DEGREE 426
S.A. Khramenko, V.Yu.Buzunov, S.A. Zykov

ANODE PRODUCTION AND PERFORMANCE IN POTS

TESTING OF ANODES, CATHODES AND RAMMING PASTE: 445
A MUST FOR SMELTERS AND PRODUCERS
Markus W. Meier, Julien Wyss and Raymond C. Perruchoud

INNOVATION OF PREBAKED ANODE DESIGN TO ENHANCE PRODUCTIVITY 464
V.Yu. Buzunov, V.Kh. Mann, I.V. Cherskikh, A.A. Soldatov, S.A. Koshkarev, J. Johnson, A.V. Zavadyak

ANODE QUALITY IMPROVEMENT METHODS DUE TO EFFICIENT SCREENING 473
OF SLAG DURING PREPARATION OF ANODE PASTE
A. E. Nikulkin

PARAMETER OPTIMIZATION AND EFFICIENCY IMPROVEMENT 479
OF SLOT CUTTING IN BAKED ANODES
A.N. Savina, A.S. Zherdev, E.A. Startsev, A.V. Sivkov

ANDALUSITE REFRACTORY PRODUCTS FOR ANODE FURNACES 486
A.P. Margishvili, S.I. Gershkovich, A.N. Iskanova, V.V. Skurikhin

JOINT COKING OF COAL-TAR PITCH AND OIL-CONTAINING MATERIAL 493
IN THE COURSE OF FORMATION THE ANODE
A.A. Pinayev, M.A. Glushkevich , B.I. Zelberg, O.I. Doshlov, K.E.Matreninsky

OPTIMIZED RODDING CAST IRON PRODUCED WITHOUT ADDITION OF PHOSPHOROUS 502
A.N. Savina, A.V. Lanshin, V.G. Babkin, A.I. Cherepanov, V.A. Kukartsev

TECHNOLOGY OF COMPOSITE MATERIALS PRODUCTION

STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE SINTERED COMPOSITE (Al-12Si)-Sn AFTER THE HOT DENSIFICATION 512
N.M. Rusin, A.L. Skorentsev, V.E. Karavaev

OBTAINING AND PROPERTIES OF COPPER BASED COMPOSITE MATERIALS, REINFORCED BY CHROMIUM BORIDES PARTICLES 516
V.G. Babkin, A.I. Trunova

INNOVATIVE TECHNOLOGIES FOR PRODUCING STEEL-COMPOSITE MATERIALS FOR ELECTROMETALLURGY 522
I.L. Konstantinov, S.B. Sidelnikov, G.V. Arkhipov, E.V. Feskov, K.A. Goian

EFFECTIVE MODIFIERS BASED ON NANO-DISPERSE POWDERS OF TUNGSTEN AND TITANIUM CARBIDES FOR GREY CAST IRON AND STEEL 535
V.A. Poluboyarov, Z.A. Korotaeva, A.A. Zhdanok, F.K. Gorbunov

PART IV. TECHNOLOGY OF NON-FERROUS METALS AND ALLOYS TREATMENT / "BIRONT'S MEMORY READINGS"

TREATMENT TECHNOLOGY AND PROPERTIES OF NON-FERROUS METALS AND ALLOYS

INFLUENCE OF HYDROGENOUS INCLUSIONS ON SPEED AND NATURE OF CORROSION PROCESSES OF ALUMINIUM AND ITS ALLOYS 540
S.V.Belyaev, V.F. Frolov, T.A. Bogdanova, B.P. Kulikov, A.I. Bezrukih, E.G. Partyko, A.A. Kosovich, G.S.Sanacheva, I.V. Dubova, P.O. Yuriev

TECHNOLOGICAL AND OPERATIONAL PROPERTIES OF AUTOMOBILE WHEEL DISKS FROM EXPERIMENTAL ALLOYS OF THE Al-Si-Mg 548
P.A. Udod, V.R. Abalymov, T.A.Orelkina, T.N. Drozdova

EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION OF THE MODIFIER FROM SHAVINGS AFTER CUTTING A85 ON THE STRENGTH CHARACTERISTICS OF ALUMINUM ALLOYS 560
O.V. Yushkova (Belonogova), A.S. Nadolko, V.F. Frolov, V.V. Yushkov , A.I. Bezrukikh, S.B. Sidelnikov, N.N. Zagirov, P.M. Yuryev, A.F.Kryukov, M.A. Balabanov

NON-WASTE PRODUCTION OF ALLOY WHEELS FROM ALUMINIUM ALLOYS 564
V.R. Abalymov, V.P. Zhereb, Yu.A. Kleimenov

IDENTIFICATION OF PHASES IN ALLOYS OF ALUMINUM-MAGNESIUM-ZINC SYSTEM WITH AMOUNT MAGNESIUM + ZINC = 8% 572
G.A. Merkulova

COMPARATIVE VALUE ENGINEERING OF THE USE OF VARIOUS REDUCING AGENTS IN THE PILOT PRODUCTION OF MAGNESIUM BY OK STROIBIS COMPANY 583
I.M. Komelin

A STUDY OF THE INFLUENCE OF THERMAL PROCESSES DURING SOLIDIFICATION ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF DIE STEELS H13 590
N.V. Larionova, A.M. Tokmin

EQUIPMENT FOR MATERIAL TREATMENT

MODERNISATION OF CONFORM SYSTEM 596
Yu.V, Gorokhov, V.N. Timofeev, I.Yu. Gubanov, T.A. Plotnikova, A.G. Ivanov

RESEARCH OF THE INFLUENCE OF GEOMETRIC PARAMETERS OF THE INDUCTION SYSTEM ON THE CHARACTER OF FORMATION OF THE LIQUID PHASE OF TITANIUM BLANK 604
V.B. Demidovich, M.Y. Khatsayuk, A.A. Maksimov, V.N. Timofeev

PART V. CASTING, TREATMENT AND 3D OF ALUMINIUM AND ALLOYS

CASTING OF ALUMINIUM AND ALLOYS

QUALITY CONTROL OF Al-Si CASTINGS BASED ON THE STRUCTURAL HEREDITY EFFECT .613
K.V. Nikitin, V.I. Nikitin, I.Yu. Timoshkin

RECYCLING OF 6XXX SERIES ALUMINUM ALLOYS-A STUDY 624
ON MECHANICAL PROPERTIES
Samuel R. Wagstaff

REDESIGN OF ALUMINUM AIRCRAFTS STRUCTURAL PARTS FOR ENVIRONMENT 641
FRIENDLY MANUFACRURING PROCESSES SELECTION
C. Hodonou, M. Balazinski, C. Mascle, M. Brochu

CUMITHERM®– A STATE-OF-THE-ART ZERO EXPANSION CERAMICS 658
AND ITS APPLICATIONS
Santanu Mandal, Suresh Kumar Chatakonda, Arijit Chatterjee, Shyam S Rao

IMPROVEMENT OF A TECHNIQUE AND EQUIPMENT FOR EXPRESS-ANALYSIS 673
OF HYDROGEN CONTENT IN ALUMINUM MELT
S.V. Belyaev, V.F. Frolov, V.N. Baranov, T.A. Bogdanova, I.Yu. Gubanov, A.I. Bezrukikh, B.P. Kulikov, E.M. Lesiv, E.G. Partyko, A.A. Kosovich

PRODUCTION OF HARD ALUMINUM ALLOY WIRE ROD BY COMBINED ROLLING 678
AND PRESSING
A. V. Salnikov, A.V. Strelov, M. M. Motkov

TRANSVERSE EDGE EFFECT IN MHD STIRRER OF LIQUID METAL 696
M.Yu. Khatsayuk, V.N. Timofeev

DEVELOPMENT OF THE ELECTROMAGNETIC STIRRER FOR CONTINUOUS CASTING 702
OF ALUMINIUM INGOTS
V.N. Timofeev, M.V. Pervukhin, M.Y. Kuchinskii

MAGNETOHYDRODYNAMIC TECHNOLOGIES FOR THE FOUNDRY OPERATION 708
E.A. Pavlov, D.N. Ivanov, P.O. Gasanov

DEVELOPMENT OF NEW HIGH-STRENGTH ALUMINUM ALLOYS 715
A.V. Frolov, A.N. Alabin, M.M. Motkov

STUDY OF STRENGTH PROPERTIES OF SEMI-FINISHED PRODUCTS 718
FROM ECONOMICALLY ALLOYED HIGH-STRENGTH ALUMINIUM-SCANDIUM ALLOYS
FOR APPLICATIONS IN AUTOMOBILE TRANSPORT AND SHIPPING
V.N. Baranov, S.B. Sidelnikov, Yu.A. Zenkin, V.F. Frolov, D.S. Voroshilov, O.V. Yakiv'yuk, I.L. Konstantinov, R.E. Sokolov, I.N. Belokonova

PRESSURE METAL TREATMENT

CALCULATION OF THE MAIN PARAMETERS OF THE CONTINUOUS CASTING.....726
PROCESS - PRESSING OF NON-FERROUS METALS
A.G. Ivanov, Y.V Gorokhov, E.N. Puzin, P.A. Udod

PRACTICAL METHODOLOGY FOR THE STUDY OF THE CONTACT INTERACTION.....731
BETWEEN A WORKPIECE AND A TOOL IN COLD DEFORMATION PROCESSES
A.N. Abramov, E.I. Fakhretdinova, G.I. Raab

INFLUENCE OF CLADDING LAYER THICKNESS ON STRAIN DISTRIBUTION.....740
OVER INGOT CROSS-SECTION
V.V. Yashin, E.D. Beglov, E.V. Aryshensky, I.A. Latushkin

RESEARCH OF MODES OF DEFORMATION DURING HOT FORGING ALUMINUM ALLOYS 748
BY COMPUTER MODELING METHOD FOR ESTIMATION OF THE STAMP
OF THE STAMPING TOOL
I.O. Astrashabov, I.L. Konstantinov, I.Y. Gubanov

ADDITIVE TECHNOLOGY

FUTURE DEVELOPMENTS OF DOMESTIC ALUMINUM ALLOY POWDERS 754
FOR ADDITIVE TECHNOLOGIES
I.Yu. Mikhailov, V.A. Korolev, A.G. Evgenov

ON THE POSSIBILITY OF USING THE SCRAP OF AM-POWDERS IN THE MANUFACTURING ...759
OF AAC FOAMING AGENTS AND METALLIC PIGMENTS
A.V. Garshev, V.I. Putlayev, I.V. Kolesnik, P.V. Evdokimov, A.K. Petrov, A.V. Chetvertukhin, S.V. Zabotnov, L.A. Golovan, A.A. Grunin, A.A. Fedyanin

PART VI. ELECTROTHERMY OF SILICON, NON-FERROUS AND FERROUS METALS

THEORETICAL ASPECTS AND PRACTICE OF GUIDING OF RECOVERY MELTING OF SILICON 768
K.S. Elkin

INVESTIGATION OF THE OF THE BROWN CHAR BRIQUETTES BEHAVIOR IN THE REDUCING SMELTING OF TECHNICAL SILICON 773
D.K. Elkin, M.K. Timofeyev, D.V. Dresvyanskiy, A.A.Molyavko, K.S. Elkin

THE USE OF STEAM COALS IN RECOVERY PROCESSES 778
O.I. Nockrina, I.D. Rozikhina, I.E. Khodosov

EFFECT OF THERMAL STABILITY OF QUARTZ AND GRANULOMETRIC COMPOSITION OF CHARGE MATERIALS ON THE PROCESS OF ELECTROTHERMAL SMELTING OF METALLURGICAL SILICON 786
N.N. Zobnin

ON THE TECHNOLOGY OF AL-SI ALLOYS QUALITY IMPROVEMENT 789
D.K. Yolkin, S.V. Koshkin, A.A. Molyavko, M.K. Timofeev, K.S. Yolkin

TESTS OF CARBON ELECTRODES PRODUCED FROM VITRINITIC ANTRACITIC COAL 793
D.K. Elkin, D.V. Dresvyanskiy, A.A.Molyavko, K.S. Elkin

RESEARCH OF PROPERTIES OF THE SLAGS WHICH ARE FORMED AT REFINEMENT OF TECHNICAL SILICON 796
D.K. Yolkin, I.D. Rognina, I.E.Hodosov, A.E. Busko, A.A. Molyavko, M.K. Timofeev, K.S. Yolkin

ANALYTICAL OPPORTUNITIES OF THE X-RAY PHASE ANALYSIS FOR THE QUANTITATIVE DEFINITION OF PHASES IN THE SLAG WHICH IS FORMED AT REFINEMENT OF TECHNICAL SILICON 798
A.E. Busko, T.T. Feferefrova

ENGINEERING SOLUTIONS FOR FINE GRAINS REDUCTION DURING SILICON GRANULATION PROCESS 801
V.Yu. Kovalyov

INDUSTRIAL SILICON OXIDIZING REFINEING USING VARIABLE COMPOSITION SLAGS 805
D.K. Yolkin, S.V. Koshkin, A.A. Molyavko, M.K. Timofeyev, K.S. Yolkin

RESEARCH OF TECHNOLOGIES OF CLEANING OF TECHNICAL SILICON FROM PHOSPHORUS 812
K.S. Yolkin, B.I. Zelberg

ON THE WAYS OF INDUSTRIAL SILICON SMELTING PROCESS CONTROL EFFICIENCY IMPROVEMENT 817
A.V. Sivtsov, K.S. Elkin

POSSIBILITIES OF USING DRY SEPARATION OF THE MICROSILICA FOR OBTAINING TARGETED PRODUCTS 821
V.V. Kondratiev, S.A. Nebogin, A.S. Zapolskih

IMPROVEMENT OF OPERATING PROPERTIES OF RAILS BY REDUCING THE COLLISION OF NON-METALLIC INCLUSIONS IN RAIL STEELARISING OUT OF IMPURITIES IN ALLOYING FERROSILICON 830
M.G. Staiger, A.I. Lisitsyn, S.V. Palkin, K.S. Elkin, A.E. Balanovskiy, V.V. Kondratiev, A.I. Karlina

XIII CONFERENCE «GOLD OF SIBERIA»

MINERALOGICAL-GEOCHEMICAL FEATURES AND RECYCLING ASSESSMENT OF GOLD ORE PROCESSING TAILINGS AT OLIMPIADINKII MINING AND PROCESSING PLANT 841
V.A. Makarov, V.I. Bragin, E.V. Malykhin

MEDIUM-SCALE REGIONAL GEOLOGICAL SURVEYS AS A BASIS FOR PREDICTING MINERAL RESOURCE EXPLORATION. MAIN RESULTS AND PROSPECTS FOR ITS DEVELOPMENT IN EAST SIBERIA 850
O.V. Petrov, M.A. Shishkin, N.I. Gusev, E.I. Berzon, V.F. Proskurnin, A.A. Bagaeva

PERMIAN-TRIASSIC METALLOGENY OF GOLD IN CENTRAL ASIA 853
N.L. Dobretsov, A.S. Borisenko, V.V. Yarmoluk, E.A. Naumov, Y.A. Kalinin, K.R. Kovalev, I.V. Gaskov

TECHNOLOGY OF PREDICTING GOLD MINING FACILITY ACCORDING TO INTEGRATED AIRBORNE GEOPHYSICS 861
F.D. Lazarev, V.V. Romashko, A.N. Onishchenko, R.E. Volgin

THE CONNECTION OF THE GOLD MINERALIZATION OF THE YENISEI RIDGE WITH STRUCTURES OF LEFT-HANDED COMPRESSION AND STRETCHING 875
S.M. Makeev

PROSPECTS OF DETECTION OF A NEW LARGE-VOLUME GOLD DEPOSITS IN CARBONACEOUS-CARBONATE-TERRIGENOUS COMPLEXES OF SIBERIAN PLATFORM EDGING 888
R.Kh. Mansurov

PREDICTION OF AREAS PROSPECTIVE FOR GOLD BASED ON RESULTS OF PROCESSING AERIAL AND SATELLITE HYPERSPECTRAL DATA 897
A.A. Kirsanov, O.V. Petrov, K.L. Lipiyaynen, M.Yu. Smirnov, G.A Kirsanov, V.O Pavlova

NOBLE METALS IN COBALT DEPOSITS 906
V.I. Lebedev

MAIN STAGES OF FORMATION OF PLACER GOLD-CONTENT (EAST SIBERIAN PLATFORM) 914
Z.S. Nikiforova

EVALUATION OF PROSPECTS OF PLACER GOLD CONTENT IN THE NORTHWESTERN PART OF THE ANABAR SHIELD 920
A. I. Kubyshev, N. G. Naumenko

THE ROLE OF BIOGENIC FACTORS IN ORIGIN OF GOLD FROM THE CRUST OF WEATHERING AND PLACERS OF THE SALAIR 927
Yu.A. Kalinin, N.A. Baksheev, L.M. Zhitova, E.I.Fradkin

GOLD AND METALS OF PLATINUM GROUP IN ANABAR SHIELD PLACERS 935
A.M. Sazonov, N.G. Naumenko, V.V. Laptev, S.A. Silyanov

INFLUENCE OF SEASONAL FREEZING AND OVERHEATING SULFIDE ON GOLD PARTICLES IN TECHNOGENIC MINERAL SEDIMENTS 947
V.A. Naumov, A.Sh. Khusainova

MECHANISMS OF GOLD ACCUMULATION ON COALS 957
V.A. Naumov, B.M. Osovetskiy

FEATURES OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE NATIVE GOLD SURFACE 968
S.V. Lipko, K.Yu. Arsentiev, V.L. Tauson, R.G. Kravtsova

COMPLEX MULTI-STEP MINERALOGICAL ASSESSMENT OF PB-ZN-ORES USING SECONDARY ION MASS-SPECTROMETRY 980
G. Belokonov, Axel D. Renno, S. Haser, J. Krause R. Ziegenrücker

THE SIBERIAN POLYMETALLIC ORES RESERVE BASE 989
D.A. Korchagina, V.V. Kuznetsov. T.V. Seravina

HYDROTHERMAL MERCURY-SILVER MINERALIZATION IN DEPOSITS OF DIFFERENT FORMATIONS 997
V.I. Lebedev

EXPEDIENCY OF REGENERATION OF COBALT PRODUCTION IN TUVA 1010
V.I. Lebedev

SOME PROBLEMS OF CHOOSING THE OPTIMUM COMPLEX OF GEOPHYSICAL METHODS .1025
IN RESEARCH ON SOLID MINERAL RESOURCES
A.N. Orekhov, K.A. Orekhov, D.Yu. Raskovalov, I.S. Sobolev

OBSERVED, TRANSFORMED AND INTERPOLATED DATA FOR GEOLOGICAL MODELING ...1034
OF ORE BODIES OF NON-FERROUS AND PRECIOUS METAL DEPOSITS
M. M. Labushev

COMPOSITION, PROPERTIES AND BEHAVIOR OF FINE PARTICLES DERIVED 1040
FROM GRINDING OF SULFIDE ORES OF NON-FERROUS METALS
S.V. Karasev, A.S. Romanchenko, S.A. Vorobyev, A.A. Karacharov, E.S. Kamensky, E.A. Burdakova, Yu.L. Mikhlin

ADVANCED EQUIPMENT OF ITOMAK COMPANY IN THE TECHNOLOGY OF MINING 1049
AND NOBLE METALS GEOLOGICAL EXPLORATION
S.I. Afanasenko

«VERNINSKOE» DEPOSIT ORE RECOVERY FLOWSHEET OPTIMIZATION 1054
USING FLASH-FLOTATION
S.V. Bulgakov, D.V. Malykin, R.G.Elizarov, S.I. Savushkina, P.V. Egorova

AN EXPERIENCE OF THE DOWNHOLE UNDERGROUND GOLD LEACHING.....1062
AT THE SEVERO-DOLGOMYSOVSKOYE AURIFEROUS WEATHERING CRUST DEPOSIT
N.P. Sedov

XI CONFERENCE «METALLURGY OF NON-FERROUS, RARE EARTH AND PRECIOUS METALS

PART I. METALLURGY OF NON-FERROUS AND RARE METALS

HYDROMETALLURGICAL PROCESSES

STUDY OF THE FEATURES OF EXTRACTION OF SCANDIUM CHLORIDE....1073
WITH A MIXTURE OF TRIBUTYL PHOSPHATE AND MOLECULAR IODINE
A.A. Kuzmina, V.I. Kuzmin

PRESSSURE LEACHING TECHNOLOGY OF COPPER-NICKEL CONVERTER MATTE....1078
K.A. Karimov, A.V. Kritsky, L.G. Elfimova, S.S. Nabojchenko

LOW-TEMPERATURE AUTOCLAVE LEACHING OF CHALCOPYRITE CONCENTRATE....1085
A.V. Kritskii, K.A. Karimov, S.S. Naboichenko

HIGH-TEMPERATURE PRESSURE LEACHING OF CHALCOPYRITE CONCENTRATE....1092
A.V. Kritskii, K.A. Karimov, S.S. Naboichenko

OF THE DISPROSIUM GARNET $Dy_3Fe_5O_{12}$....1098
N.P. Evsevskaya, G.L. Pashkov, E.V. Linok, L.S. Tarasova

NEW METHOD OF SYNTHESIS OF MAGNETIC MATERIALS....1103
USING THE STRONG BASE ANION EXCHANGE RESIN AV-17-8
A.Y. Pavlikov, T.V. Trofimova, S.V. Saikova

PRECIPITATION OF PHOSPHATE-ION IN HYDROTHERMAL DECOMPOSITION....1111
OF IRON NITRATE IN ACID SOLUTIONS
D.V. Kuzmin, V.I. Kuzmin, G.N. Bondarenko

PROCESSING OF BISMUTH NITRATE SOLUTIONS WITH THE PRODUCTION....1123
OF BISMUTH CITRATES
E.S. Naidenko, A.S. Daminov, Yu.M. Yukhin

EXTRACTION- PYROLYTIC METHOD OF FUNCTIONAL COATINGS....1132
ON GLASSES OBTAINING
T.N. Patrusheva, A.I. Kholkin, G.N. Shelovanova, A.L. Belousov, V.A. Fedyaev, A.I. Slizkova, E.L. Torokova

EXTRACTS AS PRECURSORS IN THE PRODUCTION OF METALLIC POWDERS....1143
AND COATINGS BY THE EXTRACTION-PYROLYTIC METHOD
Yu.M. Yukhin, A.I. Titkov, O.A. Logutenko, K.V. Mishchenko, N.Z. Lyakhov

THE EFFECT OF TEMPERATURE ON THE KINETICS OF PRECIPITATION....1148
OF FERRI-IONS IN FORM OF COMPLEX BASIC COMPOUNDS
V.M. Piskunov, S.V. Piskunova

PYROMETALLURGICAL PROCESSES

FLASH SMELTING FURNACE OPERATION USING LOW HEAT VALUE FEED....1156
IN POLAR DIVISION OF PJSC MMC NORILSK NICKEL
S.G. Anapolskaya, R.A. Marchuk, A.F. Petrov, A.I. Yuryev

CHALLENGING ISSUES OF SIMULATION OF THICKENING....1165
A.V. Bauman

LOW-TEMPERATURE REDUCTION OF NICKEL FROM SULFIDE COMPOUNDS....1179
V.S. Chekushin, N. V. Oleinikova, A.V. Dontsov

PROCESSING OF SULFIDE COPPER CONCENTRATE BY LOW-TEMPERATURE ROASTING....1190
WITH SODIUM CHLORIDE AND SUBSEQUENT TWO-STAGE LEACHING OF CALCINE
P.V. Alexandrov, A.S. Medvedev, V.A. Imideev

RECONSTRUCTION OF THE AREA OF ELEMENTAL SULFUR RECOVERY FROM VANIUKOV FURNACE GASES TO SOLVE ENVIRONMENTAL PROBLEMS AT MMC NORILSK NICKEL'S POLAR DIVISION 1202
Yu.V. Vasiliev, D.V. Rumyantsev, L.B. Tsymbulov

APPROBATION OF VACUUM-DISTILLATION TECHNOLOGY OF REFINING CRUDE SELENIUM AS APPLIED FOR CONDITION OF LLP «KAZAKHMYS SMALTING LLP» 1211
S. A. Trebukhov, A. V. Nitsenco, N. M. Burabaeva, A. A. Trebukhov, F. Kh. Tuleutai

UTILIZATION OF GASES TO PRODUCE LIQUID AND SOLID CARBON DIOXIDE IN THE OPERATION OF SLAG MELT FURNACES 1217
O.A. Vlasov, V.V. Mechev

STUDY OF VERTICAL ZONALITY OF SALTS OF NON-FERROUS METALS IN THE EVAPORATIVE BARRIER 1227
I. I. Vashlaev, A. G. Mikhaylov, M. Yu. Kharitonova, M. L. Sviridova

THE INFLUENCE OF HUMIDITY OF PROCESS GASES FROM WAELZ KILNS ON THE PERFORMANCE OF HOSE FILTERS 1233
L.A. Filyanova, N.M. Sukhova

METHOD OF THERMOCHEMICAL DECOMPOSITION OF MOLYBDENITE CONCENTRATE 1237
D.P. Khomoksonova, H.S. Kashkak, I.G. Antropova

PROBLEM ISSUES OF CHEMICAL METALLURGICAL PROCESSES

ADVANCES IN RESEARCH AND DEVELOPMENT WORKS AND THEIR APPLICATION IN CRUDE ORE AND TECHNOGENIC MATERIALS CONCENTRATION IN NORILSK INDUSTRIAL REGION 1246
A.I. Yuryev, L.S. Lesnikova, V.I. Bragin

MONITORING OF NATURAL TECHNOLOGICAL STRUCTURAL AND TEXTURE FEATURES OF COPPER-NICKEL ORES OF PECHENGA IN THE PROCESS OF ENRICHMENT AT THE ENRICHMENT PLANT OF THE JOINT-STOCK COMPANY "KOLA MINING AND METALLURGICAL CAMPAIGN" 1254
S.V. Likhacheva, Yu.N. Neradovsky, O.A. Vasileva

CONDUCTING RESEARCH ON THE STUDY OF THE INFLUENCE OF ROCK-FORMING MINERALS ON THE MAIN PARAMETERS OF HEAP LEACHING OF OXIDIZED COPPER ORES FROM KAZAKHSTAN DEPOSITS WITH DIFFERENT HEIGHT OF DUMPED ORE LAYER 1261
N.V. Sizikova, L.B. Kushakova, E.V. Nekhorosheva

MODELING OF STREAMS OF CHARGED PARTICLES WITH REFERENCE TO PROCESSES OF ELECTROLYSIS 1267
K.V. Mitin

ENERGY SAVING AND ELECTROCHROME GLASS AND SOLAR BATTERIES ON THE GLASS 1278
T.N. Patrusheva, A.I. Kholkin, N.Yu. Snezhko, A.L. Belousov, V.A. Fedyaev, A.I. Slizkova, E.L. Torokova

INTEGRATED PROCESSING OF ZINC-IRON CONTAINING DUST 1283
A.E. Patrushov, N.V. Nemchinova, A.A. Tyutrin, and D.N. Chuvashov

PREPARATION AND CHARACTERISATION OF COPPER DIBUTYL DITHIOPHOSPHATE NANOPARTICLES 1289
D.I. Saikova

OBTAINING AND DESCRIPTION OF LEAD DIBUTYL DITHIOPHOSPHATE NANOPARTICLES 1295
D.I. Chistyakov, D.I. Saikova

PART II. METALLURGY OF PRECIOUS METALS

BASF SOLUTIONS FOR IMPROVING OF GOLD BEARING ORE BENEFICIATION EFFICIENCY 1300
R.I. Kamkin, P.V. Alexandrov, V.S. Frolov

THE INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF DUMPED ORE LAYER HEIGHT ON THE MAIN PARAMETERS OF HEAP LEACHING OF GOLD-BEARING ORE FROM KAZAKHSTAN DEPOSIT 1307
O.V. Brailko, N.V. Sizikova, D.B. Kasymova

INVESTIGATION OF HYDROMETALLURGICAL TREATMENT OF GOLD-ANTIMONY FLOTATION CONCENTRATE 1315
R.E. Rusalev, D.A. Rogozhnikov, S.S. Naboychenko, S.V. Grokhovsky, S. Yu. Chelnokov

PROSPECTS OF PROCESSING CARBON-ARSENIC GOLD-CONTAINING SULFIDE ORES 1322
S.T. Shalgymbaev, L.S. Bolotova, B.B. Jalolov, G.V. Yakovenko

INNOVATIVE BIOTECHNOLOGICAL PROCESSES IN A MODERN GOLD MINING 1331
A.V. Belyi, N.V. Solopova, A.N. Teleutov, G.S. Krasilnikov, V.S. Sekachev, A.A. Revenko,A.P. Malashonok

DIVERSITY OF MICROORGANISMS USED IN BIOHYDROMETALLURGY 1337
A. G. Bulaev

DISSOLVED OXYGEN CONCENTRATION EFFECT ON THE GOLD BEARING ORE HYDROMETALLURGICAL PROCESSING 1343
A.A. Starodubtseva, K.K. Kluchevskiy

COAL SORBENT USAGE AT GOLD MILLS 1350
S. V. Drozdov

DETERMINATION OF GOLD AND SILVER GRADE IN ION-EXCHANGE RESINS USING FIRE ASSAY-GRAVIMETRIC METHOD 1356
M.S. Zharlikov, M.V. Gurova

HYDROMETALLURGICAL TECHNOLOGY OF PROCESSING OF PRODUCTS OF GRAVITATIONAL ENRICHMENT OF A SCREW LOCK OF TAILS OF SORPTION 1361
A.A. Starodubtseva, A.A. Idatchikov

THE ISSUE OF NOBLE METAL EXTRACTION FROM METALLURGY MIDDLINGS REVISITED 1367
V.S. Chekushin , N.V. Oleinikova, O.N. Lobanova

DISSOLUTION CHARACTERISTICS FINE POWDER IRIDIUM (0) IN ACIDIC MEDIUM 1375
R.V. Borisov, O.V. Belousov, L.I. Dorokhova, A.M. Zhizhaev

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HIGHLY STABLE CONCENTRATED HYDROSOLS OF SILVER NANOPARTICLES 1379
S.A. Vorobyev, S.V. Saikova, E.A. Vishnyakova, A.S. Romanchenko, S.M. Zharkov, Y.L. Mikhlin

SILVER EXTRACTION FROM HYDROCHLORIC ACID SOLUTIONS WITH NEUTRAL PHOSPHOR-SULFUR-CONTAINING ORGANIC COMPOUNDS 1382
N.A. Grigorieva, I.Yu. Fleitlikh

USE OF HUMIC SORBENT FROM SAPROPEL FOR EXTRACTION OF PALLADIUM IONS FROM CHLORIDE SOLUTIONS 1390
D.S. Platonova, L.N. Adeeva, V.F. Borbat

THE SYNTHESIS OF MAGNETIC NANOPARTICLES BASED ON IRON COMPOUNDS COATED WITH A GOLD SHELL 1396
T.V. Trofimova, S.V. Saikova, D.I. Chistyakov

XXIII КОНФЕРЕНЦИЯ «АЛЮМИНИЙ СИБИРИ»

XXIII CONFERENCE «ALUMINIUM OF SIBERIA»

Раздел I
ПРОИЗВОДСТВО ГЛИНОЗЕМА

Part I
ALUMINA PRODUCTION

ВЕДУЩАЯ НАУЧНАЯ ШКОЛА МЕТАЛЛУРГОВ ГОРНОГО УНИВЕРСИТЕТА НА СОВРЕМЕННОМ ЭТАПЕ

В.М.Сизяков

«Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

У истоков научной школы стояли выдающиеся ученые Горного института – **акад. Курнаков Н.С.** (1860-1941), **проф. Асеев Н.П.** (1871-1952), **проф. Кузнецов А.Н.** (1877-1946).

Курнаков
Николай Семенович

Асеев
Николай Пудович

Кузнецов
Александр Назарович

Ими созданы эффективные технологии производства цветных, благородных и редких металлов, на базе которых построены важнейшие предприятия цветной металлургии – комбинаты «Североникель» и «Печенганикель», Норильский горно-металлургический комбинат, Днепровский алюминиевый завод. Под их научным руководством созданы практически все отраслевые институты цветной металлургии.

Руководитель ведущей научной школы металлургов
Горного университета на современном этапе,
профессор Сизяков Виктор Михайлович

На современном этапе научно-общественное признание школа получила в 2000 году, когда коллективом научной школы был выигран грант РФФИ «Поддержка ведущих научных школ» (00-15-99070) в области комплексной переработки сырья цветных, благородных и редких металлов (это был единственный грант по техническим наукам на весь Санкт-Петербург).

В 2013 году в соответствии с решением Президиума Научно-технического совета при Правительстве Санкт-Петербурга научная школа внесена в реестр ведущих научных и научно-педагогических школ Санкт-Петербурга.

Состав научной школы

В состав научной школы входит 51 сотрудник Горного университета, из них 14 докторов наук, 37 кандидатов наук, а также аспиранты, студенты – ассистенты профессоров и магистранты.

Ассоциированные члены Школы:

- Институты «РУСАЛ-ВАМИ», «Гипроникель – Норильский никель», «ГорноХимический инжиниринг», «Механобр-техника», «Механобр-инжиниринг»;
- крупнейшие предприятия: Ачинский глиноземный комбинат, Пикалевский глиноземный завод, Красноярский алюминиевый завод, Братский алюминиевый завод, Норильский горно-металлургический комбинат и р.
- Горный университет входит в число учредителей ежегодного Международного Конгресса по цветным металлам в г. Красноярске; участниками Конгресса являются практически все ведущие компании мира в обрасти цветной металлургии.

Школа имеет Диссертационный совет по присуждению ученых степеней докторов и кандидатов технических наук по специальностям:

1. Обогащение полезных ископаемых;
2. Металлургия черных, цветных и редких металлов;
3. Автоматизация и управление технологическими процессами (металлургия).

Направления развития научной школы

Все работы научной школы ведутся в рамках приоритетного направления федерального уровня «Рациональное природопользование»:

- определение стратегических путей развития национального металлургического комплекса, обеспечивающих расширение сырьевой базы, реализацию принципов ресурсосбережения и рационального природопользования, повышение качества производимой продукции и расширение её ассортимента;
- проведение фундаментальных исследований применительно к технически значимым физико-химическим системам и протекающим в них процессам, обеспечивающим повышение комплексности извлечения цветных, редких и благородных металлов при переработке сырья природного и техногенного происхождения;
- проведение фундаментальных и прикладных исследований в области гетерогенных систем и материалов, обладающих структурной упорядоченностью на микро и наноразмерном уровне и обеспечивающих синтез и использование продуктов высокой дисперсности;
- разработка высокоэффективных технических решений для комплексной безотходной переработки сырья цветных металлов, в том числе адаптированных к существующему металлургическому комплексу.

Основные научные результаты

1. Разработано научное обоснование стратегии развития производства глинозема в России.

2. Теоретически обоснован и экспериментально исследован гидротермальный синтез наноструктурированных гидроксидных-оксидных соединений алюминия. Создано новое научное направление синтеза и использования в различных отраслях промышленности сверхактивных ионообменников – гидрокарбоалюминатов щелочно-земельных металлов.

3. Научно обоснован и реализован в опытно-промышленном масштабе способ комплексной переработки фосфогипса с получением продуктов многофункционального назначения карбоалюминатного ряда $\{Ca_2Al(OH)_6[p/2\ CO_3^{2-}\ (p\text{-}m)(OH)^-, nH_2O] + m(OH)^-\}$.

4. Создана теория полного разделения гидроксокомплексов алюминия (III) и кремния (IV) в высококонцентрированных алюминатно-щелочных растворах, что послужило основой для создания технологии получения глинозема высших марок (не имеющей аналогов в мировой практике) и новых ценных материалов из низкокачественного алюминийсодержащего сырья.

5. Получила развитие теория массовой кристаллизации из растворов применительно к системам глинозёмного производства и показано прикладное значение установленных закономерностей для процессов производства цветных и редких металлов.

6. Выполнен анализ существующих технологий и научно обоснована стратегия развития комплексной экономически эффективной переработки нефелиновых концентратов с определением оптимальной структуры и кооперации производственных комплексов.

7. Разработана теория быстрого разделения гидроксокомплексов Al(III) и Si(IV) в среде сильных электролитов на основе гетерогенного катализа с участием активных центров на поверхности гидрогранатов кальция переменного состава $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}nSiO_2(6\text{-}2n)H_2O$.

8. Разработана теория синтеза эффективных сорбентов органических примесей алюминатных растворов на основе формирования активированного адсорбционного комплекса типа $(Ca,Mg)_2[Al(OH)_6]^+\ldots(OH)^-$.

9. Научно обоснована технология переработки лежалых хвостов апатитовой флотации с получением продуктов высокого качества.

10. Научно обоснованы технические решения по интенсификации процесса высокоамперного электролиза криолит-глиноземных расплавов в пусковой период.

11. Дано научно-практическое обоснование развития ресурсосберегающих и экологически безопасных технических решений при получении алюминия в электролизёрах высокой мощности.

12. Научно обоснованы условия синтеза наноструктурированных и композиционных материалов с использованием металлотермического процесса восстановления при участии газовой фазы. Показана возможность высокоэффективного использования лигатур магния с редкими и переходными металлами для легирования цветных и легких металлов.

13. Научно обоснованы пути повышения эффективности комплексной переработки руд сложного химико-минералогического состава и материалов техногенного происхождения с извлечением цветных, редких и благородных металлов.

14. Научно обосновано извлечение и разделение редкоземельных металлов при переработке некондиционного сырья природного происхождения, технологических продуктов и отходов с использованием ресурсосберегающих и экологически безопасных технологий. Получила развитие теория экстракционных процессов применительно к системам, содержащим редкоземельные металлы при их экстракции растворами нафтеновых и олеиновой кислот.

15. Определены физико-химические характеристики железомарганцевых конкреций и дана оценка технологичности их использования для очистки сточных вод и газов химико-металлургической промышленности, а также в производстве легированных сталей. Разработана новая методика определения констант и энергий Гиббса ионного обмена путем линеаризации модифицированного уравнения Лэнгмюра и установлены ряды вытеснительной способности ионов. Получен новый материал для очистки воды на основе железомарганцевых конкреций Финского залива, превосходящий по емкости в десятки раз зарубежные аналоги на основе пиролюзита.

16. Разработана теория сорбционного выщелачивания металлургических шлаков и предложены технологические решения для их переработки с извлечением цинка и германия.

17. Получила развитие теория и технология ионной флотация и флотоэкстракции иттрия, церия, самария, европия, эрбия и иттербия с додецилсульфатом натрия. Разработаны и запатентованы новые способы разделения лантаноидов.

18. Получили развитие теоретические и технологические основы контроля процессов комплексной переработки рудного сырья и повышения эффективности его переработки на основе использования возобновляемых источников энергии, материалов техногенного происхождения, оптимизации конструкций аппаратов и осуществляемых процессов .

19. Разработаны и усовершенствованы математические модели технологических процессов на основе углублённого понимания сопровождающих их закономерностей физической и физико-химической природы, что обеспечило оптимизацию производства цветных, редких и благородных металлов.

20. Научно обоснован процесс выщелачивания эвдиалитового концентрата, включающий проведение кислотного разложения в присутствии фторидных добавок, что позволяет решить ключевую задачу переработки этого вида сырья – получить хорошо фильтруемую пульпу при извлечение в раствор ценных компонентов не менее 98%.

21. Определены принципиальные направления модернизации технических решений, применяемых на разных стадиях обращения РЗМ, с целью расширения сырьевой базы за счет включения в переработку низкокачественного природного и техногенного сырья для извлечения РЗМ в качестве попутных компонентов.

22. Разработаны теоретические основы выщелачивания эвдиалитового концентрата, заключающееся в проведении кислотного разложения в присутствии фторидных добавок, которое позволяет решить ключевую задачу переработки этого вида сырья – получить хорошо фильтруемую пульпы при извлечении в раствор ценных компонентов не менее 98%.

23. Определены основные физико-химические качественные и количественные характеристики радиоэлектронных ломов, позволившие разработать их научную классификацию, обосновывающую необходимость предварительных операций разборки, сортировки подобных отходов и последующей механической обработки.

24. Определены технологические принципы переработки коллективных и селективных металлоконцентратов, включающие измельчение, сепарацию, плавку, электролиз, что обеспечивает рациональную технологию переработки получаемых концентратов с выделением цветных и благородных металлов.

За 2016-2017 годы:

- Выполнено научное обоснование совместной кристаллизации гидрокарбоалюминатов кальция и магния, которая определяется соизмеримостью скорости перехода $CaCO_3 \rightarrow$ ГКАК и $MgO \rightarrow$ ГКАМ.
- Разработаны теоретические основы кристаллизации тонкодисперсного гидроксида алюминия, базирующиеся на агломерационном методе образования наноструктур.
- Разработан метод определения теоретического выхода клинкера алитового состава с учетом получения однокомпонентной шихты на основе белитового шлама.
- Разработаны теоретические основы технологии содовой конверсии нефелинового шлама при комплексной переработке кольских нефелиновых концентратов.
- Разработана теория пространственно ориентированных непогруженных струй применительно к металлургическому автогенному аппарату новой конструкции.

Основные технологические разработки

- технология глинозема высших марок из низкокачественного алюминиевого сырья – нефелинов, внедрена на Ачинском глиноземном комбинате и Пикалевском глиноземном заводе;

- по заданию Оперативного штаба В.В.Путина Санкт-Петербургским горным университетом (научный руководитель проф. Сизяков В.М.) разработан план модернизации ПГК, включая перевод печей спекания на сухой способ с подготовкой шихты в кипящем слое и глубокую диверсификацию производства в целом. Модернизация ПГК обеспечит снижение расхода топлива на 30-40%, увеличение производительности печных агрегатов в 3 раза и повышение

рентабельности производства в 1,5 раза. Основные решения разрабатываемого проекта модернизации ПГК могут быть с успехом перенесены на АГК.

- способ производства низкотемпературного карбоалюмината, внедренный в ЗАО «БАЗЭЛ Цемент – Пикалево» при ухудшении качества карбонатного сырья. Достигнутый экономический эффект 125 млн. руб.
- совместно с компанией «F.L.Smidth» энергосберегающая технология переработки нефелинового концентрата сухим способом на глинозем и попутную продукцию применительно к последующей реализации на площадке ЗАО «БАЗЭЛ-Цемент Пикалево»;
- эффективная технология производства портландцемента при комплексной переработке нефелинов с использованием сульфо-карбоалюминатного минерализатора, что позволило повысить стойкость футеровки с 45 до 180 суток и снизить расход топлива на 1%;
- технология, обеспечивающая комплексную безотходную переработку крупномасштабных отходов производства минеральных удобрений – фосфогипса с получением продукции многофункционального назначения на базе ОАО «ФосАгро-Череповец» (в рамках госконтракта Минобразования РФ на 2011-2013 гг. с объемом финансирования 256 млн. руб.); по результатам исследований построен Опытный завод в системе «ФосАгро – Череповец».
- способ определения концентрации глинозема и устройство для его реализации, позволяющие контролировать содержание Al_2O_3 в электролите в пусковой период и в стационарном режиме работы сверхмощных электролизеров;
- технология извлечения редких и цветных металлов из отходов радиоэлектронной промышленности;
- технология суперчистого гидроксида и глинозема песочного типа, внедренная на Пикалевском глиноземном заводе;
- технология экстракционной переработки растворов выщелачивания, которые имеют универсальное значение и могут применяться для поучения соединений индивидуальных РЗМ в рамках переработки апатитовых концентратов, красного шлама, фосфогипса и др.;
- опытно-технологическая разработка технологического процесса выделения смеси солей редкоземельных металлов из экстракционной фосфорной кислоты при переработке апатитовых концентратов на базе ОАО «Балаковский завод минеральных удобрений»;
- технология получения индивидуальных РЗМ и попутной продукции при комплексной переработке эвдиалитового концентрата.

Опытный завод по комплексной переработке фосфогипса ОАО «ФосАгро-Череповец» (на снимке – руководитель проекта проф. Сизяков В.М. с аспирантом Фещенко Р.Ю.)

Уровень научных результатов

№ п/п	Показатели участников научных школ	Количество				
		2012	2013	2014	2015	2016
1.	Научные статьи:					
	- в отечественных изданиях	78	81	63	67	68
	- в зарубежных изданиях	4	7	7	8	7
	- в изданиях включенных в базы данных Web of Science и Scopus	8	8	18	21	22
2.	Научные монографии					
	- в отечественных изданиях	3	1	2		
	- в зарубежных изданиях					
	- учебники	1		1		
3.	Патенты и изобретения	8	2	2	2	4
4.	Дипломы и медали научно-технических выставок:					
	- международных	5	3	1	1	1
	- федеральных	2				
	- региональных	1	1	1	1	1

За 2017-2017 годы разработаны:

- технология и опытная установка для переработки низкокачественного алюминиевого сырья (в рамках Соглашения о предоставлении субсидии Минобрнауки РФ № 14.577.21.0127, объем финансирования 2014-2016 г. – 138 млн. руб.);
- технология кондиционирования и модифицирования металлургических шламов для повышения эффективности их утилизации на основе разработки энергосберегающих и экологически безопасных решений, адаптированных к современному глиноземному комплексу (Госзадание Минобрнауки РФ на 2017-2019 годы № 11.4098.2917/ПЧ, объем финансирования – 30 млн. руб.).
- технология переработки однокомпонентной шламовой шихты при комплексной переработке нефелинов;
- технология очистки стоков металлургических предприятий от фенолов и цианидов многофункциональным сорбентом на основе железомарганцевых конкреций;
- технология брикетирования сульфидного медно-никелевого концентрата и силикатного флюса;
- автоклавная технология углистых золотосодержащих концентратов.

Примеры реализации инновационных технологий

1. Технология синтеза гидрокарбоалюмината кальция (ГКАК)

ГКАК представляет собой твердый раствор CO2 в высокогидратных формах алюминатов кальция C_4AH_x; синтез ГКАК осуществляется при взаимодействии $Ca(OH)_2$ с алюминатным раствором:

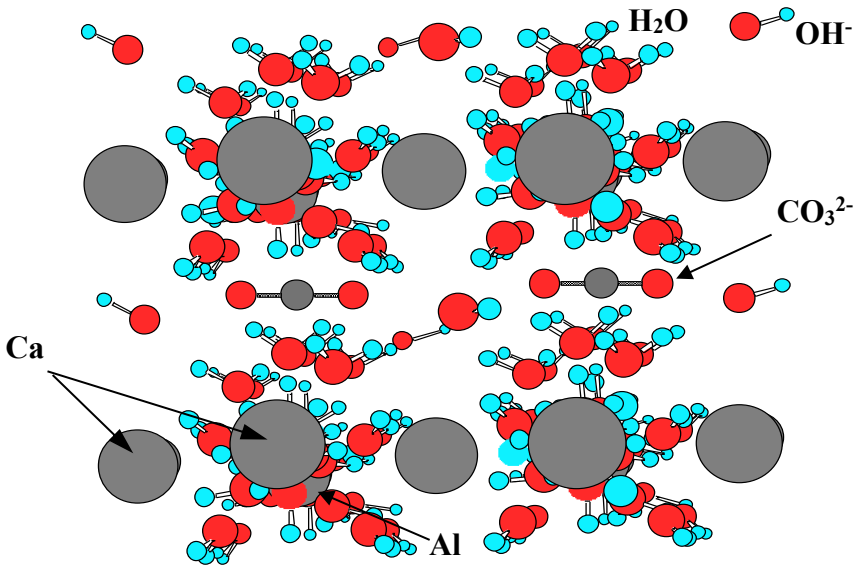
$$2Ca^{2+} + (2+p)(OH)^- + Al(OH)_4^- + nH_2O = Ca_2Al(OH)_6[pOH, nH_2O]$$

и дальнейшего ионного обмена

$$Ca_2Al(OH)_6[pOH, nH_2O] + m/2\ CO_3^{2-} = Ca_2Al(OH)_6[p/2CO_3^{2-}(p\text{-}m)(OH)^-, H_2O] + m(OH)^-,$$

где m – степень замещения ($0 \le m \le 1$).

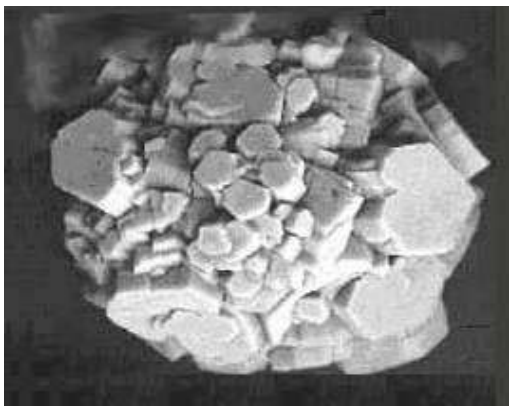
Время синтеза 30-40 мин, температура 60-70 °С.



Двухслойная пространственная модель гидрокарбоалюмината кальция (ГКАК)

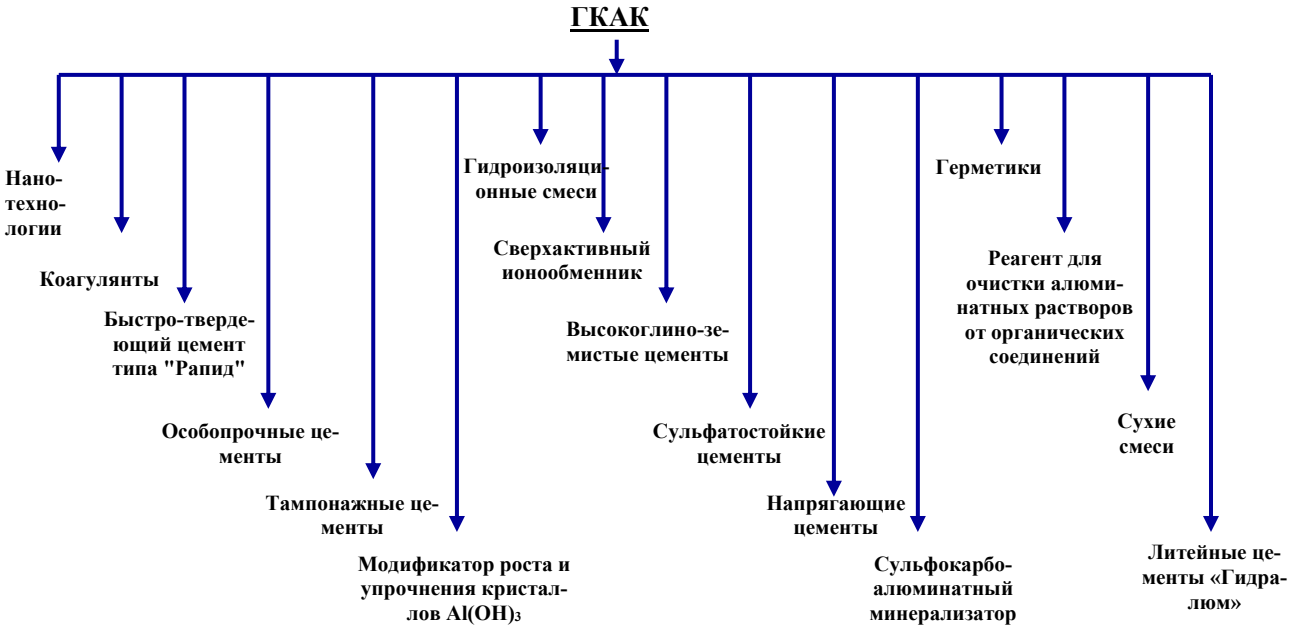
Время синтеза по сравнению с классическим методом сокращено в 3000 раз, что обеспечило разработку технологий на основе ГКАК в промышленных целях.

Синтез сверхактивных ионообменников



Кристалл сверхчистого глинозема (х3000) (разработка мирового уровня Ведущей научной школы)

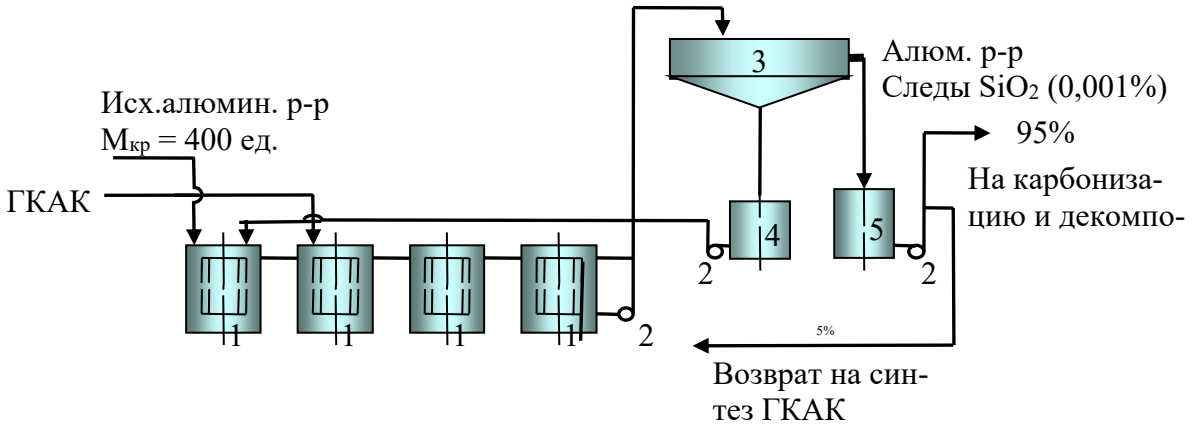
2. Основные направления применения гидрокарбоалюминатов кальция (ГКАК) в инновационных технологиях



3. Технология глинозема высших марок из низкокачественного сырья

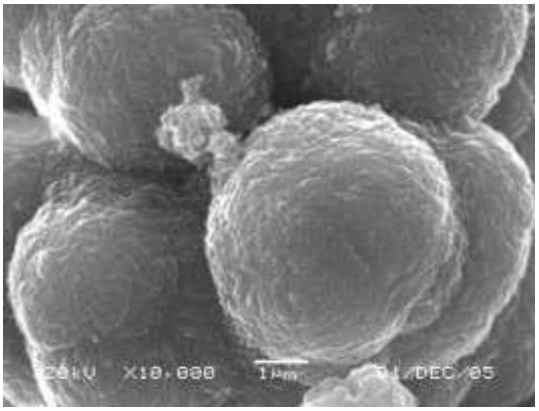
Технология получения глинозема высших марок очень проста. Процесс осуществляется на основе ГКАК при атмосферном давлении и температуре 90°С в мешалках 400 м^3, объединенных в батарею из 4^x аппаратов. Продолжительность процесса 3 часа. В результате получаем алюминатный раствор, полностью очищенный от вредной примеси кремнезема. Чистый раствор перерабатывается методами карбонизации и декомпозиции на гидрат и глинозем высших марок (патент РФ № 1556525 – Сизяков В.М., Бадальянц Х.А., Исаков Е.А.). Получаемый глинозем по чистоте химического состава не имеет аналогов в мировой практике. Технология внедрена на Пикалевском глиноземном заводе и Ачинском глиноземном комбинате.

Комплексная переработка нефелинов на Пикалевском глиноземном заводе

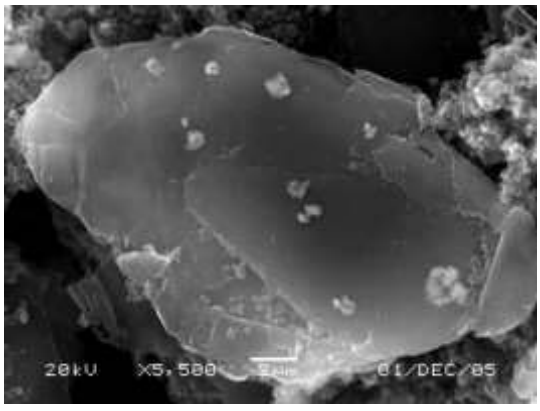


Аппаратурно-технологическая схема полного разделения ионов Al(III) и Si(IV)
1 – реакторы-мешалки; 2 – ц/б насосы; 3 – сгуститель белого шлама;
4 – репульпатор белого шлама; 5 – мешалка глубокообескремненного раствора

4. Получение наноструктурированного гидроксида алюминия методом управляемого гидролиза на основе низкотемпературной карбонизации алюминатных растворов



Сферокристаллы наноструктурированного гиббсита $Al(OH)_3$, образованные искривленными пластинчатыми субиндивидами, расщепленными в плоскости симметрии. Толщина пластин 50 нм



Модификация наноструктурированного пластинчатого гидроксида алюминия

Коммерциализация результатов разработок

№ п/п	Наименование научно-технического результата	Наименование предприятия где реализовано	Объем, млн. руб.				
			2012	2013	2014	2015	2016
1	Внедрение низкотемпературного карбоалюмината в ЗАО «БАЗЭЛ Цемент-Пикалево» при ухудшении качества карбонатного сырья. Обеспечение промышленного производства глинозема высших марок из расчета 250 тыс.т в год	ЗАО «БАЗЭЛ Цемент-Пикалево»	125,0	125,0	125,0	125,0	125,0
2	Разработка кристаллизационной технологии попутного извлечения редкоземельных металлов из продуктов сернокислотной переработки апатитового концентрата дигидратным способом	ОАО «Балаковские минеральные удобрения»	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0
3	Разработка технологии комплексной переработки крупномасштабных отходов производства минеральных удобрений с получением товарных продуктов карбоалюминатного ряда многофункционального назначения	ОАО «ФосАгро-Череповец»	83,0	83,0	400,0	400,0	400,0

Подготовка научно-педагогических кадров

За последние 5 лет защищены 3 докторских и 56 кандидатских диссертаций.

Коллектив Ведущей научной школы пополнился 16 молодыми учеными из числа защитивших кандидатские диссертации, они успешно работают на профильных кафедрах факультета.

Международное сотрудничество

Коллективом научной школы установлены деловые и творческие связи с ведущими университетами Германии, Франции, Америки, Финляндии, Австрии, Китая, в том числе:

- Фрайбергская горно-металлургическая академия (Германия);
- Компания «Сименс» (Германия);
- Политехнический университет в Нанси (Франция);
- Central South University (Китай);
- Alcoa World Alumina (США);
- Компания «Оутотек» (Финляндия);
- Лаппеенрантский технический университет (Финляндия);
- Компания «FL Smidth» (Дания);
- Университет им. Иоганна Кеплера, г. Линц (Австрия) и др.

В Министерстве природных ресурсов Канады, обсуждение плана совместных работ

Стажировка во Фрайбергской горной академии

Стажировка в Университете Кеплера (г. Линц, Австрия)

Молодые ученые на экологическом семинаре в Японии

В заключение хочу отметить, что Научная школа металлургов первого технического вуза России орденоносного Горного университета живет и развивается, наши разработки нацелены на создание инновационных технологий в области комплексной переработки сырья цветных, благородных и редких металлов.

CURRENT DEVELOPMENT STAGE OF THE LEADING SCIENTIFIC SCHOOL OF METALLURGISTS OF THE MINING UNIVERSITY

V.M. Sizyakov

Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia

Outstanding scientists of the Mining Institute – academician: Kurnakov N.S. (1860-1941), professor Aseev N.P. (1871-1952), professor Kuznetsov A.N. (1877-1946), stood at the origins of the scientific school.

Owing to the grant of the Russian Foundation for Basic Research "Support of Leading Scientific Schools" (00-15-99070) in the field of complex processing of raw materials of non-ferrous, precious and rare metals (headed by Professor Sizyakov V.M.) school received its current scientific and public recognition in 2000. That was the only technical science grant in whole of St. Petersburg.

Members of the scientific school are 14 doctors of science, 37 candidates of science, as well as postgraduates, students – assistant professors and masters, 51 member of the Mining University in total.

All school scientific works are lead under the framework of the priority federal level course named "Rational Nature Management". The later consist of:

– Definition of strategic ways of national metallurgical complex development, ensuring the raw material base expansion, principles of resource saving and rational nature management implementation, products quality improvement and its range expansion;
– Fundamental research conducted with respect to technically significant physico-chemical systems and occurring processes, ensuring increase in the complexity of non-ferrous, rare and noble metals extraction and in processing of natural and technogenic origin raw materials;
– Fundamental and applied research development in the field of heterogeneous systems and materials with structural ordering at micro and nanoscale level, as well as providing products of high dispersity synthesis and use;
– Highly effective technical solutions development of complex non-waste raw materials processing of non-ferrous metals, including those adapted to the existing metallurgical complex.

Three doctoral and fifty six candidate theses were defended during last five years.

Team of the leadings scientific school was enriched with 16 young scientists from among those who defended their theses for a candidate's degree, they successfully work at the profile departments of the faculty. Publications: 467 articles, 6 monographs were published in the last 5 years, 18 patents were received.

The scientific school team established business and creative collaborations with the leading universities of Germany, France, America, Finland, Austria, China.

Grants of the Russian Ministry of Education and Science worth over 500 million rubles have been realized over the past 5 years.

Metallurgists of the Russian first technical college scientific school, an order-bearing Mining University lives and develops. Our research are aimed at creating innovative technologies in the field of raw materials of nonferrous, precious and rare metals complex processing.

О ТВОРЧЕСКОМ ПУТИ ПРОФЕССОРА ВИКТОРА МИХАЙЛОВИЧА СИЗЯКОВА

Е.В. Сизякова

Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

В.М. Сизяков родился в Ленинграде 19 июля 1937 года. Блокада, суровые послевоенные годы и серьезные занятия спортом (в школьные годы Виктор Сизяков был неоднократным чемпионом Ленинграда и чемпионом СССР)по спортивной гимнастике) уже тогда начали формировать те черты характера, которые впоследствии помогли ему вырасти в крупного специалиста алюминиевой промышленности нашей страны, ученого с мировым именем.

Профессиональная деятельность В.М. Сизякова началась в 1961 году после окончания кафедры печей и автоматизации технологических процессов Ленинградского горного института. По распределению он поступил на работу в институт Гипроалюминий в глиноземный проектный отдел. Надо сказать, что темой его дипломного проекта, руководителем которого был проф. Дмитрий Александрович Диомидовский, было непрерывное конвертирование медно-никелевых штейнов, поэтому глиноземная тема в то время была для него абсолютной terra incognita. Однако, благодаря настойчивости, трудолюбию, целеустремленности и большому желанию досконально разобраться во всех тонкостях глиноземного производства, молодой специалист достаточно быстро «вписался в тему» и уже в первый год работы возглавил технолого-конструкторскую группу специалистов, многие из которых были старше его почти в два раза. Перед ними стояла сложная задача – выполнить проект Опытного завода по комплексной переработке алунитов в азербайджанском городе Кировобаде (ныне г.Гянджа).

Именно работа Опытного завода позволила получить все необходимые данные для проектирования и строительства в Азербайджане крупного комбината по переработке алунитов. В 1963 году еще в статусе молодого специалиста Виктор Михайлович был назначен главным технологом по проектированию глиноземного завода в Турции. В ходе этой работы им впервые в мировой практике было предложена схема многоступенчатого самоиспарения бокситовой автоклавной пульпы, что давало экономию пара в 2 раза. Благодаря этому решению институт ВАМИ (к тому времени проектный и научный институты были объединены) смог выиграть международный тендер на строительство завода у своих зарубежных конкурентов – компаний Alcoa (США), Alcan (Канада), Pechiney S.A. (Франция). Это был первый прорыв нашей технологии на западный рынок.

В 1964-66 годах под руководством Виктора Михайловича был выполнен проект крупнейшего в отрасли Разданского горно-химического комбината по переработке армянских нефелиновых сиенитов на глинозем, соду, поташ, цемент, силикатно-щелочную продукцию и продукты оборонного назначения по способу академика Манвеляна. По объему производимой продукции комбинат превосходил Пикалево в три раза. Была выполнен огромный объем работы, но когда начался пуск комбината, стало ясно, что в силу многих причин, в частности, особенности местных условий, неподготовленности кадров, проблем с рынками сбыта новой продукции, процесс вывода комбината на проектную мощность может растянуться на годы… И тогда молодой инженер нашел в себе мужество объективно оценить ситуацию и совершил беспрецедентный по смелости поступок. По его инициативе были подготовлены документы в адрес руководства страны с предложением о перепрофилировании комбината. И это решение было принято!

Накопив большой опыт в области проектирования, глубоко изучив промышленное производство, Виктор Михайлович Сизяков поступил в заочную аспирантуру ВАМИ и через полтора года блестяще защитил кандидатскую диссертацию в области комплексной переработки нефелинов с получением щелочи в каустической форме.

В 1970 году Сизяков был назначен научным руководителем государственной проблемы по пуску и освоению крупнейшего в мире Ачинского глиноземного комбината.

Вывод АГК на промышленную мощность был крайне тяжелым. В отличие от Волховского и Пикалевского заводов в Ачинске перерабатывают не облагороженные нефелиновые концентраты, а сложные природные нефелины Кия-Шалтырского месторождения. Мощность АГК по глинозему составляла 1 млн.тонн в год, что больше ВАЗ в 20 раз, а ПГЗ – в 4 раза. На АГК впервые в практике глиноземного производства было применено оборудование очень высокой единичной мощности и новые, не опробованные до этого на производстве, технологические схемы. Это печи спекания диаметром 5 и длиной 185 метров, колосниковые холодильники с поверхностью 125 кв.метров - «Волга-125», шаровые мельницы объемом 100 и 150 $м^3$, были установлены трубчатые вращающиеся выщелачиватели спека с фильтрацией шлама на мощных карусельных фильтрах с площадью поверхности 50 кв.метров и др. Все 10 мощнейших печей спекания были установлены вне здания, обустроены были только горячие и холодные головки печей (и это в условиях Сибири!), что сказывалось на работе подшипников скольжения.

Процесс пуска осуществляли в объеме единого пускового комплекса, без разбивки на очереди. Некоторым специалистам тогда казалось, что такой гигант не сможет нормально работать и должен быть перепрофилирован. Маячила даже альтернатива – вместо АГК в темпе освоить производство глинозема из северо-онежских бокситов. Но шаг за шагом постепенно трудности были преодолены: печи перевели с подшипников скольжения на подшипники качения, и они начали крутиться по всей своей почти 200-метровой длине, в итоге коэффициент использования печей повысился с 45 до 87%. Были внедрены новые топливосжигающие устройства с «мягким» факелом горения, что позволило повысить качество спека. Дополнительно была введена агитационная схема выщелачивания, разработана и освоена эффективная 4-х стадийная схема помола руды в замкнутом цикле и многое, многое другое.

История освоения АГК напоминает сюжет старого фильма «Вас вызывает Таймыр», в буквальном смысле вся страна принимала участие в этом процессе. По словам самого профессора Сизякова на оперативных совещаниях, проводимых тогдашним министром цветной металлургии П.Ф. Ломако, за рабочим столом собирались по 10-12 союзных министров. На площадке комбината часто бывал первый заместитель председателя Совета Министров СССР Н.А. Тихонов, в марте 1978 года АГК посетил председатель Совета Министров А.Н. Косыгин. После осмотра комбината и тщательного анализа его работы Косыгин подписал задание на ТЭО, где предусматривалось почти 50% увеличение мощности комбината (до 1 млн. 450 тыс тонн по глинозему в год). Косыгин хорошо владел вопросом, П.Ф. Ломако каждые две недели докладывал ему на президиуме Совета Министров о ситуации в Ачинске и существующих проблемах. Как вспоминает Виктор Михайлович, перед отъездом из Ачинска Косыгин поздравил всех участников освоения комбината с решением сложнейшей проблемы и сказал «Вы совершили настоящий инженерный подвиг!».

Под научным руководством Виктора Михайловича Сизякова АГК был выведен в число передовых предприятий алюминиевой промышленности СССР, обогнав по прибыли Братский алюминиевый завод. В 1974 году за выдающийся научный вклад в становление и развитие Ачинска В.М. Сизяков был награжден орденом Знак Почета.

Карьера будущего профессора Сизякова складывалась успешно: в 35 лет он был введен в состав Совета директоров алюминиевой промышленности СССР, в 38 лет был назначен заведующим отраслевым научным отделом по производству глинозема и химических продуктов, и именно под его руководством глиноземный отдел ВАМИ стал, по сути, научно-техническим штабом отрасли.

Свой богатый опыт, творческую инициативу и постоянное стремление к внедрению в промышленности передовых достижений научно-технического прогресса Виктор Михайлович воплотил при создании автоматизированных систем в производстве глинозема и химической продукции на предприятиях алюминиевой отрасли.

Ему, как научному руководителю в составе авторского коллектива за эту разработку в 1982 году была присуждена Премия Совета Министров СССР.

В 1983 году В.М. Сизяков успешно защитил докторскую диссертацию, в которой обобщил свои исследования в области производства глинозема высших марок из низкокачественного алюминиевого сырья с получением инновационных попутных продуктов, эти разработки широко внедрены в промышленность с высоким экономическим эффектом. Здесь уместным будет сказать, что Виктор Михайлович, обладая острым пытливым умом, способностью к анализу, умением мыслить масштабно, то есть всеми теми качествами, которые присущи большим ученым, никогда не был «кабинетным» специалистом. Его отлично знали и продолжают помнить заводские специалисты, от директоров до начальников цехов и сменных мастеров. Он регулярно выезжал на заводы, в годы пуска АГК месяцы проводил в Ачинске, являлся непременным участником всех опытно-промышленных испытаний и процессов внедрения своих научных достижений. Его теоретические разработки, связанные с изучением механизма сложных физико-химических процессов производства глинозема, получили технологическое воплощение на глиноземных предприятиях нашей страны.

В 1984 году по приглашению ректората В.М. Сизяков перешел на работу в Ленинградский горный институт на должность заведующего кафедрой легких и редких металлов (впоследствии кафедра Металлургии цветных металлов, кафедра Металлургии), которой заведовал 29 лет.

Тематикой его научной деятельности стало в этот период решение сложной задачи полного разделения гидроксокомплексов алюминия и кремния в высококонцентрированных алюминатно-щелочных растворах, им создана принципиально новая теория сверхглубокого обескремнивания алюминатных растворов, что послужило основой для разработки не имеющей аналогов в мировой практике технологии получения глинозема высших марок и новых ценных материалов из низкокачественного алюмосиликатного сырья. Технология внедрена в Пикалевском объединении "Глинозем" и на Ачинском глиноземном комбинате. В результате стало возможным широкое развитие производства глинозема из небокситового сырья, что особенно важно для России, где дефицит глинозема из-за ограниченной мощности собственных бокситовых месторождений составляет 50%.

.Разработкой мирового уровня является создание теоретических основ и технологии синтеза нового класса сверхактивных ионообменников – гидрокарбоалюминатов кальция в среде сильных электролитов, время синтеза ГКАК в алюминатном растворе по сравнению с классическим методом в водной среде было сокращено с 1 года до 40 минут, что сделало их доступными для использования в различных отраслях промышленности. Разработаны теоретические основы и технологии получения наукоемкой продукции с потребительскими характеристиками мирового уровня (сверхактивные ионообменники, многофункциональные коагулянты нового поколения, герметики, спеццементы, композиты и др.); предложена технология комплексного минерализатора сульфатно-карбоалюминатного типа,.

Значительный вклад В.М. Сизяков году внес в решение сложного вопроса вывода из кризиса в 2009 году Пикалевского глиноземного комбината на базе масштабной модернизации технологии с увеличением мощности комбината на 20%. В основе модернизации лежит отказ от существующей технологии мокрого спекания в производстве глинозема и портландцемента и внедрение энергосберегающей схемы полусухого способа производства указанных продуктов. Такая трансформация технологии обеспечивает существенную экономию топлива в производстве глинозема на 25%, в произодстве портландцемента – в 2 раза, одновременно достигается увеличение мощности печных технологических линий в 3 раза.

В.М. Сизяков возглавляет Ведущую научную школу металлургов Горного университета, под его руководством защищены 51 кандидатская и 8 докторских диссертаций. Является председателем диссертационного совета по металлургии, обогащению полезных ископаемых и автоматизации технологических процессов.

В 2011 году за вклад в развитие мировой алюминиевой промышленности награжден Орденом дружбы.

В.М. Сизяков - Заслуженный деятель науки РФ. Имеет более 300 научных трудов и более 100 патентов России, США, Великобритании, Японии, Германии и других стран. Является членом Международного союза металлургов, членом Международного комитета по изучению бокситов, глинозема и алюминия ICSOBA, консультантом ЮНЕП при ООН, федеральный эксперт научно-технической сферы.

За последние пять лет под его научным руководством в системе Министерства образования и науки выполнены крупные исследования по инновационным направлениям технологии глинозема и новых попутных продуктов широкого хозяйственного назначения с общим объемом финансировании свыше 500 млн.рублей.

В рейтинге Минобрнауки он по праву находится в числе ведущих ученых нашей страны. Да, он по-прежнему лидер, глиноземщик России № 1!

ON THE CREATIVE PATH OF PROFESSOR V.M. SIZYAKOV

E.V. Sizyakova

Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia

The article is devoted to the professional activity of the St. Petersburg Mining University professor, Honored Scientist of the Russian Federation Viktor Mikhailovich Sizyakov, who celebrates his 80th birthday in 2017.

Almost 60 years Viktor Sizyakov dedicated to the Russian aluminum industry, being the largest specialist in the production of alumina.

After graduating in 1960 from the Leningrad Mining Institute VM Sizyakov began his work activity in the design department of the Institute Giproaluminiy.

In 1969 he passed Ph.D. Defense, and then worked for more than 25 years in the All-Union Aluminum and Magnesium Institute as the head of the nepheline laboratory, and after that headed the alumina department of VAMI. In the 70s - 80s he took an active part in the design, construction and commissioning of the world's largest Achinsk alumina refinery and other alumina refineries.

In 1983, V.M. Sizyakov defended his doctoral thesis and in 1984, at the invitation of the administration, came to work at the Leningrad Mining Institute as head of the Metallurgy of the Lung and Rare Metals Department (later the Non-ferrous Metals Division, Metallurgy Department), which he was in charge of for almost 30 years.

Victor Mikhailovich Sizyakov is one of the largest specialists in the field of complex processing of aluminum-containing raw materials. His name is well known at the enterprises of the alumina industry of our country. He solved the complex problem of the complete separation of aluminum and silicon hydroxocomplexes in highly concentrated aluminate-alkaline solutions, created a fundamentally new theory of super-deep desiliconization of aluminate solutions, which served as the basis for the creation of an unparalleled technology for the production of high-grade alumina and new valuable materials from low-quality aluminosilicate raw materials . The basic principles of the theory of complete separation of aluminum and silicon were the theoretical basis of the developed under the leadership of V.M. Sizyakova over the past 30 years, the scientific direction of research in the field of complex processing of high-silicon aluminum-containing raw materials.

V.M. Sizyakov heads the Leading Scientific School of Metallurgists of the Mining University, under his leadership 51 candidates and 8 doctoral dissertations were defended. He is the chairman of the dissertation council on metallurgy, mineral processing and automation of technological processes.

Honored Worker of Science of Russia. Awarded the Order of Honor and Friendship, is the winner of the Council of Ministers of the USSR Prize. He has more than 300 scientific papers and more than 100 patents from Russia, the United States, Great Britain, Japan, Germany and other countries. He is a member of the International Union of Metallurgists, a member of the International Committee for the Study of Bauxite, Alumina and Aluminum ICSOBA, a consultant to UNEP at the United Nations, a federal expert in the scientific and technical sphere.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ТРЕХКАЛЬЦИЕВОГО ГИДРОАЛЮМИНАТА И ЕГО РАЗЛОЖЕНИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ НИЗКОМОДУЛЬНЫХ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ

В.В. Васильев, В.М. Сизяков, В.Н. Бричкин, Д.В. Федосеев

Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

Производство глинозёма щелочными способами представляет собой доминирующее направление в переработке алюминийсодержащего сырья. При этом эффективность применяемых гидрометаллургических процессов в значительной степени определяется полнотой оборота каустической щелочи, используемой на стадии вскрытия исходного сырья, и глубиной разложения алюминатных растворов:

$$Э_O = 1{,}645(Na_2O_K)_O\left(\frac{1}{(\alpha_K)_a} - \frac{1}{(\alpha_K)_O}\right);$$

$$\eta = 1 - \left(\alpha_K^H / \alpha_K^K\right),\ \eta_T = 1 - \left(\alpha_K^H / \alpha_K^P\right),\ \eta_{OT} = \eta / \eta_T,$$

где: $Э_o$ – показатель эффективности оборота каустической щёлочи, который определяется количеством оксида алюминия способного к растворению активной частью щелочного реагента, г/дм^3; $(Na_2O_к)_o$ – концентрация каустической щёлочи в оборотном растворе, г/дм^3; η, $\eta_т$, $\eta_{от}$ – соответственно практически достигнутая, теоретическая и относительная степень разложения алюминатного раствора; $\alpha_к^н$, $\alpha_к^к$ – соответственно начальный и конечный каустический модуль раствора; $\alpha_к^р$ – расчётное значение каустического модуля равновесного алюминатного раствора в конце декомпозиции.

В то же время имеются ограничения по степени регенерации щёлочи в базовой системе глинозёмного производства Na_2O-Al_2O_3-H_2O, что связано с установлением равновесия при достаточно низких каустических модулях и высокой длительностью его достижения, следствием чего является относительно низкая степень разложения алюминатных растворов и высокий уровень незавершённости производства. Хорошо известны два принципиальных направления для решения этой проблемы. Одно из них заключается в снижении каустического модуля раствора в конце выщелачивания, а другое связано с его увеличением к концу декомпозиции. Возможности этих подходов на сегодняшний день практически исчерпаны, что привело к развитию альтернативных решений, основанных на кристаллизации гидроалюминатов щелочных металлов, а также переходе к более сложным физико-химическим системам, позволяющим выделять малорастворимые соединения алюминия [1]. К последней группе могут быть отнесены простые и сложные гидроалюминаты лития, магния и кальция. Потенциально все они представляют заметный интерес для выделения алюминия вследствие их малой растворимости в щелочных растворах. В то же время наиболее доступными осадителями алюминия, безусловно, являются соединения кальция, среди которых особое внимание заслуживает его гидроксид, применение которого практически не должно оказывать влияние на изменение катионного и анионного состава алюминатных растворов в системе Na_2O-CaO-Al_2O_3-H_2O. При этом до настоящего времени нет однозначного решения вопроса о технологически предпочтительных условиях выделения гидроалюминатов кальция, регенерации оксида кальция и получении продукционных растворов, удовлетворяющих требованиям современного глинозёмного комплекса [2, 3].

Хорошо известно, что в системе Na_2O-CaO-Al_2O_3-H_2O образуются два отличающихся по составу алюмината, один из которых – $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}13H_2O$ термодинамически устойчив при пониженной температуре и концентрации гидроксильных ионов. С ростом концентрации

каустической щёлочи и температуры этот алюминат переходит в трёхкальциевый гидроалюминат (ТКГА) с суммарной стехиометрией процесса:

$$4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}13H_2O = 3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O + CaO{\cdot}H_2O + 6H_2O.$$

В соответствующих условиях ТКГА может быть образован и при взаимодействии алюминатного раствора с известковым молоком

$$2NaAl(OH)_4+3Ca(OH)_2 = 3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O+NaOH,$$

что создаёт предпосылки для повышения эффективности оборота щёлочи и полноты выделения алюминия из раствора. В реальных производственных условиях рассмотренная система усложняется за счёт накопления соды, что делает возможным образование большего количества фаз, включая карбонат кальция, гидрат карбоната натрия ($Na_2CO_3{\cdot}H_2O$) , пирсонит ($CaCO_3{\cdot}Na_2CO_3{\cdot}2H_2O$) и гидрокарбоалюминат кальция (ГКАК), представляющий собой твердый раствор CO_2 в $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}13H_2O$, образующийся по следующей суммарной стехиометрии при степени насыщения по CO_2 0,5 [4]:

$$4Ca(OH)_2 + 2NaAl(OH)_4 + 0{,}5Na_2CO_3 + 4{,}5H_2O = 4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}0{,}5CO_2{\cdot}11H_2O + 3NaOH.$$

Область существования ГКАК, механизм его образования и пути использования детально изучены проф. Сизяковым В.М., при этом показано, что с повышением температуры выше 70 ºС метастабильная устойчивость ГКАК существенно сокращается и он переходит в термодинамически устойчивый ТКГА [4-9]. Например для ГКАК со степенью насыщения по CO_2 1,0:

$$4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}CO_2{\cdot}11H_2O + 2OH^- = 4Ca^{2+} + 2Al(OH)^-_4 + CO_3^{2-} + 4OH^- + 5H_2O \text{ и затем}$$

$$4Ca^{2+} + 2Al(OH)^-_4 + CO_3^{2-} + 4OH^- + 5H_2O = 3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O + CaCO_3 + 5H_2O.$$

Следовательно, как в системе Na_2O-CaO-Al_2O_3-H_2O, так и системе Na_2O-CaO-Al_2O_3-CO_2-H_2O возможно существование единственного стабильного алюмината кальция со стехиометрическим соотношением $CaO/Al_2O_3 = 3$.

Определение закономерностей осаждения ТКГА выполнялось в лабораторных условиях с использованием математического планирования экспериментов. Для реализации была выбрана полуреплика от полного факторного эксперимента с числом опытов $N=2^{4-}$, которая задавалась генерирующим соотношением $x_4 = x_1{\cdot}x_2{\cdot}x_3$. В качестве переменных факторов были выбраны следующие режимные показатели процесса и соответствующие интервалы варьирования: x_1 – каустический модуль ($\alpha_к$), $x_1 = 3{,}5 \pm 0{,}1$; x_2 – мольное отношение CaO/Al_2O_3, $x_2 = 2{,}5 \pm 0{,}5$; x_3 – температура процесса (t), $x_3 = 95 \pm 5$ºС; x_4 – концентрация каустической щелочи ($N_2O_к$), $x_4 = 135 \pm 5$ г/л, табл. 1. Определяемыми показателями процесса являются извлечение Al_2O_3 в осадок (y) и каустический модуль раствора.

Растворы анализировались на содержание каустической щелочи и оксида алюминия, по результатам которых оценивалась полнота осаждения Al_2O_3 и рассчитывался каустический модуль конечного раствора. Графическая обработка полученных экспериментальных данных приведена на рис. 1-4. Эти зависимости дают наглядное представление о кинетике осаждения оксида алюминия и изменении каустического модуля, что позволяет установить область интенсивного прохождения процесса в пределах до 1 часа. Математическая обработка экспериментальных данных позволила получить адекватную математическую модель в безразмерном масштабе величин, описывающую зависимость извлечения Al_2O_3 из алюминатного раствора для времени осаждения ТКГА соответственно 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 часа, что позволяет выделить в качестве наиболее значимого фактора мольное отношение CaO/Al_2O_3, табл. 1:

$$y_1 = 0{,}2995 - 0{,}0094x_1 + 0{,}0505x_2 - 0{,}017x_3 - 0{,}0134x_4;$$
$$y_2 = 0{,}688 - 0{,}0374x_1 + 0{,}1039x_2 - 0{,}024x_3 - 0{,}034x_4;$$
$$y_3 = 0{,}7156 - 0{,}0112x_1 + 0{,}127x_2 + 0{,}0011x_3 - 0{,}0093x_4;$$
$$y_4 = 0{,}714 - 0{,}0097x_1 + 0{,}1255x_2 + 0{,}0003x_3 - 0{,}0106x_4;$$
$$y_5 = 0{,}7003 + 0{,}0007x_1 - 0{,}141x_2 - 0{,}0075x_3 - 0{,}00132x_4.$$

Таблица 1

Матрица планирования экспериментов в реальном масштабе величин для времени осаждения 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 часа

Номер опыта	$\alpha_к$	CaO/Al_2O_3	t, °C	$Na_2O_к$, г/л
1	3,6	3	100	140
2	3,4	3	100	130
3	3,6	2	100	130
4	3,4	2	100	140
5	3,6	3	90	130
6	3,4	3	90	140
7	3,6	2	90	140
8	3,4	2	90	130
9-11	3,5	2,5	95	135

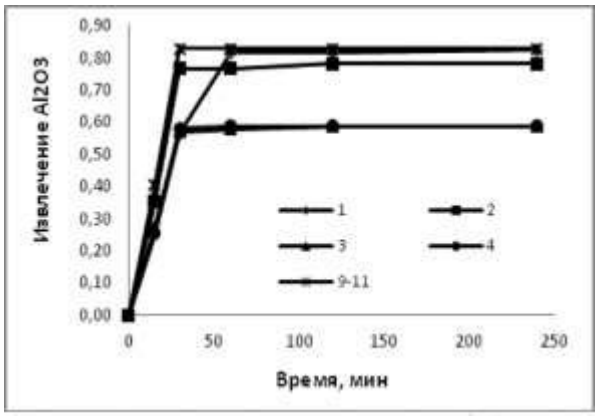


Рис. 1. Кинетика извлечения Al_2O_3 из раствора при осаждении трехкальциевого гидроалюмината. Легенда согласно №№ опытов в табл. 1

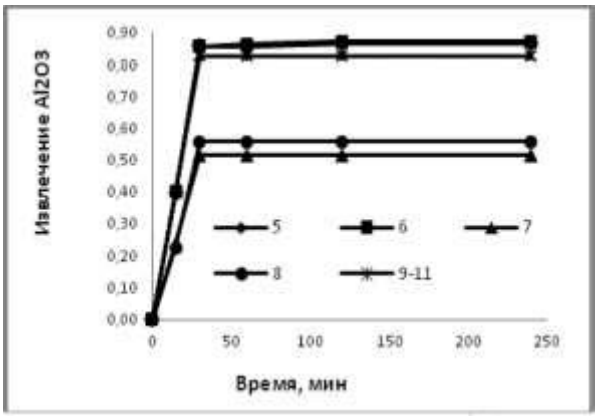


Рис. 2. Кинетика извлечения Al_2O_3 из раствора при осаждении трехкальциевого гидроалюмината. Легенда согласно №№ опытов в табл. 1

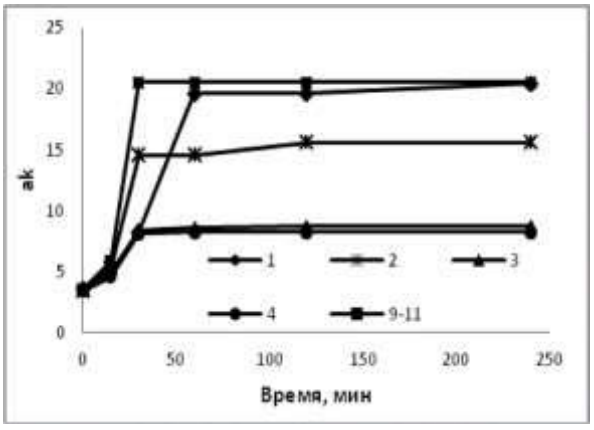


Рис. 3. Изменение каустического модуля раствора в процессе осаждения трехкальциевого гидроалюмината. Легенда согласно №№ опытов в табл. 1

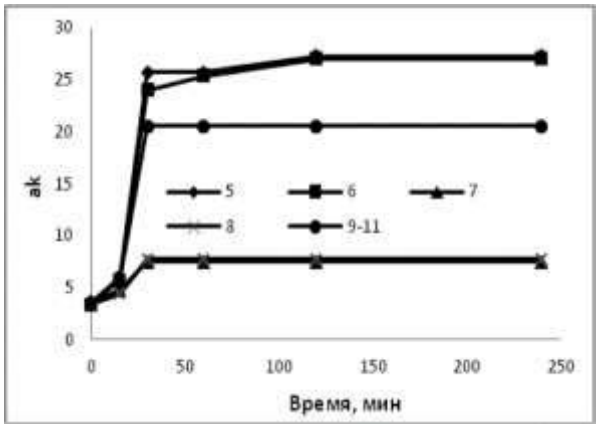


Рис. 4. Изменение каустического модуля раствора в процессе осаждения трехкальциевого гидроалюмината. Легенда согласно №№ опытов в табл. 1

Экспериментальное исследование условий разложения ТКГА выполнялось путём содовой конверсии, хорошо известной применительно к переработке золошлаковых отходов [1]. Подход к области максимальных показателей процесса выполнялся методом покоординатной

оптимизации (Гаусса-Зайделя) в предположении о независимом влиянии факторов на исследуемую функцию. При этом в качестве переменных факторов выступают режимные показатели процесса, которые изменялись в следующих пределах: температура процесса – 95, 90 и 80°С; молярное соотношение $Ca_3Al_2(OH)_{12}/Na_2CO_3$ – 1/3, 1/2, 1/1; концентрация общей щёлочи в пересчёте на Na_2O – 70, 85, 100 и 140 г/л. При проведении первой группы экспериментов фиксировалось значение концентрации общей щёлочи в растворе на уровне 70 г/л и мольное отношение трехкальциевого гидроалюмината к карбонату натрия на уровне 1/3. В дальнейших исследованиях температура была зафиксирована на уровне 95°С, как наиболее предпочтительная по степени извлечения Al_2O_3, что позволило перейти к варьированию следующего фактора. При этом изучалось влияние концентрации общей щёлочи в растворе на показатели конверсии, что позволило показать её отрицательное влияние на степень разложения ТКГА в соответствии с зависимостью константы равновесия этого процесса, что ограничивает получение растворов с высокой концентрацией NaOH. Соответствующее уменьшение степени конверсии соды с увеличением концентрации раствора вызывает снижение показателей извлечения алюминия в раствор и рост каустического модуля конечного раствора. Это позволяет рекомендовать проведение процесса при общей концентрации Na_2O около 70 г/л, которая была зафиксирована на этом уровне в дальнейших исследованиях. Результаты экспериментов позволяют говорить о заметном влиянии мольного отношения $Ca_3Al_2(OH)_{12}/Na_2CO_3$ на показатели конверсии и соотношение продуктов конверсии в конечном растворе, что отражает изменения в термодинамике этого процесса. В целом наиболее высокие показатели по степени разложения ТКГА и извлечению оксида алюминия в раствор на уровне 90 % были достигнуты при температуре 95°С, концентрации общей щёлочи 70 г/л и молярном соотношении $Ca_3Al_2(OH)_{12}/Na_2CO_3$ – 1/3. При этом каустический модуль алюминатного раствора находится на уровне 3,0 ± 0,1, что не позволяет их использовать для выделения гидроксида алюминия методом декомпозиции.

С целью снижения каустического модуля алюминатного раствора получаемого при содовой конверсии, были исследованы закономерности предварительной карбонизации ТКГА, что обеспечивает возможность контроля его каустифицирующей способности и получения растворов с $\alpha_к$ приемлемым для декомпозиции:

$$3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 6H_2O + nCO_2 = nCaCO_3 + n/3(Al_2O_3\cdot 3H_2O) +$$
$$+ (3-n)/3\cdot(3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 6H_2O) + nH_2O.$$

При проведении экспериментов были выбраны следующие технологически значимые факторы и их значения: массовое отношение количества жидкой фазы к количеству твёрдой фазы (Ж/Т) = 2:1, 3:1, 4:1; фоновая концентрация Na_2CO_3 в растворе – 5, 10, 15 г/л; температура процесса – 95, 90, 80, 40°С. На рис. 5 приведены результаты карбонизации ТКГА в зависимости от продолжительности процесса и температуры пульпы при ранее отработанных режимных показателях по величине фоновой концентрация Na_2CO_3 и концентрации твёрдого в пульпе. В качестве ведущего показателя процесса было принято содержание углерода в твёрдой фазе, которое определялось с использованием анализатора углерода TOC-L (Shimadzu) оснащённого высокотемпературной приставкой SSM-5000A для анализа твёрдых материалов. При этом полной конверсии ТКГА в карбонат кальция соответствует расчётное содержание углерода в осадке на уровне 9 %, а достижение частичной карбонизации на уровне 50% возможно при различных технологических режимах. На рис. 6 приведены результаты дифференциально-термического анализа позволяющего дать характеристику изменения фазового состава продуктов при карбонизации ТКГА с образованием гидроксида алюминия и карбоната кальция. Таким образом, достижению высокой степени завершения процесса карбонизации ТКГА соответствует температура 90°С при фоновой концентрации карбоната натрия 10 г/л, Ж/Т = 4/1 и длительности процесса 2 часа.

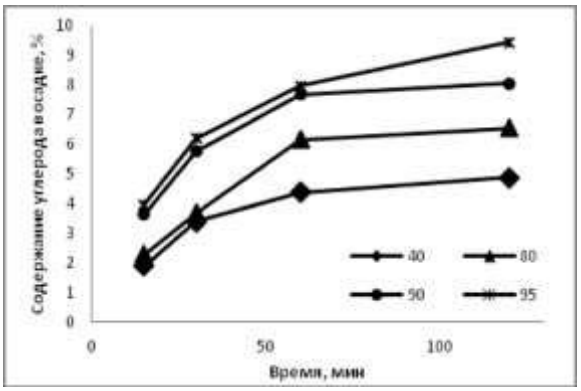


Рис. 5. Кинетика карбонизации ТКГА в зависимости от температуры процесса при фоновой концентрации карбоната натрия 10 г/л и Ж/Т = 4/1. Номера линий легенды соответствуют температуре процесса: 40; 80; 90 и 95 °С

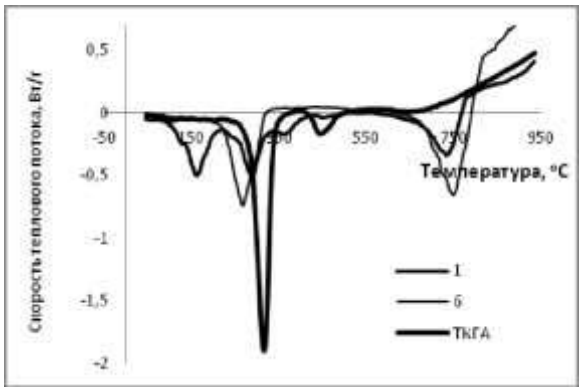


Рис. 6. ДСК образца ТКГА и продуктов его карбонизации: ряд ТКГА – исходный образец; ряд 1, 6 – продукты карбонизации с различной степенью завершения процесса

Выводы

1. Установлено, что показатели осаждения ТКГА из алюминатных растворов глинозёмного производства могут быть описаны линейными функциями с доверительной вероятностью 95 % для продолжительности процесса от 15 минут до 4 часов. При этом наиболее существенным фактором, оказывающим влияние на полноту осаждения оксида алюминия, является мольное отношение CaO/Al_2O_3.

2. Карбонизация ТКГА вызывает образование термодинамически предпочтительных фаз карбоната кальция и гидроксида алюминия, а полнота завершения процесса определяется сочетанием технологически значимых фактов, что создаёт условия для получения низкомодульных алюминатных растворов при степени разложения ТКГА на уровне 50 % и температуре процесса 90-95 °С.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (регистрационный номер проекта 11.4098.2017/ПЧ от 01.01.2017).

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамов В.Я. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья / В.Я. Абрамов, И.В. Николаев, Г.Д. Стельмакова. М.: Металлургия, 1985. 288 с.
2 Алексеев А.И. Гидроалюминаты и гидрогранаты кальция. Л.: Издательство ленинградского университета, 1985. 184 с.
3. Абрамов В.Я. Комплексная переработка нефелино-апатитового сырья / В.Я. Абрамов, А.И. Алексеев, Х.А. Бадальянц. М.: Металлургия, 1990. 392с.
4. Сизяков В.М. Повышение качества глинозема и попутной продукции при комплексной переработке нефелинов / В.М. Сизяков, В.И.Корнеев, В.В.Андреев. М.: Металлургия, 1986. 111с.
5. Патент №.2560413, РФ. Способ глубокого обескремнивания алюминатных растворов / В.М. Сизяков, В.Н. Бричкин, Е.В. Сизякова, В.В. Васильев // Опубликовано: 20.08.2015 Бюл. № 23.
6. Сизяков В.М. Модернизация технологии комплексной переработки Кольских нефелиновых концентратов на Пикалёвском глинозёмном комбинате // Цветные металлы – 2010. Красноярск: ООО «Версо», 2010. С. 367-378.

7. Сизяков В.М. Научные основы и технология получения новых материалов с добавками гидрокарбоалюминатов кальция / В.М.Сизяков, В.И.Корнеев // Труды международной конференции. М.: Изд. МГУ, 2000. С. 515-521.
8. Сизяков В.М. О некоторых закономерностях совместной кристаллизации гидрокарбо- и сульфоалюминатных фаз кальция и магния в системе $MgO – CaO – Al_2O_3 – Na_2O – CO_2 – SO_3 – H_2O$ / В.М. Сизяков, А.Е. Исаков, В.О. Захаржевская, О.А. Борзенко // Цветные металлы, 2001. №12. С. 28-32.
9. Сизяков В.М. Синтез высокоглиноземистых цементов в системе $4CaO·Al_2O_3·mCO_2·11H_2O - Al(OH)_3$ / В.М. Сизяков, Е.В. Сизякова, Е.С. Кононенко // Цветные металлы - 2010. Красноярск: ООО «Версо», 2010. С. 403-130.

RESEARCH OF THE PROCESS TKGA PRECIPITATION AND ITS CONVERSION WITH PRODUCTION OF LOW-MODULUS ALUMINATE SOLUTIONS

V.V. Vasiliev, V.M. Sizyakov, V.N. Brichkin, D.V. Fedoseev

Saint-Petersburg Mining University, Saint-Petersburg, Russia

Research are carried with the financially support of the state represented by the Ministry of Education and Science of Russian Federation. Project registration number 11.4098.2017/ПЧ 01.01.2017.

The paper provides an analysis of technical solutions to increase the efficiency of alkali circulation and the completeness of aluminum separation from solutions during processing of bauxite and other types of aluminum raw materials. The results of an experimental data of the process of precipitation of tricalcium hydroaluminate from aluminates solutions are presented. Dependences of deposition parameters on technologically significant experimental parameters are obtained. Mathematical models of the precipitation of tricalcium aluminate were obtained by statistical processing.

The production of alumina by alkaline methods is the dominant direction in the processing of aluminum-containing raw materials. At the same time, the effectiveness of the hydrometallurgical methods used is largely determined by the completeness of the caustic turnover used at the stage of opening the feedstock. At the same time, there are limitations on the degree of its regeneration in the basic system of alumina production Na_2O-Al_2O_3-H_2O. This is due to the establishment of equilibrium with sufficiently low caustic modules, due to the relatively low degree of decomposition of aluminate solutions and the high level of incomplete production. There are two basic directions for solving this problem. One of them is the reduction of the caustic modulus of solutions at the end of the leaching, and the other is due to its increase toward the end of the precipitation. The possibilities of these approaches are practically exhausted. This led to the development of alternative ways to solve the problem by crystallization of alkali metal hydroaluminates and transition to more complex physicochemical systems that allow throw out of low-solubility aluminum compounds. An increase of processing degree of aluminate solutions in the precipitation process stage can be organized by precipitating tricalcium hydroaluminate from circulating solutions by adding lime hydrate or lime milk. This operation increases the amount of free alkali. This leads to an increase in the efficiency of its use, an increase in the specific parameters of the leaching process, and a decrease in material flows.

КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ И МОДИФИЦИРОВАНИЕ СОСТАВА ОТВАЛЬНЫХ ШЛАМОВ ГЛИНОЗЁМНОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИХ УТИЛИЗАЦИИ

Р.В. Куртенков, В.М. Сизяков, В.Н. Бричкин, И.С. Курудимов

Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

Современная химико-металлургическая промышленность является крупнейшим потребителем природных известковых материалов, что обеспечивает формирование свойств конечных продуктов и отвальных материалов. Ежегодное потребление сотен миллионов тонн в год природных известняков является одним из крупнейших источников выброса парников газов. На примере переработки экстракционной фосфорной кислоты хорошо известно, что ежегодное накопление гипса составляет около 170 млн. тонн в год при годовом потреблении природного гипса на уровне 130 млн. тонн в год. Значительное количество известковых материалов накапливается в составе шламов глинозёмного производства, в металлургических шлаках, химических шламах и ряде других продуктов, которые могли бы стать источником вторичного оксида кальция. В связи с этим актуальной научно-технологической задачей является разработка энергосберегающих процессов переработки отвальных продуктов, обеспечивающих регенерацию и рециклинг известкового компонента.

Известен ряд технических решений, обеспечивающих низкотемпературную конверсию гипса, в основе которых лежит взаимодействие с карбонатом аммония или исходными компонентами для его получения, что обеспечивает регенерацию известкового компонента, перевод углекислого газа в составе производственных отходов в связанное состояние и попутное получение минеральных удобрений [1]:

$$2NH_{3(г)} + CO_{2(г)} + H_2O_{(ж)} \rightarrow (NH_4)_2CO_{3(р\text{-}р)}$$

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O_{(тв)} + (NH_4)_2CO_{3(р\text{-}р)} \rightarrow CaCO_{3(тв)} + (NH_4)_2SO_{4(р\text{-}р)} + 2H_2O_{(ж)}$$

$$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O_{(тв)} + (NH_4)_2CO_{3(р\text{-}р)} \rightarrow CaCO_{3(тв)} + (NH_4)_2SO_{4(р\text{-}р)} + 0{,}5H_2O_{(ж)}$$

Значительный интерес для химико-металлургического производства представляет возможность конверсии репульпированных в воде гипсовых отходов с получением сульфата магния при использовании в качестве источника магния полуобожжённого доломита [2]:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O_{(тв)} + MgCO_{3(тв)} + CO_{2(г)} \rightarrow CaCO_{3(тв)} + MgSO_{4(р\text{-}р)} + 2H_2O_{(ж)}$$

Особое значение такой подход имеет для вовлечения в сферу производства низкокачественного алюминийсодержащего сырья, представляющего интерес для многих регионов мира, но при этом необходимо решение вопроса эффективной переработки отвальных шламов, основным компонентом которых является ортосиликат кальция в форме белита. Комплексная переработка нефелинов представляет собой один из приоритетов производства глинозёма в связи с ухудшением качества и исчерпанием запасов традиционного бокситового сырья. Используемые для этого технологии подготовлены опытом эксплуатации российских предприятий и глубокими научными исследованиями, позволившими создать развитую теоретическую базу производства глинозёма из щелочного алюмосиликатного сырья [3]. Хорошо известны достоинства этой технологии, наряду с имеющимися проблемными вопросами. К первым относится возможность использования практически неограниченных минеральных ресурсов, получение широкого спектра продуктов и значительный потенциал по их увеличению, безотходный характер технологического процесса. Наиболее сложными вопросами этого производства является высокое потребление энергоресурсов и неуправляемый баланс крупнотоннажных продуктов, получаемых при утилизации отходов (нефелинового шлама) глинозёмной ветви технологической схемы. В отношении затрат на энергетические ресурсы в настоящее время получают развитие два альтернативных подхода, связанных с приготовлением и спеканием

сухой шихты, а также использованием низкосортного технологического топлива, что обеспечивает существенное снижение расходов по этой статье [4, 5]. Решение второго вопроса во многом связано с особенностями переработки нефелинового сырья способом спекания, позволяющими получать шлам практически мономинерального состава и отвечающего стехиометрии ортосиликата кальция с кристаллической структурой белита [3, 6]. Это делает высокоэффективным его использование в производстве портландцемента путём обжига с известняком, в результате чего происходит образование гидравлически активного компонента – алита в соответствии со стехиометрией [6]:

$$2CaO{\cdot}SiO_2 + CaO{\cdot}CO_2 = 3CaO{\cdot}SiO_2 + CO_2. \quad (1)$$

Эффективность использования нефелинового шлама при обжиге портландцементного клинкера связана с экономией топлива на 30%, увеличением выхода клинкера примерно на 15-20 % из 1 т сырьевой смеси и увеличением производительности печей обжига на 25-30% по сравнению с традиционным процессом [3, 6]. Указанные преимущества использования нефелинового шлама в качестве компонента сырьевой смеси обусловлены значительной подготовленностью этого материала к процессу клинкерообразования по химико-минералогическому и гранулометрическому составу вследствие их формирования на этапе глинозёмного производства. Такой характер процесса переработки щелочных алюмосиликатов на глинозём и портландцементный клинкер ставит в прямую зависимость количество попутной продукции, производимой на 1 т глинозёма. На рис. 1 приведена зависимость теоретического выхода портландцементного клинкера алитового состава от содержания Al_2O_3 в исходном сырье. Крайние точки линий на рис.1 рассчитаны применительно к переработке нефелина и альбита теоретического состава по стехиометрии следующих процессов, определяющих выход шлама белитового состава по уравнениям (2-3) и алита по стехиометрии (1):

$$Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2 + 4(CaO{\cdot}CO_2) = Na_2O{\cdot}Al_2O_3 + 2(2CaO{\cdot}SiO_2) + 4CO_2, \quad (2)$$

$$Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6SiO_2 + 12(CaO{\cdot}CO_2) = Na_2O{\cdot}Al_2O_3 + 6(2CaO{\cdot}SiO_2) + 12CO_2. \quad (3)$$

Пунктиром выделен заводской состав нефелинового концентрата с содержанием Al_2O_3 28,5%. Линия 3 на рис. 1 рассчитана с учётом повышения известкового модуля нефелинового шлама до алитового состава за счёт выделения SiO_2 в индивидуальный продукт по стехиометрии (4):

$$2CaO{\cdot}SiO_2 = [2/3(2CaO{\cdot}SiO_2) + 2/3CaO] + 1/3SiO_2. \quad (4)$$

В этом случае известь содержащий остаток имеет молярное отношение $CaO/SiO_2 = 3$, а теоретическая степень конверсии CaO в соединение, не содержащее SiO_2, составляет 1/3 или 33,3%. Таким образом, исключается необходимость введения дополнительного количества известняка и соответственно уменьшается выход клинкера. В связи с этим зависимости, приведённые на рис. 1, позволяют поставить задачи ориентированные на повышение содержания Al_2O_3 в исходном сырье, увеличение его сквозного извлечения и конверсионную переработку нефелинового шлама. При этом переработка белита характеризуется следующими соотношениями, устанавливающими связь степени конверсии с известковым модулем и долей общего потока поступающего на переработку, рис. 2 и 3:

$$\alpha_{изв} = 2/(1 - \varepsilon_к) \quad \text{и} \quad Q_1/(Q_1 + Q_2) = 0{,}333/\varepsilon_к, \quad (5)$$

где: $\alpha_{изв}$ – молярное отношение CaO/SiO_2; $\varepsilon_к$ – степень конверсии CaO в составе белита; Q_1 и Q_2 – поток нефелинового шлама поступающего на конверсию и на приготовление сырьевой смеси без дополнительной обработки.

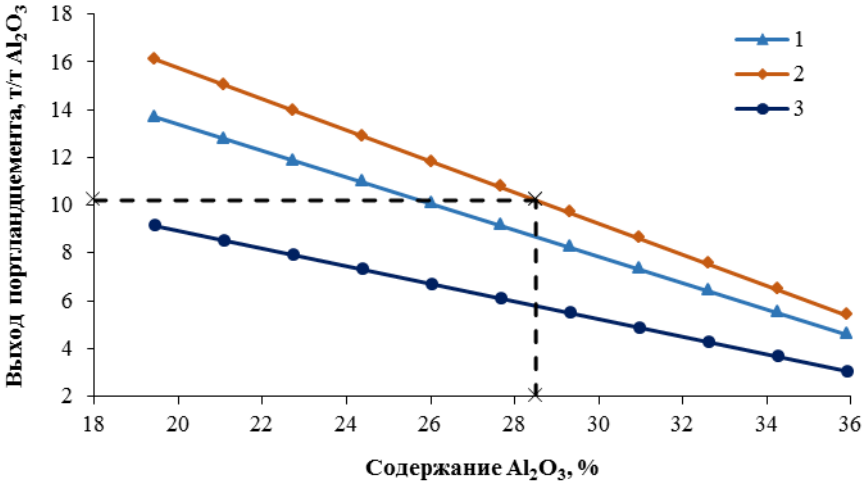


Рис. 1. Теоретический выход клинкера алитового состава: 1 – на 1т Al_2O_3 в исходном сырье; 2 - при сквозном извлечении Al_2O_3 85%; 3 – на 1 т Al_2O_3 в исходном сырье с учётом получения однокомпонентной сырьевой смеси

Зависимости, приведённые на рис. 2 и 3 позволяют обосновать ещё одну задачу переработки нефелинового шлама, связанную с необходимостью достижения минимальной степени конверсии на уровне 33,3%, а также более высоких показателей, что позволяет существенно уменьшить долю потока нефелинового шлама, направляемую на дополнительную переработку и связанные с этим затраты.

Ранее показана принципиальная возможность конверсии нефелинового шлама в карбонат кальция и отделение кремния в виде силикатного раствора, но достигнутые показатели и предложенные технические решения не позволяют обеспечить высокую эффективность этого процесса, что вызывает необходимость проведения дальнейших исследований [3], [6]. Содовая конверсия характеризуется следующими стехиометрическими соотношениями в зависимости от pH раствора:

$$Ca_2SiO_4 + 2Na_2CO_3 = 2CaCO_3 + Na_4SiO_4, \quad (6)$$

$$Ca_2SiO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O = 2CaCO_3 + Na_2SiO_3 + 2NaOH. \quad (7)$$

Эти отличия в стехиометрии связаны с устойчивостью орто- и метакремниевой кислоты в водных растворах. При pH > 12,08 устойчивой формой является метакремниевая кислота в связи с чем протекает реакция:

$$Na_4SiO_4 + H_2O = Na_2SiO_3 + 2NaOH. \quad (8)$$

С учётом зависимости кислотности среды от концентрации соли сильной кислоты и слабого основания можно рассчитать концентрацию содового раствора отвечающего этому условию [7]:

$$pH = 7 + 1/2pK_{HAnII} + 1/2lgC_{KtAn}, \quad (9)$$

где: pK_{HAnII} – логарифм константы диссоциации угольной кислоты по второй ступени; C_{KtAn} – концентрация соды, г-экв/л.

Тогда предельная концентрация соды, определяющая форму кремниевой кислоты согласно (8) составляет 0,7244 г-экв/л или 38,39 г/л, в пересчёте на Na_2O 22,45 г/л.

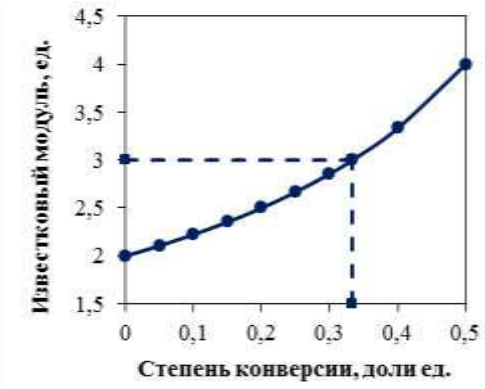


Рис. 2. Зависимость известкового модуля нефелинового шлама от степени конверсии белита

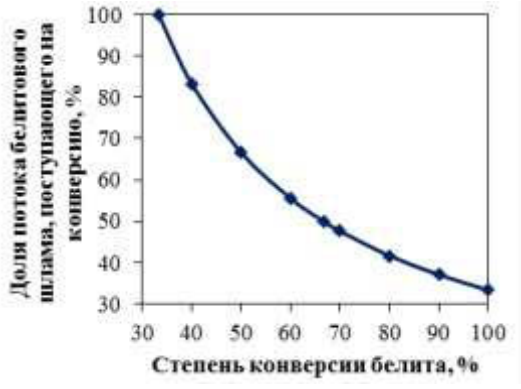


Рис. 3. Зависимость потока нефелинового шлама, поступающего на дополнительную обработку от степени конверсии белита

Определение показателей содовой конверсии нефелинового шлама выполнялось в лабораторных условиях с использованием заводской пробы нефелинового шлама усреднённого состава и синтетических содовых растворов. Методика проведения экспериментов включала репульпацию нефелинового шлама содовым раствором с заданной концентрацией при постоянной концентрации твёрдого в пульпе, соответствующей Ж:Т = 10. Конверсия проводилась в однореакторной системе AutoLAB объёмом 2л при заполнении 1,5 л, которая обеспечивала поддержание стабильного гидродинамического режима пульпы, регулировку температуры с точностью ±0,1°С, постоянство объёма растворителя в системе, а также возможность пробоотбора в ходе процесса. После завершения процесса пульпа отфильтровывалась на лабораторном вакуум-фильтре с получением технологических продуктов. Жидкая фаза анализировалась на содержание общей и каустической щёлочи титриметрическим способом в соответствии с принятой отраслевой методикой. Степень конверсии рассчитывалась по результатам определения содержания карбонатного углерода в твёрдых продуктах методом спектрального анализа с использование анализатора TOC-L. В табл. 1 приведены результаты содовой конверсии нефелинового шлама при начальном отношении Ж:Т в пульпе 10:1 и продолжительности процесса 0,5 часа. Остальные условия проведения опытов и достигнутые показатели технологического процесса представлены в табл. 1. Графическая обработка результатов по степени конверсии белита и каустификации содового раствора приведена на рис. 4 и 5.

Таблица 1.

Показатели содовой конверсии белитового шлама в зависимости от концентрации содового раствора и температуры процесса

Температура процесса, °С	Исходная концентрация Na_2O_y, г/л	Состав полученного раствора, г/л			Степени разложения %
		$Na_2O_к$	Na_2O_y	SiO_2	
50	55,1	8,6	46,5	3,34	11,1
	102,5	12,2	90,3	6,15	19,1
	140	13,9	126,1	6,2	20,8
75	55,1	13,1	42	4,1	13,5
	102,2	17,1	85,1	6,91	24,7
	140	18,9	121,1	10,72	30,2
95	55,1	17,1	38	4,26	14,2
	102,2	26,3	75,9	8	28,3
	140	31	109	11	36,3

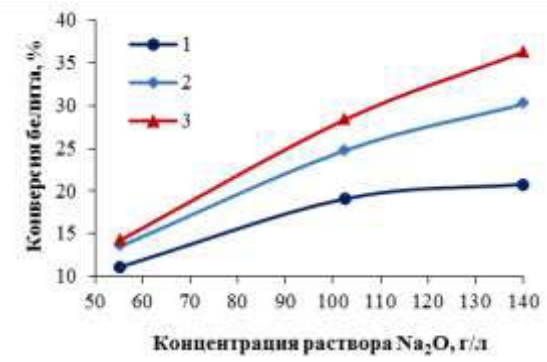


Рис. 4. Влияние концентрации содового раствора на процесс разложения шлама при различной температуре: 1 – 50 °С, 2 – 75 °С, 3 – 95 °С

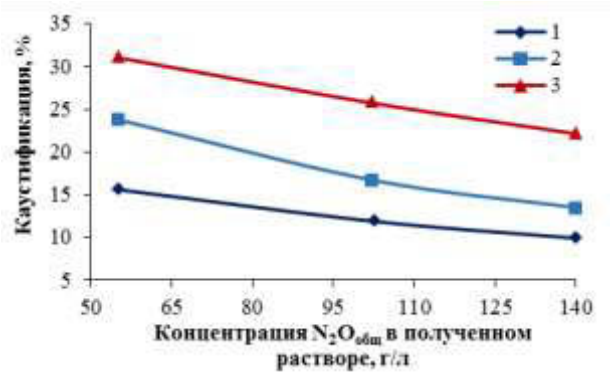


Рис. 5. Степень каустификации полученного раствора при: 1 – t=50 °С, 2 – t=75 °С, 3 – t=95 °С

Отсюда видно, что температура и концентрация содового раствора являются факторами, оказывающими существенное влияние на изменение фазового и химического состава продуктов. При этом зависимость степени конверсии от концентрации содового раствора отражает воздействия стехиометрического, кинетического и термодинамического характера. Природа последнего, связана с равновесием в системе Na_2O-CaO-CO_2-H_2O, которое сопровождается образованием малорастворимой фазы следующего состава $Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 2H_2O$ [2]. От температурного и концентрационного факторов также существенно зависит степень каустификации содового раствора, оказывающая влияние на смещение равновесия процесса согласно уравнению (7) в левую сторону, что способствует уменьшению глубины конверсии. Показатели каустификации на рис. 5 в целом соответствуют известным закономерностям увеличения её степени с ростом температуры и понижением концентрации содового раствора [2]. Таким образом, выбор оптимального концентрационного и температурного режима представляет собой комплексную технологическую задачу, включающую необходимость нейтрализации свободной каустической щёлочи, что способствует смещению равновесия (7) в сторону увеличения степени конверсии.

Исследование кинетики конверсии выполнялись при температуре 60°С и при различной начальной концентрации содового раствора, рис. 6. С учётом гетерогенного характера процесса, связанного с образованием малорастворимых продуктов на поверхности исходной твёрдой фазы были вычислены значения критерия Пиллинга-Бедвордса, устанавливающего принципиальную возможность пассивации реакционной поверхности продуктами, согласно уравнению [7]:

$$K_{ПБ} = \nu \cdot \frac{M_{прод}/\rho_{прод}}{M_{исх}/\rho_{исх}}, \qquad (10)$$

где: ν – число молей твердого продукта, образующегося из одного моля исходного вещества; $M_{прод}$ и $M_{исх}$ – молекулярные массы продукта и исходного вещества; $\rho_{прод}$ и $\rho_{исх}$ – плотности продукта и исходного вещества.

Расчёты по уравнению (10) выполнялись для исходных и конечных твёрдых фаз, образующихся по уравнениям (6,7), а также применительно к промежуточным продуктам, образующихся в этой системе по реакции [3]:

$$Ca_2SiO_4 + Na_2CO_3 + 2H_2O = CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O + CaCO_3 + 2NaOH. \qquad (11)$$

Для реакций (6,7) и (11) получены значения критерия Пиллинга-Бедвордса соответственно 1,27 и 1,33, что говорит о возможности образования устойчивых пассивирующих плёнок. В связи с этим была выполнена обработка кинетических кривых (рис. 6) согласно закономерности

процесса, сопровождающегося диффузионным торможением при котором количество прореагировавшего вещества является линейной функцией квадратного корня времени взаимодействия [7]. Линеаризованные кинетические кривые приведены на рис. 7, который подтверждает предположение о торможении конверсии белита стадией внутренней диффузии реагента через слой образующихся продуктов.

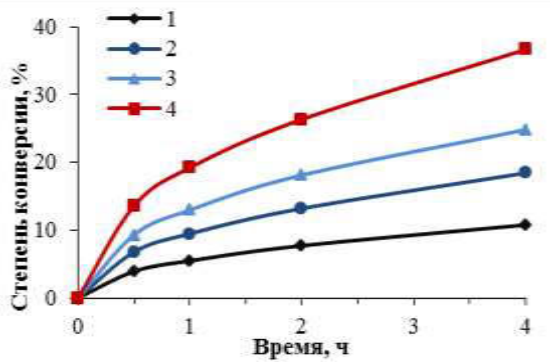


Рис. 6. Кинетика содовой конверсии нефелинового шлама при концентрации Na_2CO_3: 1 – 52.53; 2 – 110,31; 3 – 187,1; 4 – 233,8 г/л

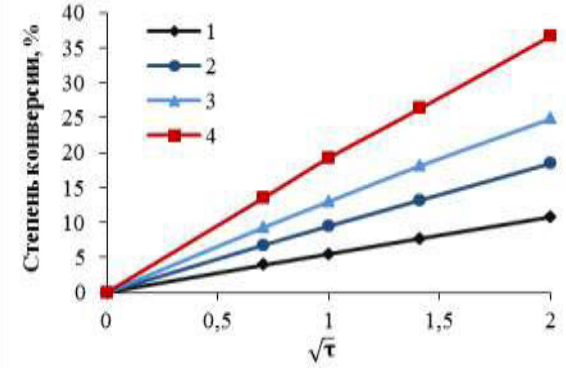


Рис. 7. Линеаризованные кинетические кривые в соответствии с рис. 6, где τ – продолжительность процесса

Для преодоления этих сопротивлений имеется два независимых подхода, один из которых связан с выбором режима кристаллизации, обеспечивающим формирование рыхлой структуры осадка, а второй с механическим разрушением пассивирующего слоя. Вследствие научного и практического интереса оба эти подхода нуждаются в последующей экспериментальной проверке и технологической проработке.

Выводы

1. Показано, что низкотемпературные процессы конверсии обеспечивают принципиальную возможность регенерации известкового компонента для его последующего использования в химико-металлургических технологиях. При этом возможно создание не только оборота известкового компонента, но и оборота углекислого газа, что снижает потребление природных ресурсов и выброс парниковых газов в окружающую среду. Применительно к переработке нефелинового сырья способом спекания такая задача решается с использованием процесса содовой конверсии, которая обеспечивает разделение известкового и силикатного компонентов, обладающих различной растворимостью.

2 Увеличение степени конверсии белита в составе нефелинового шлама позволяет минимизировать его поток необходимый для приготовления однокомпонентной сырьевой портландцементной смеси, и создаёт условия для возврата известкового компонента в основное производство. В области исследованных режимных показателей, механизм содовой конверсии сопровождается диффузионным торможением процесса, и его интенсификация может быть обеспечена за счёт механической активации поверхности раздела фаз или направленного формирования твёрдых продуктов с низким сопротивлением массопереносу.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (регистрационный номер проекта 11.4098.2017/ПЧ от 01.01.2017).

ЛИТЕРАТУРА

1. Евразийский патент № 015407. Россия. Способ переработки фосфогипса на сульфат аммония и карбонат кальция / В.Г. Казак В.Г., В.В. Долгов, Н.М. Бризицкая, А.С. Малявин, Н.В. Букколини, Д.А. Пагалешкин, М.Н. Цикин. Дата публикации и выдачи патента 30.08.2011.
2. Позин М.Е. Технология минеральных солей, Химия, Россия, 1974, Ч.1, 791с.

3. Абрамов В.Я. Комплексная переработка нефелино-апатитового сырья / В.Я. Абрамов, А.И. Алексеев, Х.А. Бадальянц. М.: Металлургия, 1990. 392с.
4. Skaarup S.B. Dry Sintering of Nepheline – A New More Energy Efficient Technology / S.B. Skaarup, Y.A. Gordeev, V.V. Volkov // Light Metals, 2014, pp. 111-116.
5. Финин Д.В. Использование бурого угля на переделе спекания глиноземного комбината / Д.В. Финин, С.Н. Горбачев, М.А. Кравченя // 4-ый международный конгресс Цветные металлы 2013. Красноярск: «Версо», 2013. С. 420–425.
6. Шморгуненко Н.С. Комплексная переработка и использование отвальных шламов глиноземного производства / Н.С. Шморгуненко, В.И. Корнеев. М.: Металлургия, 1982. 129с.
7. Зеликман А.И. Теория гидрометаллургических процессов / А.И. Зеликман, Г.М. Вольдман, Л.В. Беляевская. М.: Металлургия, 1975. 504 с.

CONDITIONING AND MODIFICATION COMPOSITION OF THE SLUDGE OF ALUMINA PRODUCTION TO INCREASE EFFICIENCY OF THEIR DISPOSAL

R.V. Kurtenkov, V.M. Sizyakov, V.N. Brichkin, I.S. Kurudimov

Saint-Petersburg mining university, Saint- Petersburg, Russia

Research are carried with the financially support of the state represented by the Ministry of Education and Science of Russian Federation. Project registration number 11.4098.2017/ПЧ 01.01.2017.

The problems of regeneration and recycling of the calcareous component in the composition of chemical and metallurgical industry waste products are studied. The possibility of obtaining chemically precipitated calcium carbonate from gypsum wastes and slimes of alumina production is shown on the basis of a number of low-temperature processes that ensure binding of carbon dioxide as part of production emissions. The influence of quality of raw materials on the volume of belite sludge which is formed during the processing of alkali aluminosilicates was determined. It was established that it is possible to increase the depth of nepheline raw materials processing and to balance the amount of Portland cement clinker produced at the expense of improving the enrichment of the feedstock, as well as increasing the throughout recovery of alumina, and also by conversion processing of nepheline (belite) sludge. The coherency between the degree of conversion of belite and the total volume of nepheline sludge which is needed to be processed to produce one-component Portland cement raw meal was determined. The mechanism of soda conversion and its parameters are determined depending on the duration of the process, temperature and concentration of the soda liquor. While taking into account high concentration of soda-alkaline liquor was established the stoichiometry of compound conversion process accompanied by formation of sodium metasilicate which is stable under these conditions. Causes of soda conversion degree reduction associated with high indicators of causticization and deposition of sodium and calcium double carbonates are shown. Proposals were made to increase the conversion degree due to carbonization of formed caustic alkali. The mechanism of belite interaction which includes formation of solid products and causes diffusion resistance to mass transfer growth is substantiated. The process of chemical and mechanical surface activation of reacting agents was proposed.

БЕЗОПАСНОЕ ПЕРЕКАЧИВАНИЕ БОКСИТОВОЙ ПУЛЬПЫ И КРАСНОГО ШЛАМА В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА ГЛИНОЗЕМА

Торальф Рассманн

Московское представительство ООО «ФЕЛУВА Пумпен ГмбХ», г. Москва, Россия

Введение

Добыча бокситов в целом характеризуется сравнительно низким потреблением энергоресурсов, тогда как дальнейшие процессы преобразования бокситов в глинозем и далее в алюминий сопряжены со значительно более высоким энергопотреблением. Тем не менее, в течение последних лет глиноземному производству удалось достичь улучшения эффективности использования энергетических ресурсов при переработке бокситов почти на 10 % в мировом масштабе. Экономия энергоресурсов является следствием внедрения передовых технологий и оборудования с улучшенными характеристиками энергоэффективности.

Фактическое потребление энергоресурсов в процессе Байера в значительной степени зависит от качества исходного сырья. В этом процессе используется рециркуляционный объем концентрированного раствора щелочи для растворения глиноземного сырья, чтобы отделить его от твердых примесей и затем повторно осадить глиноземный тригидрат. Преобразование тригидрата в глинозем завершает кальцинация. Процесс очистки бокситов высокотемпературным способом Байера (как правило, такие бокситы требуют температуры выщелачивания 250 °C или более) известен как “sweetening”. Он предполагает дополнительное введение ~25 % бокситовой пульпы (гиббсита) низкой температуры в пароотделитель, где разогретая пульпа охлаждается до 105°C, (и давление снижается обратно до атмосферного), и происходит сепарация пара, или быстрое самоиспарение в цепочке реакторов. Глинозем в бокситовой пульпе (гиббсите) быстро растворяется в потоке пара высокой температуры, создавая концентрацию растворенного глинозема в растворе значительно выше, чем может быть достигнуто путем обработки высокой температурой только бокситов. Таким образом, “sweetening” позволяет производить дополнительное количество глинозема с использованием имеющейся высокотемпературной установки с привлечением очень небольшого объема капиталовложений и незначительного увеличения операционных расходов (в пропорции, гораздо меньше, чем для глиноземного производства). [1]

Принимая во внимание, что процесс выщелачивания способствует заметной экономии энергоресурсов с точки зрения технологии процесса, дополнительная оптимизация достигается за счет внедрения энергосберегающего оборудования. Учитывая, что до 30 % электроэнергии, потребляемой оборудованием по переработке глинозема, расходуется насосными комплексами высокого давления системы выщелачивания и двигателями шаровых мельниц, энергосберегающее оборудование является незаменимым для таких ключевых сфер применения. Как правило, для перекачки бокситовой пульпы в выщелачиватели под высоким давлением используют объемные плунжерные насосы.

Питательные насосы выщелачивателя

Для загрузки сырья в выщелачиватель обычно применяются поршневые мембранные насосы с гидравлическим приводом. Однако пригодность традиционных поршневых мембранных насосов ограничена, когда возникает необходимость перекачки агрессивных или абразивных продуктов, так как не только мембраны, но и все внутренние камеры насоса находятся в контакте с продуктом. Перекачка агрессивной жидкости, например, требует, чтобы проточные части насоса были изготовлены из высококачественной нержавеющей или даже дуплексной стали. Твердые вещества, которые перекачиваются с жидкостью, как правило, оседают в ниж-

ней части насоса между мембраной и зажимным кольцом и часто приводят к преждевременному выходу мембраны из строя. В случае повреждения мембраны в таких типах насосов перекачиваемый продукт автоматически попадает в гидравлическую систему, где вступает в контакт со скользящими уплотнениями и поверхностью цилиндра. Это может привести к значительным повреждениям и, как следствие, к ущербу, а также требует значительных усилий и затрат на чистку и дальнейший ремонт насоса и редуктора.

Двухшланговые мембранные насосы

Комбинированные шланго-мембранные поршневые насосы имеют существенные преимущества в сравнении с традиционными мембранно-поршневыми насосами. Двухшланговые мембранные насосы MULTISAFE (см. рис. 1) представляют высочайший уровень технологий мембранных насосов с большим числом полезных характеристик.

Рис. 1. Семицилиндровая конфигурация двухшланговых мембранных насосов

Основой двухшланговых мембранных насосов MULTISAFE являются две шланговые мембраны, расположенные одна в другой (см. рис. 2) и полностью обеспечивающие линейный путь потока транспортируемой жидкости. Одновременно они создают двойную герметизацию продукта от гидравлической приводной части блока. Обе шланговые мембраны приводятся в действие поршнем посредством гидравлической жидкости. Синхронно с ходом поршня они подвергаются пульсирующему воздействию, сравнимому с работой человеческой вены. Цилиндрическая форма мембраны способствует текучести потока и предотвращает оседание твердых частиц.

Рис. 2. Устройство двойной шланговой мембраны

По аналогии с традиционным поршне-мембранным насосом, двойные шланговые мембраны также приводятся в действие гидравлической жидкостью и обеспечивают перемещение продукта. Одним из основных преимуществ такой конструкции является линейный путь потока, что имеет особое значение для перекачки агрессивных, абразивных, несущих твердые частицы жидкостей и пульп, даже при высокой вязкости. В отличие от традиционных мембранных насосов шланговые мембраны не требуют использования обжимного кольца, которое приводит к оседанию твердых частиц. Рисунок 3 иллюстрирует принцип действия шланго-мембранных насосов: в соответствии с левой схемой шланговая мембрана принимает форму цилиндра в конце хода всасывания, когда она полностью заполнена пульпой, затем она подвергается незначительному гидравлическому сжатию в процессе нагнетательного хода, как показано на правой схеме.

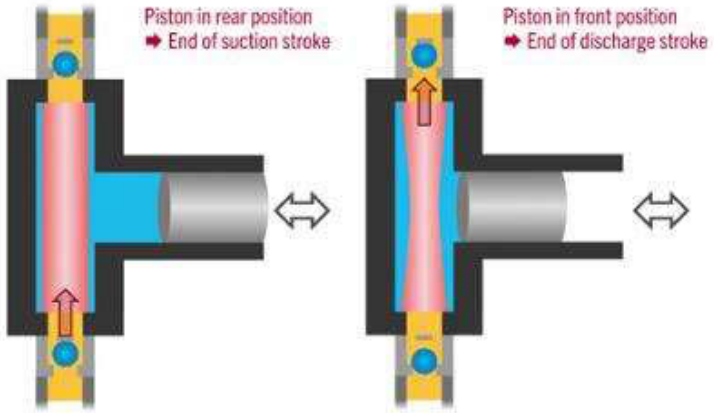


Рис. 3. Принцип действия двухшланговых мембранных насосов

Поскольку давление внутри и снаружи шланговых мембран одинаково, они подвергаются воздействию только гидростатической нагрузки. По этой причине шланговые мембраны не рассматриваются как быстроизнашивающиеся части.

Эффективность и пригодность

Пригодность и надежность имеют первостепенное значение для эксплуатирующих компаний. Соответственно, насосы должны обеспечивать непрерывную работу производства. Исходя из этого, в процессе эксплуатации производственных установок должны быть предусмотрены плановые остановки вместо незапланированных отключений и простоев, причиной которых является неисправное оборудование.

Шланго-мембранные насосы обеспечивают высокий гидравлический КПД на уровне 97 % и обеспечивают уникальную эксплуатационную надежность. Даже в случае, если одна из шланговых мембран выйдет из строя, вторая надежно предотвращает утечку жидкости. Независимо от того, какая из мембран повреждена – внутренняя или наружная, продукт не будет контактировать с корпусом насоса, ни с зоной гидравлического привода, ни с окружающими частями. Это позволяет значительно уменьшить проточную часть насоса, а также отпадает необходимость изготавливать корпус насоса из специальных дорогостоящих материалов, устойчивых к перекачиваемым продуктам (смотри рис. 4). Кроме того, они более экономичны в изготовлении.

Рис. 4. Трехцилиндровая конфигурация двухшлангового мембранного насоса

Двухшланговые мембранные насосы предназначены для предотвращения непредвиденных отклонений от допустимого режима эксплуатации и незапланированных простоев. Для этого используется общая система диагностики для постоянного мониторинга состояния основных узлов насоса и параметров его работы (см. рис. 5).

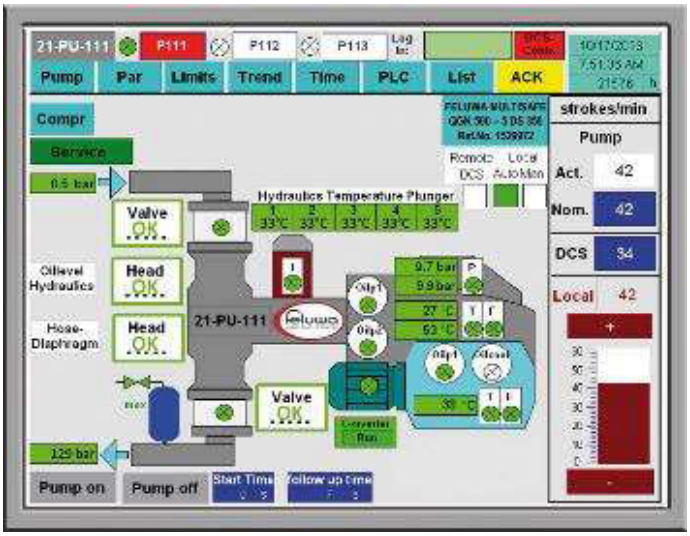


Рис. 5. Сенсорная панель для общей диагностики, контроля и веб-сервиса на базе двух насосных установок

Одним из критериев для мониторинга состояния оборудования является заблаговременное распознавание даже малейшего признака износа или любого другого отклонения от заданных параметров, чтобы дать оператору возможность внимательно следить за дальнейшим развитием ситуации. Это позволяет проводить профилактическое техническое обслуживание и ремонт по мере необходимости для избежания незапланированной остановки производственной линии.

Поскольку герметичное уплотнение обратных клапанов играет решающую роль, для двухшланговых мембранных насосов была разработана инновационная система для раннего обнаружения износа обратных клапанов. Принцип работы датчиков, сконструированных специально для этих целей, основан на анализе структурного звука, издаваемого твердыми частицами, и позволяет обнаруживать утечки между седлом клапана и шаром или конусом

соответственно, когда потери потока еще не превышает и 1,5 %. Существует несколько вариантов для передачи результатов измерений с помощью сухого контакта (например, Интернет или Интранет). По сути это дает оператору возможность целенаправленно планировать все необходимые мероприятия по техническому обслуживанию или ремонтные работы, а также точно определить “среднее время между ремонтами” (значение MTBR - средней наработки между ремонтными операциями). Убедительным преимуществом является также и то, что постоянный мониторинг состояния обратных клапанов предотвращает энергопотери. Любое снижение производительности в результате износа клапана обычно автоматически компенсируется регулируемым приводом за счет увеличения скорости работы насоса. Из примера расчета на рис. 6 видно, что предполагаемая потеря потока на 10 % в результате износа клапана приравнивается к потерям в размере 250 кВт/час для насосов с производительностью 300 м^3/час и давлением 10 МПа. С учетом тарифа 0,07 долларов за киловатт-час это составляет 420 долларов США в сутки

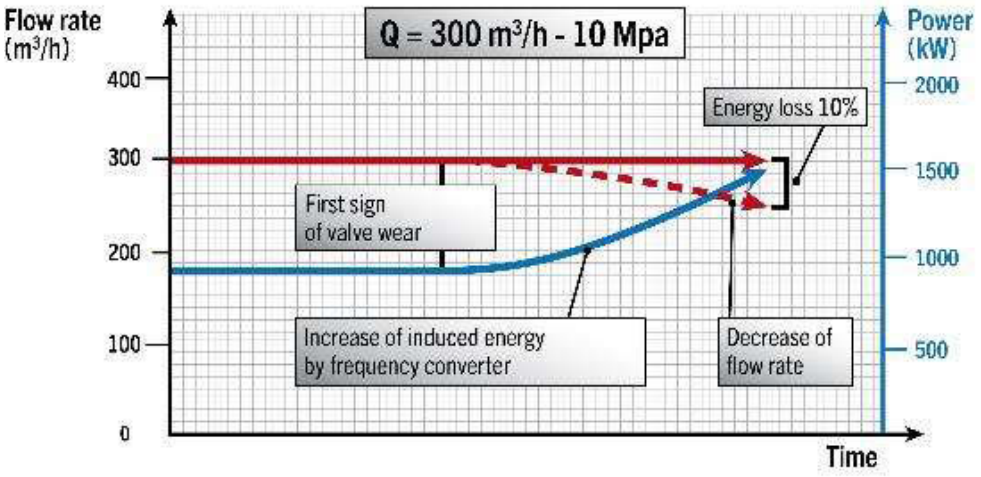


Рис. 6. Влияние износа клапана на эксплуатационные затраты (операционные расходы)

Обратные клапаны

При производстве глинозема ключевую роль играет использование обратных клапанов насоса. Важно своевременно проводить профилактические мероприятия для минимизации износа клапана и недопущения блокирования клапана под воздействием оседания твердых частиц. Обратные клапаны считаются единственными реально изнашивающимися частями двухшланговых мембранных насосов. Они имеют легкосъемную кассетную конструкцию с верхним разъемом и, в зависимости от режима работы насоса, предусматриваются либо одно- или двухшаровые обратные клапаны, либо конусные клапаны. Корпусы подходят для самых разнообразных конструкций клапанов (см. рис. 7)

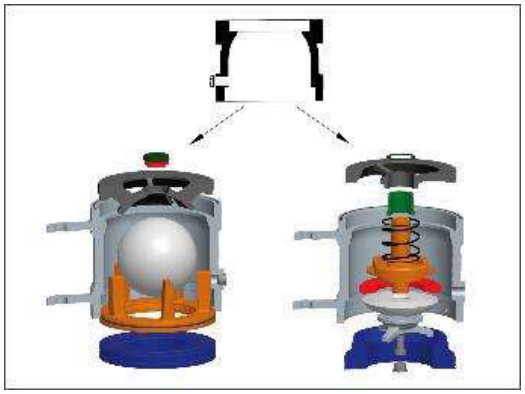


Рис. 7. Общий корпус клапана для различных конструкций клапана

Все обратные клапаны двухшланговых мембранных насосов изготавливаются с учетом конкретных потребностей заказчика в плане выбора материала, скорости потока, геометрии потока и веса тела клапана для того, чтобы обеспечить достаточный подъем тела клапана от поверхности прилегания (в зависимости от размера частиц). В любом случае, достижение максимального срока эксплуатации имеет первостепенное значение при проектировании данных клапанов. Шары клапанов имеют значительно более продолжительный срок эксплуатации, чем конусы клапанов, так как они непрерывно вращаются, изменяя, таким образом, зону прилегания по отношению к седлу клапана. Поэтому эксплуатирующие компании больше предпочитают шаровые клапаны, чем конусные, при условии, что шаровые целесообразны с точки зрения размеров. Шаровые клапаны изготавливаются с диаметром шаров до 300 мм и давлением до 400 бар. Они обеспечивают эффективные характеристики потока, являются самоочищающимися и отличаются практически оптимальной величиной коэффициента сопротивления. Шаровые клапаны используются преимущественно там, где требуется перекачка среды с высокой концентрацией твердых веществ или с высокой вязкостью. Кассеты клапанов монтируются на шарнирах таким образом, что все устройство клапана может быть снято в течение очень короткого времени без предварительного демонтажа трубопроводов и механизма клапана. Седла и шары клапанов, например, легко заменяемы путем поворота корпуса клапана. Блоки больших размеров дополнительно оснащены наиболее эффективной Системой быстрой замены с гидравлическим приводом (см. рис. 8).

Рис. 8. Гидравлическая Система быстрой замены
мгновенно перекрывает трубопровод и снимает корпус клапана

Двойная конфигурация клапана рекомендуется для среды с высоким содержанием грязевых примесей и посторонних включений, которые требуют особенно высокой непрерывности потока. Если попадание твердых частиц между шаром или конусом и седлом клапана приводит к утечкам через первый клапан, второй клапан обеспечивает эффективную герметизацию, предотвращая обратную утечку перекачиваемой среды и потери объемов.

Конфигурация насоса

Характеристика производительности одноцилиндрового насоса является практически синусоидальной. При сравнении работы насосов с одним и несколькими цилиндрами одно- и двухстороннего действия, очевидно, что коэффициент кинематической неравномерности значительно ниже в случае использования нечетного количества цилиндров, чем при использовании четного числа. Поэтому предпочтение отдается конструкциям насосов с нечетным

количеством цилиндров. По этой причине большинство насосов со шланговыми мембранами имеют трехцилиндровую конфигурацию одностороннего действия.

Для трехцилиндровой конфигурации насоса кинематическая неравномерность составляет до 23,0 % (см. рис. 9) в сравнении с 32,5% для четырехцилиндрового насоса одностороннего действия. Применение специальных демпферов пульсаций (Pulsorber) позволяет снизить остаточную пульсацию до уровня 0,5 % от пика до пика.

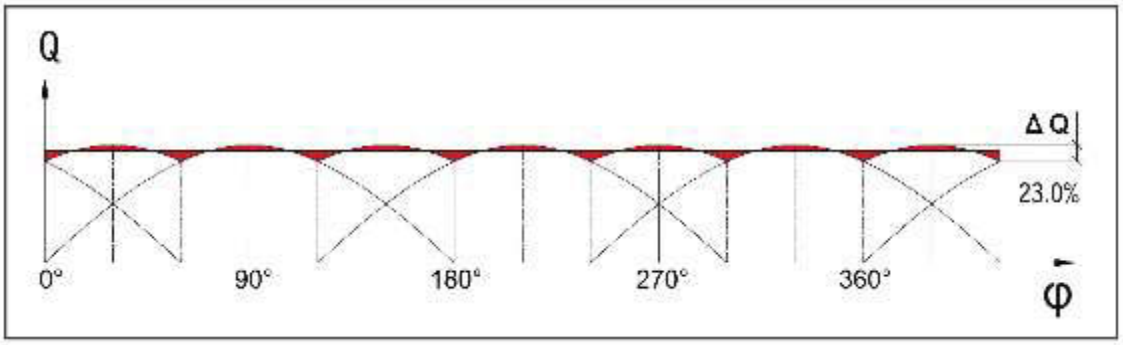


Рис. 9. Кинематическая неравномерность трехцилиндровых насосов одностороннего действия

Для режимов эксплуатации с высокими скоростями потока, максимальная эффективность и минимальная неравномерность достигается, безусловно, путем использования пятицилиндровых насосов одностороннего действия (см. рис. 10).

Пятицилиндровая конфигурация (см. рис. 11) позволяет достичь не только равномерности потока, сравнимой с той, которую обеспечивают центробежные насосы, но и способствует заметному уменьшению износа клапана. Даже без подавления пульсаций неравномерность пятицилиндровых поршневых насосов одностороннего действия снижается до уровня 5,1% в сравнении с 23,0 % у трехцилиндровых насосов одностороннего действия и с 32,5% у насосов с четырьмя цилиндрами одностороннего действия.

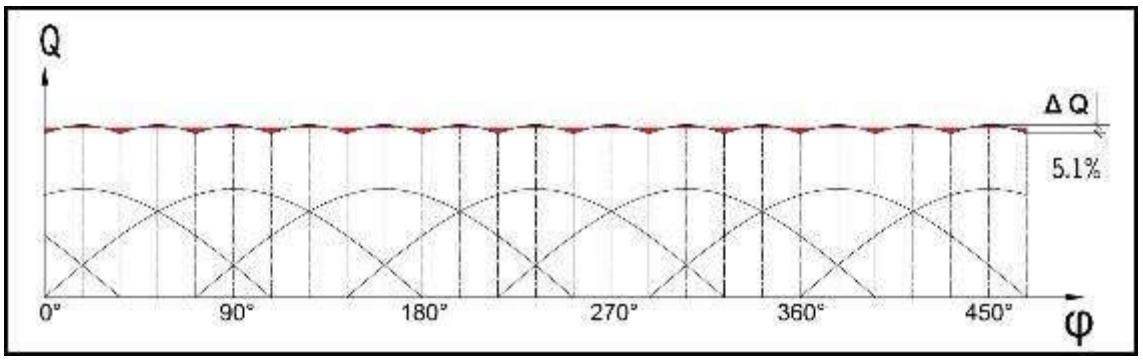


Рис. 10. Кинематическая неравномерность пятицилиндровых насосов одностороннего действия

Уровень неравномерности 5.1 % рассматривается как теоретическая величина, которая не учитывает дополнительную компенсацию пульсаций вследствие содержания газа, который имеется в составе гидравлической жидкости и пульпы.

Высокие показатели подавления пульсаций оборудования являются преимуществом, поскольку не требуется применение демпфирующих устройств, регулируемых вручную или автоматически, которые, как правило, в обязательном порядке используются при работе с переменным давлением нагнетания.

Рис. 11. Пятицилиндровая конфигурация двухшлангового мембранного насоса MULTISAFE с максимальной производительностью 1000 м³/ч

Устранение пульсаций и резонансных явлений в гидравлических системах

В системах, где параллельно работают несколько насосов, которые осуществляют подачу перекачиваемой среды в общий трубопровод на независимых скоростях, нередко возникает синфазность, что может привести к максимальному давлению и временным резонансным явлениям. Как известно, механизмы с неуравновешенной массой воздействуют друг на друга в условиях вибрации, если они установлены на одном этаже или в одном здании. Через определенный период времени это приводит к консолидации частоты колебаний и соответственно увеличению коэффициента пульсаций. Возникновение этого явления можно предотвратить при помощи подключения ПЛК (программируемого логического контроллера) с новейшей Системой управления несколькими насосами [2].

В соответствии со своей конструкцией двухшланговые мембранные насосы генерируют пульсирующие кривые нагнетания. Они обычно не вызывают проблем в системах трубопроводов перерабатывающих производств, если используются эффективные демпферы пульсаций, или минимальный уровень пульсаций обеспечивается такой конфигурацией насоса, как например, пятицилиндровая. Частотный преобразователь обеспечивает работу установки, несовпадающую по фазе с угловым синхронизмом, и снижает риск повреждения узлов или возникновения проблем в связанных процессах из-за динамических характеристик системы с текучей средой.

Для использования этой системы каждый из приводных двигателей должен быть снабжен частотным преобразователем. Одиночные установки, подающие текучую среду в системы трубопроводов, не требуют установки таких преобразователей, поскольку Система прямого регулирования крутящего момента (DTC) способна определять номинальный крутящий момент приводного двигателя с высокой степенью точности. Вместе с тем, установка преобразователя не только обеспечивает несовпадение фаз при работе нескольких насосов, питающих общий трубопровод. Снижение остаточных пульсаций также способствует значительному снижению износа обратных клапанов, увеличивая тем самым значение “средней наработки между ремонтами” (MTBR – межремонтный период) и величину “средней наработки на отказ” (MTBF).

Заключение

Процесс выщелачивания способствует заметной экономии энергоресурсов с точки зрения технологии процесса. Дополнительная оптимизация достигается за счет внедрения энергосберегающего оборудования, например, питательных насосов выщелачивателя, которые являются ключевым оборудованием глиноземных заводов. Для перекачки агрессивных, абразивных жидкостей и текучей среды высокой вязкости, используемых в процессе Байера, наиболее пригодны двухшланговые мембранные насосы. Дублирующая шланговая мембрана обеспечивает линейный путь потока без осаждения твердых частиц и обеспечивает двойную герметизацию приводного конца.

Обратные клапаны считаются единственными действительно подверженными износу частями двухшланговых мембранных насосов. Шаровые клапаны предпочтительнее, потому что они имеют значительно более продолжительный срок эксплуатации, чем конусные клапаны. Шары клапанов непрерывно вращаются и вследствие этого изменяют зоны прилегания к седлу клапана. Постоянный контроль состояния обратных клапанов предотвращает энергопотери, так как любое снижение объемов на выходе в результате износа клапана, как правило, автоматически компенсируется регулируемым приводом за счет увеличения скорости насоса. Пятицилиндровая конфигурация одностороннего действия обеспечивает наименьший уровень пульсации при использовании пяти плунжеров, которые приводятся в действие общим коленчатым валом. Такой насос может перекачивать до 1000 $м^3$/час. Насосы оборудованы новейшей Системой мониторинга технического состояния оборудования, специально предназначенной для контроля самых минимальных утечек через клапан, температуры и состояния мембраны. В системах, где параллельно работают несколько насосов, перекачивающих текучую среду в общий трубопровод на независимых скоростях, система синхронизации насоса контролирует смещение фазы и в значительной мере предотвращает возникновение резонансных явлений.

ЛИТЕРАТУРА

1. https://thebauxiteindex.com/en/cbix/industry-101/alumina-101/how-is-alumina-produced/bayer#alumina_101
2. Roelof Den Hond, Iwan Hiralal, Ab Rijkeboer “Alumina Yield in the Bayer Process” (2007)
3. Hufnagel, G. “Using Frequency Converter Drives to Power High-Performance Hose-Diaphragm Pumps, Pumps and compressors with compressed air and vacuum technology”, Dr. Harnisch Verlag, Nürnberg, p. 114.

SAFETY TRANSFER OF BAUXITE SLURRY AND RED MUD IN THE ALUMINA PRODUCTION PROCESS

Thoralf Rassmann

FELUWA Pumpen GmbH, Moscow Russia

Introduction

Whereas bauxite mining is generally characterised by relatively low energy consumption, the further processes for transforming bauxite into alumina and further to aluminium are associated with a considerably higher energy demand. Nevertheless, the alumina industry has succeeded in an almost 10 % improvement in global refining energy efficiency in the course of the past years. The saving of energy is consequence of the implementation of advanced technologies and equipment with improved energy efficiency.

The actual energy requirement of the Bayer process is to a great extent dependent on the quality of the feedstock. It uses a recirculating volume of concentrated caustic solution to dissolve the alumina minerals, separate them from still solid impurities, and then re-precipitate alumina tri-hydrate. Calcining completes the transformation of the tri-hydrate to alumina. In this Bayer refining process of high temperature bauxites (typically those bauxites requiring a digestion temperature of 250 °C or greater), there is a process variant known as sweetening. It involves injecting an extra ~25% of low temperature (gibbsitic) bauxite slurry into the flash down where the heated slurry is cooled to 105 °C (and the pressure reduced back to atmospheric) by allowing steam evaporation or flashing in a cascade of vessels. The alumina in the gibbsitic bauxite slurry dissolves rapidly in the high temperature stream, allowing the concentration of dissolved alumina in the liquor to be significantly higher than could otherwise be achieved by processing high temperature bauxite alone. In this way “sweetening” allows extra alumina to be produced from an existing high temperature plant for only a very small capital and operating cost increase (pro rata, far less than the alumina produced). [1]

Whereas sweetening digestion contributes to a noticeable saving of energy in terms of process technology, additional improvement is achieved by the implementation of energy-efficient equipment. Given that up to 30 % of the electricity consumption of alumina processing facilities is used by the high-pressure digestion pumping system and by motors of the ball mills,

energy-efficient equipment is indispensable for such key applications. Positive displacement pumps are typically employed to pump the bauxite slurry into the digesters under high pressure.

Digester feed pumps

Hydraulically actuated piston diaphragm pumps are typically applied for digester feeding. However, the suitability of traditional piston diaphragm pumps is limited when it comes to the handling of aggressive or abrasive products, because not only the diaphragms but also entire pump chambers are in contact with the product. Aggressive fluid pumping, for example, requires wet ends made of high grade stainless or even duplex steels. Solids, which are carried by fluids, tend to settle in the lower pump area between diaphragm and clamping ring and often lead to premature diaphragm failure. In the event of a diaphragm failure with such pump types, the product automatically contaminates the hydraulic system, where it comes in contact with the sliding seals and cylinder surface. This can lead to considerable destruction and consequential damage and require significant manpower and cost for cleaning and subsequent repair of pump and gearbox.

Double hose-diaphragm pumps

Combined hose diaphragm piston pumps offer substantial advantages compared to traditional piston diaphragm pumps. MULTISAFE double hose-diaphragm pumps (see Fig. 1) represent the highest level of diaphragm pump technology with numerous advantageous features.

Fig. 1. Seven sets of double hose-diaphragm pumps

At the heart of MULTISAFE pumps are two hose-diaphragms which are arranged one inside the other (see Fig. 2) and fully enclose the linear flow path of the conveyed fluid. Simultaneously, they create a double hermetic sealing from the hydraulic drive end of the unit. Both hose diaphragms are actuated by the piston by means of hydraulic fluid. In step with the piston stroke, they are subject to pulsing action, comparable with that of a human vein. The cylindrical shape of the diaphragm favours the flow behaviour and avoids the settling of solids.

Fig. 2. Arrangement of double hose-diaphragms

Similar to the traditional piston diaphragm pump, double hose-diaphragms are likewise actuated by a hydraulic fluid and provide for the displacement action. One of the major advantages of this design is its linear flow path, so that it is especially beneficial to the handling of aggressive, abrasive and solids carrying fluids and slurries, even at high viscosity. Unlike traditional diaphragm pumps, hose-diaphragms do not require a clamping ring that leads to settling of solids. Figure 3 illustrates the principle of the hose-diaphragm pumps: As per the left side graph, the hose-diaphragm assumes a cylindrical shape at the end of the suction stroke, when it is completely filled with slurry, whereas it is subject to slight hydraulic compression during the discharge stroke, as illustrated in the right graph.

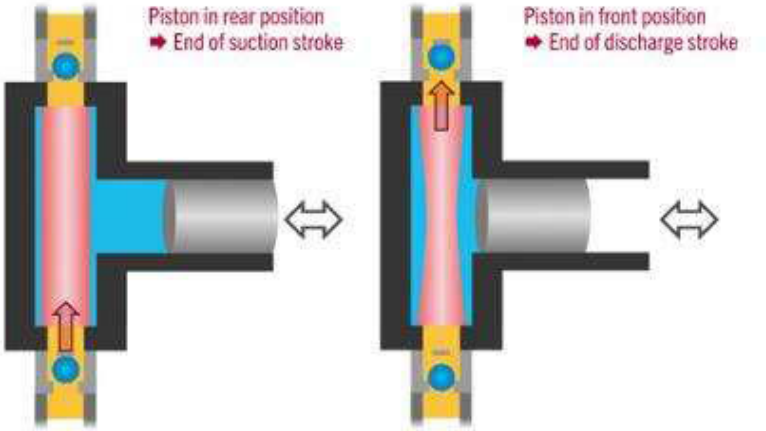


Fig. 3. Working principle of double hose-diaphragm pumps

Since inside and outside pressures of hose-diaphragms are identical, they are subject to hydrostatic load only. For this reason, hose-diaphragms are not considered as wearing parts.

Efficiency & availability

Availability and reliability are of utmost importance for owners and operators. Hence, the pumps should support and contribute to the continuous operation of the plant. Consequently, the plant operation should schedule shutdowns instead of inadequate equipment causing unplanned shutdowns.

Hose-diaphragm pumps ensure a high hydraulic efficiency of 97 % and provide for unique operating reliability. Even in the event that one of the hose-diaphragms fails, the second one reliably prevents leakage of fluids. No matter whether it is the inner or the outer diaphragm that is breached, the product neither comes in contact with the pump casing nor with the hydraulic drive area or the environment. This allows for a considerable reduction of wet end parts and the pump casing has no need to be manufactured from expensive special materials that are consistent against the pumpage (see Fig. 4). Moreover, they are more economical to manufacture.

Fig. 4. Triplex configuration of double hose-diaphragm pump

Double hose-diaphragm pumps are designed to avoid sudden deviance from admissible working conditions and unplanned downtime. They utilise an overall diagnostic system for permanent condition monitoring of essential components and parameters (see Fig. 5).

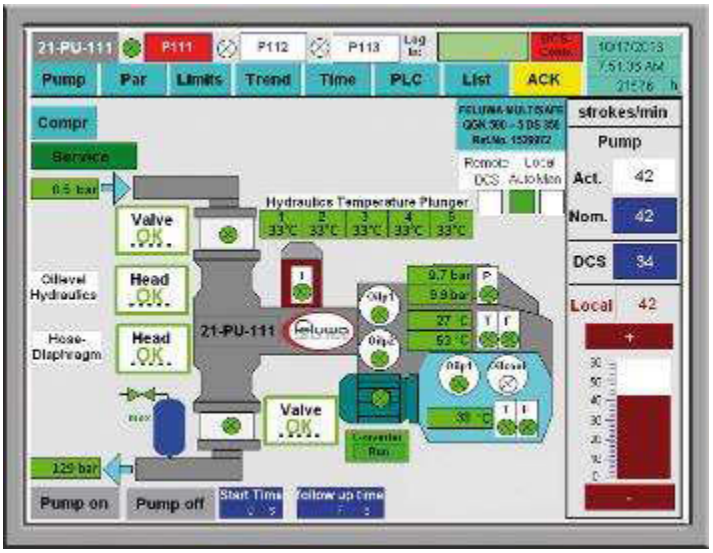


Fig. 5. Touch panel for overall diagnostics, control and web-based service of two pump sets

One of the criteria for condition monitoring is to recognise even the slightest indication of wear or any other variance from set-points early enough to permit the operator to closely monitor any further developments. This allows the opportunity to introduce preventative maintenance as appropriate to avoid unscheduled shutdown of the production line.

Since the leak-free sealing of check valves plays a decisive role, an innovative system for the early detection of wear in check valves has been developed for double hose-diaphragm pumps. The measuring principle of these purpose-built sensors is based on the analysis of solid-borne sound and is capable of detecting leaks between valve seat and ball or cone respectively, at a time when the loss of flow is still less than 1.5 %. Multiple options are available for the transmission of the measured results by means of a dry contact (such as Internet or Intranet). Intrinsically, this provides the operator the opportunity for well-directed advance planning of any required maintenance or repair action, as well as the precise determination of “mean time between repair” (MTBR)-values. As a decisive advantage, permanent condition monitoring of check valves avoids loss of energy. Any decrease in output resulting from valve wear is usually automatically compensated by the variable speed drive through increased pump speed. From the example calculation in Figure 6, it is evident that an assumed flow loss of 10 % as a result of valve wear equates to a loss of 250 kW per hour, for a pump with a flow rate of 300 m³/h and a pressure of 10 MPa. Based on a rate of 0.07 USD per kilowatt-hour, this equals 420 USD per day.

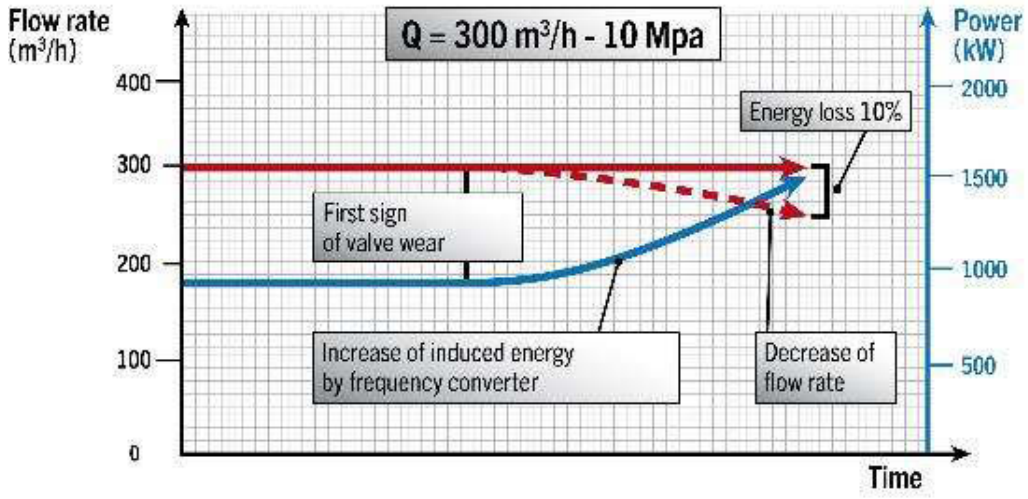


Fig. 6. Influence of Valve Wear on OPEX (Operating Expense)

Check valves

For alumina industry applications, the check valves of the pump play an especially decisive role. It is essential to take precautions to minimise valve wear and to avoid valve blockage by means of sedimentation. Check valves are considered the sole real wearing parts of double hose-diaphragm pumps. These are of easily removable top entry wafer design and, dependent on the pump duty, either specified as single or double ball or cone valves. Valve casings are suitable for a great variety of valve trims (see Fig. 7)

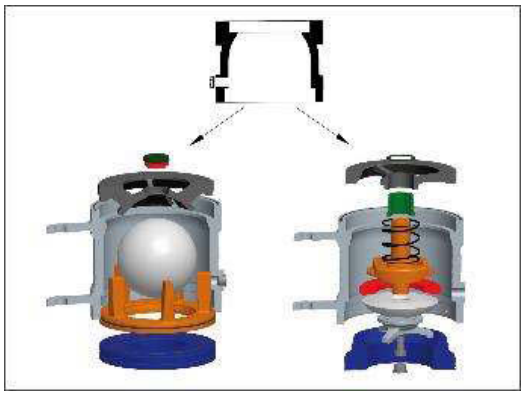


Fig. 7. Common valve casing for variable valve trims

All check valves of double hose-diaphragm pumps are individually customised in terms of choice of material, flow velocity, flow geometry and weight of the valve body to ensure sufficient lifting of the valve body from the sealing face (dependent on the particle size). In any case, the achievement of utmost lifetime is paramount when designing these valves. Valve balls have a considerably higher lifespan than valve cones, because they are continuously rotating and thus changing the sealing area against the valve seat. Operators therefore prefer ball valves over cone valves, provided they are feasible from a dimensional point of view. Ball valves are available with ball diameters up to 300 mm and pressures up to 400 bar. They have favourable flow characteristics, are self-cleaning and distinguished by almost optimum drag coefficient values. Ball valves are preferably used where media with high solid concentrations or viscosities are to be pumped. The cassettes are hinge-mounted so that the complete valve unit is removable within a very short time without prior dismantling of piping and valve trims. Valve seats and balls, for example, are easily replaceable by swivelling of the valve casing. Large size units are additionally provided with the most efficient hydraulically activated Quick Change system (see Fig. 8).

Fig. 8. Hydraulic Quick Change system tightens and relieves valve casings within the twinkling of an eye

Double valve configuration is recommended for media with high levels of impurities and applications which require a particularly high continuous flow. If, in the short term, a particle gets jammed between the ball or cone and the valve seat resulting in valve leakage, the second valve ensures effective sealing, thus preventing medium backflow and a resulting volume loss.

Pump configuration

The delivery characteristic of a single-cylinder pump is approximately sinusoidal. When comparing single- and double-acting single and multiple cylinder pumps, it is obvious that the kinematic irregularity coefficient is considerably smaller in case of an uneven number of cylinders than for an even number. Preference is therefore given to the realisation of pumps with an uneven number of cylinders. For this reason, the majority of hose-diaphragm pumps are of single-acting triplex design.

For triplex pumps, the kinematic irregularity amounts to 23.0 % (see Fig. 9), as compared to 32.5 % for single-acting four cylinder pumps. Special pulsation dampeners (Pulsorber) allow for the reduction of the residual pulsation to 0.5 % from peak to peak.

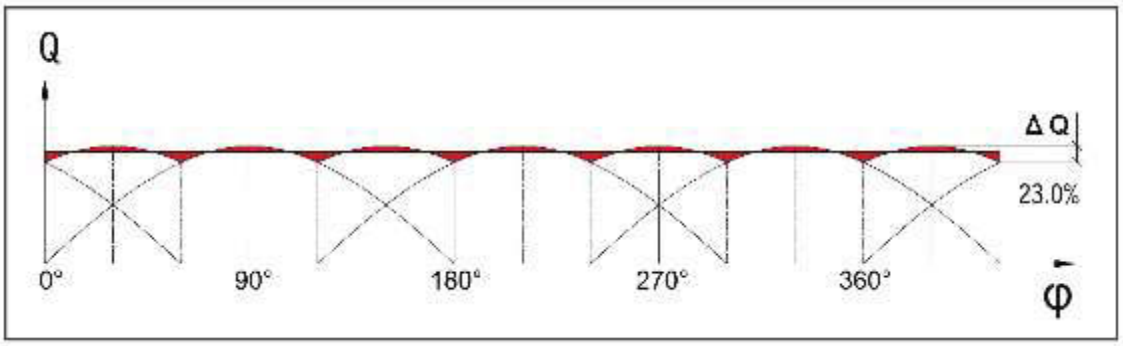


Fig. 9. Kinematic irregularity of single-acting triplex pumps

For duties with high flow rates, by far the highest efficiency and lowest irregularity is achieved by means of single-acting five cylinder pumps (see Fig. 10).

Quintuplex configuration (see Fig. 11) not only allows for uniformities comparable with that of centrifugal pumps, but also contributes to a noticeable reduction of valve wear. Even without pulsation dampening, the irregularity of single-acting quintuplex reciprocating pumps is reduced to 5.1% vs. 23.0 % of single-acting three cylinder pumps and 32.5 % of single-acting four cylinder pumps.

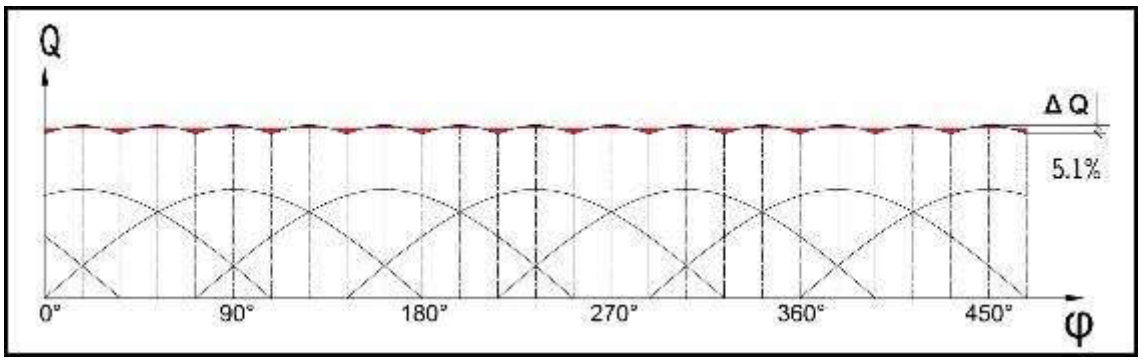


Fig. 10. Kinematic irregularity of single-acting five cylinder pumps

The irregularity of 5.1 % is to be considered as a theoretical value, which does not yet make allowance for additional compensation as a result of gas content included in the hydraulic oil and the slurry.

Redundancy of pulsation dampening equipment is advantageous due to the avoidance of manually or automatically operated dampening devices, which are usually mandatorily employed when operating at variable discharge pressures.

Fig. 11. MULTISAFE double hose-diaphragm pump in quintuplex design with a maximum flow rate 1,000 m³/h

Avoiding pulsations and resonance forces in hydraulic systems

Where several pumps operate in parallel and discharge at independent speeds into a common pipe, phase synchronism frequently occurs that may result in pressure maxima and temporary resonance conditions. As is generally known, machines with an unbalanced mass interact in terms of vibration, if they are set up on the same floor or in the same building. After a certain period of time, this results in a consolidated rhythm and an accordingly increased pulsation rate. This phenomenon can be counteracted by means of the included PLC (programmable logic control) with the latest Multiple Pump Control System [2].

In accordance with their design, double hose-diaphragm pumps generate pulsating discharge curves. They usually do not cause problems in piping systems of process industries, provided that efficient pulsation dampeners are applied or minimum pulsation is ensured by the pump design, such as quintuplex configuration. The encoder provides for out-of-phase operation with angular synchronism and reduces the risk of damage to components or problems in associated processes due to fluid system dynamics. To utilise this system each of the driving motors has to be provided with an encoder. Single units discharging into a piping system do not require encoders, since the direct torque control (DTC) is capable of determining the nominal torque of the driving motor with a high degree of accuracy. However, the provision of an encoder does not only ensure out-of-phase operation of multiple pumps discharging into common piping. The reduced residual pulsation likewise contributes to an accordingly reduced wear rate of the check valves for the benefit of "mean time between repairs" (MTBR) and "mean time between failures" (MTBF) figures.

Conclusions

Sweetening digestion contributes to a noticeable saving of energy in terms of process technology. Additional improvement is achieved by the implementation of energy-efficient equipment, such as digester feed pumps, which rank among the key equipment in alumina refineries. Double hose-diaphragm pumps are especially conducive to handle aggressive, abrasive and highly viscous fluids as used in the Bayer process. The redundant hose-diaphragm provides for a linear flow path without sedimentation and ensures double hermetic sealing from the drive end.

Check valves are considered the sole real wearing parts of double hose-diaphragm pumps. Ball valves are preferable, because valve balls have a considerably higher lifespan than valve cones. Valve balls are continuously rotating and thus changing the sealing area against the valve seat. Permanent condition monitoring of check valves avoids loss of energy, because any decrease in output resulting from valve wear is usually automatically compensated by the variable speed drive through increased pump speed. Single-acting quintuplex configuration provides the lowest pulsation by means of five plungers actuated by a common crankshaft. This pump can handle up to 1000 m^3/h. The pumps are equipped with the latest Condition Monitoring System, especially designed to monitor the smallest valve leakage, temperatures and diaphragm condition. Where several pumps operate in parallel and discharge at independent speeds into a common pipe, pump synchronisation controls phase shift and eliminates excitation of resonances significantly.

REFERENCES

1. https://thebauxiteindex.com/en/cbix/industry-101/alumina-101/how-is-alumina-produced/bayer#alumina_101
2. Roelof Den Hond, Iwan Hiralal, Ab Rijkeboer "Alumina Yield in the Bayer Process" (2007)
3. Hufnagel, G. "Using Frequency Converter Drives to Power High-Performance Hose-Diaphragm Pumps, Pumps and compressors with compressed air and vacuum technology", Dr. Harnisch Verlag, Nürnberg, p. 114.

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ СКАНДИЯ ПРИ СОДОВО-БИКАРБОНАТНОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ КРАСНОГО ШЛАМА

А.Г. Сусс[1], А.А. Н.В. Кузнецова[1], А.В. Козырев[1], С.Н. Горбачёв[2], А.В. Панов[1]

[1] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Санкт-Петербург, Россия

[2] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Каменск-Уральский, Россия

Введение

В 2014 году UC RUSAL ввела в эксплуатацию Опытно-промышленную установку на Уральском алюминиевом заводе (далее ОПУ УАЗ) по получению из красного шлама оксида скандия с чистотой $Sc_2O_3 \geq 99{,}5$ масс. %. Параллельно проводился большой объём лабораторных исследований. На основе полученных данных ОПУ неоднократно модернизировалась для повышения технико-экономических показателей её работы и получения исходных данных для создания промышленной установки на мощность 3 тонны Sc_2O_3 в год.

Результаты данных работ позволили лучше разобраться с природой скандия в красных шламах (далее КШ), получаемых при переработке на глинозём бокситов Среднего Тимана (далее СТБР) и Северного Урала (далее СУБР), а также с поведением Sc при содово-бикарбонатном выщелачивании.

Для выявления факторов, влияющих на поведение скандия при содово-бикарбонатном выщелачивании (далее СБВ) были поставлены модельные опыты по влиянию фазовых изменений протекающих в КШ на извлечение Sc.

Скандий в бокситах и красных шламах

Скандий является типично рассеянным элементом. Его геохимическое поведение волнообразно меняется в процессе формирования латеритов и бокситов при выветривании материнских пород и дальнейших метасоматических процессах изменения. При небольших изменениях pH, в зависимости от присутствия различных анионов и катионов в растворе, температуры и др. факторов геохимическими ловушками для Sc могут служить различные минералы.

Ниже приводятся данные по содержанию и форме нахождения скандия в минералах бокситов и красных шламах от их переработки.

Бёмит и диаспор. Работами ВИМС'а [1] показано, что в бокситах СТБР Al_2O_3 содержится в виде бёмита [ɤ-AlO(OH)], количество которого составляет 50-55 %. Содержание Sc_2O_3 в бёмите составляет ~ 100-110 ppm. Таким образом, количество Sc_2O_3, переходящего в красный шлам при ~ 100 % выщелачивании бёмита составляет 75-80 г/т КШ. Это так называемый извлекаемый скандий (Sc_{av}) и он легко выщелачивается содово-бикарбонатным раствором при «мягких» режимах. Общее содержание Sc_2O_3 в красном шламе от переработки бокситов СТБР составляет ~ 140±10 ppm, а извлекаемый скандий (Sc_{av} - перешедший из бёмита) составляет ~ 55-60 %.

Высокое содержание скандия в Al-содержащих минералах не характерно для других бокситов. Например, в греческих бокситах месторождения Парнас в бёмите и диаспоре содержание Sc составляет 10-23 ppm (т.е. менее 10 % от общего содержания скандия в боксите).

Шамозит. Количество шамозита [1], в бокситах Урала достигает 30 % и он содержит Sc [3], но его среднее содержание не установлено. При автоклавном выщелачивании шамозит частично разлагается [4], и величина Sc_{av} в КШ может достигать 60-65 %.

[1] Шамозит в бокситах СТБР и СУБР'а имеет «идеальную» формулу: $4FeO \times Al_2O_3 \times 3SiO_2 \times 4H_2O$. Исследования показали, что фактически в структуре шамозита содержится до 4,4 % MgO, до 1,6 % CaO, до 1,1 % TiO_2 и до 2,5 % CO_2. Также часть шамозита в боксите окислена, поэтому до 20 % Fe^{2+} окислено в Fe^{3+}, что сказывается на его кристаллической структуре, поведении при автоклавном выщелачивании и продуктах разложения (магнетит или гематит).

Циркон. В бокситах СТБР (Шугорская залеж) в качестве акцессорного минерала присутствует циркон (ZrO_2) в форме мелких зёрен с размером менее 5 мкм. В работе [5] показано, что это метамиктный циркон (т.е. с аморфизованной структурой) в котором содержание Sc_2O_3 составляет 1,5-3,3 масс. %. Метамиктный тонкодисперсный циркон при СБВ разлагается и Sc переходит в раствор.

В греческих бокситах наблюдается повышенное содержание ZrO_2 (до 1 масс. %) в виде крупных кристаллов минерала ZrO_2 [2]. Для данного циркона также характерно повышенное содержание Sc, но крупные зёрна циркона переходят без изменения в красный шлам и скандий из него является трудно извлекаемым.

Минералы и фазы титана. В работе [6] показано, что наблюдается высокая степень корреляции титана (более 70 % в виде перовскита $CaTiO_3$ и частично рутила и анатаза) и Sc в КШ от переработки греческого боксита. Форма нахождения Sc в перовските не ясна.

В КШ СТБР мы не обнаружили зависимости между содержанием Sc и Ti. При СБВ до 20 % титана из красного шлама переходит в раствор. Поэтому можно говорить, что скандий сорбированный на поверхности рутила, анатаза, гидрокассита и перовскита, а также, частично, находящийся в кристаллической решётке извлекается.

Гематит и гётит. Считается, что именно гематит является основным носителем скандия в боксите. В [2] показано, что гематит и гетит в греческих бокситах концентрируется до 80 % скандия. Гематит в Байеровском процессе инертен, поэтому 80 % и более Sc из него остаётся в трудно извлекаемой форме и уходит с КШ в отвал.

Апатит. Некоторые исследователи считают, что скандий может быть ассоциирован с апатитом. Проведённые нами исследования зависимости между содержанием Sc и фосфора в КШ, полученном при переработки боксита СУБР'а показала наличие корреляции (рис. 1).

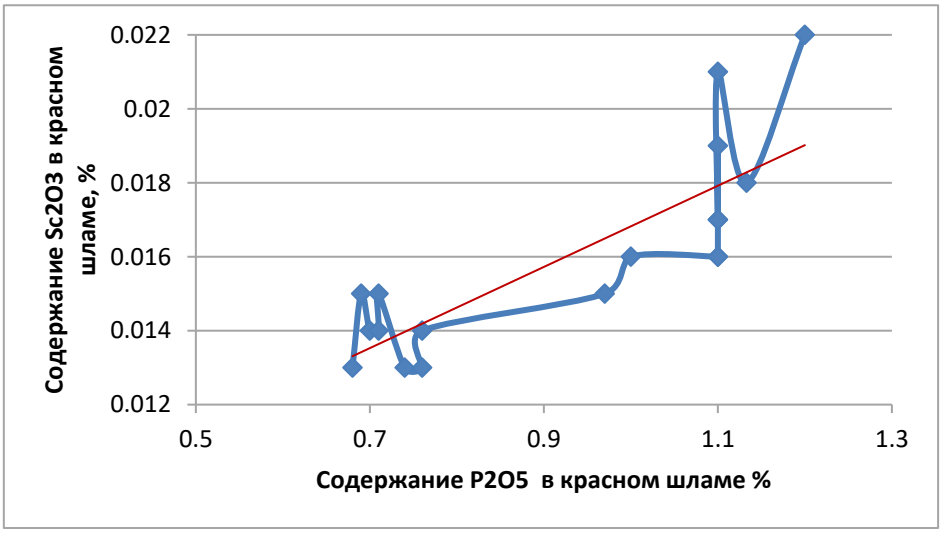


Рис. 1. Зависимость содержания Sc_2O_3 в шламе от P_2O_5
(шламы отобраны за период январь 2015 – март 2017 г.)

Путь миграции Sc из боксита в красный шлам. Скандий, содержащийся в бёмите, диаспоре и шамозите, при выщелачивании переходит в щелочной раствор с высокой концентрацией каустической щелочи ($Na_2Oку$). Растворимость Sc_2O_3 в чистом растворе каустической щелочи с концентрацией по NaOH ~ 250 г/дм^3 при комнатной температуре составляет около 1 г/дм^3 и с ростом температуры повышается [7]. Если бы процесс растворения Sc не имел ограничений, то в жидкой части неразбавленной автоклавной пульпы можно было бы наблюдать концентрацию растворённого скандия до 20 мг/дм^3 в пересчёте на Sc_2O_3. Фактически анализ

жидкой части варёной пульпы показал наличие в ней Sc_2O_3 меньше 1 мг/дм^3. Можно предположить, что скандий уходит из крепкого щелочно-алюминатного раствора за счёт одного или нескольких процессов, например:

- за счёт образования самостоятельной нерастворимой фазы, вероятнее всего $Sc(OH)_3$ или ScOOH, которая сорбируется на какой-то фазе. Ряд исследователей считают, что основным сорбентом для Sc является поверхность тонкодисперсного гематита;
- изоморфно входит в структуру вновь образующихся фаз, например, ГАСН и/или гидрограната Ca (ГГК).

В Байеровском процессе при разложении Si-содержащих минералов (каолинита, шамозита, кварца и др.) образуется в значительных количествах только две устойчивые фазы это:

- гидрогранат кальция (далее ГГК) с общей формулой **$3CaO{\times}2(Al,Fe)_2O_3{\times}n(Si,Ti)O_2{\times}(6-2n)H_2O$**
- гидроалюмосиликат натрия (далее ГАСН) типа сульфат-канкринита с общей формулой **$Na_6[SiAlO_4]_7(SO_3){\times}1{,}7\ H_2O$**

ГАСН и ГГК составляют в шламе СТБР около 30 % и претерпевают в ходе всего процесса Байеровского выщелачивания постоянные изменения, в т.ч. связанные с перекристаллизацией и изоморфным замещением [8].

В КШ, получаемом при переработке бокситов СТБР м СУБР'а по способу Байера, в значимом количестве остаются только два исходных минерала боксита:

- тонкодисперсный гематит (содержится в КШ в количестве до 45 %), который, как считается, сорбирует на своей поверхности скандий;
- шамозит (содержится в КШ в количестве 15 масс. % и более), частично изменённый с поверхности. Выполненные в МГУ им. М.В. Ломоносова исследования КШ СТБР на сканирующем электронном микроскопе, показали, что относительно повышенное содержания скандия приурочены к сильно изменённой поверхности шамозита.

Комплексом методов (дезинтеграция, обогащение в магнитных полях средней и высокой напряженности, сегрегация по удельному весу и др.) из КШ СТБР был выделен гематитовый концентрат. Анализ концентрата показал, что содержание Sc_2O_3 составляет 140-160 ppm, т.е. соответствует среднему содержанию Sc в КШ. Не подтвердилась информация, что тонкодисперсный гематит является основным сорбентом Sc_{av}.

Можно утверждать, что в зависимости от вида боксита и технологических режимов Байеровского цикла шламы содержат несколько форм скандия:

- легко извлекаемый Sc, сорбированный или осаждённый на поверхности. Его количество может составлять от 5-70 %;
- трудно извлекаемый, находящийся в кристаллической решётке преимущественно Fe-содержащих минералов от 95 до 30 %;
- химически связанный во вновь образующиеся фазы, образующиеся при взаимодействии с другими соединениями, в т.ч. Al, Ca, CO_2, Fe и т.д. и т.п.

Баланс скандия в Байеровском процессе. Баланс по распределению скандия между товарным глинозёмом и твёрдой и жидкой фазами красного шлама нуждается в уточнении.

В [2] показано, что при переработке на глинозёмном заводе AoG (Greece) смеси диаспорового и гиббситового боксита, в глинозём на декомпозиции переходит 16 % скандия, и таким образом в SGA его содержание составляет около 40 ppm (в пересчете на Sc_2O_3). В КШ переходит ~ 80 % скандия.

Анализ металлургических глинозёмов 7 заводов UC RUSAL (перерабатывают бокситы с содержанием Sc_2O_3 от 25 до 100 ppm), показал, что содержание Sc_2O_3 в них колеблется от 1,2 до 2,3 ppm. Корреляции между содержания Sc в боксите и глинозёме не выявлено. Таким образом, более 95-99 % Sc переходит в КШ.

Анализ подшламовой воды УАЗ'а, возвращаемой со шламохранилища показал, что в ней содержится до 1 мг/дм^3 Sc_2O_3.

Постановка задачи. Природе скандия в красном шламе при переработке бокситов СТБР и СУБР должна позволить получить при СБВ концентрацию Sc_2O_3 в жидкой фазе на уровне 25-50 мг/дм^3 и более. Отработка в лаборатории и в опытно-промышленном масштабе на ОПУ режимов содово-бикарбонатного выщелачивания скандия из КШ, показала значительный разброс величины извлечения Sc в раствор (от 10 до 65 %). Содержание в растворе Sc_2O_3 не превышает 15-20 мг/дм^3. Природа плохой воспроизводимости выщелачивания требует объяснения. Большой разброс по эффективности выщелачивания сильно сказывается на технико-экономических показателях процесса получения Sc_2O_3. Было сделано предположение, что одним из существенных факторов, влияющих на извлечение Sc, являются вторичные потери скандия при формировании новых фаз, устойчивых при СБВ. Результаты, проверке данного предположения, приведены в данной статье.

Экспериментальная часть

Фиксация извлекаемого из КШ скандия. В связи с наличием вторичных потерь Sc при содово-бикарбонатном выщелачивании нами была разработана методика фиксации извлекаемого Sc, позволяющая минимизировать влияние вторичных реакций. Методика заключалась в вводе в шламовую пульпу избытка ионно-обменной смолы, быстро сорбирующей растворенный Sc. Это позволяет выводить скандий из сферы реакции и избежать связывания Sc в новые соединения. После завершения процесса выщелачивания смола отмывалась от частиц красного шлама и содово-бикарбонатного раствора и анализировалась на Sc и др. элементы методами ISP MS и/или ISP AS по методике [9].

Изменения красного шлама при содово-бикарбонатном выщелачивании. Сравнение рентгенограмм красного шлама, вышедшего из глинозёмного производства, и шлама после СБВ показало, что происходит разложение гидрограната кальция (далее ГГК) или трёхкальциевого гидроалюминат (далее ТКГА). Было установлено, что гидрогранат Са при взаимодействии с содой и бикарбонатом разлагается на:

- кальцит и его низкотемпературные формы арагонит и ватерит;
- гидрокарбонат натрия и алюминия типа давсонита $Na_2O{\times}Al_2O_3{\times}2CO_2{\times}2H_2O$;
- щелочной гидросиликат натрия.

В красном шламе УАЗ'а содержится от 8 до 15 масс. % гидрограната Са. При разложении ГГК неизвестно происходит ли связывание скандия во вновь образующиеся карбонаты кальция (кальцит, арагонит и ватерит) и давсонит. Нет ясности по скорости протекания реакции и образующимся продуктам.

Разложение гидрограната Са содово-бикарбонатным раствором.

Для изучения были взяты два образца:

- исходный красный шлам УАЗ'а;
- трехкальциевый гидроалюминат кальция (ТКГА) – синтезированный в лабораторных условиях с использованием производственного оборотного раствора и свежей гидроокиси кальция $Ca(OH)_2$.

Химический состав этих образцов приведён в табл. 1.

Таблица 1.

Химический состав красного шлама УАЗ'а, исходного ТКГА, образующихся соединений, и содержание Al_2O_3 в растворах

Наименование пробы	Al_2O_3 в жидкой фазе, г/дм^3	Химанализ твёрдых фаз, масс. %										
		TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	P_2O_5	SO_3	ппп	в т.ч. CO_2 *
Исходный красный шлам УАЗ'а	исходн. р-ре 0	4,4	13,4	15,6	43,2	7,3	1,2	**4,6**	0,56	1,0	**7,9**	**1,3**
Исходный синтетический ТКГА	0	<0,05	<0,06	**20,5**	0,11	48,2	0,17	**0,25**	0,03	0,2	**30,2**	**1,4**
опыт № 2 ТКГА+барботаж CO_2 в течение 1,5 часа при 22 °С	**0,036**	0,06	<0,06	**17,8**	0,16	44,2	0,45	**2,0**	0,06	0,13	**35,9**	**19,1**
опыт № 3 ТКГА, выщелачивание 2 часа при 85 °С	**22,1**	0,08	<0,06	**9,0**	0,26	50,5	0,42	**0,65**	0,05	0,10	**38,5**	**26,0**
опыт № 4 ТКГА, выщелачивание 4 часа при 85 °С	**26,1**	0,08	<0,06	**8,6**	0,12	51,1	0,39	**0,85**	0,06	0,10	**39,3**	**28,6**
опыт № 5 ТКГА, выщелачивание 6 часов при 85 °С	**32,0**	0,09	<0,06	**6,9**	0,13	51,7	0,45	**0,57**	0,06	0,08	**39,6**	**31,0**

Условия опытов по разложению ГГК: Выщелачивание проводились содово-бикарбонатным раствором. Состав раствора (г/дм^3): $Na_2O_{общ}$ – 70,91, , pH – 9,33, во всех опытах Ж : Т = 4 : 1 (по массе).

В фильтрате после опытов определяли содержание Al_2O_3 и Na_2O, шламы анализировались методами рентгеноспектрального анализа (далее РСА) и рентгенофазового анализа (далее РФА), а также определяли содержание CO_2 (табл. 2 и 3).

Опыт № 2 – 3,5 грамма ТКГА смешали с 15 см^3 содово-бикарбонатного раствора и барботировали 100 % CO_2 из баллона в течение 1,5 часов при комнатной температуре при интенсивном перемешивании. Было получено pH = 8,6 в жидкой части пульпы.

Как можно видеть, при барботаже 100 % CO_2 при комнатной температуре уже через 1 час содержание CO_2 в осадке возросло в 13 раз с 1,9 до 19,1 масс. %, за счёт образования кальцита, количество которого в пробе достигло более 50 %, что подтвердил рентгенофазовый анализ (табл. 2). Глинозём в растворе практически отсутствует (табл. 1).

Опыты №№ 3, 4 и 5 – 3,5 грамма ТКГА загружали в 15 см^3 карбонатно-бикарбонатного раствора и выщелачивали при перемешивании при температуре 85 °С в течение 2, 4, и 6 часов. Газация CO_2 не проводилась.

Как можно видеть, реакция разложения ГГК идет при температуре 85 °С и через 2 часа более 70 % его переходит в кальцит. К 6 часам контакта с содово-бикарбонатным раствором величина разложения ГГК достигает 85 %. При этом, за счёт связывания CO_2 в кальцит, бикарбонат Na в растворе отсутствует, а Na_2CO_3 частично каустифицируется до NaOH. Вследствие каустификации pH растёт до 13,7 и выше. Содержание Al_2O_3 в растворе увеличивается с нуля до 30 г/дм^3 и более, одновременно снижается содержание Al_2O_3 в осадке с ~ 20 до ~ 6 %.

Практически гидрогранат Са при ограниченном ресурсе CO_2 разлагается содовым раствором с выпадением в твёрдую фазу карбоната кальция и переводом части соды в каустик, а глинозёма в раствор в виде алюмината натрия ($NaAlO_{2aqv}$).

В случае если при выщелачивании проводить газацию CO_2, то глинозём из ТКГА не будет переходить в раствор в форме алюмината натрия, а образует давсонит, который возможно и является осадителем Sc, что и проверяется в данной разделе (табл. 2).

Таблица 2.

Полуколичественный фазовый состав красных шламов и Ca-содержащих соединений

Наименование пробы	Интенсивность основных характеристических пиков, d/n, Å / I, имп./сек											
	Бёмит, 6,11 Å	**Диаспор, 4,0 Å**	**Ал. гетит, 4,18 Å**	**Гематит, 2,70 Å**	**Кальцит, 3,03 Å**	**Портландит, 4,9Å $Ca(OH)_2$**	**$3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O$, 5,10Å (ТКГА)**	**$3CaOAl_2O_3CaCO_3{\cdot}11H_2O$, 7,60Å (ГКАК)**	**Слюда, 10,0 Å**	**ГАСН, 6,30 Å**	**Гидрогранат, 5,10 Å**	**Шамозит, 7,05 Å**
№ 7 Исх. КШ	сл.	105	235	3030	**160**	-	-	-	160	250	**110**	705
Исходный ТКГА	-	-	-	-	**90**	610	**1820**	195	-	-	**-**	-
Опыт №	-	-	-	-	**4145**	95	**1315**	-	-	-	-	-
Опыт № 3	-	-	-	-	**6080**	100	**885**	сл.	-	-	-	-
Опыт № 4	-	-	-	-	**6320**	90	**710**	-	-	-	-	-
Опыт № 5	-	-	-	-	**7785**	60	**570**	-	-	-	-	-

Связывание Sc продуктами разложение гидрограната кальция (ТКГА)

Для проведения **опыта 6** использовали:

- синтезированный в лаборатории ТКГА (химический состав приведён в табл. 1, а фазовый в табл. 2);
- Sc-содержащий содово-бикарбонатный раствор.

Условия проведения опыта:

- температура – 85 °C
- объём выщелачивающего раствора – 100 $см^3$;
- дозировка ТКГА 4 г (в пересчёте на сухое);
- время выдержки при непрерывном перемешивании 3 часа;
- небольшая газация 100 % баллонным CO_2 для поддержания в рабочей среде pH ≤ 9,0.

После завершения опыта пульпу фильтровали на воронке Бюхнера и промыли водой объемом ~10 $см^3$. Промводу и фильтрат объединяли в единый объём (~ 92 $см^3$). Отфильтрованный осадок высушили до постоянного веса и сдали на анализ РСА, РФА, ICP AS. Химические составы твёрдых и жидких фаз и фазовые составы осадков приведены в табл. 3-4.

Таблица 3.

Химический состав растворов

Раствор	Содержание г/$дм^3$				
	$Na_2O_{общ}$	**Al_2O_3**	**Sc_2O_3**	**ZrO_2**	**TiO_2**
исходный	70,0	0,019	**0,032**	**0,11**	**0,38**
После **опыта № 6**	**41,1**	0,0034	**0,0078**	**0,0026**	**0,0096**

Опыт показал, что происходит разложение ТКГА на 80 % и более под воздействием соды и связывание значительного количества щелочи и углекислоты в форме давсонита $Na_2O{\times}Al_2O_3{\times}2CO_3{\times}2H_2O$ и карбонатов Ca (кальцита, арагонита и ватерита). Это приводит к существенному снижению концентрации выщелачивающего раствора по $Na_2O_{общ}$ с 70 до 41 г/$дм^3$.

Из раствора на 75 % и более выводится скандий, цирконий и титан (табл. 3), а также связывается значительное количество щелочи. Химический состав полученноо осадка приведён в табл. 4.

Таблица 4.

Химический состав осадка, получившегося после контакта с содово-бикарбонатным Sc-содержащим раствором, масс. %

Sc_2O_3	ZrO_2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O
0,035	<0,0005	1,4	14,5	0,23	0,06	27,4	0,42	11,1

Как можно видеть в осадке содержание Sc_2O_3 составляет 350 ppm.

По фазовому составу осадок представлен в основном кальцитом, давсонитом и низкотемпературными карбонатами кальция арагонитом и ватеритом.

Подтверждается предположение о том, что часть выщелачиваемого из красного шлама скандия может повторно связываться во вновь образованных фазах. Отвечает ли за этот процесс давсонит или карбонаты Са будет установлено далее. Именно этим фактом объясняется колебание в 2 и более раз извлечению Sc при содово-бикарбонатном (22-25 %) и бикарбонатно-сорбционном выщелачивании (38-55 %). При наличии в пульпе смолы скандий фиксируется на нём, а не попадает в структуру, вновь образующегося давсонита или карбоната Са.

Для подтверждения этого положения была поставлена кинетика разложения ТГКА в Sc-содержащем растворе (**опыты № 7**).

Условия опытов:

- время контакта ТКГА со Sc-содержащим раствором 0,5, 1, 2 и 3 часа без смолы и в присутствии смолы;
- объём выщелачивающего содово-бикарбонатного раствора - 100 $см^3$**;**
- дозировка ТКГА - 4 грамма, т.е. эта величина близка к содержанию гидрограната Са в красном шламе при бикарбонатном выщелачивании;
- при взаимодействии пульпа интенсивно перемешивалась пропеллерной мешалкой;
- температура опытов – 85 °С.
- непрерывно производилась подача CO_2 для поддержания pH в зоне реакции 8,8÷9;
- объём вводимой в ряде опытов смолы 4 $см^3$ на 100 $см^3$ раствора.

После завершения опыта пульпу отфильтровывали на воронке Бюхнера под вакуумом и промывали 10 $см^3$ горячей воды. Промводу объединяли с фильтратом. В фильтрате определяли $Na_2O_{общ}$, $Na_2O_{угл}$, $Na_2O_{бкб}$, Al_2O_3, Sc_2O_3. Шлам сдавали на РФА, РСА и ISP AS. Полученные данные приведены в табл. 5-6.

Таблица 5.

Химический состав растворов после взаимодействия с ТКГА

№ опыта	Время, час.	V, см^3	pH	Содержание, г/дм^3				
				Na_2O общ	Al_2O_3	Sc_2O_3	ZrO_2	TiO_2
Исх. р-р **без смолы**			9,2	68,9	0,0017	**0,031**	0,0024	0,011
223	3	116,5	8,85	55,0	0,0078	**0,015**	0,0019	0,016
224	2	111	8,97	58,1	0,0025	**0,016**	0,0019	0,012
225	1	116	9,0	54,3	0,0063	**0,016**	0,002	0,011
226	0,5	128	9,0	**48,8**	0,012	**0,013**	0,0017	0,0089
Исх. р-р **со смолой**			9,35	76	0,0011	**0,031**	0,0023	0,011
228	3	145	8,9	50,4	0,0024	**0,0008**	0,0015	0,003
230	2	110	8,93	55,0	0,0014	**0,0009**	0,0015	0,0031
227	1	119	9,0	58,12	0,002	**0,0015**	0,0018	0,0041
229	0,5	112	8,97	**62**	0,0024	**0,0030**	0,0017	0,0054

Таблица 6.

Химический состав твёрдых фаз и смолы после контакта со Sc-содержащим раствором

Время, час.	Масса осадка грамм	Содержание оксидов в твёрдой фазе, масс. %											
		Sc_2O_3	ZrO_2	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	P_2O_5	SO_3	ппп
Исходный ТКГА		< 0,0001		<0,05	<0,06	20,5	0,11	48,2	0,17	**0,25**	0,03	0,2	30,2 в т.ч. CO_2=1,4
3	5,203	**0,1**	0,0019	0,06	0,99	17,7	0,26	33,4	0,42	**6,1**	0,06	0,06	40,5
2	5,06	**0,06**	0,0009	<0,05	1	18,7	0,24	34,9	0,44	**5,3**	0,06	0,07	39,8
1	5,02	**0,053**	0,008	0,06	1	18,5	0,25	34,7	0,44	**5,7**	0,06	0,07	39,1
0,5	5,05	**0,04**	0,0006	0,06	1	18,8	0,26	34,9	0,5	**5,0**	0,06	0,06	38,4
3	4,30 (осадок)	**0,0085**	0,0054	<0,05	0,91	16,4	0,2	29,9	0,32	**8,5**	0,07	0,04	43,5
	1,2737 (смола)	**0,14**	0,0016										
2	4,92 (осадок)	**0,004**	0,0005	0,06	0,92	16,7	0.22	31.4	0.34	**8,2**	0.09	0.05	42,4
	1,1967 (смола)	**0,13**	0,0015										
1	5,18 (осадок)	**0,0072**	0,011	0,05	0,89	16,3	0,21	30,7	0,36	**8,6**	0,08	0,05	42,9
	1,3348 (смола)	**0,14**	0,0021										
0,5	5,19 (осадок)	**0,011**	0,003	<0,05	0,93	17,3	0,21	31,7	0,41	**7,6**	0,09	0,05	41,2
	1,2558 (смола)	**0,11**	0,014										

Обсуждение полученных результатов. Как можно видеть из полученных данных за первые 30 минут разлагается основная часть (~ 70 %) ТГКА и образуется основное количество кальцита, арагонита и давсонита (рис. 2 и 3). При этом следует учитывать, что фактическое количество давсонита сопоставимо с количеством вновь образовавшихся карбонатов Са, но образуется рентгеноаморфная фаза, что сказывается на интенсивности дифракционных максимумов).

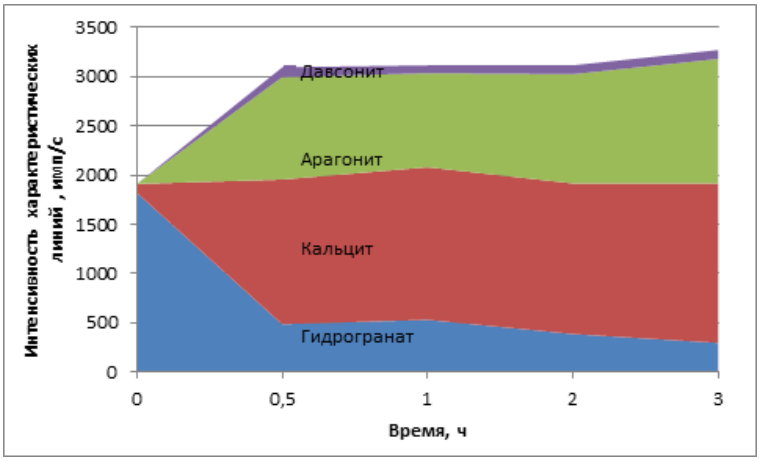


Рис. 2. Данные полуколичественного рентгенофазового анализа по разложению ТКГА и образованию новых фаз в содово-бикарбонатном растворе в зависимости от времени (Условия: 85 °С, без смолы)

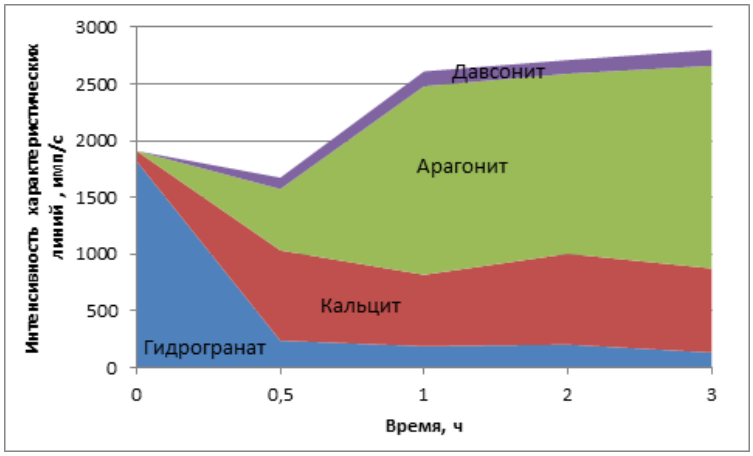


Рис. 3. Данные полуколичественного рентгенофазового анализа по разложению ТКГА и образованию новых фаз в содово-бикарбонатном растворе в зависимости от времени (см. табл. 7 Условия: 85 °С, со смолой)

При разложении ТГКА из раствора забирается значительная часть скандия, титана и циркония (табл. 3).

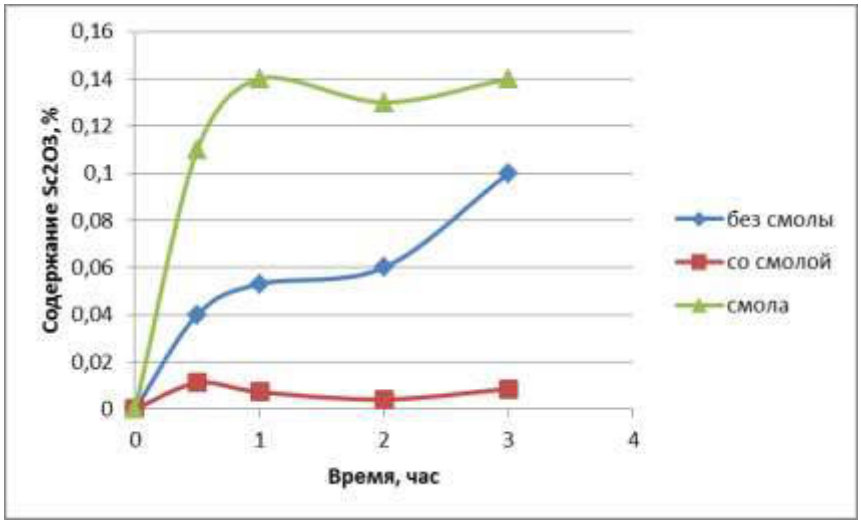


Рис. 4. Содержание скандия в осадке при разложении ТГКА содово-бикарбонатным Sc-содержащим раствором от времени взаимодействия (без смолы и в присутствии смолы) (данные из табл. 8)

На рисунке 4 наглядно видно, что 70 % скандия сорбируется на смоле за 30 минут, а к 1 часу процесс сорбции практически заканчивается. При отсутствии в пульпе смолы, процесс вывода скандия из раствора на осадок имеет более сложный вид и растянут во времени, но за первый час из раствора теряется более 60 % Sc.

Влияние количества гидрограната кальция в красном шламе на извлечение скандия. Для проведения опытов навеску исходного красного шлама распульповывали содово-бикарбонатным раствором содержащий 76, г/дм^3 Na_2Oтитр до полной гомогенизации, далее пульпу газировали для получения заданного pH ≤ 9. После этого реакционный стакан с пульпой помещали в разогретый до заданной температуры термостат и вводили синтетический ТКГА. После завершения опыта пульпу отфильтровывали на воронке Бюхнера под вакуумом и промывали 10 см^3 горячей воды. Промводу объединяли с фильтратом. В фильтрате определяли $Na_2O_{общ}$, $Na_2O_{угл}$, $Na_2O_{бкб}$, Al_2O_3, Sc_2O_3. Шлам сдавали на РФА, РСА и ISP AS. Полученные данные приведены в табл. 8.

Условия опытов по выщелачиванию КШ с добавкой ТКГА:

- навеска красного шлама (ICP 243, КБ 315) – 50 (сухого);
- Ж : Т = 4,5 : 1**;**
- дозировка ТКГА – 1, 3, и 5 масс. % от веса сухого красного шлама;
- температура опытов – 85 °С;
- выдержка при реакционной температуре – 3 часа;
- pH=8,8÷9,0.

Таблица 8.

Химический состав твердых фаз

№ опыта	Дозировка ТКГА	Масса осадка грамм	Содержание оксидов в твёрдой фазе, масс. %											
			Sc_2O_3	ZrO_2	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	P_2O_5	SO_3	ппп
Исходный КШ 50 грамм			0,0140	0,11	4,5	13,1	14,9	45,6	6,4	0,85	5,1	0,51	1,2	7,2
266	1	52,08	0,0094	0,053	3,9	11,5	13,3	40	6	0,86	**8,3**	0,44	1,1	13,2
267	3	51,91	0,0094	0,079	3,9	11,6	13,9	39,6	7	0,77	**6,9**	0,44	1	12,8
268	5	52,33	0,0098	0,074	3,8	11,3	13,4	38,5	6,9	0,82	**8,5**	0,43	1	14,3

Полученные результаты показали, что ввод в красный шлам дополнительного количества ТКГА от 10 до ~ 50 % от уже имеющегося ГГК извлечение скандия снизилось на ~ 4÷5 %.

Выводы

1. При содово-бикарбонатном выщелачивании красного шлама (при pH = 9±0,2) гидрогранаты кальция разлагаются на 50 % и более и образуют новые фазы - давсонит, кальцит, арагонит, ватерит. Определяющими для данного процесса являются первые 30 минут выщелачивания. Данный процесс является причиной вторичных потерь до 50 % и более извлекаемого скандия. Связанный в гидрогранате скандий также теряется, т.к. он связывается во вновь образованные фазы: давсонит, кальцит, арагонит.

2. Предварительная обработка красного шлама содовым раствором разлагает гидрогранат по известной реакции на карбонаты Са. При этом идёт повышение pH выше 12-13 и образуется каустическая щелочь и алюминат натрия. Они могут быть возвращены в основное глинозёмное производство. Этим приёмом можно обойти увеличение содержания щелочи в красном шламе после содово-бикарбонатного выщелачивания и увеличить извлечение Sc, связанного с давсонитом.

3. Следует промывать выщелоченный шлам для растворения давсонита. Это позволит вернуть щелочь и повысить извлечение скандия.

Благодарность

Авторы благодарят за огромную помощь, оказанную при выполнении данной работы, сотрудников ООО «РУСАЛ ИТЦ» Т.Г. Голованову, Ю.А. Чернышову, А.А. Дамаскину, Т.П. Котову, И.В. Паромову.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.З. Быховский, В.В. Архангельская, Л.П. Тигунов, С.И. Ануфриева «Скандий России: Перспективы освоения минерально-сырьевой базы и развития производства»/ «Минеральное сырье». Серии геолога-экономическая, № 22, М.: Изд-во ВИМС, 2007 г., 45 с.
2. Johannes Vind, Päärn Paiste, Alan H. Tkaczyk, Vicky Vassiliadou, Dimitrios Panias “The Behaviour of Scandium in the Bauer Process”, 2nd European Rare Earth Resources Conference, |Santorini Greece, 28-31/05/2017, p. 190-192.
3. С.И. Бенеславский «Минералогия бокситов», М., изд-во «Недра», 1974 г., 168 с.
4. В.И. Корнеев, А.Г. Сусс, А.И. Цеховой «Красные шламы – свойства, складирование, применение», М., изд-во «Металлургия», 1991 г., 144 с.
5. L.E. Mordberg, C.J. Stanley and K. Germann “Mineralogy and geochemistry of trace elements in bauxites: the Devonian Schugorsk deposit, Russia” Mineralogical Magazine, February 2001, Vol. 65(1), pp. 81–101.
6. Chiara Bonomi, Ioanna Giannopoulou, Dimitrios Panias “Correlation of Scandium and Titanium During Leaching of Bauxite Residue (Red Mud) by BY an Imidazolum Ionic Liquid”, 2nd European Rare Earth Resources Conference, Santorini Greece, 28-31/05/2017, p. 199-201.
7. Б.В. Коршунов, А.М. Резник, С.А. Семёнов «Скандий», М., изд-во «Металлургия», 1987, 184 с.
8. M. Loan, B. Loughlin, J. Haines, D. Croker, M. Fennell & B.K. Hodnett “In situ time-resolved synchrotron diffraction studies of high temperature Bayer digestion”, Proceedings of the 7th International Alumina Quality Workshop, Australia, Perth, pp. 117-120.
9. Tatyana Golovanova, Tatyana Mukina, Yulia Chernyshova, Alexander Suss “Quantitative Chemical Analysis of Red Mud and Products of its Processing to Scandium, Zirconium and REE Oxides by ICP AES”, 34th ICSOBA Conference and Exhibition, Quebec, Canada, p. 241-246

SPECIFIC FEATURES OF SCANDIUM BEHAVIOR DURING SODIUM BICARBONATE DIGESTION OF RED MUD

A.G. Suss[1], *N.V. Kuznetsova*[1], *A.V. Kozyrev*[1], *S.N. Gorbachev*[2], *A.V. Panov*[1]

[1] RUSAL Engineering and Technology Center, Saint Petersburg, Russia

[2] RUSAL Engineering and Technology Center, Kamensk-Uralsky, Russia

Bauxite ore contains ~ 65 % of world Scandium recoverable reserves. From Bayer extractable alumina > 96 % of Scandium merges into red mud (RM). In smelter grade alumina produced from the bauxites Sc_2O_3 content ranges from 1.2 to 2.3 ppm. Sc content in initial bauxite has little influence on its content in alumina. Scandium that is present in red mud after processing of Middle Timan bauxite and Nothern-Ural bauxite has two forms. Part of Scandium (~ 65%) can be readily extracted from boehmite and diaspore. Sc_2O_3 content in Al monohydrates amounts to 80-100 ppm. During autoclave digestion Sc goes into red mud as extractable form (Sc_{av}) and is adsorbed on the RM surface in form of oxyhydroxide ScO(OH). Sorbed scandium can be present on the surface of any RM phase or mineral. And due to this property concentrating of Sc_{av} during RM treatment is inefficient. Sc_{av} can be easily digested with sodium bicarbonate solution under "mild" conditions. Chemically bonded Scandium in the structure of mainly iron-containing minerals of bauxite (30±15 %) can be extracted by "severe" acid leaching with breaking of crystal structure of hematite and other minerals. When bauxite is digested in autoclave (Bayer process) new phases are formed (calcium hydrogarnet (HG) and sodium hydroalumosilicate (DSP). Hydrogarnets and DSP do not bind Scandium chemically and it indirectly confirms Scandium sorbing properties in RM. Tests on development of sodium bicarbonate digestion modes of scandium from RM showed significant range of values of Sc extraction into the solution (from 10 to 65 %). One of the most important factors affecting Sc extraction is Sc secondary losses due to formation of new phases (incl. aragonite, dawsonite, etc.) These phases are in equilibrium under such conditions. The mechanism of Sc secondary losses during sodium bicarbonate digestion of red mud was analyzed, and some practices to increase of extraction values were offered.

Keywords: Red mud, Scandium, Bicarbonate digestion.

ВНЕДРЕНИЕ СИСТЕМЫ УСОВЕРШЕНСТВОВАННОГО УПРАВЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ УЧАСТКА КАЛЬЦИНАЦИИ АО «РУСАЛ АЧИНСК»

Д.Г. Шупяцкий [1], *Е.А. Краснокутский* [1], *Ю.Б. Фоломкин* [2]

[1] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Санкт-Петербург, Россия
[2] АО «Хоневелл», г. Москва, Россия

Введение

Глобализация рынков и консолидация производителей в металлургии, а также появление заменителей алюминия способствуют ужесточению конкуренции, стимулируют необходимость в оптимизации производства и улучшении его показателей. Усовершенствованное управление, применяемое по всей технологической цепочке глиноземного производства, становится наиболее предпочтительным средством получения прибыли на инвестированный капитал, поскольку использует существующую инфраструктуру и требует минимальных трудозатрат на поддержку [1].

Усовершенствованное управление технологическими процессами («APC» от английского Advanced Process Control) – направление промышленной автоматизации, возникшее в начале 1970-х гг. и завоевавшее широкую популярность в последнее десятилетие. Его суть заключается в модернизации уже существующей системы управления промышленной установкой путем добавления в ее структуру программно-алгоритмической надстройки, определяющей задания ПИД-регуляторам на основе прогноза динамики контролируемого объекта. Каскадная схема управления, где APC выступает в роли ведущего звена, а ПИД-регуляторы – в роли ведомых, реализует принцип многомерного управления на основе прогнозирующей модели технологического процесса (ТП). В результате значения режимных параметров объекта стабилизируются и приближаются к оптимальным.

В 2017 г. система усовершенствованного управления технологическим процессом (СУУТП, или APC-система) на базе ПО Honeywell Profit® Suite была успешно внедрена на участке кальцинации АО «РУСАЛ Ачинск».

Предпосылки внедрения СУУТП на участке кальцинации АГК

В отсутствие многомерного управления на основе прогнозирующих моделей режим работы участка кальцинации характеризуется низкой стабильностью технологических параметров. Температурный профиль печей изменяется в широком диапазоне в зависимости от ряда как наблюдаемых, так и ненаблюдаемых факторов: степени загруженности холодильника кипящего слоя, величины расхода гидрата, возмущений при возврате пыли с электрофильтров и т.п. При изменении расхода воздуха температурные зоны печи значительно смещаются в сторону ее загрузочной или топочной частей, воздействуя на температурный профиль. При встряхивании осадительных электродов электрофильтров, производимом пять раз в сутки, температура топочной части снижается на 100°С и более, а температура загрузочной части возрастает на десятки градусов. При этом одна из важных задач эффективного ведения ТП заключается в стабилизации температурного режима работы печей.

Процесс содержит большое количество перекрестных взаимосвязей. Например, степень открытия шиберной задвижки дымососа влияет не только на разрежение в загрузочной части печи, но и на температуры ее топочной и загрузочной частей, содержание кислорода в дымовых газах, температуры перед электрофильтрами.

До внедрения СУУТП оперативному персоналу для поддержания стабильного режима требовалось постоянно учитывать множество факторов, влияющих на взаимодействия между

управляющими и контролируемыми переменными печи. Кроме того, существенная сложность управления процессом была обусловлена отсутствием оперативного обновления значений основного показателя качества выпускаемого продукта – потерь при прокаливании глинозема (п.п.п.). Отбор проб для проведения соответствующего лабораторного анализа производится один раз в восемь часов при длительности его выполнения порядка 12 часов.

Вышеописанные проблемы открывали возможность улучшений стратегии управления, которые могли быть привнесены средствами промышленной автоматизации. Так, расчет основных показателей качества в режиме реального времени и реализация многомерного управления ТП с учетом рассчитанных значений этих показателей ведет к снижению их вариативности. Это, в свою очередь, позволяет сместить их средние значения ближе к границе технологической спецификации и, тем самым, уменьшить запас по качеству (см. рис 1).

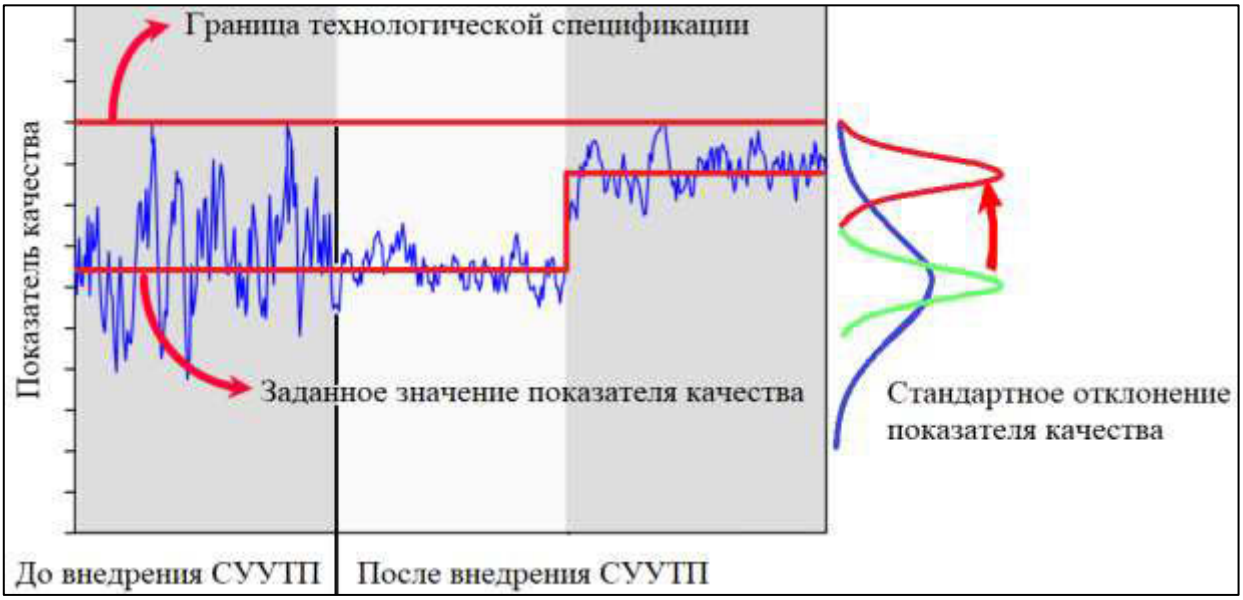


Рис. 1. Уменьшение запаса по качеству в результате внедрения СУУТП

В рассмотренном случае, смещение уставки п.п.п. ближе к пределу спецификации, равному 1%, позволяет снизить удельный расход мазутного топлива.

Так как СУУТП хорошо зарекомендовали себя в стабилизации и оптимизации непрерывных, многомерных, нестационарных ТП, был сделан вывод о целесообразности внедрения этой технологии на данном переделе.

Особенности реализации СУУТП участка кальцинации

В рамках начального этапа работ было произведено ознакомление с общей структурой объекта, особенностями его функционирования и технического состояния. Были проанализированы архивные данные по ключевым технологическим показателям, а также специфика ведения производственного процесса на участке. В результате была определена требуемая структура СУУТП, перечни ее контролируемых (CV), управляющих (MV) и наблюдаемых внешних (DV) переменных.

Таблица 1.

Перечень контролируемых переменных СУУТП печи кальцинации

№	Описание	Комментарии
1	Потери при прокаливании (п.п.п.)	Виртуальный анализатор. Контролируется путем изменения расхода топливного мазута в печь
2	Содержание альфа-модификации в глиноземе	Виртуальный анализатор. Контролируется путем изменения расхода топливного мазута в печь
3	Расход воздуха подаваемого в холодильник кипящего слоя	Контролируется путем изменения степени открытия шиберной задвижки вентилятора подачи воздуха в печь
4	Разрежение в загрузочной части печи	Контролируется путем изменения степени открытия шиберных задвижек вентилятора подачи воздуха в печь и дымососа
5	Содержание CO_2 в дымовых газах	Контролируется всеми исполнительными механизмами
6	Содержание O_2 в дымовых газах	Контролируется всеми исполнительными механизмами
7	Температура перед Электрофильтрами (датчики №№ 1 и 2)	Контролируется путем изменения степени открытия шиберных задвижек вентилятора подачи воздуха в печь и дымососа. Величина расхода топливного мазута используется для прогнозирования будущих значений данной переменной
8	Температура материала в топочной части печи	Контролируется путем изменения расхода топливного мазута в печь. Величины степени открытия шиберных задвижек дымососа и вентилятора подачи воздуха в печь используются для прогнозирования будущих значений данной переменной
9	Температура материала в загрузочной части печи	Контролируется путем изменения расхода топливного мазута в печь. Величины степени открытия шиберных задвижек дымососа и вентилятора подачи воздуха в печь используются для прогнозирования будущих значений данной переменной
10	Разность температур материала между топочной и загрузочной частями печи	Контролируется путем изменения степени открытия шиберных задвижек вентилятора подачи воздуха в печь и дымососа. Величина расхода топливного мазута используется для прогнозирования будущих значений данной переменной

Таблица 2.

Перечень управляющих переменных СУУТП печи кальцинации

№	Описание	Комментарии
1	Расход топливного мазута в печь	Управление температурным режимом печи
2	Степень открытия шиберной задвижки вентилятора подачи воздуха в печь	Управление тягодутьевым и температурным режимами работы печи
3	Степень открытия шиберной задвижки дымососа	Управление тягодутьевым и температурным режимами работы печи

Таблица 3.

Перечень наблюдаемых внешних переменных СУУТП печи кальцинации

№	Описание	Комментарии
1	Расход гидроксида алюминия в печь	Оказывает влияние на температурный режим работы печи. Учитывается СУУТП для внесения корректировок в управление доступными ей исполнительными механизмами

Применение метода пассивной идентификации для построения модели взаимодействия между обозначенными категориями переменных, как правило, не обеспечивает приемлемого уровня качества в случае реального промышленного объекта. Однако активная идентификация, подразумевающая вывод объекта из нормальных условий эксплуатации с полным отстранением оперативного персонала от управления на весь период проведения эксперимента невозможна в силу очевидных причин. Поэтому была произведена процедура активно-пассивной идентификации, заключавшаяся в подаче на исследуемый объект тестовых сигналов малой интенсивности, не оказывающих существенного влияния на рабочий режим. В условиях зашумленности объектов снижение амплитуды пробных исследовательских воздействий не обеспечивает высокой точности идентификации при ограниченном числе опытов [2]. Поэтому, величина и продолжительность сигналов выбиралась в зависимости от уровня технологических шумов, вызванных воздействиями ненаблюдаемых возмущений и динамической реакции технологического процесса.

В целях оптимизации управления необходимо было в первую очередь обеспечить прогнозирование и расчет показателей качества в режиме реального времени. Применение поточных анализаторов существенно повышает своевременность контроля технологических показателей, однако стоимость таких приборов весьма велика, и они требуют регулярного высококвалифицированного техобслуживания. Кроме того, КИП и А зачастую не обеспечивают необходимую полноту информации о различных проявлениях ТП в силу ограниченной применимости. Решением в данной ситуации явилось применение метода *виртуального мониторинга* – получении новых знаний о текущем состоянии ТП и его динамике путем математической обработки оперативных данных, получаемых от имеющихся КИП. Базовыми элементами виртуального мониторинга являются виртуальные анализаторы (ВА), представляющие собой программно-алгоритмические комплексы, реализующие функции оценки текущих и прогнозных параметров ТП. В данном случае, каждой печи кальцинации соответствует пара виртуальных анализаторов, вычисляющих значения п.п.п. и содержания альфа-модификации в глиноземе по наблюдаемым параметрам: температурам материала в загрузочной и топочной частях, расходу гидроксида алюминия.

Настройка многопараметрических контроллеров СУУТП производилась исходя из полученной математической модели объекта управления. Стоит, однако, отметить, что любое математическое описание объекта в достаточной степени условно. Точность прогноза зависит от возмущений, влияющих на управляемый объект, а их характер не детерминирован; поэтому алгоритмы усовершенствованного управления должны быть робастными, т.е. работать устойчиво и эффективно даже при неточной модели. Таким образом, при настройке контроллеров зачастую приходилось полагаться на опыт работы со сходными по своей природе объектами. Сам процесс настройки для многомерного объекта управления заключался в формировании матрицы передаточных функций по всем парам CV–MV и CV–DV и подбору значений различных настроечных коэффициентов, определяющих динамику управления и оптимизации.

Обобщенная структура СУУТП участка кальцинации представлена на рис. 2.

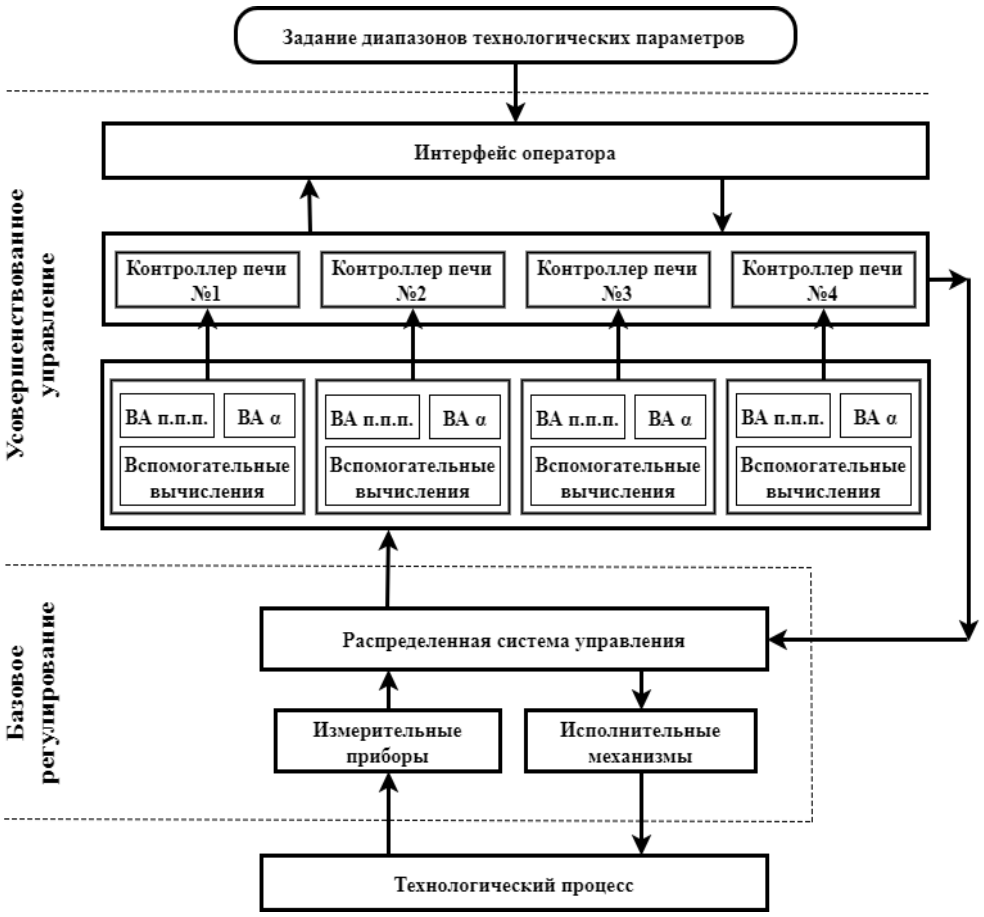


Рис. 2. Обобщенная структура СУУТП участка кальцинации

Каждый многопараметрический контроллер управляет:

1. Подачей мазута в печь. Управление осуществляется, исходя из показаний ВА (п.п.п. и содержания альфа-модификации в глиноземе) и температур материала в загрузочной и топочной частях. Диапазон регулирования по соответствующим температурам задается широким, поскольку основное управление производится по показателям ВА. Во время встряхивания осадительных электродов электрофильтров температурный режим печи значительно изменяется. Температура материала топочной части сильно падает, в загрузочной части – растет. Контроллеры СУУТП настроены на оперативное осуществление управляющих воздействий при нарушениях заданных границ по температурам и плавную отработку по выходным значениям ВА, пределы по которым выставляются в узком диапазоне. Как показала практика, такой подход обеспечивает наиболее качественное управление в стационарном режиме, как при небольших, так и при значительных возмущениях, таких как встряхивания осадительных электродов электрофильтров.

2. Задвижкой на шибере дымососа. Управление осуществляется в основном по разрежению в загрузочной части печи. В контроллер также заложены модели влияния степени открытия задвижки на температурный режим работы печи и уровень содержания кислорода в дымовых газах.

3. Задвижкой на шибере вентилятора подачи воздуха в печь через холодильник кипящего слоя. Управление выполняется по многим параметрам. Главные ограничения – минимальный расход воздуха в печь (для штатного прохода материала через холодильник) и содержание кислорода в дымовых газах. Модель управления также учитывает падение разряжения в загрузочной части печи при увеличении расхода воздуха. В связи с небольшой мощностью дымососов на некоторых печах низкое разрежение в загрузочной части накладывает ограничение на максимальный расход воздуха. Изменение расхода воздуха также влияет на температурный режим работы печи, смещая зону прокаливания в сторону загрузочной или топочной части.

Результаты внедрения СУУТП

В соответствии с [3], эффект от внедрения СУУТП традиционно подразделяется на поддающийся и неподдающийся пересчету в денежный эквивалент, а также «неисчисляемый». Часть эффекта, поддающаяся пересчету, выражается в снижении удельного расхода энергоресурсов. Другая часть, не поддающаяся подобному пересчету, выражается в снижении нагрузки на оператора, т.е. уменьшении числа его вмешательств в ТП. К источникам неисчисляемого эффекта относятся снижение вредных воздействий на окружающую среду, повышение надежности производства и удобства управления, получение дополнительной ценной информации о ТП. Все эти полезные проявления были отмечены в результате внедрения системы. Далее будут рассмотрены факторы, обусловившие наличие эффекта, поддающегося пересчету в денежный эквивалент.

Оценивание эффекта осуществлялось путем сравнения показателей ТП, имевших место до внедрения СУУТП (базовый период) и после внедрения (отчетный период). Для корректности сравнения в качестве базового и отчетного были выбраны периоды работы печей в штатном режиме, характеризующиеся сходными значениями параметров ТП.

На протяжении срока опытной эксплуатации СУУТП продемонстрировала стабильную работу с плавной выработкой управляющих воздействий в виде корректировки расхода топливного мазута, а также открытия шиберных задвижек вентилятора подачи воздуха и дымососа. Многопараметрические контроллеры СУУТП обеспечили требуемое качество управления, как в стабильном режиме, так и при наличии существенных внешних возмущений: встряхиваниях осадительных электродов электрофильтров и изменениях расхода гидроксида алюминия в печь. За счет совершенствования стратегии управления удалось достичь стабильного поддержания величин технологических параметров в требуемых диапазонах, более плавного характера управляющих воздействий.

Регулирование по виртуальным анализаторам п.п.п. и содержания альфа-модификации в глиноземе позволило вести процесс ближе к желаемым границам технологической спецификации и экономнее расходовать печное топливо. На рис. 3 представлен график, демонстрирующий снижение удельного расхода топливного мазута в результате внедрения СУУТП на примере печи № 4. В среднем оно составило 5,63%. Снижение числа выходов значений п.п.п. и температур материала в топочной и загрузочной частях печи № 3 за границы установленных диапазонов после внедрения СУУТП продемонстрировано на рис. 4.

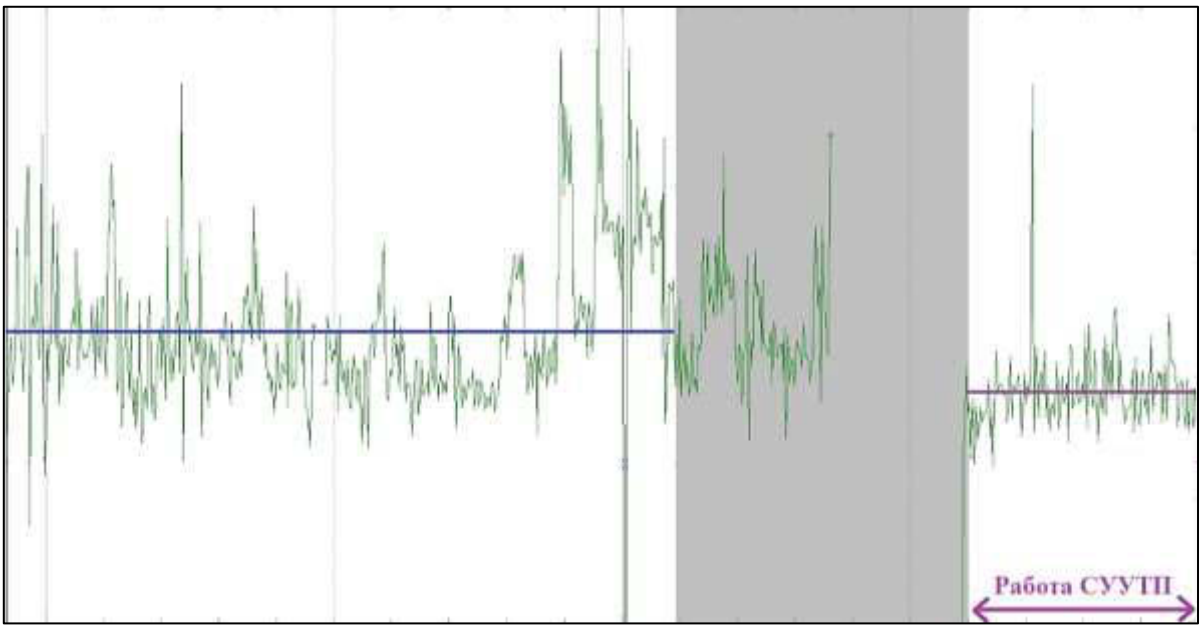


Рис. 3. Снижение удельного расхода мазута на печи № 4 участка кальцинации АО после внедрения СУУТП

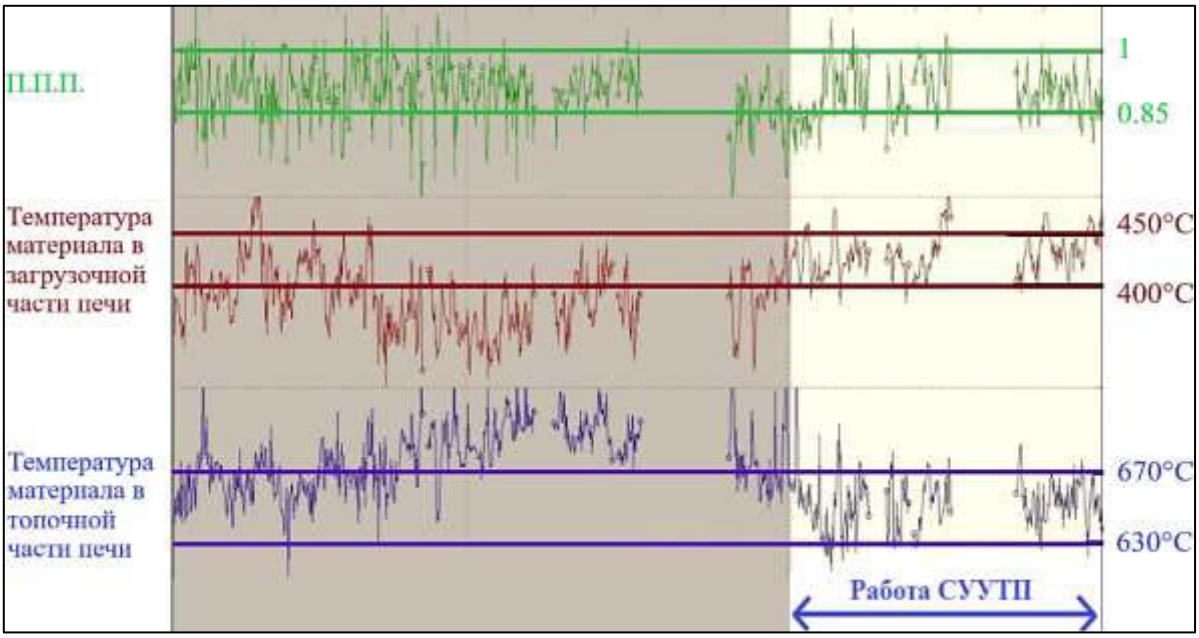


Рис. 4. Стабилизация основных технологических параметров печи № 3 после внедрения СУУТП

Заключение

СУУТП обеспечивает оперативное регулирование параметров ТП, поддерживая их значения в желаемом диапазоне при минимальном участии операторов. За счет достижения согласованного управления работой исполнительных механизмов печей кальцинации было зафиксировано снижение удельного расхода топливного мазута в среднем на 5,29%. Внедрение данной технологии может быть признано экономически целесообразным на энергоемких переделах. Для глиноземных заводов приоритетными технологическими переделами для внедрения СУУТП являются: размол, выщелачивание, выпарка, кальцинация.

ЛИТЕРАТУРА

1. Джонас Р.К. Области применения и преимущества технологии усовершенствованного управления на глиноземном производстве / Р.К. Джонас, Д.В. Кнеллер // Автоматизация в промышленности. – 2009 – №8 – С. 32-38.
2. Галицкая Л.В. Активно-пассивная идентификация промышленных объектов в системах управления / Л.В. Галицкая // Доклады ТУСУР. – 2012 – №1(25). – Ч.2 – С. 230-235.
3. Дозорцев В.М. Усовершенствованное управление технологическими процессами (APC): 10 лет в России / В.М. Дозорцев, Э.Л. Ицкович, Д.В. Кнеллер // Автоматизация в промышленности – 2013 – №1. – С. 12-19.

IMPLEMENTATION OF ADVANCED PROCESS CONTROL SYSTEM (APC) AT CALCINATION AREA OF JSC "RUSAL ACHINSK"

D.G. Shupyatskiy[1], *E.A. Krasnokutskiy*[1], *Y.B. Folomkin*[2]

[1] «RUSAL Engineering and Technology Center» LLC, Saint Petersburg, Russia

[2] Honeywell, Moscow, Russia

The article focuses on describing experience of advanced process control system (APC) implementation at Achinsk alumina refinery's calcination stage. Economic effect of this project is depicted.

APC implementation project is aimed on existing control system improvement by means of adding to its structure a specific piece of software that regularly applies PID-controllers' setpoints after predicting controlled object's behavior. Cascade control loop where APC acts as a master and PID regulators – as slaves, enables to perform multi – dimensional control based on technological process predictive model.

One of APC's crucial advantages is in applying the virtual monitoring method, which allows gaining valuable knowledge about controlled object by processing data provided by standard sensors. Virtual monitoring is based on specific elements – virtual analyzers that are pieces of software which estimates current and future values of technological parameters. A pair of virtual analyzers calculating loss on ignition (l.o.i.) and aluminium oxide alpha modification corresponds to each rotary calciner within the described scenario. The performed calculation is based on values of raw material temperatures within the calciner's cooling and heating areas, alumina hydrate feed rate. Real-time calculation of key quality parameters' values and performing multidimensional control with taking these values into account leads to notable reduction in their variability. This allows shifting correspondent average values closer to technological specification's limit and thus decreasing quality margin. Applying l.o.i. setpoint closer to specification's limit that equals 1% leads to notable reduction in fuel oil consumption.

Economic effect estimation was carried out by comparing key quality parameters' values that had taken place before APC implementation (reference period) and after (accounting period). Periods of normal operation mode which can be characterized by similar values of technological parameters, were chosen in order to perform correct comparison. The reduction in fuel consumption by 5,29% was detected.

Implementation of this technology might be recognized as highly reasonable in case of energy-intensive production stages. Within alumina refineries, highest priority for implementation have milling, digestion, evaporation, calcination areas.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО УКРУПНЕНИЮ КРИСТАЛЛОВ ОБОРОТНОЙ СОДЫ БАЗА

А.В. Пересторонин [1], *Г.В. Токарев* [1], *М.Н. Печенкин* [1], *Е.Н. Митрофанова* [2]

[1] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Санкт-Петербург, Россия
[2] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Краснотурьинск, Россия

Основным сырьем получения глинозема на Богословском алюминиевом заводе (БАЗ) являются бокситы Северо – Уральского бокситового рудника, которые характеризуются повышенным содержанием карбонатов ~ 5-7 масс.% CO_2 и соединений серы ~ 0,7-0,8 масс.% S. Наличие указанных примесей приводит к поступлению в растворы глиноземного производства соды и сульфата, что вызывает ухудшение условий работы выпарки как передела, выполняющего очистку растворов и от соды, и от сульфата [1]. Основным фактором, определяющим полноту вывода указанных солей из растворов, является глубина упарки, определяемая по концентрации $Na_2O_{ку}$ упаренного раствора. Повышение содержания соды в упаренном растворе, поступающем на выпарку, затрудняет концентрирование вследствие зарастания греющих поверхностей выпарных батарей содовыми инкрустациями; в полной мере это относится к сульфату. Ухудшение теплопередачи является причиной снижения глубины упарки и полноты вывода соды и сульфата из раствора в осадок. Это в свою очередь является причиной накопления солей в оборотных растворах, в том числе в маточнике на выпарку, и круг, таким образом, замыкается [2]. Из-за неполного выделения кристаллизующегося материала из раствора, происходит измельчение содового осадка с ухудшением его осаждаемости в содоотстойниках и фильтруемости на барабанных вакуум-фильтрах. Влажность отфильтрованного содового кека повышается до 30 и более процентов, а содержание Na_2O и Al_2O_3 до 15-16 и 8-10 масс.% соответственно. В результате на спекание вместе с содой поступает значительное количество каустической щелочи, которая снижает каустификационную способность спекания и вынуждает увеличить долю каустика, вводимого в процесс для компенсации потерь щелочей. Кроме того, выпарка-содовыделение завода зачастую не справляется с переработкой всего потока маточника после декомпозиции, и первопричиной этого являются неудовлетворительные технологические свойства содо-сульфатных осадков, выпадающих из упаренных растворов.

Таким образом, содовыделение является переделом, который требует модернизации и повышения эффективности работы, особенно в связи с ожидаемым увеличением мощности глиноземного производства.

На первый взгляд, наиболее простым способом увеличения пропускной способности содовыделения может быть установка дополнительного оборудования, однако этот вариант связан со значительными капзатратами.

Еще в 1974-75 г. на БАЗе были проведены опытно-промышленные испытания по улучшению технологических свойств содо-сульфатных осадков, выпадающих из упаренных растворов, с помощью поверхностно-активных веществ.

Поверхностно-активными веществами (ПАВ) называются такие химические соединения, молекулы которых имеют дифильную структуру. Это означает, что часть молекулы обладает гидрофильными свойствами и способностью адсорбироваться на полярных веществах (силикаты, стекла, оксиды кремния, железа и т.д.). Другая часть той же молекулы (чаще всего это углеводородный радикал) является гидрофобной и взаимодействует с гидрофобными веществами, такими как парафины, жиры, масла, многие полимерные материалы типа полиэтилена и пр. Вследствие этого ПАВ обладают способностью адсорбироваться на межфазных поверхностях и оказывать существенное влияние на такие процессы, как кристаллизация, коагуляция золей или эмульсий, пенообразование, флокуляция и др. Так, широкое распространение во всем мире получили синтетические моющие средства, (алкилсульфаты и сульфонаты), которые

могут служить примером типичных ПАВ. Однако, наиболее впечатляющих результатов эта область физической химии добилась в использовании синтетических флокулянтов.

В глиноземном производстве флокулянты используются уже давно; правда, речь идет о применении природных флокулянтов - муки и крахмала [3]. И лишь в середине прошлого века было установлено, что гораздо более эффективными являются синтетические флокулянты типа полиакриламида и его многочисленных производных.

Полиакриламид – продукт полимеризации акриламида, имеющий формулу 1:

$$CH_2=CH\text{-}CO\text{-}NH_2 \quad (1)$$

Степень полимеризации может быть такой, что молекулярный вес продукта достигает миллиона и более. Это значит, что молекула полиакриламида представляет из себя длинную нить или цепочку, каждое звено которой имеет поверхностную активность, и способность адсорбироваться на поверхности раздела фаз. В нейтральной среде эта цепочка свернута в клубок (глобулу), а в щелочной она распрямляется с заменой аминогруппы – NH_2 на более полярную группу – ONa. Адсорбируясь одним концом цепочки на одной частичке взвеси или шлама, другим концом она может захватить другие частицы и таким образом связать их в единый агрегат. В этом заключается секрет флокулирующей способности полиакриламида. При полимеризации акриламид может сополимеризоваться с акриловой кислотой и другими ненасыщенными карбоновыми кислотами. Кроме того, аминогруппа в полимере может замещаться самыми различными группами и радикалами, поэтому существует сотни разновидностей полиакриламидных препаратов различного назначения. Широкому использованию этих препаратов в процессах флотации, сгущения различных суспензий цветной металлургии или водоподготовки способствовали следующие факторы:

- надежная сырьевая база как результат прогресс нефтехимической промышленности,
- легкость и сравнительная простата процессов полимеризации данного типа реагентов,
- высокая эффективность действия при низких дозировках.

Следует отметить, что ввиду отсутствия достаточно разработанной теории флокулирующей способности как полиакриламидных, так и других препаратов в зависимости от особенностей их химической структуры основным способом определения эффективности флокулянтов было и остается экспериментальное апробирование в лабораторных и промышленных условиях.

Применительно к сгущению содо-сульфатных осадков глиноземного производства на БАЗе такое апробирование, как уже указывалось, было проведено еще в 70-х годах прошлого века [4]. В работе использовался полиакриламид отечественного производства, выпускавшийся в виде 8% геля. В ходе предварительных лабораторных исследований было найдено, что при подаче флокулянта в пульпу упаренного раствора имеет место образование рыхлых содовых флокул, сгущение которых происходит лучше, чем у содовой пульпы в контрольных (без добавок) опытах. Однако эти флокулы легко разрушались при перемешивании пульпы, осветленная зона при сгущении получалась мутной, а фильтрация осадка проходила примерно так же, как и в контрольных опытах. Иная картина наблюдалась при подаче флокулянта в исходный маточный раствор, поступающий на выпаривание. В этом случае содовые флокулы оказывались в зоне кристаллизации и цементировались вновь образующейся твердой фазой. Другими словами, в этом случае на флокуляцию накладывался процесс кристаллизации с получением достаточно прочных содовых частиц округлой формы, повышенной крупности при отсутствии мелкодисперсных фракций.

Опытно-промышленные испытания, проведенные на одной из выпарных батарей, показали:

- введение полиакриламида в маточный раствор, поступающий на упарку в батарею, при дозировке 1-2 мг/л (или 1-2 г/м^3) привело к существенному укрупнению содового осадка и увеличению скорости его сгущения в 2-3 раза,
- ввиду отсутствия отдельной нитки выпарная батарея-сгуститель-фильтр изменения фильтруемости содового кека замерить не удалось, однако по визуальным наблюдениям фильтруемость соды значительно улучшилась,

- было обнаружено увеличение производительности выпарной батареи на 5-10% и по маточному раствору, и по выпаренной воде за счет увеличения коэффициента теплопередачи в предпродукционном (по раствору) корпусе примерно в 2 раза,
- вместе с тем было замечено, что содержание соды и сульфата в упаренном растворе в присутствии флокулянта несколько увеличивается по сравнению с контрольными показателями.

После окончания испытаний подача полиакриламида в маточный раствор на выпарку была продолжена. Основные результаты испытаний в ходе промышленной эксплуатации способа были подтверждены. Однако при этом были выявлены следующие недостатки полиакриламида отечественного производства:

- Во-первых, 8% гель полимера имеет ограниченный срок хранения, который практически не соблюдался. Было найдено, что реагент работает тем хуже, чем больше у него срок хранения.
- Во-вторых, гелеобразный реагент после замораживания вообще терял активность. В зимнее время избежать замораживания по условиям транспортировки и поставки не было возможности.
- И, наконец, работа с гелеобразным продуктом, который поставлялся в полиэтиленовых мешках, требовала больших затрат ручного труда. Мешки лопались, студнеобразная масса реагента растекалась и склеивалась в липкую массу. Работать с такой массой было не возможно.

В итоге из-за неудовлетворительного качества отечественного флокулянта от промышленной эксплуатации данного способа укрупнения содовых осадков пришлось отказаться.

В настоящее время в условиях рыночной экономики для глиноземных заводов России стали доступны флокулянты хорошего качества ведущих мировых производителей, таких как NALCO, SNF, Cytex и др. Представляет интерес выяснить эффективность их использования на выпарке-содовыделении. В настоящем отчете приведены результаты апробирования примерно двадцати реагентов (рекомендованных представителями вышеуказанных фирм) в условиях лабораторного упаривания производственного маточника БАЗа. Лабораторные опыты проводились с целью:

- определить влияние флокулянтов на крупность и осаждаемость содового осадка, выпадающего при упаривании,
- определить величину и кинетику снятия пересыщения упаренных растворов по соде и сульфату при выдержке раствора без флокулянтов и в их присутствии.

Экспериментальная часть

Лабораторные опыты проводились лаборатории обособленного подразделения РУСАЛ ИТЦ в г. Санкт-Петербург на производственном маточном растворе байеровской ветви БАЗа. За время транспортировки раствор подвергался частичному разложению с образованием осадка мелкодисперсного гидроксида алюминия. Для его растворения раствор был прокипячен, что несколько увеличило его концентрацию. В итоге исходный для всех опытов раствор имел следующий состав:

Таблица 1.

Химический состав маточного раствора

$Na_2O_т$ г/дм^3	$Na_2O_{ку}$ г/дм^3	$Na_2O_{кб}$ г/дм^3	Al_2O_3 г/дм^3	SO_3 г/дм^3	$\alpha_{ку}$	Υ г/см^3
178,3	149,2	29,7	81,6	9,9	3,0	1,27

Данный раствор упаривался в лабораторной выпарной установке, состоящей из кипятильника с электронагревом с перемешивающим устройством, сепаратора для возврата в процесс пены и брызг раствора и холодильника, который позволял контролировать степень упарки по объему полученного конденсата. Выпарка проводилась в периодическом режиме до конечной концентрации упаренного раствора $Na_2O_{ку}$ = 280-290 г/дм^3. Время упарки составляло примерно 40 минут. Начальная температура кипения (под атмосферном давлением) была равна 108 °С, конечная 118-119°С. Пульпа упаренного раствора выдерживалась при перемешивалась в течение 15-20 минут, после чего помещалась в цилиндр для определения скорости отстаивания в водяном термостате с прозрачными стенками. Температура в термостате поддерживалась на уровне 95°С. Граница между осветленной зоной и сгущенной пульпой была, как правило, неясной и размытой, поэтому скорость отстаивания определяли по высоте слоя осевшего осадка. Так как этот слой в ходе замера несколько изменялся (подвергался уплотнению), то данные по отстаиванию следует считать приблизительными.

Определение контрольных показателей

Перед проведением опытов на флокулянтах было выполнено снятие контрольных показателей на растворе без флокулянтов. Ниже приведены усредненные результаты нескольких таких опытов. Химический состав упаренного раствора приведен в таблице 2, содовый осадок представляет собой смесь карбоната и сульфата натрия, оксида алюминия и оксалата натрия [1].

Таблица 2.

Химический состав упаренного раствора

$Na_2O_т$ г/дм^3	$Na_2O_{ку}$ г/дм^3	$Na_2O_{кб}$ г/дм^3	Al_2O_3 г/дм^3	SO_3 г/дм^3	$\alpha_{ку}$	Υ г/см^3
310,2	281,3	28,9	154,0	10,1	3,0	1,42

Время полного сгущения содового осадка в цилиндре высотой 250 мм составило 110-120 сек. В графическом виде процесс сгущения представлен на рисунке 4 кривой 1.

Полученный осадок был исследован микроскопическим анализом [5]. При наблюдении под микроскопом: осадок представлен окатанными, грубо округлыми частицами величиной 20-100 мкм при среднем размере 50-60 мкм.

Осветленная зона оставалась мутной и содержала мелкие хлопья осадка. Характерная микрофотография осадка приведена на рисунке 1.

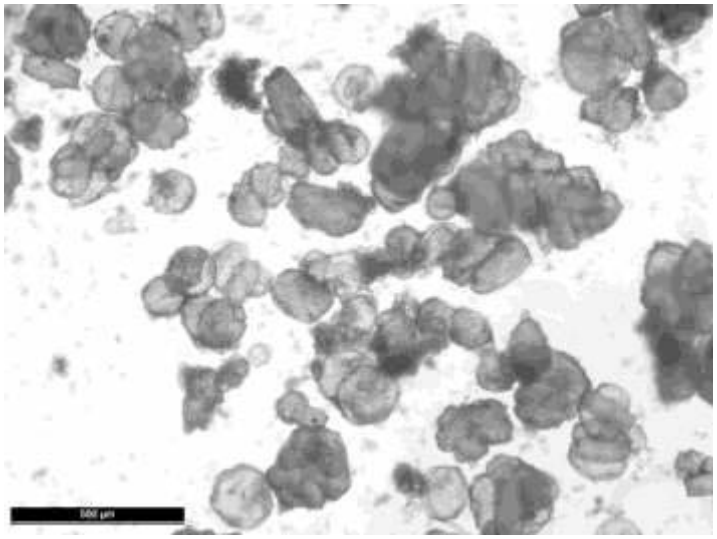


Рис. 1. Микрофотография содового осадка, полученного при упаривании маточного раствора без добавок

В завершение получения контрольных показателей были выполнены опыты по определению величины пересыщения и кинетики его снятия при выдержке. Пульпа упаренного раствора термостатировалась при температуре 105-110°С и перемешивании в течение 5 час. Сразу после упарки и затем через каждый час выдержки отбирались пробы жидкой фазы на анализ. Полученные результаты представлены в 3.

Таблица 3.

Химический состав упаренного раствора от времени

№	Время выдержки, час	Состав жидкой фазы, г/дм^3					
		$Na_2O_т$	$Na_2O_{ку}$	$Na_2O_{кб}$	Al_2O_3	$\alpha_{ку}$	SO_3
1	0,0	312,7	283,4	29,3	152,8	3,05	10,0
2	1,0	313,1	285,4	27,7	155,5	3,02	9,5
3	2,0	305,9	280,9	24,0	151,0	3,06	9,0
4	3,0	307,5	285,5	22,0	153,5	3,03	8,1
5	5,0	309,1	287,0	22,1	154,3	3,06	8,1

Как видно из таблицы 4, по мере выдержки пересыщение постепенно снижается и через 2,5-3,0 часа снимается практически полностью. Аналогичным образом ведет себя и пересыщение по SO_3.

Опыты на флокулянтах

В соответствии с рекомендациями, полученными в ходе предварительных консультаций с представителями фирм-поставщиков, в качестве флокулянтов использовались следующие реагенты компаний:

- SNF – реагенты серии Floram AN: 105, 132, 905 VHM, 910 VHM, 912 SH, 913 VHM, 926 VHM, 956 SH; FW 228, FA 920.
- Nalco – реагенты серии RRA: 85232, 85252, 85274, 85292; серии TX: 16708, 16710.
- Cytec – TF 8000, TF 9000.

Таким образом, в лабораторных условиях было апробировано около двадцати реагентов полиакриламидного типа; особенностей химического строения или величины молекулярного веса флокулянтов фирмы – поставщики не раскрывают.

Рабочая дозировка флокулянта во всех опытах составила 5 мг/дм^3 исходного маточного раствора. Такая дозировка была выбрана, как по результатам промышленных испытаний 1975г, так и с учетом рекомендаций поставщиков.

Все апробированные полиакриламидные флокулянты оказали (в той или иной степени) положительное влияние на крупность содовых осадков и скорость их сгущения. При проведении опытов учитывались и другие факторы, как то:

- чистота слива (по визуальным наблюдениям),
- простота и время приготовления рабочего раствора флокулянта,
- пенообразование и брызгоунос в процессе упарки.

В итоге по совокупности положительных и отрицательных факторов для опытно-промышленных испытаний рекомендуется реагент фирмы Nalco RRA 85232 и SNF FLORAM AH 132. Микрофотографии содовых осадков, полученных при введении в исходный раствор флокулянтов FLORAM AH 132 и Nalco, приведены на рисунках 2 и 3.

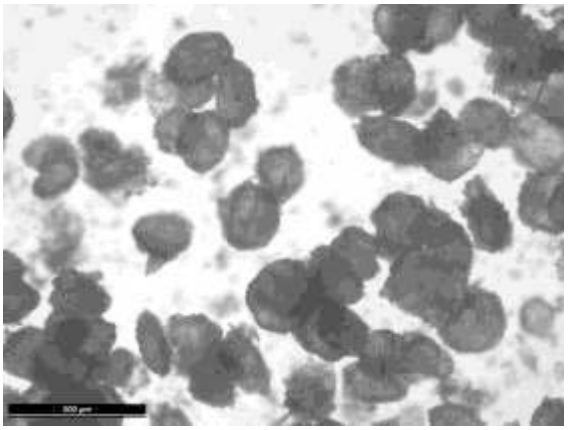


Рис. 2. Содовый осадок с добавкой Nalco 85232

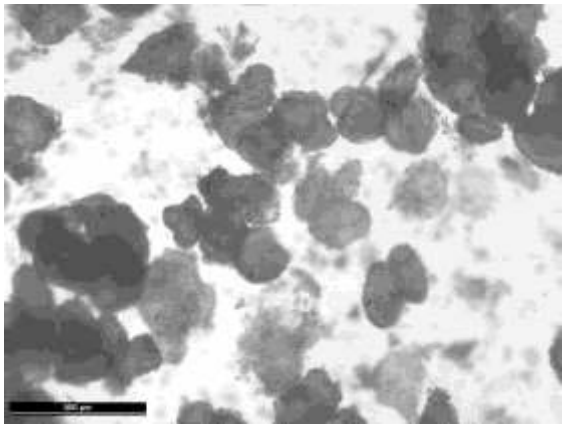


Рис. 3. Содовый осадок с добавкой SNF FLORAM AH 132

Кривые отстаивания упаренной суспензии приведены на рисунке 4.

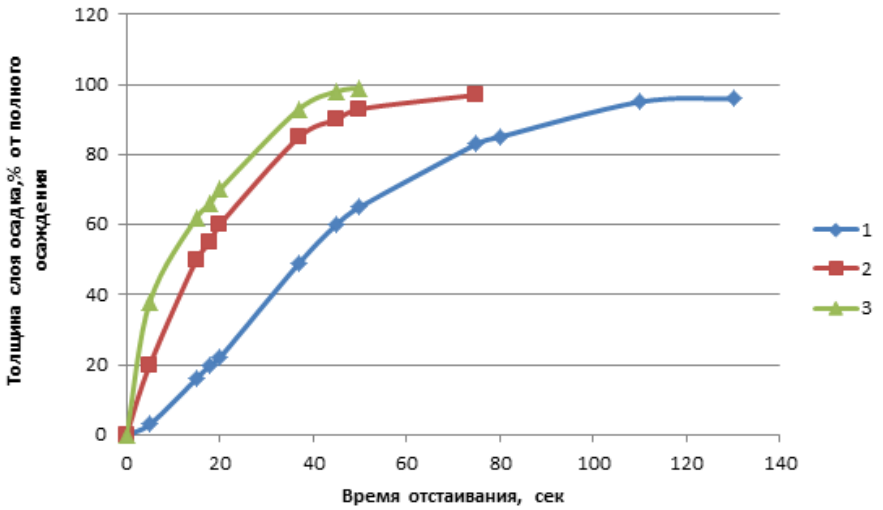


Рис. 4. Кривые осаждения содовой пульпы, полученной при упарке раствора без добавок (1) и с добавкой флокулянта SNF FLRAM AH-132 (2) и Nalco RRA 85232 (3).

Сравнение рисунков 1-4 показывает, что применение флокулянтов приводит к увеличению средней крупности осадков ~ 50 мкм и практически полному устранению в их составе мелочи. По визуальным наблюдениям, фильтруемость осадков, полученных в присутствии флокулянтов, улучшается, влажность отфильтрованных осадков снижается с 20-22% до 12-15%, а содержание $Na_2O_{ку}$ с 5 - 6% до 3 - 4%. На флокулянте Nalco RRA 85232 были выполнены также опыты по упарке при дозировках реагента 1,0 и 10,0 мг/дм^3. Найдено, что при меньшей из указанных дозировок грансостав осадка изменяется незначительно в сторону уменьшения количества мелочи. Увеличение дозировки до 10 мг/дм^3 приводит к весьма существенному укрупнению и увеличению среднего размера частиц до 150-200 мкм. Получение столь крупного осадка не только не полезно, но и нежелательно из - за опасности забивки конусов содоотстойников, мешалок и трубопроводов слишком плотным и быстро сгущающимся осадком.

Исходя из этого, для опытно-промышленных испытаний рекомендуется диапазон дозировок флокулянта 1-5 мг/дм^3 исходного маточного раствора.

В завершение опытов на растворах с флокулянтами было выполнено определение влияния флокулянта Nalco при концентрации последнего 5 мг/дм^3 на величину и кинетику пересыщения, какого – либо влияния флокулянта на изменении кинетики пересыщения выявлено не было.

Выводы

1. В лабораторных условиях на производственном маточном растворе байеровской ветви БАЗа выполнены опыты по определению влияния синтетических флокулянтов на крупность и технологические свойства содовых осадков, выпадающих при упаривании. Было апробировано около двадцати флокулянтов, рекомендованных представителями фирм Nalco, SNF и Cytec.
2. В итоге по совокупности положительных и отрицательных факторов для опытно-промышленных испытаний рекомендуются реагент фирмы Nalco RRA 85232 и SNF FLORAM AH 132.
3. Найдено, что введение этого флокулянта в маточный раствор, поступающий на упаривание, приводит к существенному укрупнению частиц содового осадка, исчезновению из состава осадка фракций минус 50 мкм и увеличению скорости отстаивания содовой пульпы в 1,5-2,0 раза. Влажность образующегося при фильтрации содового кека снижается с 20-22% до 12-15%, а содержание $Na_2O_{ку}$ с 5 - 6% до 3 - 4%.
4. Для определения необходимой дозировки флокулянта были выполнены опыты по упарке на дозировках 1,0; 5,0; 10,0 мг/дм^3 маточного раствора. По результатам этих опытов для промышленных испытаний рекомендуется диапазон дозировок 1-5мг/дм^3.
5. Результаты лабораторных испытаний рекомендованы к проверке в опытно-промышленном масштабе с последующим внедрением в производство.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пересторонин А.В. Кристаллизация соды из технологических алюминатных растворов: дис. канд. тех. наук: 05.17.01 / А.В. Пересторонин – Санкт - Петербург, 2016. – 176 с.
2. Пересторонин А.В. Роль затравки в кристаллизации карбонатной соды из алюминатного раствора / А.В. Пересторонин, Е.А. Власов // Сборник тезисов III научно – технической конференции молодых ученых «Неделя науки 2013» - СПб.: Издательство СПбГТИ(ТУ). Санкт-Петербург, 2 – 4 апреля 2013. - С. 116 – 117.
3. Никольская М.П. Технология получения глинозема из бокситов / М.П. Никольская, Е.В. Кузнецова. – Каменск – Уральский, 2007. – 183 с.
4. Отчет Укрупнение содо – сульфатных осадков и уменьшение зарастания греющих поверхностей с помощью ПАВ на байеровском растворе: Отчет по НИОКР / ВАМИ. Л. 1974. – 12 с.
5. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности / Л.Н. Матусевич. – М.: Химия, 1968. – 304 с.

STUDY OF CRYSTAL GROWTH OF RECYCLED SODA AT BOGOSLOVSK REFINERY

A.V. Perestoronin [1], *G.V. Tokarev* [1], *M.N. Pechyonkin* [1], *E.N. Mitrofanova* [2]

[1] «RUSAL Engineering and Technology Center» LLC, Saint Petersburg, Russia

[2] «RUSAL Engineering and Technology Center» LLC, Krasnoturinsk, Russia

Main raw material for alumina production at Bogoslovsk aluminium smelter is bauxite from North Urals Bauxite Mine with high content of carbonates ~ 5-7 mass.% CO_2 and sulphur compounds ~ 0.7-0.8 mass.% S. These impurities cause the ingress of soda and sulphate into alumina production liquors that deteriorates operation of evaporation area where soda and sulphate are removed from the liquor.

Moisture of soda filter cake increases to > 30% and Na_2O and Al_2O_3 content increases to 15-16 and 8-10 mass.%, respectively. Consequently, significant amount of caustic enters to the sintering area with soda that reduces caustification properties of sinter, so the amount of caustic added to the process shall be increased to compensate alkali losses.

In 1974-1975 pilot tests on improving the technological properties of sodium sulphate precipitation from the evaporated liquors with the use of surface-active reagents were performed.

Polyacrylamide is produced by acrylamide polymerization and represented by formula 1:

$$CH_2 = CH\text{-}CO\text{-}NH_2 \quad (1)$$

As per recommendations of supplier representatives the following reagents supplied by the companies were used as flocculants:

- SNF – Floram AN series reagents: 105, 132, 905 VHM, 910 VHM, 912 SH, 913 VHM, 926 VHM, 956 SH; FW 228, FA 920.
- Nalco –RRA series reagents: 85232, 85252, 85274, 85292; TX series: 16708, 16710.
- Cytec – TF 8000, TF 9000.

Therefore, about twenty polyacrilamide reagents were studied in the laboratory; any data on chemical composition or molecular weight of the flocculants are unavailable (confidential data of the suppliers). Microscopic examination proved that with the use of flocculants the average grain size increases to ~ 50μm and fine particles are almost eliminated. Visual inspection showed that use of flocculants provides for better filtration properties of the precipitation, moisture of filter cake reduces from 20-22% to 12-15%, and $Na_2O_{caustic}$ content reduces from 5-6% to 3-4%. In conclusion based on the positive and negative factors Nalco RRA 85232 and SNF FLORAM AH 132 reagents are recommended for pilot scale tests.

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОПЫТ ГИДРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СПЁКА НА «БАЗ-СУАЛ»

А.В. Панов [1], С.Ф. Ордон [1], М.Н. Печёнкин [1], А.В. Вайлерт [2], Е.Н. Митрофанова [3], Е.Н. Елякина [3], О.Н. Мильшин [4], А.Н. Федяев [5]

[1] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Санкт-Петербург, Россия
[2] Филиал «БАЗ-СУАЛ» АО «СУАЛ», г. Краснотурьинск, Россия
[3] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Краснотурьинск, Россия
[4] ЗАО «РУСАЛ Глобал Менеджмент Б. В.», г. Москва, Россия
[5] ООО «РУСАЛ-ВАМИ», г. Санкт-Петербург, Россия

Введение

В настоящее время на Богословском Алюминиевом заводе в виду специфики перерабатываемого сырья (диаспоровые высококарбонатные и высокосернистые бокситы) для извлечения глинозема используется параллельная схема Байер-спекания. В ветви спекания для извлечения из спека щелочи, глинозема и выведения из процесса сульфата натрия используется сложная энергоемкая аппаратурно-технологическая схема, включающая в себя узел дробления и грохочения спека, выщелачивание крупной и мелкой фракций спека ведется в батарее диффузоров, аппарате АТК-слой и вертикальном выщелачивателе. Полученный спековый алюминатный раствор обескремнивается в автоклавных батареях и выкручивается. Из спекательного раствора глубокой упаркой на собственной выпарной батарее выводится содосульфатная смесь.

Предлагаемая новая технологическая схема предусматривает переработку спека совместно с бокситом на гидрохимическом переделе Байера. В перспективе новая схема 100% переработки спека в ветви Байера позволит вывести из эксплуатации значительное количество энергоемкого оборудования (батареи диффузоров, аппарата АТК-слой, вертикальный выщелачиватель, автоклавные батареи обескремнивания и др.).

Для определения технологических показателей работы была построена опытная схема. По новой опытной схеме спёк в количестве ~ 10÷15 т/ч отбирался из существующего спекательного производства, размалывался на разных размольных средах в шаровой мельнице и подавался в одну из трёх точек для последующей переработки:

- В агитатор разбавления автоклавной пульпы – спековая пульпа выщелачивается и обескремнивается в системе сгущения и промывки гидрохимической ветви;
- На всас поршневых насосов - пульпа выщелачивается совместно с бокситом в автоклавной батарее;
- В сепараторы 1 ступени – процессы выщелачивания и обескремнивания происходят за счет тепла вареной бокситовой пульпы.

Результаты испытаний

Программой испытаний было предусмотрено, что размол спека будет производиться на двух размольных средах: алюминатном и оборотном растворах. При проведении испытаний выяснилось, что пульпы, получаемые при таком размоле, обладают рядом отрицательных свойств, которые не позволяют достигнуть необходимых характеристик спековой пульпы. Из-за высокой плотности спековой пульпы и высокой концентрации жидкой фазы она получалась очень вязкой, что препятствовало ее нормальной транспортировке по трубопроводам. Плотная пульпа часто приводила к забивкам рабочего колеса насоса, трубопроводов и не позволяло в итоге выдержать заданное отношение ж/т в пульпе и каустический модуль раствора. Кроме того, данные пульпы обладали цементирующими свойствами, что часто приводило

к аварийным остановкам опытной схемы. После отработки двух этапов с размолом на алюминатном и оборотном растворе было принято решение о замене размольной среды на первую промводу от промывки красного шлама, как наиболее подходящую для выдерживания заданного ж/т и модульных характеристик пульпы, а также позволяющую ввести дополнительную воду в процесс, на промывку красного шлама.

Таблица 1.

Химический состав спёковых пульп, полученных в ходе промышленных испытаний

Наименование этапа		Химический состав спёковой пульпы, г/дм^3				$\alpha_{ку}$	$Na_2O_{кб}$, %	ρ, спек. п-пы	ж/т п-пы
		$Na_2O_{об}$	$Na_2O_{ку}$	$Na_2O_{кб}$	Al_2O_3				
Помол на алюминатном растворе с подачей спековой пульпы в агитатор		262,4	249,7	12,7	284,3	1,45	5,1	1,65-1,67	1,8
Помол на оборотном растворе с подачей спековой пульпы на всас поршневых насосов.		362,8	354,1	8,7	268,1	2,18	2,5	1,70-1,76	2,0
Помол на первой промводе	подача спековой пульпы на всас поршневых насосов	263,9	257,5	6,4	300,5	1,41	2,8	1,60÷1,62	1,0
	подача спековой пульпы в агитатор	230,6	218,1	12,6	263,9	1,36	5,5	1,58	1,3
	подача спековой пульпы в сепаратор 1 ступени	191,5	183,6	7,8	231,3	1,32	4,3	1,56	1,4

Приведенные в таблице 1 данные показывают, что в первых двух этапах фактическое отношение Ж/Т выше заданного почти в два раза. Также можно видеть высокие концентрации жидких фаз и плотность полученных пульп. На первой промводе было проведено 3 этапа с подачей пульпы во все ранее запланированные точки. Пульпы, полученные при размоле на первой промводе технологически пригодны ввиду получения необходимых концентраций и модулей, а также имеют не высокую вязкость и легко транспортабельны. Характеристики спековых пульп полученных в ходе испытаний приведены в таблице 1. Спековая пульпа, полученная в процессе размола, через подмельничную емкость, насосами направлялась на узел выщелачивания. Результаты выщелачивания и химический состав жидких фаз в сравнении с контрольными значениями приведен в таблице 2.

Таблица 2.

Химический состав жидких фаз пульп полученных в процессе выщелачивания

Наименование пульпы			Химический состав пульпы, г/дм^3				$\alpha_{ку}$	$Na_2O_{кб}$, %
			$Na_2O_{об}$	$Na_2O_{ку}$	$Na_2O_{кб}$	Al_2O_3		
Помол на алюминатном растворе с подачей в агитатор		ППС со спёком	**167,8**	**144,8**	**21,9**	**139,7**	**1,71**	**13,2**
		ППС без спека	165,0	140,3	22,9	136,4	1,71	14,0
Помол на оборотном растворе с подачей на всас поршневых насосов		Автоклавная пульпа со спёком	**298,3**	**266,0**	**32,3**	**253,0**	**1,73**	**10,9**
		Автоклавная пульпа без спека	287,5	249,0	38,6	252,7	1,62	13,4
Помол на первой промводе	подача на всас поршневых насосов	Автоклавная пульпа со спёком	**275,7**	**238,5**	**37,2**	**244,6**	**1,60**	**13,5**
		Автоклавная пульпа без спека	268,6	230,2	38,7	237,7	1,60	14,4
	подача в агитатор	ППС со спёком	**166,1**	**142,3**	**23,8**	**142,3**	**1,65**	**14,3**
		ППС без спека	162,0	137,9	24,0	135,7	1,67	14,8
	подача в сепаратор	ППС со спёком	**168,6**	**144,6**	**24,0**	**142,1**	**1,67**	**14,3**
		ППС без спека	156,7	133,5	23,2	126,7	1,73	14,8

Расчетное средневзвешенное извлечение глинозема с переработкой спека в Байеровской ветви и без него приведены таблице 3.

Таблица 3.

Средневзвешенное (расчетное по заводу) извлечение глинозема из боксита с учетом подачи спёковой пульпы

Наименование пульпы	Помол на алюминатном растворе с подачей пульпы в агитатор	Помол на оборотном растворе с подачей пульпы на всас поршневых насосов	Помол на первой промводе		
			подача пульпы на всас поршневых насосов	подачей пульпы в агитатор	подачей пульпы в сепаратор 1 ступени
	Изменение извлечения глинозема по ППС, %				
со спёковой пульпой	88,47	89,17	82,53	87,25	85,10
без спековой пульпы	87,48	88,26	82,11	87,58	84,96
Δ расчет	**+0,99**	**+0,91**	**+0,42**	**-0,33**	**+0,14**

Из данных таблиц 2 и 3 следует, что спёковая пульпа, полученная на алюминатном растворе и поданная в агитатор:

- не оказывает влияния на изменение каустического модуля пульпы питания сгустителей; приводит к повышению концентрации $Na_2O_{ку}$ в ППС на 4,5 г/дм^3; снижению $Na_2O_{кб}$ в среднем на 0,8%, увеличивает средневзвешенное извлечение на 0,99%.
- на оборотном растворе, поданная на всас поршневых насосов:
- приводит к повышению каустического модуля автоклавной пульпы на 0,11 ед. и концентрации $Na_2O_{ку}$ на 26,0 г/дм^3, в том числе за счет дополнительного объема оборотного раствора и к снижению $Na_2O_{кб}$ на 2,5%, увеличивает средневзвешенное извлечение на 0,91%.
- на первой промводе,
- поданная на всас поршневых насосов:
- не оказывает влияния на изменение каустического модуля автоклавной пульпы; приводит к повышению концентрации $Na_2O_{ку}$ на 8,3 г/дм^3, снижению $Na_2O_{кб}$ на 0,9%, увеличивает средневзвешенное извлечение на 0,42%.
- поданная в агитатор:
- приводит к повышению концентрации $Na_2O_{ку}$ в пульпе питания сгустителей на 4,4 г/дм^3, снижению каустического модуля раствора на 0,02 ед. и снижению $Na_2O_{кб}$ на 0,5%, снижает средневзвешенное извлечение на 0,33%.
- поданная в сепаратор 1 ступени:
- приводит к увеличению концентрации $Na_2O_{ку}$ в пульпе питания сгустителей на 11,1 г/дм^3, снижению каустического модуля на 0,060 ед. и снижению $Na_2O_{кб}$ на 0,5%, увеличивает средневзвешенное извлечение на 0,14%.

Далее по схеме ППС в смеси со спековой пульпой из агитатора направлялась на узел сгущения:

В таблице 4 приведены данные по влиянию спековой пульпы на процесс сгущения.

Таблица 4.

Влияние точки ввода спековой пульпы на процесс сгущения

Наименование этапа		Состояние работы узла сгущения	Качество слива, ntu	Уровень осветленной зоны	ж/т сгущенной пульпы
Помол на алюминатном растворе с подачей спековой пульпы в агитатор		Не удовлетворительное	600÷1000	Не стабильная до 0,2м	≥ 3,5
Помол на оборотном растворе с подачей спековой пульпы на всас поршневых насосов.		Удовлетворительное	200÷250	Стабильная 0,8м	2,2-2,5
Помол на первой промводе	подача спековой пульпы на всас поршневых насосов	Удовлетворительное	200÷250	Стабильная 0,8м	**2,2-2,5**
	подача спековой пульпы в агитатор	Не удовлетворительное	600÷1000	Не стабильная до 0,2м	≥ 3,5
	подача спековой пульпы в сепаратор 1 ступени	Не удовлетворительное	600÷1000	Не стабильная до 0,2м	≥ 3,5

Из приведенных данных видно, что узел сгущения работал стабильно при подаче спековой пульпы в голову процесса, то есть на всас поршневых насосов. Пульпа при таком вводе пульпы проходила высокотемпературную обработку в автоклавной батарее. При подаче пульпы в агитатор и сепаратор 1 ступени качество сгущения резко ухудшалось, что приводило к необходимости остановки испытаний. Ухудшение процесса сгущения связано с образованием при низкотемпературном выщелачивании плохо откристаллизованных частиц шлама. Замутнение сливов и снижение зон осветленного раствора, предположительно объясняется ростом концентрации коллоидных или аморфных форм соединений железа, которые плохо оседают и находятся в виде микровзвеси. При этом наблюдалось ухудшение показателей контрольной фильтрации, рост фильтрующегося оксида железа и снижение кремневого модуля раствора. Данные по качеству растворов приведены в таблице 5.

Таблица 5.

Качество растворов после контрольной фильтрации слива сгустителей

Этап подачи		Раствор опытный/ контрольный	Химический состав раствора, г/дм^3					
			Fe_2O_3	**Fe_2O_3 фильт.**	**$Na_2O_{об}$**	**$Na_2O_{ку}$**	**µSi**	**SO_3/ $Na_2O_{об}$**
Помол на алюминатном растворе с подачей в агитатор		Раствор при подаче спёком	**0,016**	**0,010**	**163,9**	**138,5**	**298**	**0,0041**
		Раствор без спека	0,009	0,005	158,6	136,0	318	0,0039
Помол на оборотном растворе с подачей на всас поршневых насосов		Раствор при подаче спёком	**0,008**	**н/д**	**162,1**	**138,9**	**353**	**0,051**
		Раствор без спека	0,008	н/д	159,3	136,8	363	0,047
Помол на первой промводе	подача на всас поршневых насосов	Раствор при подаче спёком	**0,006**	**н/д**	**162,7**	**138,8**	**347**	**0,055**
		Раствор без спека	0,006	н/д	164,5	140,1	344	0,049
	подача в агитатор	Раствор при подаче спёком	**0,016**	**0,012**	**164,2**	**138,2**	**297**	**0,053**
		Раствор без спека	0,007	0,006	160,6	135,1	358	0,049
	подача в сепаратор	Раствор при подаче спёком	**0,011**	**0,010**	**167,6**	**140,0**	**311**	**0,056**
		Раствор без спека	0,007	0,006	160,6	135,1	358	0,049

Из данных таблицы 5, следует, что при подаче спековой пульпы в агитатор происходит не значительное повышение концентрации раствора по общей и каустической щелочи. Происходит практически двухкратное ухудшение качества алюминатного раствора по содержанию общего и фильтрующегося железа, снижение кремневого модуля. При подаче пульпы в сепаратор 1 ступени наблюдалась подобная картина, но повышение содержания железа и снижение кремневого модуля проявилась несколько мягче, что объясняется более высокой температурой обработки пульпы в сепараторе 1 ступени, чем в агитаторе. При подаче спековой пульпы на всас поршневых насосов не наблюдается влияния на качество раствора по железу и кремневому модулю. Во всех этапах подачи зафиксировано повышение содержания сульфатов в растворе на 5÷14%. Для поддержания баланса по сульфатам и недопущения их роста в оборотных растворах РУСАЛ ИТЦ разработана технология их вывода путем перекристаллизации части образующейся оборотной соды с повышенным содержанием серы с получением товарной содо-сульфатной смеси.

Исходя из выше перечисленного, можно сделать вывод, что наиболее технологичной размольной средой является первая промвода от промывки красного шлама, точка подачи пульпы – в голову процесса выщелачивания боксита. Такое сочетание обеспечивает стабильную работу последующих узлов – сгущения красного шлама, контрольной фильтрации раствора, не ухудшает химический состав получаемого раствора, увеличивает средневзвешенное (расчетное) извлечение глинозема по заводу.

Предлагаемая схема новой технологии

Переработка спека планируется во вновь построенном здании, в котором устанавливается основное технологическое оборудование – конвейера, бункера, питатели спека, шаровые мельницы, подмельничные емкости, мешалки спековой пульпы, насосный парк и другое оборудование.

Спек из цеха спекания, системой конвейеров подается в приемные бункера нового участка для накопления и хранения спека, спек из бункеров, питателями направляется в течки шаровых мельниц, где репульпируется первой промводой поступающей с участка гидрохимии. Пульпа из мельниц собирается в подмельничные емкости, перекачивается в сборную мешалку спековой пульпы, а оттуда насосами направляется в мешалки сырой пульпы отделения выщелачивания боксита. Смешанная с бокситовой пульпой спековая пульпа, таким образом, проходя все этапы гидрохимической переработки, не нарушает нормальной работы следующих за выщелачиванием технологических переделов, при этом увеличивает средневзвешенное извлечение глинозема.

При данной схеме совместной переработки из эксплуатации выводится отделение выщелачивания спека с входящим в его состав основным оборудованием. Оборудование, входящее в состав участка: батареи диффузоров, аппараты АТК-слой, вертикальный выщелачиватель, автоклавные батареи обескремнивания, узел сгущения и контрольной фильтрации и др.

Вывод из эксплуатации основного оборудования из процесса приведет к снижению расходных показателей по энергоресурсам (пару, электроэнергии) и расходным материалам (ткани, подкладочные сетки). В целом по заводу снизится расход боксита за счет увеличения средневзвешенного извлечения глинозема, но незначительно увеличится расход кальцинированной соды за счет необходимости вывода дополнительного количества ССС.

На основании полученных результатов промышленного опробования и предложенной технологической схемы переработки спека была рассчитана финансово-экономическая модель для определения эффективности предлагаемого технического решения.

Оценочная стоимость необходимых капитальных вложений на строительство предлагаемой схемы составила – 890 млн. руб. Дисконтированный срок окупаемости проекта DPP OPEX составляет – 3 года.

Выводы

1. Изучен в опытно-промышленном масштабе процесс выщелачивания спёка в ветви Байера на трёх размольных средах: оборотном растворе, алюминатном растворе, первой промводе.
2. Подобрана оптимальная размольная среда – первая промвода, которая по сравнению с оборотным и алюминатным растворами позволяет достичь оптимальных характеристик спековой пульпы.
3. Разработана технология и технические решения по совместному выщелачиванию спека и боксита в ветви Байера. На основе выполненных опытно-промышленных испытаний к промышленному внедрению рекомендуется схема подачи спёковой пульпы в голову процесса выщелачивания с помолом спёка на промводе.
4. При внедрении предложенной схемы в производство для поддержания баланса по сульфатам необходимо увеличить вывод ССС из процесса (~ на 15%) по разработанной в РУСАЛ ИТЦ схеме.
5. На основании полученных данных и расчета ФЭМ подтверждена возможность вывода из эксплуатации участка выщелачивания спека - цеха спекания, что позволит снизить себестоимость глинозема на 6,9 US$/т.
6. Капитальные затраты на реализацию предлагаемого варианта – составляют 15 786 тыс.$, DPP OPEX (дисконтированный срок окупаемости) 3 года.

PRODUCTION-SCALE EXPERIENCE OF HYDROCHEMICAL PROCESSING OF SINTER AT BAZ-SUAL. RESULTS

A.V. Panov [1], S.F. Ordon [1], M.N. Pechyonkin [1], A.V. Vailert [2], E.N. Mitrofanova [3], E.N. Elyakina [3], O.N. Milshin [4], A.N. Fedyaev [5]

[1] «RUSAL Engineering and Technology Center» LLC, Saint Petersburg, Russia
[2] BAZ-SUAL Branch of JSC SUAL, Krasnoturinsk, Russia
[3] «RUSAL Engineering and Technology Center» LLC, Krasnoturinsk, Russia
[4] *RUSAL Global Management B.V.*, Moscow, Russia
[5] «RUSAL VAMI» LLC, Saint Petersburg, Russia

Due to specific nature of processed raw material (diasporic high-carbonate and high sulphur-containing bauxite) at Bogoslovsk Aluminium Smelter combined Bayer-sintering process is used for alumina production. To extract alkali and alumina from the sinter and remove sodium sulfate from the process complicated power-consuming process flow diagram is implemented comprising sinter crushing and screening area. Coarse and fine fractions are digested in diffusor train, ATK-layer unit and vertical digester. Sinter pregnant liquor is desilicated in digester train and precipitated. Sodium sulphate is evaporated from sintering liquor at separate evaporator train.

As per new process flowsheet sinter shall be simultaneously processed with the bauxite at Bayer hydrochemical area. In perspective new technological scheme that provides for 100% sinter processing in Bayer area shall allow to take greater part of power-consuming equipment out of service (diffusor train, ATK-layer unit, vertical digester, desilication train etc.)

To determine process parameters a pilot facility was built. As per the new flowsheet ~10÷15 t/h of sinter from the existing process was grinded with various solutions in the ball mill and fed to one of three feeding points for processing:

- To the dilution agitator, sinter slurry is digested and desilicated in Bayer decanting and thickening areas;
- To the suction mouth of piston pumps, slurry is digested with bauxite in digester train;
- To 1 stage flash tanks, digestion and desilication occur due to digested bauxite slurry heat.

The present work discusses the results attained at the pilot facility and suggests the prospective flowsheet for sinter processing. Also feasibility model proving the efficiency of the proposed technical solution is presented.

ОПЫТ ООО «НГЗ» ПО СНИЖЕНИЮ ЗАТРАТ ТЕПЛА ЗА СЧЕТ ВНЕДРЕНИЯ МЕРОПРИЯТИЙ НА ОСНОВЕ МОДЕЛИРОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА

Н.Г. Архангельский,[1] Д.Ю. Каширов[2]

[1] Windalco, Ямайка

[2] ООО «Николаевский глинозёмный завод», г. Николаев, Украина

Внедрение компьютерного программного обеспечения SysCAD на Николаевском глинозёмном заводе проведено с целью создания стационарной модели завода для расчетов экономической целесообразности проектов, позволяющее постоянно улучшать технологические процессы, оценивать влияние технологических изменений при вариабельности качества боксита, составления материальных и энергетических балансов предприятия, оценки «узких мест» существующего оборудования для удаления определенных ограничений.

SysCAD является программным пакетом для моделирования технологических процессов и универсальным, эффективным инструментом анализа производства. Программный продукт разработан австралийской компанией Kenwalt и используется в основном в отраслях переработки минерального сырья. В частности используется на действующих предприятиях РУСАЛа: QAL(Австралия), Ewarton (Ямайка), Aughinish (Ирландия), Eurallumina (Италия) и Alpart (Ямайка), УАЗ, БАЗ, а также Alcoa, BHP Billiton, Rio Tinto, Hydro и др.

В мае 2013 г. на базе ООО «НГЗ» состоялся визит специалистов UC RUSAL-Australia Бенуа Кристоль и Мамаду Балде. По результатам визита с руководством завода был определен объем необходимой технической информации для построения математической модели завода, обсуждены с инженерами-технологами принципы управления производственного процесса. Определена команда способная обслуживать модель, изменять её, отвечать на вопрос «Что, если?». Затем было проведено обучения углубленного введения в SysCAD сформированной команды проекта. После приобретения лицензии программы для ООО «НГЗ» на основе собранных данных по технологии, схемам и оборудованию начали разработку модели завода на основе принципов управления технологическим процессом с последующей настройкой, тестированием и проверкой чувствительности модели. Разработка модели была осуществлена под руководством и технической поддержкой со стороны специалистов офиса РУСАЛ-Австралия.

После наполнения математической модели фактическими и лабораторными данными испытаний, с января 2014 г. начали использование математической модели SysCAD по основным направлениям:

- снижение временных / денежных ресурсов на оценку перспективных проектов предприятия;
- поддержка в принятии решения Руководством предприятия о начале / продолжении проектов;
- модернизации / изменения технологических схем;
- бюджетирование / расчет эффективности проектов
- расчет материальных потоков / теплового баланса предприятия;
- планирование производства и удельных расходов сырья при различных условиях;
- оценка рисков / «узких мест» технологического процесса при реализации проектов модернизации.

Первоначальной работой было изучение характеристик сырья и материалов, а именно оценка влияния минералогического состава боксита на технологические показателями производства и изменения содержания SiO2 в боксите Гайана. С привязкой к полученным результатам выполнены расчеты с оценкой экономической эффективности схем переработки гайанского боксита по линии основного потока и потока «подслащения», без непосредственной апробации в действующем производстве. Результаты расчета позволили оперативно изменять схему

переработки боксита Гайана при текущем качестве, что привело к снижению себестоимость продукции и повышение конкурентоспособности. Увеличение SiO_2 на 2% в боксите Гайана приводит к увеличению потребления общего пара на 2 т/ч. в виду увеличения материальных потоков. По результатам работы Руководством было решено закупить прибор, определяющий минералогический состав в каждой партии боксита поступающего на завод.

Проводились оценки влияния снижения/повышения концентраций и температур на переделах производства с выдачей рекомендаций заданных оптимальных параметров для производства, составление баланса по паразитной воде с целью сокращения её ввода.

На основании расчета по определению количества «паразитной воды» в водном балансе предприятия, были разработаны мероприятия;

- снижение ввода «паразитической» воды в алюминатный раствор при замене флокулянтов НХ-300 на НХ-3000
- снижение количества воды при модернизации/изменении метода промывки дисковых вакуумных фильтров
- снижение количества воды при реконструкции отряхивающих устройств конвейеров Tr 005-006.

Экономическая оценка данных мероприятий по снижению себестоимости (расчет на тепловую энергию) составило 0,84 $/т. продукции.

Проводились работы по определению оптимального каустического модуля варенной разбавленной пульпы, расчет показал экономию по теплоэнергии до 5%, незначительное снижение наработки и повышения каустика со снижением себестоимости продукта на 1,3 $/т.

Производился расчет сценариев модернизации завода под выпуск 1,7 млн. тонн глинозема в год, в частности;

- определялись материальные потоки для проектируемого нового узла гидроклассификации песков варенной разбавленной пульпы.
- расчет потребления необходимого пара для нагрева установки агитационного выщелачивания боксита.
- необходимого количества оборотной воды для дополнительного промежуточного охлаждения гидратной пульпы декомпозиции с целью выдерживания заданных температур хвостовых декомпозеров.
- определения объема максимального аккумулирования дождевых вод с производственной площадки завода с учетом водопотребления и водоотведения предприятия.

На сегодняшний день SysCAD показал свою эффективность. Руководству предприятия предлагаются оптимальные технологические режимы работы производства, обозначаются «узкие места» на производстве. Для расчета одного из сценариев при изменении определенных технологических параметров необходимо 30-90 минут.

Разрабатываются мероприятия по дальнейшему снижению потребления теплоэнергии составляющую более 30% в структуре себестоимости. За счет эффективного перераспределения парожидкостной смеси на выпарке, использования вторичных паров на нагрев оборотного раствора и нагрев пульпы на выщелачивании получен экономический эффект от внедрения мероприятий более 1 млн. долларов.

Рассмотрим конкретные примеры выполненных расчетов с реализацией в производстве.

По итогам поиска источников снижения потребления высокопотенциальных паров, за счет максимального использования вторичных паров, было проведено моделирование процессов распределения тепловых потоков, благодаря имитированию распределение потоков в SysCAD, определен источник потенциального эффективного использования вторичных паров – это подогреватели оборотного раствора Ep 001-002 на переделе выщелачивания. С целью снижения высокопотенциальных паров за счет использования вторичных паров на нагрев всего количества оборотного раствора в подогревателях ~ 1500 м³/ч., был произведен расчет максимального использования тепла подогревателей для увеличения температуры нагрева оборотного раствора и как следствие увеличение температуры сырой пульпы с 75°С до 83°С.

Таблица 1.

Результаты расчета эффекта нагрева оборотного раствора до 83°С и сырой пульпы до 80°С по одной линии (автоклавная батарея выщелачивания)

Параметры	Исходные данные	Расчет	ΔРазница
Количество боксита, т/ч	93	93	
Производительность автоклавной батареи, $м^3$/ч	380	380	
Количество пульпы подслащения, м3/ч	40	40	
Температура оборотного раствора, С	78	83	5
Температура густой пульпы, С	75	75	
Температура сырой пульпы, С	75	80	5
Расход пара на обескремнивание, т/ч	3,5	1,5	-2,0
Количество пара на обескремнивание, Гкал/ч	2,3	1,0	-1,3
Расход пара V-38 на автоклавную батарею, т/ч	56,9	54,4	-2,5
Количество тепла с паром V-38, Гкал/ч	41	39	-1,8
Количество выработанного параV-6, т/ч	7	7	
Количество тепла с паром V-6, Гкал/ч	2	2	
Количество конденсата в батареи, т/ч	41	39	
Количество тепла с конденсатом, Гкал/ч	5	4	
Ввод Al_2O_3 с бокситом, т/ч	38	38	
Ввод Al_2O_3 с пульпой подслащения, т/ч	12	12	
Количество Al_2O_3 в шламе, т/ч	6	6	
Наработка Al_2O_3, т/ч	44	44	

Мероприятие реализуется – осталось произвести дополнительную врезку диаметром 250 мм для направления всего потока оборотного раствора через подогреватели, эффективность мероприятия подтверждается. Ожидаемая экономия 0,012 $/т. глинозема. Мероприятия по результатам заводского этапа конкурса «Улучшения года-2017 г.» заняло 2 место в номинации «Экономичность».

По полученным фактическим данным за период реализации проекта с июня 2016 г. получены данные:

- повышена температура оборотного раствора с 77°С до 80°С.
- повышена температура сырой пульпы с 74°С до 78°С.
- снижено удельное теплопотребление пара 38 атм. с 0,890 до 0,862 Гкал/т.

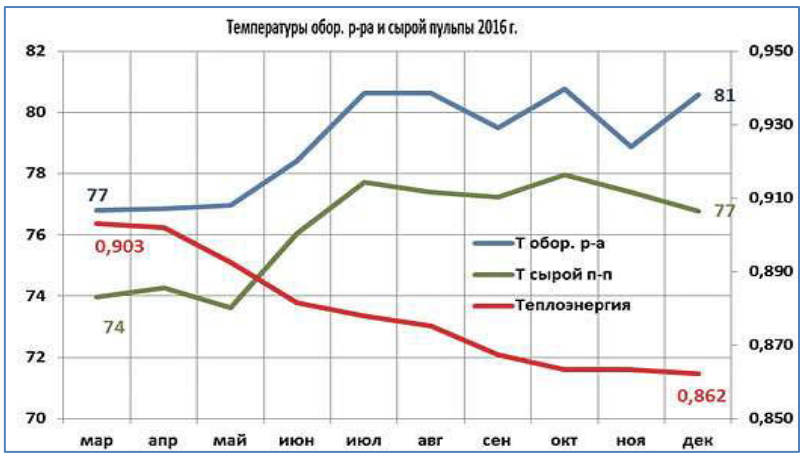


Рис. 1. Снижение тепла на выщелачивание боксита

Вторым рассматриваемым примером является расчет изменения направления потока парожидкостной смеси в выпарной установке. На основании расчета определен объект не эффективного использования вторичных паров (парожидкостной смеси) направляемых в контактные подогреватели Ep 002,003,004 с нижних растворных камер выпарных аппаратов Dv 202,203,204, где вторичный пар путём контакта с раствором нагревает исходный раствор, но при этом разбавляет раствор при контактном нагреве. После расчета в SysCAD и подтверждение эффекта, предложено - перенаправить парожидкостную смесь с нижних растворных камер выпарных аппаратов Dv202,203,204 на контактные подогреватели Ep 202,203,204 (установить заглушки на трубопроводах). Под воздействием изменения давления паров парожидкостная смесь направляется с нижних растворных камер Dv202,203,204 в сепараторы выпарных аппаратов Dh 002,003,004 и далее идущего на нагрев последующих выпарных аппаратов (кипятильников) Dv 003,004,005.

Экономия тепла обоснована использованием вторичных паров в кипятильниках Dv и использованием тепла на нагрев через стенку, а не в контактных подогревателях Ep, где нагрев происходит контактным путем с последующим выпариванием вводимой жидко-паровой смеси. Также при моделировании замечено, снижение давления первого корпуса, т.е. увеличивается производительность установок по исходному маточному раствору.

Расчет показал эффект по снижению расхода пара на 0,4 т/ч и снижению коэффициента выпаривания (затрат расход пара на тонну выпаренную воду) на 0,002. Данные полученные в результате расчета модели в таблице 2.

Таблица 2.

Расчетные данные модели выпарной установки в SysCAD

ПАРАМЕТРЫ	Исходное	без Dv2-Ep2	без Dv3-Ep3	без Dv4-Ep4	без Dv5-Ep5	Δ
Слабый р-ра, $м^3$/ч.	572	572	572	572	572	0,0
Концентрация слабого, г/л	148	148	148	148	148	0,0
Расход пара, т/ч.	43,7	43,7	43,6	43,5	43,4	-0,4
Количество выпаренной воды, т/ч.	169	169	169	169	169	0,0
Коэффициент выпаривания	0,258	0,258	0,257	0,257	0,256	-0,002
Концентрация упаренного р-ра, г/л	210	210	210	210	210	0,0
Температура Dh 106,C	57	57	57	57	57	0,0
Давление Dh106, bar	-0,90	-0,90	-0,90	-0,90	-0,90	0,0
Температура Dh 105,C	82	82	82	82	82	0,0
Давление Dh105, bar	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	0,0
Температура Dh 104,C	94	94	94	94	94	-0,3
Давление Dh104, bar	-0,44	-0,44	-0,44	-0,44	-0,45	-0,01
Температура Dh 103,C	108	108	108	108	108	-0,6
Давление Dh103, bar	-0,07	-0,07	-0,07	-0,08	-0,09	-0,02
Температура Dh 102,C	123	123	123	122	122	-0,9
Давление Dh102, bar	0,52	0,51	0,49	0,48	0,47	-0,05
Температура Dh 101,C	139	139	138	138	138	-1,2
Давление Dh101, bar	1,4	1,4	1,4	1,3	1,3	-0,09
Давление Dv101, bar	2,75	2,71	2,67	2,64	2,62	-0,12

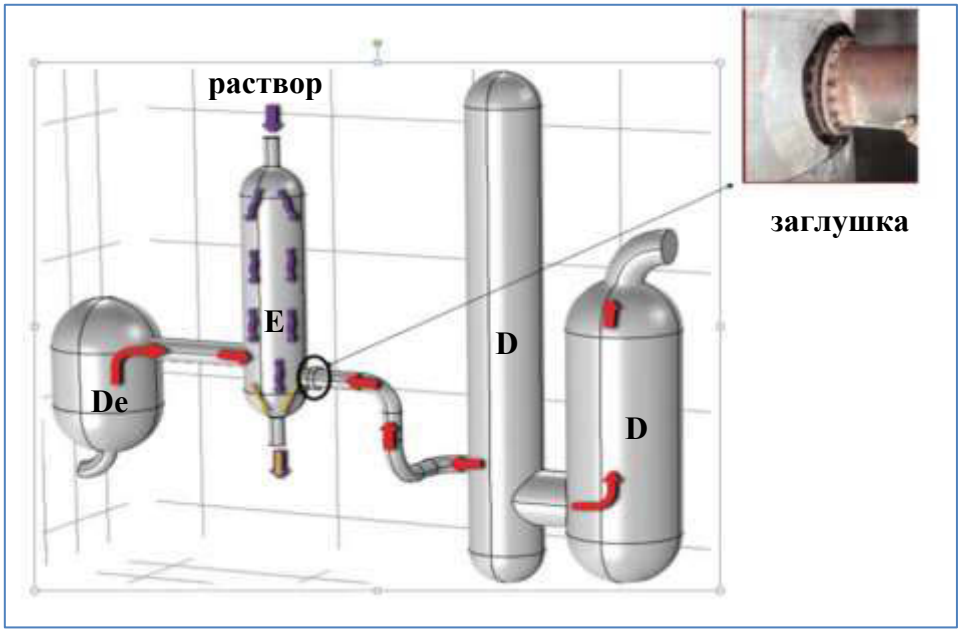


Рис. 2. Схема движения парожидкостной смеси.

Фактические полученные данные показали следующие результаты сведенные в таблицу 3 и 4.

Таблица 3.

Данные работы выпарной установки с подачей смеси на Ep 002,003,004

Параметры работы								
QLD	Ep 205 %	Dh 205 %	Dh 206 %	QLC	QV-6	PV-6	Коэффициент	T мат р-ра
581	73		49	405	48	2,5	0,271	75

Таблица 4.

Данные работы выпарной установки с подачей смеси на Dh 002,003,004

Параметры работы								
QLD	Ep 205 %	Dh 205 %	Dh 206 %	QLC	QV-6	PV-6	Коэффициент	T мат р-ра
584	72		51	397	48	2,7	0,258	76

Ввиду погрешности расходомера пара (3% или 2,4 т/ч) и не выдерживания заданного давления в первом корпусе (2,6 кгс/м²), фактическое снижение расхода пара можно оценить косвенно по снижению коэффициента выпаривания и затрат пара на 1 м³ маточного раствора (Ld):

48 т / 581 м³ = 0,0826

48 т / 584 м ³ = 0,0821

Из фактически полученных данных можно увидеть, что снижение коэффициента выпаривания составило 0,013 ед. (с 0,271 до 0,258 ед.) при ожидаемом расчетном 0,002 ед.

По фактически снятым данным определены следующие улучшения на батарее № 2:

- Снижение температур на 2-4°С в аппаратах Dh 205 и De 203. По диаграмме видно как перепад температур по корпусам выровнялся, что показывает более равномерную работу (нагрузку) корпусов.
- Улучшение отбора пара с самоиспарителя раствора De 003, которое можно видеть по диаграмме давления.

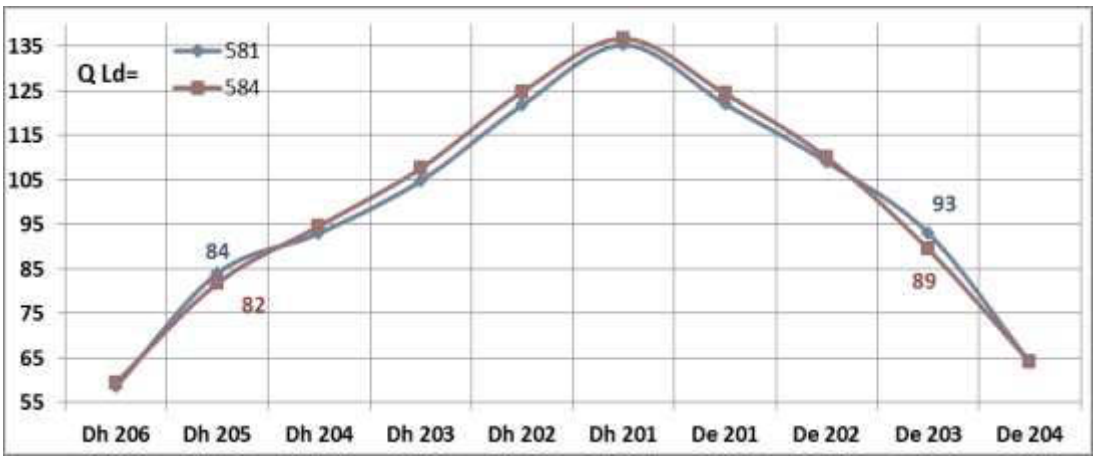


Рис. 3. Диаграмма изменений температур кипения выпарной установки.

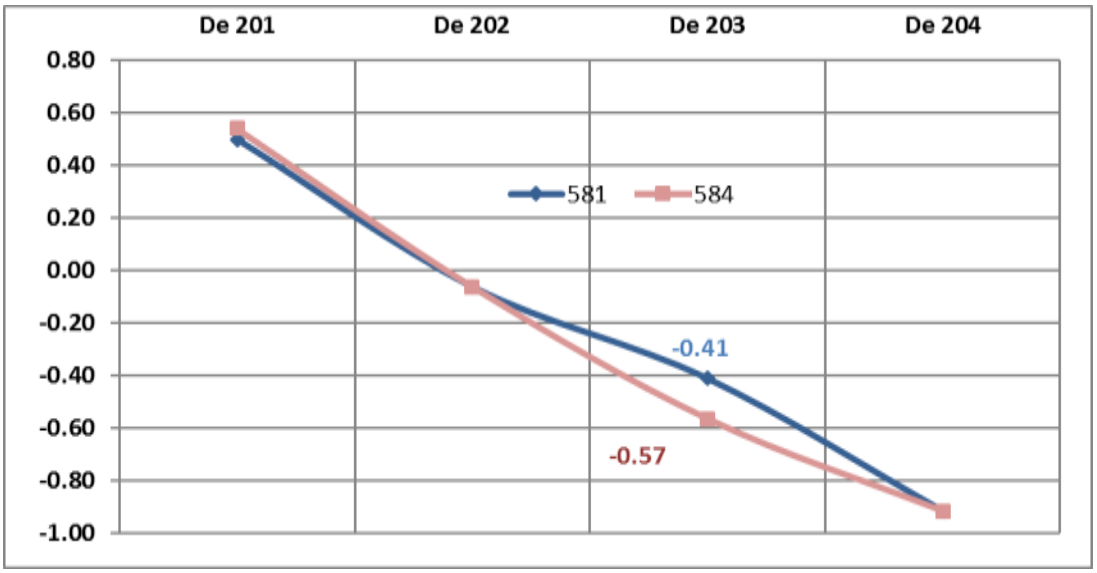


Рис. 4. Диаграмма давления паров в самоиспарителях раствора De.

Данное мероприятие перераспределения вторичных паров является целесообразно и экономически эффективно, что доказано;

- снижением коэффициента выпаривания (затрат расхода пара на выпаренную воду) на 0,013 ед.
- снижением затрат пара на 1 м³ маточного раствора на 0,0005 ед.
- снижением давления и температур кипения в сепараторе Dh 205 и самоиспарителе раствора De 203.

Данное мероприятие показала снижение удельных затрат пара на тонну выпаренной воды на 0,013 т. пара/т. выпаренной воды и была внедрено на выпарных установках № 1-3. По результатам заводского этапа конкурса «Улучшения года-2015 г.» заняло 1 место в номинации «Экономичность».

Расчет экономического эффекта мероприятия:

$$0{,}013 \text{ т/т.} * 0{,}671 \text{ Гкал} * 4{,}0 \text{ т/т} = 0{,}035 \text{ Гкал/т. продукции}$$

где 0,013 т/т – снижение коэффициента выпаривания;

0,671 Гкал – теплосодержание пара;

4,0 т/т. – плановое количество выпаренной воды на наработку.

Математическая модель завода в SysCAD позволяет оценивать новые проекты и сочетание нескольких проектов. Моделируя производство можно определить, как повлияет на

технологический процесс и работу предприятия любые изменения, любая идея. При внедрении изменений на одном из переделов часто не учитывается их влияние на другие переделы. А значит, невозможно сказать, как изменение отразиться на экономических показателях всего производства и качество готовой продукции. Система SysCAD учитывает эти нюансы.

Перспективные проекты на основе моделирования SysCAD это увеличение ступеней самоиспарения раствора выпарной установки, развитие проекта модернизации в разрезе 5-летнего плана развития предприятия, оценка влияния изменений корзины боксита на основе технологических показателей, математического моделирования в части определения количества оценки потребления электроэнергии, сжатого воздуха, газа. Постоянная адаптация модели под изменяющееся состояние производства. Дальнейшие задачи и цели моделирования оптимизировать параметры под текущую ситуацию без непосредственной их апробации в действующем производстве и использовать модель для планирования планов производства. Что внесет свой вклад в процесс достижения главной цели предприятия - снижение себестоимости готовой продукции.

После внедрения на предприятии математической модели завода, созданной на базе программного обеспечения SysCAD, группа технического развития и моделирования НГЗ приступила к освоению CFD-моделирования. CFD-моделирование – это модерирование вычислительной гидродинамики потоков, теплообмена, перемешивания внутри баковой аппаратуры и т.д. Один из передовых инструментов, который позволяет делать работу предприятия более эффективной, просчитать конструктивные особенности оборудования и их влияние на технологический процесс, прогнозировать и оценивать проектные решения, влияющих на себестоимости продукции. Применяется оно на одном из предприятий РУСАЛа – ирландском заводе Aughinish. Для успешной реализации поставленных задач группа прошла курс обучения гидродинамики технологических процессов на базе Николаевского университета кораблестроения с целью развития компетенций моделирования в пакетах CFD. Первой проблемой, для решения которой применили новую методику, стало зарастание части трубопровода на трубчатом теплообменнике декомпозиции. Разработав мероприятия, нам удалось уравновесить скорость движения потока в трубках. Для решения проблемы использовали вставки определенного размера, позволившие увеличить скорость потока в застойных зонах теплообменника, что привело к снижению степени зарастания труб теплообменника. Большая работа была проведена по моделированию текущего режима работы шаровой мельницы мокрого размола бокситы. По результатам моделирования определен существующий режим работы мельницы, предложен вариант изменения геометрии футеровки мельницы с выводом более эффективный режим мельницы – каскадно-водопадный. В планах – моделирование теплообменных процессов и перемешивания в баковой аппаратуре, движение жидкости в трубопроводах и насосах, оценка конструктивных особенностей оборудования, прогнозирования и оценка проектных решений. И такая работа имеет хорошие перспективы. Ведь как утверждают, виртуальные тесты дешевле и быстрее физических прототипов.

EXPERIENCE OF NIKOLAEV ALUMINA REFINERY CO. LTD IN REDUCING HEAT INPUT BY MEANS OF IMPLEMENTATION OF PRODUCTION EFFICIENCY MODELING

N.G. Arkhangelskiy [1], D.Yu. Kashyrov [2]

[1] Windalco, Jamaica

[2] Nikolaev Alumina Refinery Co. Ltd, Nikolaev, Ukraine

Implementation of SysCAD PC software at Mykolayiv Alumina Refinery was effected to create a stationary model of the refinery to allow for economic advisability calculations of projects, providing constant improvement of process flows, evaluation of process change impact at bauxite quality variability, burden and power balance calculations for the enterprise. SysCAD is a software pack for modelling process flows and an effective tool to analyze production. The program product was developed by Kenwalt Australian company.

Today SysCAD has proven its efficiency. The refinery management is offered optimal process operation modes with process «bottle necks» highlighted.

Developed are mitigation measures for heat consumption, which comprises over 30% of cash cost structure. Owing to efficient distribution of liquid-vapor mixtures at the Evaporation Area and utilizing secondary gas to heat recycled liquor and digestion slurry, the cost advantages received from those activities was over 1 million US dollars.

The SysCAD mathematical model of the refinery allows evaluating new projects and combinations of several of them. While modelling the production it is possible to define an impact of any changes or idea on the process flow and enterprise operation. When implementing changes in one area, not always is considered their impact on other areas. It means it is impossible to say, how the changes will be reflected on economic performances of the whole production and quality of finished products. SysCAD takes all those details into account.

SysCAD modelling-based attractive projects include influence assessment of bauxite mix change on process parameters and consumption of electric power, compressed air and gas. They also involve optimizing parameters for current situation without their direct appraisal in the existing production. Adjustment of the parameters subject to analysis of the data received makes a contribution to achieving the main objective – reduction of finished products cash cost.

Mykolayiv Alumina Refinery is in the position to adopt CFD-modelling. CFD-modelling is content moderation of computational fluid dynamics of flows, heat exchange, mixing in tank equipment, etc. It is one of advanced tools, which allows increasing effectiveness of the enterprise performance, calculating changes in design features of the equipment and their impact on the process flow. CFD-modelling also allows predicting and evaluating project decisions affecting the product cash cost. Such work has a great future. Because you know, virtual tests are cheaper and faster than physical prototypes.

ИСПЫТАНИЯ НОВЫХ ВИДОВ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ В ШЛАМОВОЙ ШИХТЕ ПАЗА

Д.Д. Даулетов, С.А. Твердохлебов

«Научно-исследовательский инжиниринговый центр ERG» ТОО, г. Павлодар, Казахстан

На ПАЗе спекание шихт, которые содержали шлам с высоким содержанием окиси железа, представляло большие технологические трудности. ИФХИМС СО АН СССР совместно с ПАЗом был разработан и внедрен процесс спекание шихт на основе высокожелезистых красных шламов с использованием восстановителя [1]. Этот способ не требует выделения железа как промежуточного продукта.

Преимуществом восстановительно–окислительного способа спекания являлась значительная экономия известняка, по сравнению с окислительным спеканием обычных, насыщенных шихт. Сокращение расхода известняка было следствием того, что отпала необходимость в его дозировке на Fe_2O_3. Вследствие этого, увеличилась доля полезных компонентов в спеке, снизился материальный поток, увеличилась производительность печей спекания и другого оборудования [2].

Сущность способа переработки шламовой шихты на глинозём с одновременной термической каустификацией соды путем спекания этой шихты с восстановителем заключается в последовательном проведении 2^{-x} процессов:

- восстановлением окиси железа на первом этапе;
- окисление восстановленных его форм – на втором.

Восстановление окиси железа Fe_2O_3 до FeO и $Fe_{мет.}$ происходит по реакциям:

$$3Fe_2O_3 + C = 2Fe_3O_4 + CO; \quad (1)$$

$$Fe_3O_4 + C = 2FeO + Fe + CO_2 \quad (2)$$

В процессе восстановительного спекания окислы железа частично связываются в феррит натрия ($Na_2O \cdot Fe_2O_3$), а остальная часть должна связываться в полуторокальциевый феррит ($Fe_2O_3 \cdot 1{,}5\ CaO$). Но для снижения материальных потоков и ликвидации этого соединения: $Fe_2O_3 \cdot 1{,}5\ CaO$ производится следующее:

1) Fe_2O_3 имеет кислые свойства, FeO имеет основные свойства и не вступает во взаимодействие с CaO и Na_2O, а это значит, не подавляет реакцию:

$$Na_2O + Al_2O_3 = Na_2O \cdot Al_2O_3 \quad (3)$$

2) При дозировке углерода в шихту, в печи происходит восстановление Fe^{+3} до Fe^{+2} по реакции:

$$Fe_2O_3 + C = 2FeO + CO \quad (4)$$

3) Спёк, выходя из-под факела – попадает в кислую зону, где происходит обратная реакция:

$$4FeO + O_2 = 2Fe_2O_3, \quad (5)$$

однако, реакция:

$$Na_2O \cdot Al_2O_3 + Fe_2O_3 = Na_2O{*}Fe_2O_3 + Al_2O_3 \quad (6)$$

не происходит из-за быстрого затвердевания жидкой фазы спёка – при охлаждении.

Процесс каустификации соды производится ниже описанным способом. Разложение известняка и взаимодействие гидроалюмосиликата натрия, составляющего основу красного шлама, с CaO и содой приводят к образованию алюмината натрия и к первой стадии каустификации соды:

$$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot aq + CaCO_3 + Na_2CO_3 = Na_2O \cdot Al_2O_3 + 2CaO \cdot SiO_2 +$$

$$+ Na_2O \cdot CaO \cdot SiO_2 + CO_2 + aq \quad (7)$$

По мере продвижения материала к обрезу печи количество угля (восстановителя) в нем снижается и, напротив, возрастает содержание кислорода в газовой фазе. В связи с этим в зоне спекания начинаются окислительные процессы, приводящие к образованию вторичной окиси железа, которая реагирует затем с натрокальциевым силикатом, образуя феррит натрия (вторая стадия каустификации):

$$FeO + Fe + O_2 = Fe_2O_3 \quad (8)$$

$$Fe_2O_3 + Na_2O{\cdot}CaO{*}SiO_2 + CaO = Na_2O{\cdot}Fe_2O_3 + 2CaO{\cdot}SiO_2 \quad (9)$$

В результате разделения процесса спекания шихты с восстановителем на два этапа:

- на первом этапе устраняется флюсующее влияние окиси железа и не дозируется на него известняк;
- на втором этапе – благодаря реакции (9) получается феррит натрия, который гидролизуется при выщелачивании спёка и отдаёт каустическую щёлочь в раствор.

В качестве восстановителя в шламовой шихте ПАЗа первоначально использовали каменный уголь Кузнецкого бассейна. Несмотря на очевидные преимущества использования угля, его количественное применение в шихте спекания ограничивалось, как технологическими, так и экономическими причинами, прежде всего низким содержанием $C_{орг.}$ – не более 70%. Стали очевидными поиски новых видов восстановителей для повышения восстанавливающих свойств шихты [3].

При спекании шламовых шихты в качестве восстановителя могут использоваться, например, отходы или некондиционные материалы анодного (электролизного) и коксохимических производств или их смесь с антрацитом, или чистый антрацит.

В результате поисков и детальных исследований новых видов восстановителей, промышленное применение в качестве восстановителя на ПАЗе были определены: антрацит и коксовая мелочь (некондиционный продукт коксохимического производства РФ, г. Заринск).

Таблица 1.

Состав восстановителей: угля, коксовой мелочи и антрацита, %

Наименование восстановителя	C	W	W	A	Va	Vr	S	Q н. р. ккал/кг	Q sdaf ккал/кг
Уголь (Кузбасс)	60 - 65	7.9	1.2	18.3	28.8	35.8	0.44	5683	7988
Коксовая мелочь	82 - 92	7.8	0.2	16.5	2.6	2.9	0.45	5722	7338
Антрацит	~92	11.1	1.95	4.3	3.5	4.2	0.32	5781	8009

Антрацит, как и коксовая мелочь (см. таблицу 1), являлись более эффективными восстановителями, чем уголь. Зольность, калорийность, влага рабочая и содержание серы в коксовой мелочи находились на уровне угля. Антрацит, как и кокс, имеет низкое содержание летучих и горючих (3-4 %) и более высокую теплоту сгорания.

В результате технологических исследований и последующего промышленного использования было определено, что эффективность кокса и антрацита как восстановителей с низким содержанием летучих и высоким содержанием углерода, в сравнении с углем выше (см. таблицу 2), увеличилось извлечение Al_2O_3 на 1,3 ÷ 1,5 % (абс.) [3].

Таблица 2.

Показатели по извлечению Al_2O_3 и Na_2O (антрацит и кокс, в сравнении с углем)

Вид восстановителя	Увеличение извлечения по шламу стандартного выщелачивания, в %		Увеличение извлечения по отвальному шламу, в %	
	$A1_2O_3$	Na_2O	$A1_2O_3$	Na_2O
Кокс	1,4	-	2,6	0,7
Антрацит	1,3	-	1,7	-

За счёт более высокого содержания углерода в антраците и коксе их расходы в шихту на восстановление, при одинаковом содержании $C_{орг.}$ снизились на ~25% относительно расхода угля.

Продвигая инициативы по развитию казахстанского содержания во всех отраслях народного хозяйства, в 2016 году, специалистами департаментов ERG и ПАЗа совместно с НИИЦ, были рассмотрены три вида кокса казахстанского производства в качестве восстановителя и были проведены полномасштабные опытно-технологические испытания:

1. Кокс среднетемпературный производства АО «Шубарколь комир» крупностью 0-10 мм, переработано – 3446т.
2. Кокс нефтяного производства ТОО Павлодарский нефтехимический завод (ПНХЗ), переработано – 5637 т.
3. Коксовая мелочь производителя АО «Арселор Миттал Темиртау» фр.- 0-10 мм, переработано – 3300 т.

Целью испытаний было определение технологической возможности использования различных видов кокса в качестве восстановителя в шихте спекания и определение оптимальной их дозировки в шихту, влияющей на извлечение полезных компонентов из спека. Физико-химические свойства испытуемых видов восстановителя в сравнении с используемым, представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Химические составы восстановителей

Наименование восстановителя	Химический состав							
	$W^{t\,r}$	W^a	A^a	V^a	S	Q_i^r	Q_s^{daf}	$C_{орг.}$
	%					ккал/кг		%
Используемые виды восстановителя								
Кокс+антрацит (смесь)	12,9	0,6	13,7	2,55	0,4	5650	7808	80,7
Испытуемые виды кокса								
Кокс среднетемпературный производства АО «Шубарколь комир»	22,4	1,7	6,0	8,4	0,4	5 468	7 960	80,4
Сырой кокс нефтяного производства ПНХЗ	6,6	0,3	0,6	6,9	3,1	7 717	8 573	90,1
Коксовая мелочь производства АО «Арселор Миттал Темиртау»	5,3	0,7	16,3	2,4	0,6	5 873	7 628	79,6

По данным, приведенным в таблице 3, испытанные виды восстановителей характеризуются:

- кокс среднетемпературный производства АО «Шубарколь комир» крупностью 0-10 мм характеризуется повышенной рабочей влагой – 22,4%, повышенной концентрацией летучих веществ - 8,4% и пониженной зольностью – 6,0%;
- кокс нефтяного производства ТОО ПНХЗ имеет повышенное содержание серы – 3,1% и выход летучих на уровне 6,9%;
- коксовая мелочь фр.- 0-10 мм производителя АО «Арселор Миттал Темиртау» характеризуется низким содержанием рабочей влаги – 5,3% и высоким уровнем зольности – 16,3%.

Согласно результатам испытаний (см. таблицу 4), при использовании кокса среднетемпературного производства АО «Шубарколь комир» показатели извлечения полезных компонентов из спека отличались незначительно от контрольного периода на используемом восстановителе производства РФ. Удельные расходы сухого восстановителя и угля (топлива) находились примерно на одном уровне с контрольным периодом.

Таблица 4.

Результаты испытаний спецкокса АО «Шубарколь комир»

Наименование этапа	$C_{орг.}$, в шихте	Восстановитель сухой		Уголь		Извлечение по отвальному шламу	
		Кол-во	Уд. р-д на 1т спека	Кол-во	Уд. р-д на 1т спека	Na_2O	Al_2O_3
	%	т/ч	ед.	т/ч	т/т	%	%
Контрольный этап	1,418	9,0	0,0200	85,9	0,192	95,3	85,0
Испытания							
Этап №1	1,430	8,2	0,0201	76,6	0,185	95,7	85,8
Этап №2	1,223	6,8	0,0158	83,4	0,192	95,4	85,6
Испытания (среднее по этапам)	1,327	7,5	0,0180	80,0	0,189	95,6	85,7

Среднетемпературный кокс АО «Шубарколь комир» крупностью 0-10 мм по своим качественным свойствам несколько уступает (повышенная влага, высокая концентрация летучих веществ) ранее используемым восстановителям. В целом за периоды испытаний отклонения по качеству спека и по результатам гидрохимического передела не выявлено.

Согласно результатам испытаний (см. таблицу 5), при использовании сырого кокса нефтяного производства ПНХЗ установлено, что данный вид кокса отличается повышенным содержанием $C_{орг.}$ на уровне 90,1% и высокой теплотворностью Q_i^r = 7 717 ккал/кг.

Таблица 5.

Результаты испытаний сырого кокса нефтяного производства ПНХЗ

Наименование этапа	$C_{орг.}$, в шихте	Восстановитель сухой		Уголь		Извлечение по отвальному шламу	
		Кол-во	Уд. р-д на 1т спека	Кол-во	Уд. р-д на 1т спека	Na_2O	Al_2O_3
	%	т/ч	ед.	т/ч	т/т	%	%
Контрольный этап	1,541	9,3	0,0211	84,1	0,190	95,63	86,09
Испытания							
Этап №1	1,451	8,5	0,0200	76,3	0,179	95,79	85,81
Этап №2)	1,650	8,7	0,0217	69,9	0,176	95,89	86,82
Этап №3	1,540	8,4	0,0210	69,4	0,173	95,90	87,02
Испытания (среднее по этапам)	1,554	8,5	0,0209	72,0	0,176	95,87	86,58

Повышенное содержание $C_{орг.}$ в нефтекоксе положительно отразились на результатах испытаний (см. таблицу 5):

- извлечение по Al_2O_3 при равном содержании $C_{орг.}$ = 1,54% было лучше, чем на контрольном периоде;
- удельный расход сухого восстановителя на спек незначительно снизился по отношению к контрольному периоду;
- использование нефтяного кокса с высокой теплотворностью положительно сказалась на теплотехнические показатели вращающихся печей даже позволило уменьшить удельный расход угля на спек на 7,4%.

Содержание $C_{орг.}$ и CO_2 в технологической пыли на всех этапах испытаний по отношению к контрольному периоду не увеличилось. Накопление органического углерода в системе пылеулавливания печей не происходило. Отрицательным моментом является повышенное содержание серы: S – 3,1%, против 0,5% - в используемом коксе, а также содержание пятиокиси ванадия в сыром нефтяном коксе – 0,048%, в используемом восстановителе – всего 0,001%.

Коксовая мелочь производителя АО «Арселор Миттал Темиртау» фр.: 0-10мм (кроме повышенной влаги) имеет схожие физико-химические характеристики с ранее используемыми видами восстановителей (см. таблицы 1 и 3).

Таблица 6.

Результаты испытаний коксовой мелочи АО «Арселор Миттал Темиртау»

Наименование этапа	$C_{орг.}$, в шихте	Восстановитель сухой		Уголь		Извлечение по отвальному шламу	
		Кол-во	Уд. р-д на 1т спека	Кол-во	Уд. р-д на 1т спека	Na_2O	Al_2O_3
	%	т/ч	ед.	т/ч	т/т	%	%
Контрольный этап	1,541	9,3	0,0211	84,1	0,190	95,63	86,09
Испытания							
Этап №1	1,503	9,8	0,0239	82,6	0,201	96,03	87,39
Этап №2	1,403	9,9	0,0218	83,9	0,185	96,06	87,33
Испытания (среднее по этапам)	1,453	9,9	0,0229	83,3	0,193	96,05	87,36

Согласно результатам испытаний (см. таблицу 6), при использовании коксовой мелочи АО «Арселор Миттал Темиртау» основные технологические параметры после гидрохимической переработки спека равнозначны результатам контрольного этапа.

Все три вида кокса испытанные на ПАЗе отвечают технологическим требованиям, предъявляемых к сырью для восстановительного спекания и были рекомендованы к промышленному использованию. В виду низкого содержания влаги 6,6% использовать нефтекокс наиболее практично в зимний период.

В настоящее время Комитет технического регулирования и метрологии Министерства по инвестициям и развитию Республики Казахстан выпустил в первой редакции текст проекта национального стандарта СТ РК «Топливо твердое. Кокс среднетемпературный из углей Казахстана». В данном стандарте в коксе среднетемпературном массовая доля общей влаги в рабочем состоянии (W^r_t) составляет не более 20%.

Утверждение данного стандарта, несомненно будет способствовать ответственности производителей за качество выпускаемого кокса, что, например, напрямую относится к качеству кокса среднетемпературного производства АО «Шубарколь комир», содержание влаги в котором по среднему значению за время испытаний составило 22,4%, что затрудняло выгрузку в зимний период.

ЛИТЕРАТУРА

1. Освоение восстановительно–окислительного спекания. Новосибирск, 1971. Отчет ИФХИМС.
2. Освоение восстановительно–окислительного спекания. Новосибирск, 1978. Отчет ИФФХИМС.
3. Ибрагимов А.Т., Будон С.В. Развитие технологии производства глинозема из бокситов Казахстана. Павлодар: ТОО «Дом печати», 2010, с. 200-201.
4. Исследование физико-химических характеристик материала по длине печи. Вестник Павлодарского Университета. – Павлодар, 2004. - №1. – С. 199-206.

TRIALS OF NEW TYPES OF REDUCING AGENTS IN SLURRY CHARGE AT PAVLODAR ALUMINA PLANT

D.D. Dauletov, S.A. Tverdokhlebov

Research Center of the "Research and Engineering Center of ERG" LLP, Pavlodar, Kazakhstan

At Pavlodar Alumina Plant, charge sintering presented technologic difficulties that contained mud with high assay of iron oxide. Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of the Siberian Branch of the RAS in conjunction with Pavlodar Alumina Plant was developed and introduced process of charge sintering based on high-ferruterous red mud with reducing agent. This method does not require the isolation of iron as an intermediate product.

An advantage of the redox method of sintering was the significant savings of the limestone, compared with the oxidative sintering of ordinary, saturated charges. Reducing the consumption of limestone was the consequence of the fact that the need for its dosage for Fe_2O_3 was no longer necessary. As a result, the share of useful components has increased in the sinter and the material flow has decreased.

Initially Kuznetsk Basin's coal used in the capacity of reducing agent in charge of Pavlodar Alumina Plant. Despite the obvious advantages of using coal, its quantitative use in the charge sintering was limited, both by technological and economic reasons, especially the lower level of $C_{org.}$ – no more than 70%. Became obvious search for new types of reducing agents to improve the recovery properties of the charge.

When charge is sintered waste or substandard materials of anodic (electrolytic) and coke-chemical plants or their mixtures with anthracite or pure anthracite can be used as a reducing agent.

As a result, exploratory and detailed studies of new types of reducing agents, industrial application as a reducing agent were determined in the Pavlodar Alumina Plant: anthracite and coke particles produced in the Russian Federation, Zarinsk (off-test product of coke and by product).

Promoting initiatives for the development of Kazakhstan in the fields of the national economy, in 2016 specialists from the ERG departments and Pavlodar Alumina Plant together with the Research and Engineering Center, considered three types of coke produced in Kazakhstan as a reducing agent experimental and technological tests were carried out:

1. Medium temperature coke by JSC Shubarkol Komir with a size 0-10 mm, manufactured – 3446 tons.
2. Oil production's coke Pavlodar Oil Chemistry Refinery LLP, manufactured – 5637 tons
3. Coke particles manufacturer JSC "ArcelorMittal Temirtau" with a size 0-10 mm, manufactured – 3300 tons.

In the course of the tests, the main process performances determining the extraction of the valuable elements from the cake were determined. It has been established that:

1) When using the coke of the mid-temperature production of Shubarkol Komir JSC and coke particles of JSC "ArcelorMittal Temirtau", the main technological parameters after the hydrochemical processing of the sinter are equal to the comparative stage with the reducing agent used at present time;
1) On trials of a petcoke of manufacture Pavlodar Oil Chemistry Refinery LLP the high concentration $C_{org.}$ (At the level of 90.1%) on petcoke positively affected the test results:
   - The extraction of Al_2O_3 from the sinter to the solution was increased at an equal C_{org} content. = from 1.54% to 1.08%;
   - The high calorific value of the petcoke (Q_i^r = 7,717 kcal / kg) had a positive effect on the heat engineering parameters of the rotary kilns, which allowed to reduce specific fuel (coal) consumption by 7,4%.

Thus, it was found that all three types of coke tested on Pavlodar Alumina Plant meet the technological requirements for raw materials for reduce sintering and were recommended for industrial use.

REFERENCES

1. Development of Redox-Oxidative Sintering. Novosibirsk, 1971. Report IFHIMS
2. Development of Redox-Oxidative Sintering. Novosibirsk, 1978. Report IFHIMS
3. Ibragimov A.T., Budon S.V.
4. Investigation of the physicochemical characteristics of the material along the length of the furnace. Vestnik Pavlodarskogo Universiteta. – Pavlodar, 2004. №1. – P. 199-206.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОГРАММНОГО ПАКЕТА SYSCAD ДЛЯ ПОИСКА ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ РАБОТЫ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ГЛИНОЗЕМА В ФИЛИАЛЕ «УАЗ-СУАЛ» АО «СУАЛ»

С.А Лобанов[1], *М.В. Филинков*[1], *В.О. Голубев*[2]

[1] АО «СУАЛ» «УАЗ-СУАЛ», г. Каменск-Уральский, Россия
[2] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Санкт-Петербург, Россия

История внедрения SysCAD в филиале «УАЗ-СУАЛ» АО «СУАЛ»

Процесс математического моделирования заводов Байера был использован для целей проектирования с начала возникновения глиноземной промышленности. Тем не менее, в последние годы, были разработаны более сложные инструменты и новое программное обеспечение (такое как SysCAD, Aspen Plus, HSC и другие), которое позволяет делать разработку детальных моделей заводов, используемых для планирования и оптимизации процессов, связанных или не связанных с экономикой проектов.

В компании РУСАЛ для целей математического моделирования был приобретен программный пакет SysCAD, разработанный австралийской компанией «Kenwalt». Математическая модель УАЗ-СУАЛ в программном пакете SysCAD разработана в 2014-2015 г.г. В ней наравне со способом Байера был воплощен способ получения глинозёма из бокситов спеканием. В 2016 году была разработана модель Красногорской ТЭЦ, вошедшая на тот момент в состав предприятия.

Модель включает в себя гидрохимическую и спекательную ветви, отражает объективную картину материальных и энергетических потоков завода, обособляемую условиями производства УАЗ-СУАЛ: составами и минералогией потребляемых сырьевых материалов, характеристиками оборудования и действующими параметрами технологического режима.

Модель нуждается в периодической настройке с целью приведения исходных данных и результатов расчетов к фактическим показателям производства. Такая настройка выполняется, в среднем, один раз в квартал.

Математическая модель имеет возможность выполнения трех групп расчетов:

1) Расчеты типа «что-если», в ходе которых значение одного или группы интересующих технологических параметров смещаются на разные уровни от рабочей точки с тем, чтобы увидеть, как отклонятся от этой точки все остальные параметры, среди которых наибольшую важность представляют удельные расходы сырья и энергетические затраты, производительность и товарный выход глинозема;
2) расчеты экономического эффекта от реализации проектов модернизации, в ходе которых в модель добавляется новое или модернизируемое оборудование с присущими ему характеристиками, а результаты расчетов такие же, как и в расчетах первой группы, позволяют оценить с высокой степенью достоверности экономический эффект от внедрения этих решений в производство;
3) планирование производства с использованием модели дает возможность более точно спрогнозировать показатели производственной деятельности будущих периодов, если в ходе расчета будут учтены планируемые изменения в составе сырья, доступности средств производства, сроков ввода в строй новых технологических узлов и систем.

Тематика расчетов, выполненных с использованием модели завода в среде SysCAD

В 2016 – начале 2017 года с использованием принципа «что-если» модель позволила провести разнообразные численные исследования, в ходе которых были изучены:

- изменение дозировочного модуля вареной пульпы на стадии автоклавного выщелачивания;
- параметры работы узла вакуумного охлаждения алюминатного раствора участков №№6, 11 ЦДВ;
- изменение давления в сепараторах первой и второй ступеней автоклавных батарей №12, 13;
- влияние температуры раствора после самоиспарителей выпарных батарей №№ 23, 25 на энергоэффективность;
- влияние изменения состава поступающего сырья;
- эффект от изменения концентрации оборотного раствора;
- способы утилизации раствора после химической чистки декомпозёров;
- изменения каустического отношения шихты спекания.

При выполнении расчетов производилось пошаговое изменение исследуемого показателя с сохранением прочих технологических уставок. В ходе анализа результатов моделирования рассматривалось изменение производительности, удельных расходов: тепловой энергии, содопродуктов, боксита, извести.

Исследование 1. Влияние дозировочного модуля на химический выход глинозема

Результаты расчета по изменению дозировочного модуля вареной пульпы представляют наибольший интерес, поэтому они буду рассмотрены более полно. Снижение дозировочного модуля неизменно приведет к сокращению расхода раствора на тонну перерабатываемого боксита и увеличению производительности по глинозему узла автоклавного выщелачивания. В тоже время, снижение этого модуля таит в себе опасность ухудшения извлекаемости глинозема из боксита и росту потерь алюминия с красным шламом.

Отправная точка численного исследования соответствовала текущему режиму работы завода, и модуль вареной пульпы в этой точке составлял 1,6. Расчеты производились с сохранением всех прочих заводских технологических уставок, предусмотренных системой управления. Уменьшение дозировки оборотного раствора выполнено в исследовании до значений модуля вареной пульпы: 1,58; 1,57; 1,55.

В результате оценки результатов расчетов установлено, что при уменьшении дозировочного модуля вареной пульпы с 1,6 до 1,55 проявляются следующие положительные особенности технологии:

1) годовая производительность по глинозему увеличивается на 34 тыс. тонн за счет повышения производительности автоклавных батарей по бокситу;
2) уменьшается удельный расход пара на 0,133 Гкал/т, что обусловлено уменьшением расхода пара низкого давления на 0,088 Гкал/т и пара высокого давления на 0,045 Гкал/т;
3) на 0,43 т/т глинозема сокращается количество выпаренной воды.

Из негативных последствий снижения дозировочного модуля отмечены следующие:

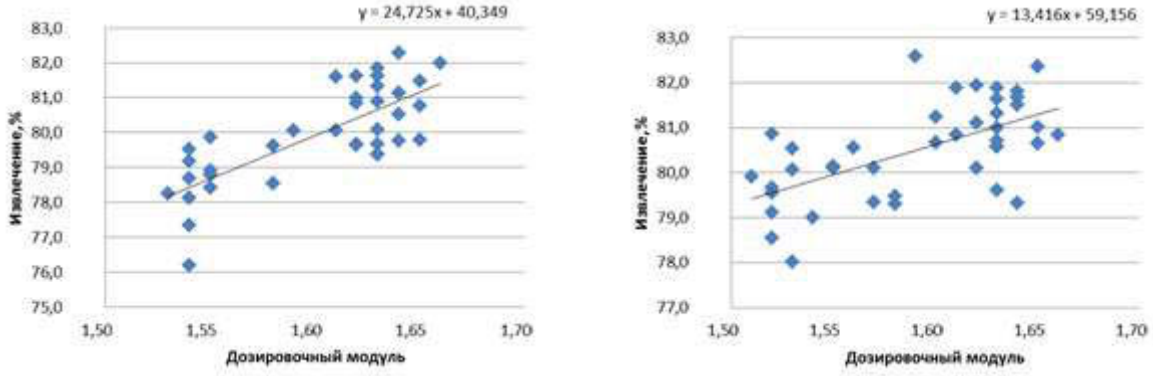
4) химическое извлечение глинозема в алюминатный раствор на участке выщелачивания уменьшается, и это уменьшение в среднем по всем участкам составляет около 1,1%;
5) химический выход глинозема, рассчитываемый по отвальному шламу, также уменьшается, в среднем, на 1,2%;
6) из-за падения извлечения удельный расход сухого боксита возрастает на 48 кг/т произведенного глинозема, что в годовом исчислении составит 44 тыс. тонн натурального боксита;
7) в жидкой части отвального шлама, удаляемого на шламовое поле, наблюдается повышение содержания $Na_2O_{общ}$ на 0,60 г/л, обусловленное ростом содержания твёрдой фазы в разбавленной пульпе на 5,1 г/л;
8) удельный расход кальцинированной соды увеличивается на 6,3 кг/т глинозема.

В результате всех происходящих изменений цеховая себестоимость 1 тонны глинозема при снижении модуля с 1,6 до 1,55 увеличивается на 0,57 доллара, что является итоговой разницей двух наиболее изменившихся статей:

1) повышения расходов на сырье на 1,76 доллара/т глинозема из-за роста расходных коэффициентов по кальцинированной соде и бокситу;
2) уменьшения энергозатрат на 1,22 доллара из-за сокращения потребления пара.

Остальные удельные расходы сырьевых материалов изменяются пренебрежимо мало.

В феврале 2016 года на всех участках выщелачивания дозировочный модуль снижался с 1,63 до 1,53 единиц, а в 2017 году, после возврата модуля к прежним значениям, на участках помола была снижена концентрация оборотного раствора с 255 до 240 г/л. Изменения модуля и концентрации оборотного раствора происходили независимо друг от друга, были продолжительны по времени и ощутимы по величине. Собранные за этот период практические данные можно использовать для оценки влияния модуля и концентрации оборотного раствора на извлечение в процессе автоклавного выщелачивания.



а б

Рис. 1. Влияние дозировочного модуля на извлечение глинозема (по отвальному шламу) на участке 2 (*а*) и 8 (*б*) по фактическим данным за 2016 год.

Таблица 1.

Сопоставление расчетных и фактических данных по влиянию дозировочного модуля и концентрации оборотного раствора на извлечение глинозема по «красной стороне»

№ участка	Na_2O, г/л	Дозиров. модуль	Извл. Al_2O_3, %	
			Расчет	Фактические средние
Результат настройки модели				
1	270	1,62	80,0	80,1
4	272	1,60	80,0	80,6
Ср. знач.			80,0	80,4
Базовый сценарий				
1	254	1,59	78,4	-
4	257	1,56	79,0	-
Ср. знач.			78,7	-
Сценарий с понижением дозировочного модуля				
1	260	1,56	77,1	78,5
4	262	1,54	78,3	79,3
Ср. знач.			77,7	78,9
Сценарий с понижением концентрации оборотного раствора				
1	245	1,59	78,1	78,7
4	246	1,56	78,7	78,2
Ср. знач.			78,4	78,5

Таким образом, удалось выполнить практическую проверку влияния дозировочного модуля и концентрации оборотного раствора на извлечение глинозема в промышленных условиях. Эта проверка подтвердила, что в составе модели использована адекватная кинетическая модель выщелачивания, и с определенными допущениями она может по-прежнему использоваться для расчета извлекаемости глинозема, несмотря на то, что настроена она была в ходе лабораторных работ трехлетней давности.

В условиях вариабельности состава боксита крайне важен оперативный контроль не только химического состава, но и минералогии боксита. Такой возможности у завода нет, поэтому содержания алюминия, железа, кремния в минералах, слагающих боксит, можно приблизительно оценить только расчетным путем (табл. 2).

Таблица 2.

Химический состав боксита и рассчитанные отношения минералов боксита

Компонент	2014 г.	2015 .г	2016 г.	2017 г.
Al_2O_3	50,4	49,6	49,0	49,4
Fe_2O_3	26,1	27,5	27,9	27,3
FeO	4,59	5,28	2,75	4,26
SiO_2	7,87	7,77	7,88	8,02
CaO	0,29	0,29	0,23	0,29
ZnO	0,02	0,02	0,02	0,02
CO_2	0,16	0,19	0,16	0,23
ППП	10,8	10,8	10,8	10,9
Доля алюминия в бемите	82,4	87,0	83,5	83,7
Доля алюминия в алюмогетите	0,1	0,0	0,0	0,1
Доля железа в гематите	82,6	80,0	83,5	82,5
Доля кремния в каолините	7,1	9,7	7,3	7,5
Доля кремния в шамозите	23,0	31,5	23,9	24,4

Как можно заметить, средний химический и минералогический состав тиманского боксита в течение последних лет не очень сильно, но изменяется. Безусловно, дисперсия состава между отдельными партиями боксита гораздо выше (табл. 3), поэтому величина отклонения мгновенных расчетных значений извлечения глинозема от усредненных за год средних практических значений, не может быть снижена менее некоторой величины. Для повышения точности расчетов извлечения глинозема на модели SysCAD необходимо располагать данными входного контроля химического и минералогического состава боксита и раз в 1-2 года осуществлять повторение лабораторной работы по кинетике выщелачивания с использованием сырья текущего качества.

Таблица 3.

Химический состав боксита

Период	Наименование	Ед. изм	H_2O	ППП	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	CO_2	ZnO	Кр.мод.
янв.16	Тиман (дан.завода)	%	19,47	10,65	48,75	28,40	7,75	0,3	0,19	0,05	6,29
	Тиман (сертифик.)	%	15,65	10,70	49,42	27,62	7,77	0,2	0,12	0,03	6,36
фев.16	Тиман (дан.завода)	%	19,97	11,05	48,50	27,20	9,45	0,2	0,21		5,13
	Тиман (сертифик.)	%	15,54	11,03	49,42	27,25	7,89	0,2	0,18	0,02	6,26

За счет снижения дозировочного модуля и других изменений технологии выпуск глинозема в 2016 году был увеличен более чем на 30 тыс. тонн.

Исследование 2. Оптимальные условия работы узлов вакуумного охлаждения участков №№ 6, 11

Пар самоиспарителей (с/и) алюминатного раствора на заводе используется для нагрева маточного раствора на установке вакуумного охлаждения раствора. В составе установки несколько теплообменников и самоиспарителей, объединенных в батарею. Разница давлений между самоиспарителями поддерживается постоянной, а уставкой системы является давление в с/и №4. Оператор установки получает задание на обеспечение заданной выходной температуры алюминатного раствора. С целью рационального использования тепла этого пара, предпринят поиск наилучших условий работы узла вакуумного охлаждения участков №№6, 11. В ходе исследования для каждой температуры алюминатного раствора были рассчитаны значения давления в с/и №4, которые обеспечивают максимальную рекуперацию тепла установкой (рис. 2).

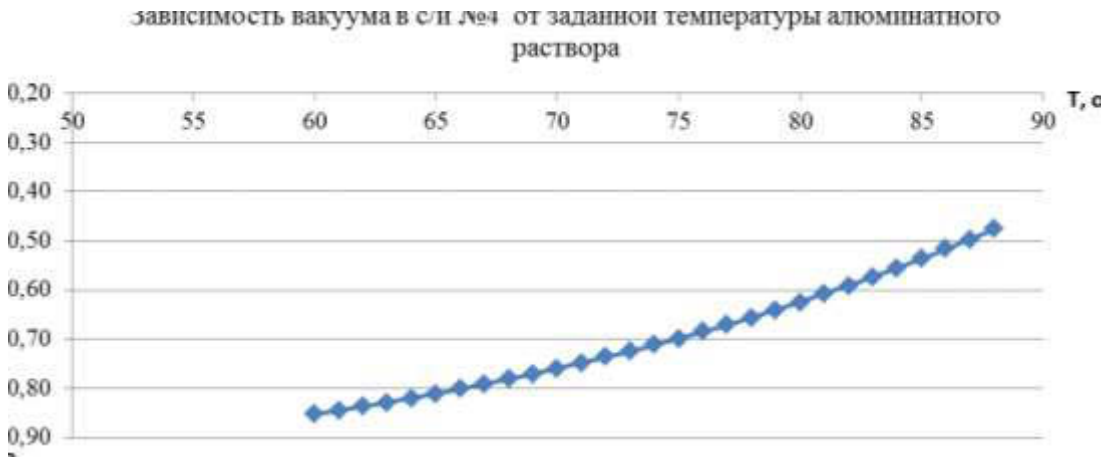


Рис. 2. Пример зависимости оптимальной величины вакуума в самоиспарителе №4 для разных значений температуры алюминатного раствора на участке №11.

По результатам исследования разработаны рекомендации по параметрам охлаждения алюминатного раствора на установке в зависимости от потоков алюминатного раствора и температурного режима декомпозиции, Технологи завода применяют эти рекомендации в своей повседневной работе.

Исследование 3. Химическая чистка декомпозеров

В процессе работы на внутренних стенках декомпозёров происходит отложение гидрата в виде осадка. Периодически (один-два раза в год) декомпозёры поочередно выводят на химическую чистку, которая выполняется с помощью оборотного раствора с концентрацией 290 г/л по $Na_2O_к$. В результате получают раствор состава: 210-240 г/л $Na_2O_к$, 150-170 г/л Al_2O_3, $\alpha_к$ = 2,0-2,6. Далее полученный раствор разбавляют условно-грязным конденсатом и дозируют в 3 или 4 ряд декомпозиции. Тем самым вводят в систему декомпозиции избыточную воду, которая впоследствии поступит на участок выпарки и должна быть удалена из раствора с дополнительными затратами тепловой энергии.

Были проведены численные исследования, в ходе которых осуществлялся поиск наиболее выгодной точки ввода в процесс раствора после промывки декомпозеров. Рассматривали варианты, когда полученный раствор не разбавляется, а подается в 1 или 3 ряд декомпозиции или в бак оборотного раствора выпарки. Дозировка раствора происходила со значениями 5, 10, 15 и 20 $м^3$/ч. Исследования проводились для декомпозиции участка №10, где установлены декомпозёры объёмом 950$м^3$ и средний объём нитки составляет 8550 $м^3$.

Получены следующие результаты:

1. При добавлении каждых 5 м^3/ч раствора после химической чистки декомпозёров в 1 ряд декомпозиции происходит:
   1.1 Снижение расхода пара низкого давления в среднем на 0,0015 Гкал/т глинозёма;
   1.2 Снижение каустического модуля пульпы «хвостового» декомпозёра 3 нитки в среднем на 0,13, а маточного раствора участка №10 – на 0,03;
   1.3 Снижение выкрутки по участку №10 в среднем на 0,42% и снижение годового производства глинозёма в среднем на 900 т.
2. При добавлении каждых 5 м^3/ч раствора после химической чистки декомпозёров в 3 ряд декомпозиции происходит:
   2.1 Снижение расхода пара низкого давления в среднем на 0,0017 Гкал/т глинозёма;
   2.2 Снижение каустического модуля пульпы «хвостового» декомпозёра 3 нитки в среднем на 0,14, а маточного раствора участка №10 – на 0,03;
   2.3 Снижение выкрутки по участку №10 в среднем на 0,35% и снижение годового производства глинозёма в среднем на 800т.

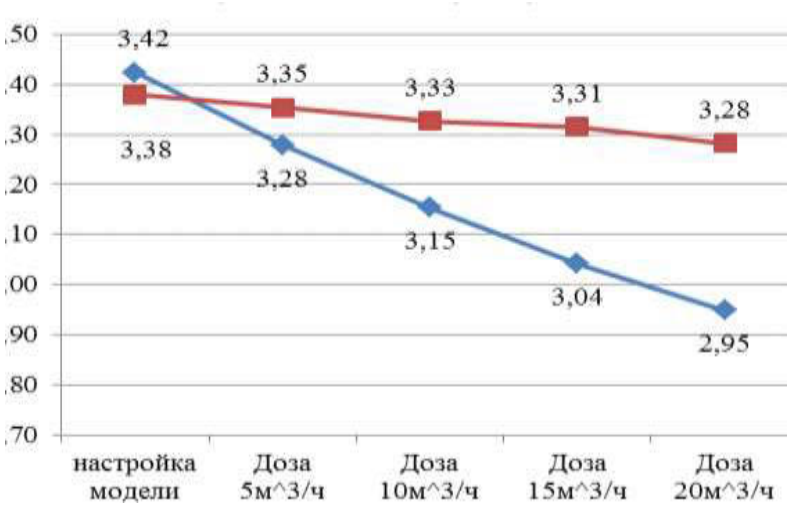


Рис. 3. Зависимость изменения каустического модуля от дозировки раствора химической чистки декомпозёров без разбавления в 3 ряд декомпозиции.

3. При дозировке такого же количества раствора после химической чистки декомпозёров в баки оборотного раствора происходит:
   3.1 Снижение расхода пара низкого давления в среднем на 0,002 Гкал/т глинозёма, увеличение расхода пара высокого давления в среднем на 0,003 Гкал/т;
   3.2 Увеличение содержания Al_2O_3 в оборотном растворе на 0,5г/л, снижение каустического модуля оборотного раствора участка №11 в среднем на 0,02. Это приводит к увеличению требуемого расхода оборотного раствора при том же дозировочном модуле, что влечет за собой снижение годового производства глинозёма в среднем на 2000 тонн.

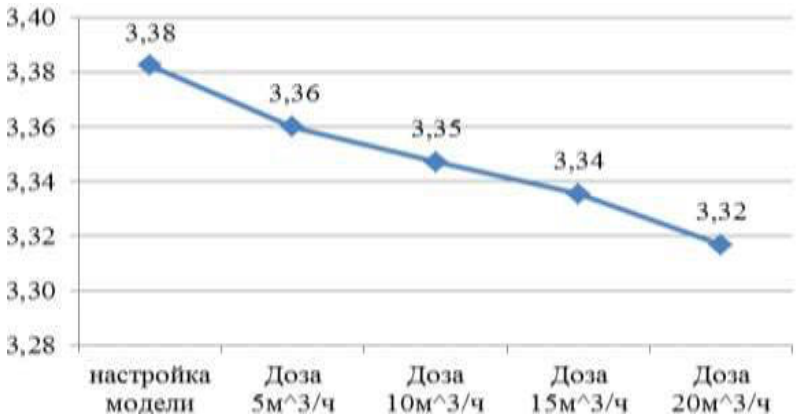


Рис. 4. Зависимость изменения каустического модуля от дозировки раствора химической чистки декомпозёров без разбавления в бак оборотного раствора участка выпарки.

Изменение цеховой себестоимости с максимальной дозировкой (20 м^3/ч) раствора после химчистки следующее: в 1 ряд декомпозиции уменьшение на 0,004 $/т, 3 ряд декомпозиции уменьшение на 0,019 $/т, в бак оборотного раствора выпарки уменьшение на 0,034 $/т глинозема соответственно.

Изменение действующей точки ввода в процесс раствора после химической чистки декомпозеров не рекомендуется, так как результаты расчета показали значительное уменьшение производства глинозема и незначительные изменения с точки зрения себестоимости.

Исследование 4. Расчеты экономического эффекта от реализации проектов модернизации в модели

Модельные расчеты, в которых предполагается установка нового оборудования, наиболее сложны в исполнении, т.к. каждый такой расчет требует определенной модификации и отладки математической модели.

В одном из таких расчетов в модель была добавлена еще одна автоклавная батарея производительностью – 250 м^3/ч по сырой пульпе и два дополнительных декомпозера объёмом 3300 м^3. С целью равномерной загруженности участков были перераспределены потоки сырой пульпы, разбавленной пульпы и алюминатного раствора.

В результате расчетов установлено, что такое расширение производства вызовет следующие изменения:

1. Увеличение годового выпуска глинозёма до 105500 тонн.
2. Для обеспечения производства оборотным раствором, его поток увеличится на 205,7 м^3/ч.
3. Выпарные батареи не смогут произвести такое количество раствора с прежней концентрацией, поэтому потребуется понизить концентрацию оборотного раствора по $Na_2O_к$ на 28,5 г/л (с 271 г/л до 242,5 г/л).
4. С целью осаждения соды из оборотного раствора две батареи (№26 и 27) должны поддерживать концентрацию $Na_2O_к$ на уровне 290г/л после последнего самоиспарителя, на всех остальных батареях концентрацию $Na_2O_к$ необходимо снизить до 235÷245 г/л.
5. Увеличиваются потери щёлочи со 170 до 178,5 кг/т глинозема, а Na_2O в жидкой фазе отвального шлама повышается с 5,6 до 6,4 г/л. Это объясняется тем, что снижение концентрации оборотного раствора приводит к уменьшению концентрации варёной пульпы, и на разбавление требуется меньшее количество промывной воды. Следовательно, меньше воды идет и на промывку шлама, что приводит к худшей отмывке красного шлама от щелочи.
6. Уменьшение расходного коэффициента по пару низкого давления на 0,09 Гкал/т глинозема обусловлено снижением концентрации оборотного раствора.
7. Увеличение расхода пара высокого давления на 0,06 Гкал/т глинозема вызвано увеличением удельного расхода сырой пульпы на 1,27 м^3/т гидрохимического глинозема.

Перспективы развития

Моделирование производства глинозема на УАЗе с использованием существующих инструментов SysCAD позволяет заблаговременно, без промышленных экспериментов корректно оценить зависимость производственных показателей от каких-либо изменений в технологии, что одинаково справедливо как для малых возмущений, порождаемых вариацией какого-либо одного параметра, так и для сценариев со множественным изменением параметров, порождаемых расширением или модернизацией производства.

В 2017 году совместно с ООО «РУСАЛ ИТЦ» завод ведет разработку математической модели популяционного баланса декомпозиции, в которой учтено совместное действие взаимосвязанных процессов декомпозиции, классификации, агломерации. Эта модель позволит рассчитывать фракционный состав кристаллизующегося гидрата. Предполагается, что модель декомпозиции в SysCAD по мере ее улучшения поможет выработать технические решения по повышению крупности гидрата, а в дальнейшем позволит перейти к осознанному управлению ею.

USAGE OF SYSCAD SOFTWARE FOR DETERMINATION OF OPTIMAL PARAMETERS OF HYDROMETALLURGICAL EQUIPMENT FOR ALUMINA PRODUCTION AT JSC "SUAL "UAZ-SUAL"

S.A. Lobanov[1], *M.V. Filinkov*[1], *V.O. Golubev*[2]

[1] JSC «SUAL UAZ-SUAL», Kamensk-Uralsky, Russia
[2] «RUSAL Engineering and Technology Center» LLC, Saint Petersburg, Russia

RUSAL has purchased SysCAD software for the purpose of mathematical modeling. This software producing by Australian company KWA Kenwalt Pty Ltd. Mathematical model of UAZ-SUAL in SysCAD was developed in 2014-2015. Sintering method for alumina production from bauxite was embodied on a par with Bayer's method in the model. Model of Krasnogorskaya CHPP was developed in 2016. CHPP became part of the refinery before that time.

The model includes hydrochemical and sintering branches. It describes an objective picture of material and energy flows of refinery, which is special for production conditions of UAZ-SUAL because of: chemical and mineralogical compositions of raw materials, equipment characteristics and operating parameters of technological process.

The model needs periodic adjustment in order to bring the initial data and calculation results to the actual production indicators. Such tuning is performed once a quarter in average.

In 2016 - early 2017 the model allowed carrying out a variety of numerical studies, using the "what-if" principle. Next scenarios were studied:

– variation of dosage modulus of digested slurry;
– variation of parameters of vacuum unit for cooling of alumina liquor;
– changing pressure of separation stages of digestion trains;
– influence of liquor temperature after self-evaporators of evaporation trains on energy efficiency;
– influence of variation in composition of incoming raw materials;
– influence of changing in concentration of spent liquor;
– variants of usage of liquor after chemical cleaning of precipitation tanks;
– influence of variation in caustic ratio of mixture for sintering.

The most difficult to perform are model calculations in which new equipment is supposed to be installed, because such calculation requires a certain modification and debugging of the mathematical model. New digestion train and two additional precipitators were added to the model for one of such calculations.

Step change of key parameter and stabilization of other settings are occurs while calculating. Reaction of productivity and specific consumptions of energy, soda, bauxite, and lime was considered during analysis of simulation results.

Simulation of UAZ alumina refinery with help of SysCAD tools allows correct predicting of influence of any changes in technology on key parameters of refinery. It doesn't require industrial experiments, which is equally true both for small perturbations generated by variation of one single parameter and for scenarios with multi-parametric changes generated by expansion or modernization of refinery.

ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ И АНАЛИЗА МИКРОПРИМЕСЕЙ В ГЛИНОЗЁМАХ, АЛЮМИНИИ И ПРОДУКТАХ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА НА МАСС-СПЕКТРОМЕТРЕ

Т.Г. Голованова, Т.П. Мукина, Ю.А. Чернышова, А.П. Нечитайлов, А.Г. Сусс

ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Санкт-Петербург, Россия

Введение

В течение ряда лет в физико-химической лаборатории ОАО «РУСАЛ ВАМИ», а затем ИТД ГП ООО «РУСАЛ ИТЦ», разрабатывали способы перевода твердых проб в растворы для анализа методом атомно-абсорбционной, атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

При анализе сырья, металлургических глинозёмов, алюминия и продуктов глиноземного производства на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой используется малые навески от 0,1 грамма и ниже, поэтому подготовка пробы к анализу и ее усреднение приобретает большое значение из-за требований к однородности пробы.

При масс-спектральном анализе объектов размерность полученных результатов это ppm – одна миллионная часть или 10^{-6} %. Для достижения таких пределов обнаружения и хорошей точности анализа недостаточно купить масс-спектрометр. Сам по себе прибор является лишь средством измерения, а качество и доставерность получаемых результатов по большей части зависит от пробоподготовки. Для обеспечения таких результатов необходимо соблюдать определенные требования:

- для выполнения анализа используются только высокочистые реактивы, возможно использование кислот отечественного производства марки «хч» или «осч» с дополнительной очисткой методом перегонки без кипения;
- реактивы и воду для анализа готовят непосредственно перед применением;
- для анализа используется одноразовая химическая посуда из полипропилена.
- при работе используются калибровочные растворы и внутренние стандарты для ИСП-МС (ICP MS).

Поскольку на масс-спектрометре определяют малые и ультрамалые содержания элементов на фоне сложной матрицы, то для уменьшения матричных эффектов используют сравнительно большое разведение пробы. Для разведения используют дозаторы фиксированного объёма 50, 100 и 200 мкл с погрешностью 0,1 мкл и переменного объёма от 100 мкл до 1000 мкл и от 1 $см^3$ до 5 $см^3$.

Цели и задачи работы

На базе метода ИСП-МС разработать методики для оказания технической поддержки аналитическим службам заводов глинозёмным и алюминиевым заводам UC RUSAL.

Экспериментальная часть

Измерения проводили на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Thermo Scientific iCAP Qc со стандартной (кварцевой) системой ввода образца. iCAP Qc – мощный, универсальный, квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой. Прибор обеспечивает количественное определение практически всех элементов периодической системы в широком диапазоне концентраций, а также изотопных отношений элементов в образцах различного происхождения. В спектрометре воплощен ряд инновационных разработок, обеспечивающих превосходные метрологические характеристики.

Перед проведением масс-спектрального определения примесных элементов, **анализируемая проба должна быть переведена в раствор.** Для этого используют классические приемы растворения образцов в соответствующих кислотах или смесях кислот в открытых системах или сплавление анализируемой пробы с плавнем с последующим выщелачиванием плава 5 % раствором соляной кислоты.

После растворения полученный раствор, содержащий не более 0,05-0,2 % анализируемого образца (в зависимости от атомной массы элементов основы) потоком аргона распыляется и в виде мелкодисперсного аэрозоля поступает в плазму. За время прохождения частиц аэрозоля через плазму (около 2 мс) происходят процессы десольватации аэрозоля, испарения твердых частиц, атомизации, возбуждения и ионизации атомов. При этом состав ионов плазмы пропорционален концентрации определяемых элементов в анализируемом растворе. Из центральной части плазмы ионы через специальный интерфейс отбираются в вакуумную часть масс-спектрометра, где происходит формирование пучка положительно заряженных ионов с одновременным отсечением фотонов и нейтральных ионов. Затем ионы поступают в квадрупольный масс-анализатор, где происходит их разделение по отношению массы к заряду. Интенсивности ионов с одинаковым отношением массы к заряду измеряются системой регистрации, полученные масс-спектры записываются в памяти управляющего компьютера.

Градуировку спектрометра проводили в диапазоне 1-10 мкг/л для нераспространенных элементов и 10-100 мкг/л для распространенных. Измерения проводили в двух режимах – стандартном (STDR) и с использованием реакционно-столкновительной ячейки (KEDR) с гелием с дискриминацией по кинетической энергии для подавления полиатомных наложений. Предел обнаружения (ПО) элементов рассчитывали по 3s-критерию по результатам трех измерений контрольного образца.

Переходим к объектам анализа.

Бокситы, нефелины, минеральное сырье, отвальные красные шламы, промежуточные продукты глиноземного производства

Для подготовки проб минерального сырья изучен опыт ФГУП «ВИМС» и ФГБУ «ВСЕГЕИ» им. А.П. Карпинского методом сплавления с тетраборатом лития и кислотного вскрытия.

При кислотном разложении проб растворение образцов поводят в тефлоновых стаканах. Навеску образца массой 0,1 г помещают в стакан, добавляют 0,5 см^3 $HClO_4$, 3 см^3 HF 0,5 см^3 HNO_3. Стаканы закрывают тефлоновыми крышками и прогревают в течение 30 минут при температуре 130 °С, затем растворы упаривают по паров хлорной кислоты при нагревании до 180 °С, охлаждают и снова выпаривают до влажных солей, добавляют 2 см^3 HCl и 0,2 см^3 H_3BO_3 и растворы упаривают до 0,7 см^3, переносят в мерные полипропиленовые бюксы и доводят водой до метки.

Кислотное разложение проб применяли для разложения бокситов различных месторождений. При вскрытии бокситов Средне-Тиманского месторождения (СТБР) и минеральных проб сложного состава пробы разлагались не полностью.

Наиболее полное извлечение всех определяемых элементов наблюдается **при сплавлении анализируемой пробы с тетраборатом лития** с последующим выщелачиванием плава 5 % раствором соляной кислоты. Навеску образца массой 0,1 г помещают в платиновый тигель, в который предварительно добавили 0,4 г тетрабората лития и тщательно смешивали. Затем сплавляют при температуре 1000 °С в муфельной печи в течение 10 минут. Плав выщелачивают 5 % раствором соляной кислоты при нагревании, далее раствор переводят в колбу 100 см^3. Для каждого образца берут 2 параллельные навески, одновременно анализируют холостую пробу (проба со всеми реактивами используемыми по ходу анализа, но без навески).

Измерения РЗМ в шламах проводили в стандартном (STDR) режиме с добавлением внутреннего стандарта (табл. 1).

Таблица 1.

Результаты определения РЗЭ в образцах красного шлама различных предприятий методом ICP MS

Элемент	Режим измерений	Австралия	Греция
		массовая доля элемента в %	
La	STDR	0,0032	0,012
Ce	STDR	0,0064	0,046
Pr	STDR	0,0065	0,0026
Pm	STDR	0,0050	0,0074
Nd	STDR	0,0051	0,0073
Sm	STDR	0,0015	0,0016
Eu	STDR	0,0038	0,00045
Gd	STDR	0,0011	0,0016
Tb	STDR	0,00015	0,00034
Dy	STDR	0,0010	0,0017
Ho	STDR	0,00013	0,00044
Er	STDR	0,00043	0,0015
Tm	STDR	<0,000001	0,00021
Yb	STDR	0,00040	0,0013
Lu	STDR	<0,000001	0,00024

Скандиевый концентрат, оксид скандия

Для определения РЗЭ в оксиде скандия, получаемом из красного шлама была разработана следующая методика перевода пробы в раствор: навеску образца массой 0,1 г помещают в стеклянный стакан объемом 100 $см^3$ добавляют 6 $см^3$ HCl + 1 $см^3$ HNO_3, накрывают часовым стеклом, нагревают до растворения осадка или прекращения выделения бурых паров. Если осадок не растворился добавляют еще 1 $см^3$ HNO_3. Пробу переводят в мерную колбу на 100 $см^3$ или мерный полипропиленовый бюкс. Для каждого образца берут 2 параллельные навески, одновременно анализируют холостую пробу.

Измерения проводили в стандартном (STDR) режиме с добавлением внутреннего стандарта (табл. 2).

Таблица 2.

Результаты определения РЗЭ в оксиде скандия

Оксид элемента	Режим измерений	Содержание определяемых компонентов, масс. %	
		Партия 6	Партия 7
Y_2O_3	STDR	0,0042	0,0043
Yb_2O_3	STDR	0,0064	0,0060
Nd_2O_3	STDR	0,0010	0,0010
Pr_6O_{11}	STDR	< 0,0001	< 0.0001
Sm_2O_3	STDR	0,0010	0,001
La_2O_3	STDR	< 0.0001	< 0.0001
ZrO_2	STDR	0,17	0,17
CeO_2	STDR	0,011	0,012
SnO_2	STDR	< 0.0005	< 0.0005
CdO	STDR	< 0.0005	< 0.0005
BeO	STDR	< 0.0005	< 0.0005
ThO_2	STDR	0,13	0,13
Lu_2O_3	STDR	0,0017	0,0015
Gd_2O_3	STDR	0,0016	0,0016

Ho_2O_3	STDR	0,0004	0,004
Eu_2O_3	STDR	< 0,0001	< 0,0001
Tb_4O_7	STDR	< 0,0001	< 0,0001
UO_2	STDR	< 0,0001	< 0,0001
HfO_2	STDR	0,0032	0,0034

Алюминий и его сплавы, чугун

Для определения микропримесей в алюминии, алюминиевых сплавах и чугунах для перевода в раствор использовали графитовый блок SC180 на 36 гнезд с объёмом стакана 50 $см^3$ (HOTBlok). Навеску образца массой 0,1 г помещают в полипропиленовый стакан объемом 50 мл добавляют 3 $см^3$ HCl + 1 $см^3$ HNO_3 (царская водка), накрывают часовым полипропиленовым стеклом, нагревают до растворения осадка до температуры 100 °С и выдерживают до полного растворения пробы. Для каждого образца берут 2 параллельные навески, одновременно анализируют холостую пробу.

Глинозем металлургический и специальных марок

Для определения микропримесей в глинозем металлургическом и специальных марок использовали сплавлении анализируемой пробы с тетраборатом лития с последующим выщелачиванием плава 5 % раствором соляной кислоты. Для сплавления использовали тигли из сплава ПлЗл № 100-8 по ГОСТ 6563, комплект тиглей используются только для анализа глиноземов, чтобы исключить загрязнение пробы.

Измерения проводили в стандартном (STDR) режиме с добавлением внутреннего стандарта (табл. 3).

Таблица 3.

Результаты определения таллия и скандия в глиноземе методом ICP MS

Элемент	Режим измерений	Содержание определяемых компонентов, ppm				
		Украина НГЗ	Ирландия Aughinish	Ямайка Windalco	Австралия QAL	Бразилия Alunorte
Sc	STDR	0,50	1,03	0,88	0,98	0,65
TL	STDR	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02

Выводы

1. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой является чрезвычайно чувствительным методом определения элементного состава объектов и позволяет вести процесс и контролировать качество при выпуске продукции с высокими требованияими к примесному составу, в т.ч. спецгидратов алюминия, спецглинозёмов, сплавов и др. продукции.

2. Качество получаемых результатов очень сильно зависит от выбора правильной методики разложения, качества используемых для анализа реактивов, посуды и стандартных образцов. Современное лабораторное оборудование, в том числе установки по глубокой очистке кислот, деионизированной воды и др. позволяют выполнять анализы на требуемом уровне.

3. Проделанная методическая работа позволяет анализировать микропримеси в металлургических и специальных глинозёмах, алюминии и сплавах, продуктах и отходах глиноземного производства, а также в попутной продукции, получаемой на глинозёмных заводах, в т.ч. оксиде скандия 99,9 %, металлическом галлии с чистотой 99,999 % и выше, чистом пентаоксиде ванадия.

4. Можно рекомендовать к оснащению ЦЗЛ глинозёмных заводов UC RUSAL масс-спектрометрами.

Благодарности

Авторы благодарят за огромную помощь, оказанную при выполнении данной работы, сотрудников ООО «РУСАЛ ИТЦ» А.В. Панова, И.В. Паромову, А.А. Дамаскина. Особая благодарность А.Ю. Лейкину руководителю направления «Оборудование для элементного анализа», **Intertech Corp.** (Московское представительство) за методическую поддержку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карандашев В. К., Туранов А. Н., Орлова Т. А., Лежнев А. Е., Носенко С. В., Золотарева Н. И., Москвина И. Р. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 1. С. 12-22.
2. Inductively coupled plasma mass spectrometry. / Ed. Montaser A. New York: Wiley-VCH, 1998, 964 p.
3. Inductively coupled plasma spectrometry and its applications. / Ed. Hill S. J. Sheffild: Academic Press, 1999, 370 p.
4. Taylor H. E. Inductively coupled plasma – mass spectrometry. Practices and techniques. San Diego: Academic Press, 2001, 294 p.
5. ICP mass spectrometry handbook. / Ed. Nelms S. M. Boca Raton: CRC Press, 2005, 485 p.
6. Музгин В. Н., Емельянова Н. Н., Пупышев А. А. // Аналитика и контроль. 1998. Т. 2. № 3-4. С. 3-25.

SPECIAL FEATURES OF SAMPLE PREPARATION AND MS ANALYSIS OF TRACE IMPURITIES IN ALUMINA, ALUMINIUM AND ALUMINA PRODUCTION PRODUCTS

T.G. Golovanova, T.P. Mukina, Yu.A. Chernyshova, A.P. Nechitaylov, A.G. Suss

«RUSAL Engineering and Technology Center» LLC, Saint Petersburg, Russia

As part of import substitution programme in UC RUSAL a large scope of work is conducted to produce a greater variety of products, incl. special aluminium hydrate, special grade alumina, alloys, etc. Process control systems and product quality control require new test methods incl. test for the content of heavy, rear earth and trace elements. Thus specialists of Engineering and technology center of RUSAL ETC conduct research and methodological work on development of test methods for trace impurities in hydrates, metallurgical and special grade alumina, aluminium and alloys, co-products and by-products of alumina production. To solve the tasks inductively coupled plasma mass spectrometry is used (Thermo Scientific iCAP Qc). Based on this method new procedures are developed to assist analytical departments at UC RUSAL refineries and smelters.

It is well established that calcined alumina, metals and alloys are quite difficult to analyze as to dissolve them into solution special decomposition and preparation methods are required.

Specialists of the physical and chemical testing laboratory of engineering and technology department (alumina) studied the preparation of samples of mineral raw material, metals, alumina products for mass-spectrometer analysis. To prepare mineral raw material samples the experience of Federal State Unitary Enterprise "All-Russian Research Institute of Mineral Resources named after N.M. Fedorovski" (FGUP VIMS) and Federal State Budgetary Institution "A.P. Karpinsky Russian Geological Research Institute" (FGBU VSEGEI) was examined. The samples were prepared by fusion with lithium tetraborate and by acid decomposition.

To prepare samples of alumina, aluminium and intermediate products of alumina production comparative tests were performed with the use of different methods of sample decomposition. To eliminate the matrix effect special techniques were developed.

Certification of these methods as internal standards for refineries/smelters and for the Company along with their inclusion in GOSTs (National Standards) and Specifications will provide for reduction of expenses for analytical tests and technology/equipment upgrade of central laboratories at refineries and smelters.

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ АО «РУСАЛ АЧИНСК» ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ГЛИНОЗЕМА И СОДОПРОДУКТОВ

Д.Г. Чистяков [1], *В.О. Голубев* [1], *А.В. Александров* [2], *Е.Ю. Локк* [3], *Ю.М. Донцов* [3]

[1] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Санкт-Петербург, Россия

[2] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Ачинск, Россия

[3] АО «РУСАЛ Ачинск», г. Ачинск, Россия

Введение

Развитие математического моделирования, в частности процессов и аппаратов химических производств, позволяет предприятию в короткие сроки произвести оценку технологических режимов, проанализировать химические процессы в аппаратах, определить степени загрузки оборудования, в конечном счете – оценить эффективность деятельности всех переделов и произвести оптимизацию производства.

Для анализа материальных и тепловых потоков на ОА «РУСАЛ Ачинск» применялось ПО SysCAD (KWA Kenwalt Pty Ltd). В результате в 2016-2017 гг была разработана компьютерная модель переработки нефелина в глинозем по схеме спекания.

Модель глиноземного производства

Компьютерная модель ОА «РУСАЛ Ачинск» адаптирована к действующему производству в соответствии с текущими параметрами технологических процессов и охватывает несколько самостоятельных подмоделей: глиноземное производство, вспомогательные переделы (отделения обжига известняка, приготовления известкового молока, каустификации, подготовки пылеугольного топлива), выделение содопродуктов, а также работу теплоэлектроцентрали по выработке пара и электроэнергии.

Для обеспечения настройки и корректировки технологических параметров модель была оснащена системой управления аналогичной производству, то есть в ней воссозданы контуры заводской системы управления – логика распределения материальных и тепловых потоков.

Воспроизведение в SysCAD системы верхнего уровня, реализованной на основе PGM-контроллеров, позволяет управлять и отслеживать изменение общепроизводственных параметров, таких как количество вводимого нефелина и известняка, работу оборудования и степень его загрузки, распределение потоков и их влияние на материальный баланс, расходные коэффициенты и т.п.

Для настройки модели использовали результаты замеров, данные из архива АСУТП, информационно-технологической системы DV.App. Для калибровки модели была произведена серия лабораторных экспериментов, которая позволила определить взаимосвязи между основными технологическими параметрами процессов:

- для передела спекания: влияние щелочного, известкового модулей и температуры зоны спекания на степень извлечения спека;
- для передела выщелачивания: влияние состава оборотного раствора, температуры и времени выщелачивания на степень извлечения спека.
- Полученные зависимости интегрированы в модель SysCAD.

Модель содового производства

На АО «РУСАЛ Ачинск» применяется политермический способ разделения сложных солевых систем, основанный на различных растворимостях солей, входящих в состав растворов. Основными компонентами растворов цеха кальцинированной соды (ЦКС) в настоящее время

являются: Na_2CO_3, K_2CO_3, K_2SO_4. Имеются примеси KCl, NaCl, Na_2SO_4, NaOH и др. соединений. При контроле процесса политермического разделения солей важным аспектом является определение плотностей содовых растворов, так как этот показатель является определяющим для обслуживающего персонала, осуществляющего процесс выпарки и разделения солей. На АО «РУСАЛ Ачинск» работу выпарных установок и вакуум-кристаллизаторов контролируют путем измерения плотностей растворов на выходе из выпарной батареи. В связи с этим необходимым условием разработки в SysCAD процесса разделения солей является поиск зависимостей $y=f(x)$ (где y – плотность раствора, x – температура раствора) для отдельных групп солей.

Так как экспериментальные данные о растворимости солей в системе $Na^+K^+||CO_3^{2-}SO_4^{2-}Cl^{2-}H_2O$ ограничены, а единых уравнений плотностей для растворов данной системы не существует, необходимо найти зависимости, которые позволят проводить расчеты в SysCAD.

Поиск уравнений плотностей содовых растворов

В таблице 1 представлены экспериментальные данные плотности водных растворов карбоната натрия при концентрациях 18,01 и 22,19% (масс.) в зависимости от температуры [1].

Таблица 1.

Экспериментальные данные плотностей водных растворов карбоната натрия

Доля, масс. %	T, °C	Плотность, кг/м^3	Доля, масс. %	T, °C	Плотность, кг/м^3
18,01	35	1184,7	22,19	35	1232,5
	40	1182,1		40	1229,8
	50	1176,9		50	1223,8
	60	1169,6		60	1215,6
	70	1165,9		70	1210,8
	80	1157,8		80	1204,3
	90	1152,5		90	1197,5

С целью исследования сходимости экспериментальных и расчетных данных SysCAD был проведен анализ по применению полиномиальной зависимости расчета плотности содовых растворов в SysCAD в зависимости от температуры. В таблице 2 представлены данные плотностей растворов, рассчитанные в SysCAD для масс. % карбоната натрия – 18,01 и 22,19, где T – температура исследования, $\rho_{экс}$ – экспериментальные данные по плотности, ρ_{syscad} – расчетные данные SysCAD.

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные данные плотностей водных растворов карбоната натрия

Доля, масс. %	T, °C	$\rho_{экс}$, кг/м^3	ρ_{syscad}, кг/м^3	Доля, масс., %	T, °C	$\rho_{экс}$, кг/м^3	ρ_{syscad}, кг/м^3
18,01	35	1184,7	1182,933	22,19	35	1232,5	1230,527
	40	1182,1	1180,774		40	1229,8	1228,281
	50	1176,9	1175,803		50	1223,8	1223,111
	60	1169,6	1170,047		60	1215,6	1217,123
	70	1165,9	1163,584		70	1210,8	1210,400
	80	1157,8	1156,472		80	1204,3	1203,001
	90	1152,5	1148,755		90	1197,5	1194,975

На рис. 1 представлены зависимости плотности содовых растворов от температуры, ось ординат – плотность карбонатного раствора (кг/м^3), ось абсцисс – температура раствора (°С).

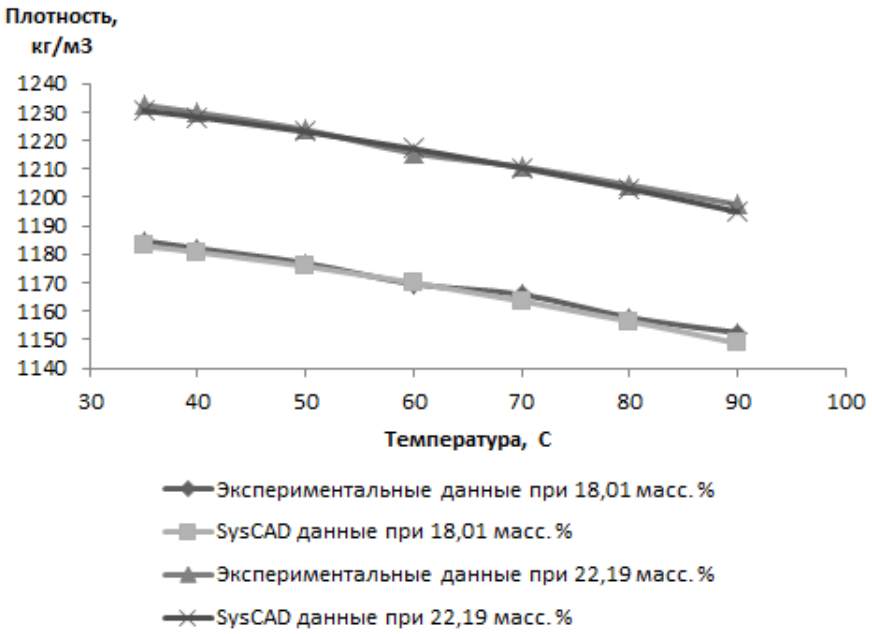


Рис. 1. Зависимости плотностей содовых растворов от температур

Таким образом, было установлено, что экспериментальные и расчетные данные в SysCAD коррелируют с высокой точностью (коэффициенты корреляции 0,9959 и 0,995) при оценке плотностей содовых растворов с 18,01 и 22,19 масс. % соды. Коэффициенты для поправочной полиномиальной функции плотности содового раствора, относительно водного раствора составляют: 0,9962; 0,9818; 0,4071; 0; 0.

Поиск уравнений плотностей поташных растворов

В таблице 3 представлены экспериментальные данные плотностей водных растворов карбоната калия при концентрациях 16,04 и 20,21% (масс.) в зависимости от температуры [1].

С целью исследования сходимости экспериментальных и расчетных данных SysCAD был проведен анализ по применению полиномиальной зависимости расчета плотности поташных растворов в SysCAD в зависимости от температуры. В таблице 1.4 представлены данные плотностей растворов, рассчитанные в SysCAD для масс. % карбоната калия – 16,04 и 20,21, где Т – температура исследования, $\rho_{экс}$ – экспериментальные данные по плотности, ρ_{syscad} – расчетные данные.

Таблица 3.

Экспериментальные данные плотностей водных растворов карбоната калия

Доля, масс. %	Т, °С	Плотность, кг/м^3	Доля, масс. %	Т, °С	Плотность, кг/м^3
16,04	35	1142,3	20,21	35	1184,2
	50	1132,4		50	1172,9
	60	–		60	–
	70	1122,9		70	1163,3
	80	1116,9		80	–
	90	1110,4		90	1150,3
	100	–		100	–

Таблица 4.

Экспериментальные и расчетные данные плотностей водных растворов карбоната калия

Доля, масс. %	T, °C	$\rho_{экс}$, кг/м^3	ρ_{syscad}, кг/м^3	Доля, масс. %	T, °C	$\rho_{экс}$, кг/м^3	ρ_{syscad}, кг/м^3
16,04	35	1142,3	1144,167	20,21	35	1184,2	1186,487
	50	1132,4	1137,271		50	1172,9	1179,336
	60	–	1131,703		60	–	1173,563
	70	1122,9	1125,452		70	1163,3	1167,08
	80	1116,9	1118,573		80	–	1159,946
	90	1110,4	1111,109		90	1150,3	1152,207
	100	–	–		100	–	1143,894

На рис. 2 представлены зависимости плотности поташных растворов от температуры, ось ординат – плотность поташного раствора, ось абсцисс – температура раствора.

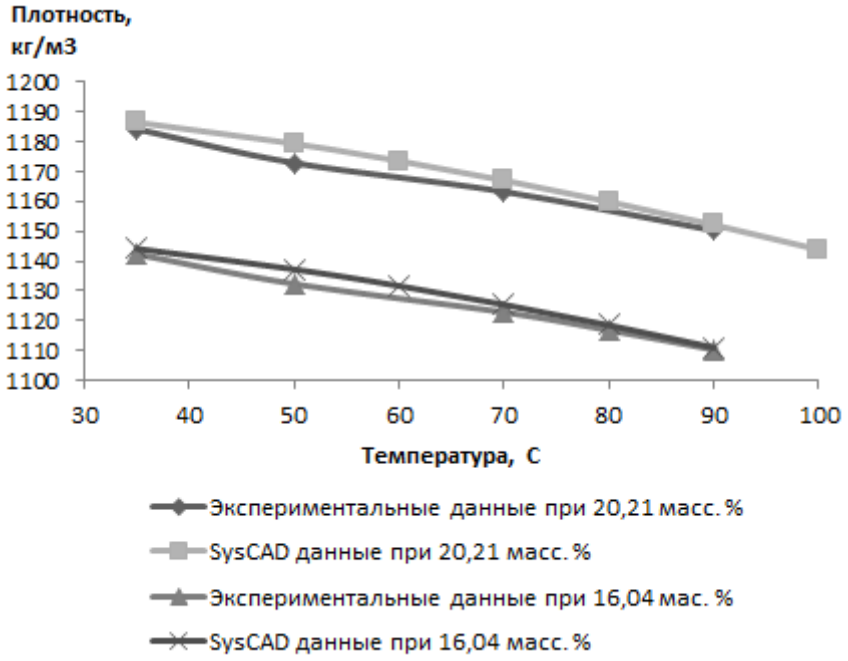


Рис. 2. Графики зависимости плотностей от температур поташных растворов

Установлено, что экспериментальные и расчетные данные поташных растворов в SysCAD коррелируют с высокой точностью (коэффициенты корреляции 0,9949 и 0,9911) при оценке плотностей поташных растворов с 16,04 и 20,21 масс. %. Коэффициенты для поправочной полиномиальной функции плотности поташного раствора, относительно водного раствора: 0,9985; 0,8794; 0,3874; -0,0179; 0,1202.

В дальнейшем в SysCAD в виду высокой точности определения плотностей водных растворов, содержащих Na_2CO_3, K_2CO_3, K_2SO_4 (в меньшей степени KCl, NaCl и Na_2SO_4) применялись функции-коррекции (коэффициенты поправочной полиномиальной функции) из базы данных SysCAD.

Описание равновесия в водно-солевой системе

На данный момент основой для технологических расчетов в производстве соды и калийных солей АО «РУСАЛ Ачинск» являются экспериментальные исследования растворимости, полученные в 60-70-х гг. Результаты исследований представляются в виде диаграммы состояния солевой системы. Основными компонентами содовых растворов цеха кальцинированной соды выступают Na_2CO_3, K_2CO_3, K_2SO_4, KCl и $NaHCO_3$, который нейтрализуют каустическим раствором на стадии нейтрализации перед концентрирующей выпаркой. Экспериментальные данные о растворимости солей ограничены 85-ю точками и на сегодня не имеется точных данных о влиянии примесей на четырехкомпонетную систему $Na^+K^+||CO_3^{2-}SO_4^{2-}–H_2O$, которая применяется технологами цеха кальцинированной соды для расчетов процессов выделения соды и сульфата калия. На рис. 3 представлена четырехкомпонетная система $Na^+K^+||CO_3^{2-}SO_4^{2-}–H_2O$, интегрируемая в SysCAD.

Для проведения расчетов в SysCAD четырехкомпонетная система $Na^+K^+||CO_3^{2-}SO_4^{2-}–H_2O$ была адаптирована под процесс выделения солей по технологии АО «РУСАЛ Ачинск», так как на данный момент в технологии не предусмотрены процессы выделения хлористого калия и поташа и имеются ограничения в ведении технологического процесса. На диаграмме растворимости имеются поля кристаллизации каждой соли при разных температурах. На основе диаграммы $Na^+K^+||CO_3^{2-}SO_4^{2-}–H_2O$ каждая кривая была описана математическим уравнением – полиномом второго порядка, выделены двойные и тройные эвтонические точки (узловые точки пересечения полей).

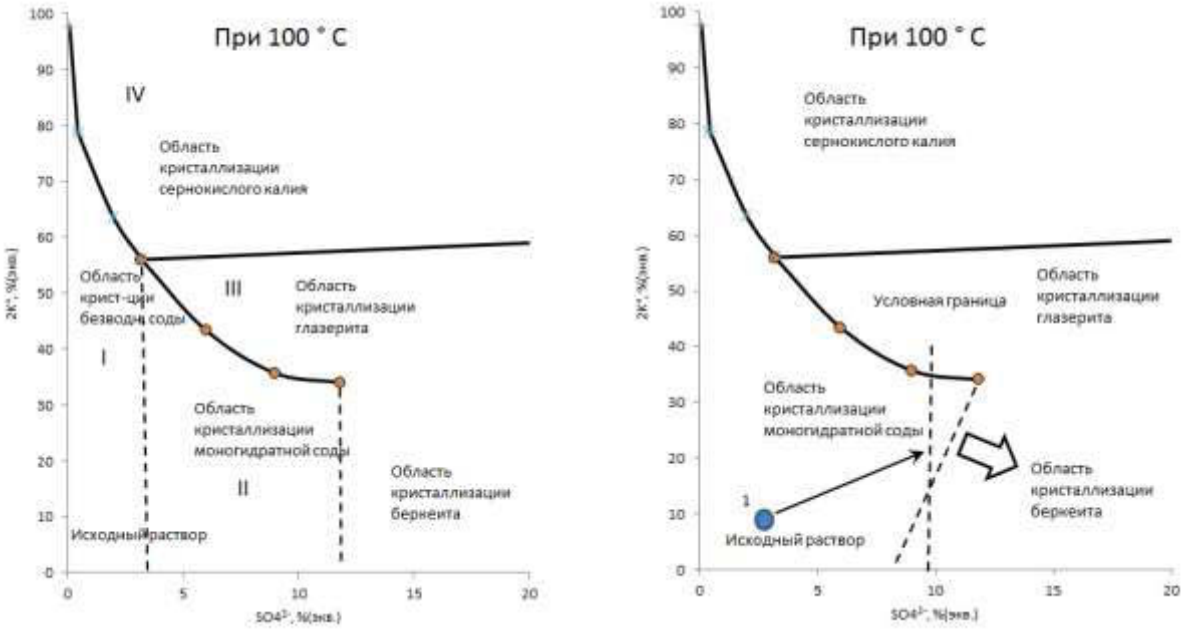


Рис. 3. Диаграмма растворимости системы $Na^+K^+||CO_3^{2-}SO_4^{2-}–H_2O$, описанная полиномами

При использовании расчетно-технологической схемы ЦКС для каждой кривой, соединяющей инконгруэнтные точки, были получены зависимости, определяющие индексы: ионы калия – K, ионы SO_4^{2-} – S, индексы по воде – H, что позволяет проводить расчеты по выделению побочных продуктов.

Таким образом, алгоритм в SysCAD (реализованный в PGM) позволяет выявить координаты узловых точек диаграммы на основе температуры исходного раствора, определить координаты искомой (для стадии выпарки/кристаллизации) точки на основе состава раствора (определение индексов по калию и сере) и рассчитать необходимую массу кристаллизуемой соли таким образом, чтобы луч кристаллизации не покинул заданную требуемую область кристаллизации (для моногидратной соды – зону II, для сернокислого калия – зону IV, рис. 3).

Модель выработки пара и энергии

На основе актуальных данных теплоэлектроцентрали (ТЭЦ) АО «РУСАЛ Ачинск» была разработана расчетно-технологическая схема выработки тепло- и электроэнергии.

В действующей технологии АО «РУСАЛ Ачинск» предусмотрены два типа возвращаемого на ТЭЦ конденсата – чистого и условно-чистого и, соответственно, имеется два замкнутых цикла «пар-конденсат». Осуществляется выработка 3 типов пара: 19 атм. – для обескремнивания, 10 атм. – для ЦКС, 1.2 атм. – для теплообменников сетевой воды (питание городского цикла и АО «РУСАЛ Ачинск») и внутреннего потребления.

Заключение

Разработанная комплексная математическая модель производства глинозема позволяет осуществить: анализ технологических процессов в режиме «What-if», анализ на чувствительность с получением оптимума материально-тепловых затрат. На основе расчетной модели на АО «РУСАЛ Ачинск» в 2018 г планируется исследовать возможность снижения потерь щелочи на переделах спекания и выщелачивания, определить «узкие места» производств с целью оценки модернизации узлов и увеличения пропускной способности переделов, установке дополнительного оборудования, определение оптимальных технологических параметров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Варламов М.Л. Производство кальцинированной соды и поташа при комплексной переработке нефелинового сырья / М.Л. Варламов, С.В. Беньковский, Е.Л. Кричевская и др. – М.: Химия, 1977. – 176 с.
2. American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers (ASHRAE) Applications Handbook 1999.

POSSIBILITIES OF USING THE RUSAL ACHINSK MATHEMATICAL MODEL TO IMPROVE THE PRODUCTION EFFICIENCY OF ALUMINA AND SODA PRODUCTS

D.G. Chistyakov [1], *V.O. Golubev* [1], *A.V. Aleksandrov* [2], *E.Y. Locke* [3], *Y.M. Dontsov* [3]

[1] «RUSAL Engineering and Technology Center» LLC, Saint Petersburg, Russia

[2] «RUSAL Engineering and Technology Center» LLC, Achinsk, Russia

[3] «RUSAL Achinsk» JSC, Achinsk, Russia

The development of mathematical modeling, in particular, processes and apparatuses of chemical production, allows the enterprise to estimate the technological regimes in a short time; to analyze the chemical processes in the apparatus; to determine the level of equipment loading; to evaluate the efficiency of all the operations; to optimize production.

To analyze the material and heat flows at JSC RUSAL Achinsk, SysCAD software (KWA Kenwalt Pty Ltd) was used. As a result, in 2016-2017 a computer model for processing “Nepheline – Alumina” (sintering scheme) was developed.

The model is continuously adapted to the current production by analysis the current parameters of technological processes, is includes auxiliary production (limestone burning area, lime milk preparation area, causticization unit, pulverized coal fuel), separation of soda products, and the operation of combined heat and power plant (CHPP) for the generation of steam and electricity.

To ensure adjustment and to correct of technological parameters, the model is has a control system of a similar production, that is, it reconstructs the contours of the factory control system as the logic of the distribution of material and heat flows.

The SysCAD top-level system is implemented on the basis of PGM-controllers, allows to control and monitor the change of general production parameters such as the amount of nepheline and limestone injected, the operation of the equipment and the degree of its loading, the distribution of flows and their influence on the material balance, ect.

To adjust the model used the results of measurements, data from the archive of the process control system, information from the technology system - DV.App. A set of laboratory experiments was performed to calibrate the model, which allowed to determine the interrelations between the main technological parameters of the sintering and leaching processes, to adjust the basic chemical production processes.

To calculate the monohydrate sorting, anhydrous soda sorting and potassium sulfate sorting in SysCAD, the solubility diagram of the five-component system $Na^+ K^+||CO_2^{2-}$-SO_4^{2-}-H_2O was adapted. Each curve of the diagram was described by a mathematical equation – polynomial of the second order; double and triple eutonic points (nodal points of intersection of fields of crystallization of substances) are distinguished. Calculation of the boundaries of the areas of crystallization of soda and potassium sulfate allows to optimize the process of separation of salts.

To calculate the steam generation, the SysCAD model includes CHPP model, where defines the needs of the plant in steam, the return of clean and conditionally pure condensate.

The developed complex mathematical model of alumina production makes it possible to carry out: analysis of technological processes in the "What-if" mode, analysis for sensitivity with obtaining the optimum of material and heat costs.

On the basis of the calculation model at JSC RUSAL Achinsk in 2018, it is planned to investigate the possibility of reducing the loss of alkali during conversion of sintering and leaching, to identify bottlenecks in production in order to assessing the modernization of the nodes and increasing the throughput capacity of redistribution, the installation of additional equipment, ect.

УПРАВЛЕНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИМ СОСТАВОМ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧАЕМОГО ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ В УСЛОВИЯХ ООО «НГЗ»

П. В. Жмурков, Е. В. Компаниец

ООО «Николаевский глинозёмный завод», г. Николаев, Украина

Николаевский глинозёмный завод производит металлургический глинозём по способу Байера. Одним из основных факторов, влияющих на технико-экономические показатели производства, является гранулометрический состав гидроксида алюминия, поступающего на прокалку в печах КС. В свою очередь, крупность гидроксида алюминия, получаемого на декомпозиции, напрямую зависит от технологии разложения алюминатных растворов, правильности определения и эффективности управления технологическими параметрами.

В данной статье приводится опыт управления гранулометрическим составом гидроксида алюминия, получаемого при разложении алюминатных растворов на переделе декомпозиции ООО «НГЗ».

В настоящее время происходит наращивание производственной мощности ООО «НГЗ» до 1,7 млн. т/г за счёт введения в эксплуатацию нового оборудования на участках выщелачивания и декомпозиции. При этом содержание класса крупности < 45 мкм в товарном глинозёме превысило 35 %, достигая 40 % в отдельных партиях.

Известно [1-3], что при кристаллизации гидроксида алюминия из алюминатных растворов независимо от способа их разложения происходят следующие процессы:

– зародышеобразование;
– агломерация;
– линейный рост;
– разрушение и истирание части кристаллов.

Очевидно, что для обеспечения заданной крупности продукта кристаллизации необходимо поддерживать определённый баланс данных процессов.

Применяемая на ООО «НГЗ» методика управления крупностью гидроксида алюминия, основана на изменении температурного режима начальной стадии разложения алюминатных растворов для обеспечения требуемого уровня пересыщения.

При исследовании изменения фракционного состава твёрдых фаз «хвостовых» декомпозёров за период с 2013 по 2017 гг.. (рис. 1, 2) было определено, что содержание класса крупности < 45 мкм в пределах 30 – 35 % обеспечивалось при следующих технологических параметрах:

– $\alpha_к$ (алюминатного раствора) – 1,47;
– содержание твёрдой фазы в затравочной пульпе: 550-600 г/л;
– содержание класса крупности < 20 мкм: 7-8 %;
– содержание класса крупности < 5 мкм: 2-3 %.

Также было установлено, что изменение содержания классов крупности происходит по очерёдности – начиная с наименьших. Следовательно, заданного содержания класса крупности < 45 мкм в гидроксиде алюминия можно добиться путём поддержания содержания предшествующих классов крупности в соответствующих диапазонах.

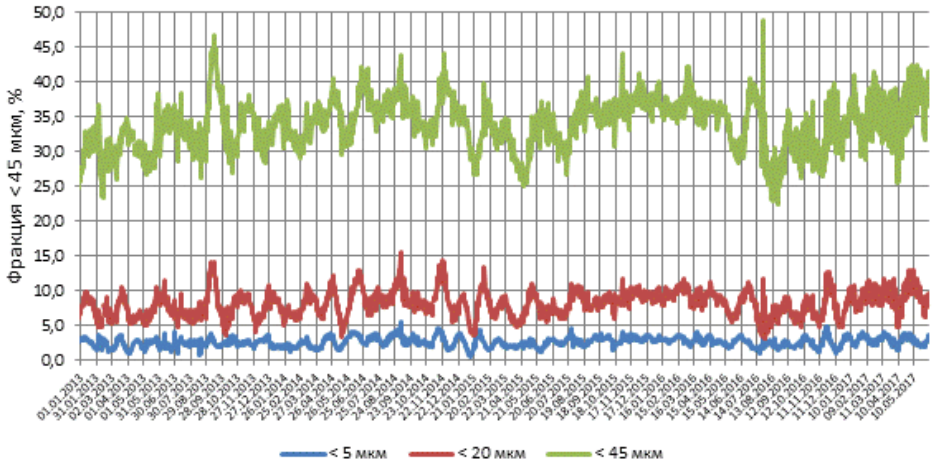


Рис. 1. Изменение фракционного состава гидрата декомпозиции I очереди

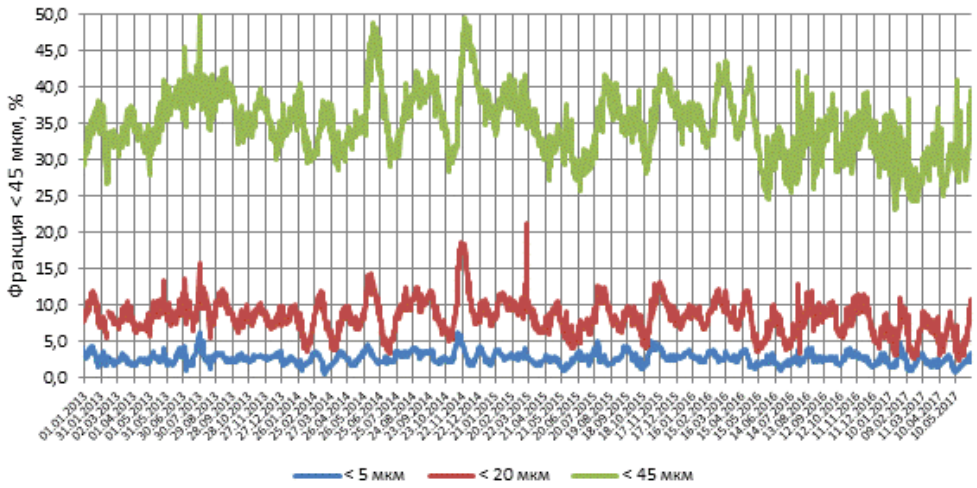


Рис. 2. Изменение фракционного состава гидрата декомпозиции II очереди

Изучение зафиксированных периодов лавинообразного переизмельчения гранулометрического состава при повышенных температурах декомпозиции показало, что данному явлению предшествует снижение содержания класса крупности < 5 мкм ниже 2 %. По нашему мнению, это – результат интенсивного вторичного зародышеобразования, вызванного дефицитом площади активной поверхности кристаллов затравки. Поэтому снижение содержания класса крупности < 5 мкм ниже 2 % необходимо компенсировать за счёт увеличения уровня пересыщения, как правило, путём кратковременного снижения температуры затравочной пульпы на 1-2 °С.

Согласно методике управления гранулометрическим составом гидроксида алюминия, получаемого в процессе разложения алюминатных растворов на участке декомпозиции ООО «НГЗ» заданный фракционный состав достигается путём выдерживания заданной температуры затравочной пульпы, рассчитываемой по формуле:

$$T_{зад.} = T_{баз.} + \Delta T_{корр.}, \quad (1)$$

где:

$$T_{баз.} = 77 - \frac{тв./л}{50} - \frac{(\alpha_к - 1{,}47)}{0{,}02}; \quad (2)$$

$тв./л$ – содержание твёрдой фазы в затравочной пульпе, определяемое как среднее значение по двум последним среднесменным пробам;

$\alpha_к$ – каустический модуль алюминатного раствора (значение по последнему анализу);

$\Delta T_{корр.}$ – корректирующая дельта температуры (табл. 1).

Таблица 1.

Корректирующая температура и продолжительность её действия в зависимости от гранулометрического состава твёрдой фазы «хвостовых» декомпозёров

Гранулометрический состав, %						Корректирующие действия		Результат
Заданный			Фактический					
< 45 мкм	< 20 мкм	< 5 мкм	< 45 мкм	< 20 мкм	< 5 мкм	$\Delta T_{корр.}$, °С	Время действия	
30…35	7…8	2…3	30…35	7…8	2…3	0	24 ч	Фракционный состав твёрдой фазы «хвостовых» декомпозёров соответствует заданному показателю
					> 3	- 2	12 ч	
					< 2	- 1	12 ч	
				> 8	2…3	+ 1	24 ч	
					> 3	- 1	24 ч	
					< 2	0	12 ч	
				< 7	2…3	0	24 ч	
					> 3	- 2	12 ч	
					< 2	- 1	12 ч	
			> 35	7…8	2…3	+ 1	24 ч	
					> 3	- 1	24 ч	
					< 2	0	12 ч	
				> 8	2…3	+ 2	24 ч	
					> 3	0	12 ч	
					< 2	+ 3	12 ч	
				< 7	2…3	+ 3	24 ч	
					> 3	+ 2	12 ч	
					< 2	+ 1	12 ч	
			< 30	7…8	2…3	0	24 ч	
					> 3	- 2	12 ч	
					< 2	- 1	12 ч	
				> 8	2…3	+ 1	12 ч	
					> 3	0	12 ч	
					< 2	+ 2	24 ч	
				< 7	2…3	- 1	24 ч	
					> 3	- 1	12 ч	
					< 2	- 2	12 ч	

В зависимости от времени действия корректирующей температуры следующий расчёт заданной температуры выполняется:

24 ч – через сутки;

12 ч – через 12 часов с последующим заданием базовой температуры.

Максимальная температура затравочной пульпы по всем очередям установлена на уровне 69 °С во избежание создания условий для протекания агломерационных процессов с образованием хрупких агломератов, которые разрушаются при прокалке в печах КС, что может вызвать пыление и, как следствие, привести к потерям глинозёма.

Применение методики управления крупностью гидроксида алюминия позволило снизить содержание фракции < 45 мкм в среднем по товарным партиям с 37,5 % в 2014 г. до 36,7 % – в 2016 г. (рис. 3).

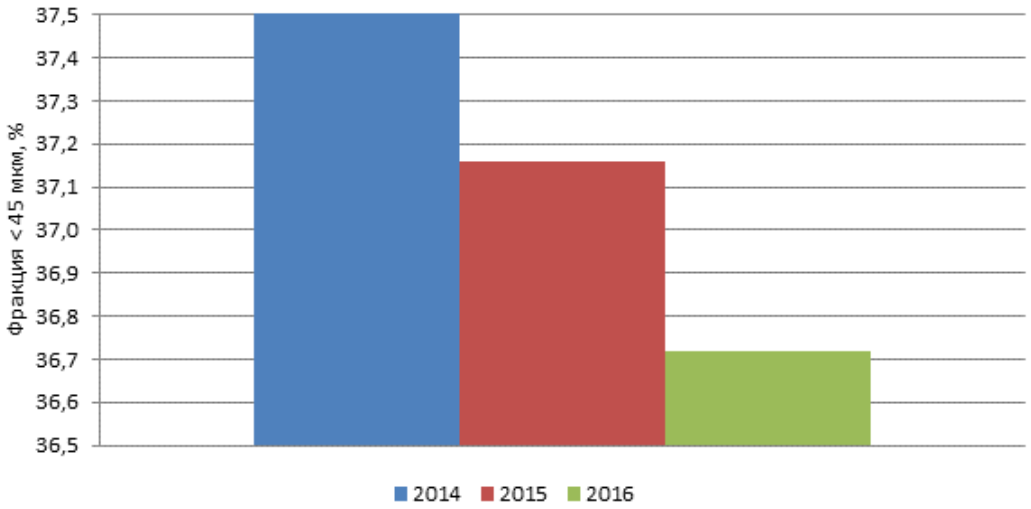


Рис. 3. Содержание фракции < 45 мкм в товарных партиях глинозёма в 2014-2016 гг.

Запуск узлов классификации и агломерации расширил возможности влияния на степень пересыщения на начальной стадии декомпозиции, что исключает риск избыточного зародышеобразования и переизмельчения.

В настоящее время на заводе выполняются работы по интеграции данной методики в информационно-технологическую систему управления производством ООО «НГЗ» PI System (рис. 4).

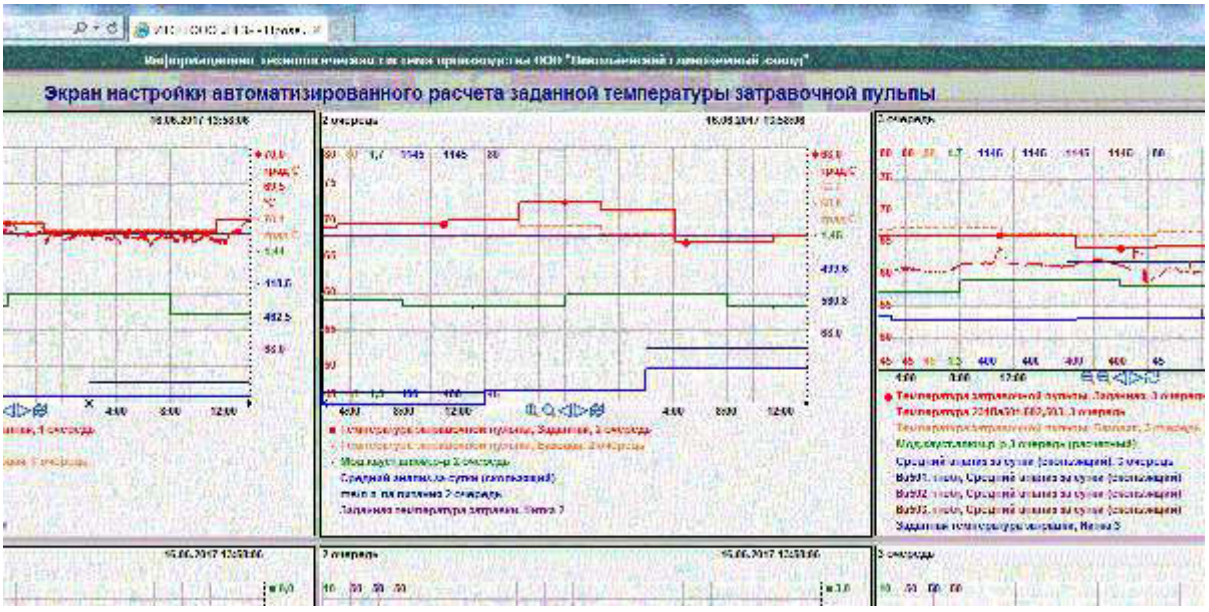


Рис. 4. Экран настройки автоматизированного расчёта заданной температуры затравочной пульпы

Для повышения эффективности управления фракционным составом гидроксида алюминия требуется техническое переоснащение экспериментальной лаборатории и проведение исследований для определения влияния концентраций и содержания примесей в алюминатном растворе, изучения морфологии кристаллов, образуемых при различных условиях разложения. Также необходимо более детально изучить процессы классификации и агломерации мелкодисперсного гидроксида алюминия для подбора оптимальных параметров работы вновь введённых мощностей участка декомпозиции.

Выполнение данного комплекса мероприятий позволит обеспечить выпуск качественного глинозёма с содержанием класса крупности < 45 мкм не более 35 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов С. И. Физическая химия производства глинозема по способу Байера / С. И. Кузнецов, В. А. Деревянкин. – М.: Металлургиздат, 1964. – 352 с.
2. Романов Л. Г. Разложение алюминатных растворов / Л. Г. Романов – Алма-Ата: Наука, 1981. – 216 с.
3. И. Лайнер, Н. И. Еремин, Ю. А. Лайнер, И. З. Певзнер. – М.: Металлургия. 1978. – 344 с.

CONTROL OVER PARTICLE SIZE DISTRIBUTION OF ALUMINUM HYDROXIDE GENERATED AT ALUMINATE LIQUORS DECOMPOSITION UNDER CONDITIONS OF RUSAL NIKOLAEV LTD.

P.V. Zhmurkov, E.V. Kompaniiets

Nikolaev Alumina Refinery Co. Ltd., Nikolaev, Ukraine

One of the prime drivers influencing technical and economic features of the production is particle size distribution of aluminum hydroxide arriving for calcination in FB furnaces. In its turn, fineness of aluminum hydroxide received at precipitation directly depends on decomposition process of aluminate liquors, right identification and efficiency of process parameter control.

This article describes experience of control over particle size distribution of aluminum hydroxide produced at aluminate liquor decomposition at Precipitation Area of RUSAL Mykolayiv Ltd.

It is known that during aluminum hydroxide crystallization from aluminate liquors, regardless of the way of their decomposition, the following processes takes place: nucleation; agglomeration; linear growth; breakdown and attrition of part of the crystals.

It is obvious that to assure the set fineness of crystallization product, it is necessary to maintain a definite ratio of those processes.

Mykolayiv Alumina Refinery Company Ltd. applies the method controlling fineness of aluminum hydroxide based on temperature changes at the initial stage of aluminate liquor decomposition to achieve the required oversaturation level.

It was also established that change in grade size content takes place in succession – starting from the least. Subsequently, achieving the set grade size content of < 45 μm in aluminum hydroxide is possible by means of maintaining of content of the previous size grades within the relevant range.

According to the procedure of controlling particle size distribution of aluminum hydroxide, generated in the process of aluminate liquor decomposition at Precipitation Area of RUSAL Mykolayiv Ltd., particle size distribution can be achieved by maintaining the set temperature of seed slurry, which can be calculated by the formulae:

$$T_{зад.} = T_{баз.} + \Delta T_{корр.}, \quad (1)$$

where:

$$T_{баз.} = 77 - \frac{г тв./л}{50} - \frac{(\alpha_к - 1{,}47)}{0{,}02}; \quad (2)$$

$г тв./л$ – solid phase content in seed slurry defined as a mean value of two last mean-shift samples;

$\alpha_к$ ($1{,}645 \cdot \frac{Na_2O_ê}{Al_2O_3}$) – "caustic modulus" in aluminate liquor (value according to the last chemical analysis);

$\Delta T_{корр.}$ – correcting temperature delta.

Application of the procedure to control over particle size distribution of aluminum hydroxide allowed to reduce < 45 μm at the mean by commercial batches from 37,5 % in 2014 down to 36,7 % – in 2016.

Commissioning of classification and agglomeration units has increased possibilities to influence oversaturation degree at the initial stage of precipitation, which eliminates over-nucleation and over-grinding risks.

Execution of this set of actions will allow assuring production of quality alumina with no more than 35 % of < 45 μm.

РАЗРАБОТКА КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИ ПЕЧИ СПЕКАНИЯ НЕФЕЛИНОВОЙ ШИХТЫ

А.В. Александров [1,2], *Н.В. Немчинова* [2]

[1] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Ачинск, Россия

[2] Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск, Россия

Алюминиевая промышленность России занимает ведущие позиции как в нашей стране, так и за рубежом [1]. Конкурентоспособность данной отрасли цветной металлургии во многом определяется обеспеченностью основным сырьем – глиноземом, получаемым в нашей стране из бокситов и нефелинов [2-4]. Россия в течение последних 15 лет испытывает устойчивый дефицит в сырье. Поэтому ежегодно для нужд алюминиевой промышленности в страну импортируется до 3 млн. тонн глинозема, что требует реализации на внешнем рынке значительного количества первичного алюминия.

Наиболее острой проблема нехватки сырья остается в Сибири, где сосредоточены алюминиевые заводы и энергоресурсы, но регион удален от основных источников поставок глинозема или высококачественных бокситов.

Россия располагает огромными запасами нефелина как в виде отходов обогащения апатит-нефелиновой руды Кольского полуострова, так и разведанными запасами в Сибири. Наша страна имеет приоритет и опыт переработки нефелинового сырья двух крупнейших месторождений – в Мурманской области и Красноярском крае. Переработка щелочных алюмосиликатов (как альтернатива бокситовым рудам) обеспечивает до 41% отечественным глиноземом российские алюминиевые заводы. И в нашей стране, учитывая более высокие затраты энергоресурсов, чем при переработке бокситов, а также низкое качество сырья, перспективы наращивания производства глинозема из нефелинов без дополнительных инвестиций проблематичны. В связи с этим исследования, направленные на поиск путей совершенствования технологии получения глинозема из нефелинов щелочным способом спекания за счет оптимизации теплового режима работы печи с целью подбора условий для минимизации формирования в спеке гидратационно активных форм двухкальциевого силиката $2CaO{\cdot}SiO_2$, являющегося источником потерь глинозема при последующем выщелачивании спека алюминатно-щелочным раствором [5], являются актуальными.

При обжиге нефелинсодержащих шихт происходят сложные физико-химические превращения. Основное взаимодействие между компонентами описывается следующей реакцией:

$$(Na,K)_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2+4CaCO_3=(Na,K)_2O{\cdot}Al_2O_3+2(2CaO{\cdot}SiO_2)+4CO_2.$$

При переработке нефелино-содо-известняковой шихты для получения алюминий-содержащего спека используются трубчатые вращающиеся печи размером 5х185 м. данное оборудование на сегодняшний день является оптимальным для технологии спекания, что объясняется достижения высокой степени завершенности превращений компонентов шихты, работой с сырьевыми материалами малой крупности, возможностью плавного регулирования технологическим процессом.

Постановка задачи

Для разработки рекомендаций по модернизации существующих промышленных печей спекания с целью улучшения качества получаемого спека нами была разработана компьютерная модель вращающейся печи.

Во вращающейся печи процессы теплообмена и горения тесно связаны с процессами движения, уноса и химического превращения спекаемого материала. Расходы газов и спекаемого материала неодинаковы по длине печи; скорости же газов и материала, температуры и физические свойства газового потока материала и футеровки изменяются не только по длине, но и в сечениях печи. Систему уравнений, учитывающих все вышеназванные параметры, сложно не только вывести, но и решить, не прибегая к помощи вычислительных ресурсов компьютера. В данном случае известный метод теплового расчета вращающихся печей [6] – зональный расчет теплообмена – неприменим, так как в качестве исходных данных необходимо задавать температуры материала на границах зон.

На сегодняшний день в мире наибольшее распространение получили следующие программы или программные пакеты, предназначенные для инженерных расчетов, анализа и моделирования физических процессов: ANSYS FLUENT и ANSYS CFX. Для решения нашей задачи была выбрана программа ANSYS CFX как продукт, наиболее полно удовлетворяющий нашим требованиям как по необходимой минимальной вычислительной мощности компьютера, так и по предоставляемым возможностям по моделированию изучаемого металлургического процесса.

Формулировка основных принципов построения модели работы печи спекания

Для начала работы необходимо идентифицировать основные процессы, происходящие в печи, и принять подходящую методологию для разработки адекватной вычислительной модели для вращающихся печей. Необходимо учесть время нахождения материала в печи и изменение его высоты по длине печи с учетом вращения печи, угла наклона. На основе имеющихся знаний о тепловых процессах, протекающих во вращающихся печах, важно детально описать реализуемые потоки тепла. Также важно учесть тепловые эффекты, возникающие при прохождении твердофазных реакций при нагревании, охлаждении материала, а также изменение его массы при прохождении реакции декарбонизации.

В наших исследованиях были выполнены следующие этапы:

1. Определение высоты слоя материала по длине печи

Для имитации движения материала по печи, высоты образующегося слоя в данной работе была использована модель полученная Крамером и Крокевитом [7]. Модель основывается на механизме перемещения твердых частиц выдвинутом Симэном [8] и работах Вала и Кингмана [9]. Эта модель была использована, для расчёта изменения высоты слоя материала вдоль печей с различными типоразмерами [10]. Сравнение между результатами расчёта и экспериментальными данными, полученными при модельных испытаниях показали высокую степень сходимости. Вращающиеся печи, используемые для получения спёка, работают по принципу противотока. Сырьевая смесь подается в печь со стороны ее верхнего (холодного) конца, а топливо – воздушная смесь, вдувается со стороны нижнего (горячего) конца. Горячие газы движутся навстречу материалу и нагревают последний.

Тепло от продуктов сгорания топлива передается как материалу, так и футеровке печи. Благодаря вращению печи материал непрерывно перемещается (пересыпается) в поперечном и продольном направлениях. При этом тепло, аккумулированное футеровкой, передается материалу. Таким образом, футеровка работает как регенератор тепла.

На внутренней футеровке печи образуется слой гарнисажа, т.е. образуется слой материала, который прилипает к поверхности футеровки и вносит дополнительное возмущение в

процесс теплообмена. В данной работе в виду сложности описания и малой степени изученности процесса образования данного слоя на футеровке печей спекания мы не будем учитывать этот процесс при моделировании.

2.Определение основных тепловых потоков, реализующихся в печи спекания

Суммарное количество тепла, полученное материалом в печи, будет рассчитываться согласно следующему уравнению:

$$Q = \frac{Q_{т.пров.фут-мат.}}{A_{т.пров.фут-мат.}} + \frac{Q_{изл.фут-мат.}}{A_{изл.фут-мат.}} + \frac{Q_{изл.газ-мат.}}{A_{изл.газ-мат.}} + \frac{Q_{конв.газ-мат.}}{A_{конв.газ-мат.}},$$

где $Q_{изл.фут-мат.}$ и $Q_{т.пров.фут-мат.}$ – передача теплового потока за счет излучения и теплопроводности, соответственно, между футеровкой печи и материалом; $Q_{изл.газ-мат.}$ и $Q_{конв.газ-мат.}$ – передача теплового потока за счет излучения и конвекции между газовой фазой и нагреваемым материалом; A – площадь поверхности.

3.Моделирование процесса горения угля, удаления летучих компонентов

В качестве модели горения была выбрана «Модель разрушения вихря» (Eddy Dissipation Model, EDM) [11]. EDM была разработана для описания турбулентного пламени, предварительно перемешанных смесей и диффузионного пламени. Модель EDM хорошо зарекомендовала себя при проектировании камер сгорания газовых турбин для прогнозирования распределения температуры внутри объема жаровой трубы и связанных с ней тепловых нагрузок.

В наших исследованиях учитывалось несколько типов одноступенчатых реакций: выделение летучих веществ из угля, окисление летучих, окисление коксового остатка.

Для учета переноса тепла излучением была использована «Модель дискретного переноса излучения» (Discrete Transfer model).

Исходные данные для моделирования

Корпус, футеровка печи, свободное пространство печи и слой материала выполнены как отдельные геометрические объекты (домены), между которыми настроены определенные взаимосвязи (интерфейсы). Для создания наиболее полной реализации передачи энергии в печном агрегате, вокруг корпуса была создана внешняя воздушная среда как отдельный домен внутри которого располагаются другие домены составляющие печь. Начальная температура воздуха – 10 °С, скорость в поперечном направлении печи – 2 м/с.

Внешний металлический корпус печи, кирпичная футеровка представляют собой два полых цилиндра, вставленных один в другой длиной 25 м, толщина корпуса печи – 50 мм, кирпичной футеровки – 300 мм.

Выбор для моделирования участка печи длиной 25 м (от горячего конца печи) обусловлен тем, что на данном расстоянии от горячей головки печи заканчивается разложение известняка с образованием CO_2 и, соответственно, после 25 м не происходит изменения массы движущегося материала.

Профиль распределения материала внутри печи представляет собой отдельный геометрический объект, вставленный внутрь цилиндра, представляющего собой кирпичную футеровку. Профиль был выполнен по размерам, полученным в ходе расчета высоты слоя материала по длине печи.

Для каждого домена были назначены теплофизические свойства реальных материалов (таблица 1).

Для проведения расчетов для каждого домена была сгенерирована сетка, состоящая из тетраэдрических элементов; в среднем у каждого домена количество узлов составило 100 тыс. элементов. Граничными условиями на входе для домена «материал» являлись скорость материала на входе (0,014 м/с) и $t_{нач.}$ материала (1100°С). На выходе домена было задано относительное статическое давление: 101325 Па (свободный выход).

Таблица 1

Основные теплофизические свойства использованных материалов

Домен	Материал	Толщина, мм	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)
материал	шихта (до t=700ºС)	400	$2\cdot10^{-9}\cdot T^3 - 10^{-6}\cdot T^2 + 0{,}0004\cdot T + 0{,}0724$	$-2\cdot10^{-7}\cdot T^2 + 0{,}0004\cdot T + 0{,}818$
	Спек (выше t=700ºС)	400	$4\cdot10^{-10}\cdot T^3 - 6\cdot10^{-7}\cdot T^2 + 0{,}0005\cdot T + 0{,}3061$	$-7\cdot10^{-8}\cdot T^2 + 0{,}0002\cdot T + 0{,}9543$
корпус печи	сталь	50	60,5	0,434
футеровка печи	огнеупорный алюмо-силикатный кирпич	300	0,8	0,960

Задача решалась в стационарной постановке, т.е. определялось распределение температур (температурное поле) и другие тепловые величины при неизменных во времени граничных условиях. Твердая фаза (материал, угольная пыль, частицы кокса и сажи) формулировалась в лагранжевой постановке, смесь газов (O_2, N_2, H_2O, CH_4, CO_2) – в эйлеровой.

Результаты моделирования

Полученное в результате моделирования распределение температуры материала и газов по длине печи показано на рисунках 1,2.

Как видно на рисунке 1, температура газового потока в начале зоны горения быстро растёт, так как тепловыделение от сгорания топлива существенно превышает теплоотдачу. На расстоянии 5,3 м от горячего конца печи кривые температур газового потока и материала пересекаются, затем при уменьшении разности между тепловыделением и теплоотдачей между ними устанавливается равновесие, в этот момент температура газового потока достигает максимума. Далее температура газового потока падает в связи с уменьшением тепловыделения по сравнению с теплоотдачей.

До точки пересечения кривых температур материала и газового потока первый отдает тепло второму излучением и конвекцией, а также излучением и теплопроводностью футеровке, которая передает его газовому потоку и в окружающую среду излучением и конвекцией. После точки пересечения газовый поток отдает тепло излучением открытым поверхностям материала и футеровки, а также примешивающейся к нему технологической пыли.

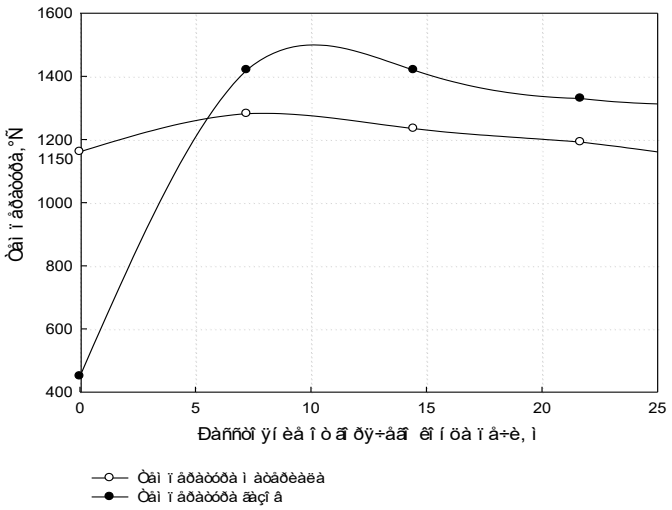


Рис. 1. Распределение температуры материала и газового потока: угольная форсунка – 1,5 м, пылевая форсунка – 0,5 м (вдоль по оси угольной форсунки)

Использование модели EDM показало хорошие результаты, температура горения пылеугольного топлива обеспечило температуру газов в зоне спекания 1450-1500°С. Начало воспламенения угольного топлива происходит на расстоянии 6 м от горячего обреза печи, температура в ядре факела составляет 1670°С. По температурному полю температур в продольном сечении печи спекания (см. рисунок 2) отчетливо видно влияние подачи технологической пыли на конфигурацию угольного факела. За счет расположения пылевой форсунки выше угольной форсунки происходит смещение факела ближе к слою материала, т.е. происходит экранирование верхнего слоя футеровки от воздействия высоких температур.

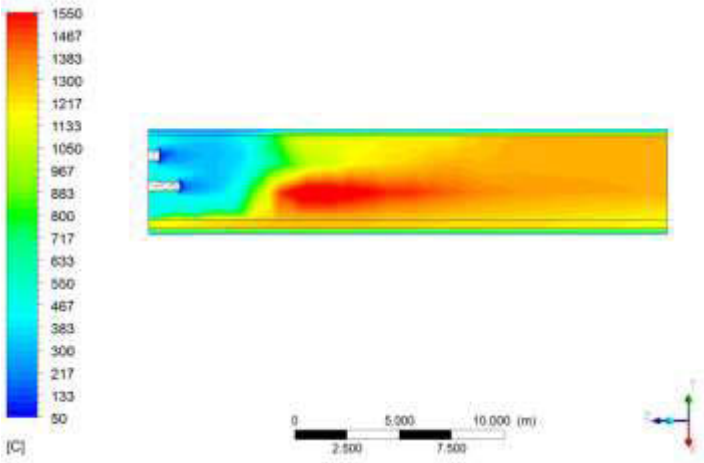


Рис. 2. Температурное поле в продольном сечении печи спекания (участок 0-25м)

Адекватность полученной компьютерной модели можно оценить по нескольким параметрам, поддающихся непосредственному замеру на промышленной печи:

- температурный профиль по корпусу печи;
- температура спека на выходе из печи;
- режим спекания материала.

Выводы

По результатам моделирования выбраны три технических решения, позволяющие обеспечить необходимый режим охлаждения спеченного материала в печи (снизить температуру спека до 1000°С со скоростью, не превышающей 15°С/мин):

- углубление угольной форсунки внутрь печи спекания до 5 м;
- водяное охлаждение наружного корпуса печи на участке 7 м;
- установка в зоне охлаждения спирали с направлением закрутки противоположно вращению печи спекания.

С помощью разработанной компьютерной модели трубчатой вращающейся печи проведена оценка влияния различных конструктивных ее модернизаций на протяженность зоны охлаждения и предложены способы увеличения протяженности зоны охлаждения для формирования оптимального фазового состава нефелинового спека. Предлагаемые варианты универсальны и могут быть использованы применительно и к печам, работающим на газе, с условием корректировки режима горения на другой вид топлива и уточнения полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сизяков, В.М. Стратегические задачи металлургического комплекса России / В.М. Сизяков, А.А. Власов, В.Ю. Бажин // Цветные металлы. – 2016. – №1. – С. 32–38.

2. Лайнер, А.И. Производство глинозема / А.И. Лайнер, Н.И. Еремин, Ю.А. Лайнер и [др.]. – М: Металлургия, 1978. – 112 с.
3. Сизяков, В.М. Повышение качества глинозема и попутной продукции при переработке нефелинов / В.М. Сизяков, В.И. Корнеев, В.В. Андреев. – М. : Металлургия, 1986. – 115 с.
4. Минцис, М.Я. Производство глинозема : учебно- производственное издание / М.Я. Минцис, И.В. Николаев, Г.А. Сиразутдинов. – Новосибирск : Наука, 2012. – 252 с.
5. Александров, А.В. Роль полиморфных модификаций двухкальциевого силиката нефелиновых спеков при производстве глинозема / А.В. Александров, Н.В. Немчинова // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2016. – Т. 20. – № 11. – С. 170–183.
6. Ходоров, Е.И. Техника спекания шихт глиноземной промышленности / Е.И. Ходоров, Н.С. Шморгуненко. – М. : Металлургия, 1978. – 320 с.
7. Kramer, H. The passage of granular solids through inclined rotary kilns / H. Kramer, P. Croockewit, // Chem. Eng. Sci. – 1952. – Vol. 1. – Iss. 6. – P. 259–265.
8. Saeman, W.C. Passage of solids through rotary kilns – Factors affecting time of passage / W.C. Saeman // Chem. Eng. Prog. – 1951. – Vol. 47. – P. 508–514.
9. Vahl, L. Transport of solids through horizontal rotary cylinders / L.Vahl, W.G. Kingma // Chem. Eng. Sci. – 1952. – Vol. 1. – Iss. 6. – P. 253–258.
10. Lebas, E. Experimental study of residence time, particle movement and bed depth profile in rotary kilns / E. Lebas, F.Hanrot, D. Ablitzer, J. L. Houzelot // Can. J. Chem. Eng. – 1995. – Vol. 73. – P. 173–180.
11. Руководство по использованию программы Ansys CFX 13.0 Installation and Overview. – 2004. – 2602 p.

DESIGN OF A COMPUTER MODEL ROTARY KILN FOR SINTERING NEPHELINE MIXTURE

A. V. Alexandrov [1,2], *N. V. Nemchinova* [2]

[1] «RUSAL Engineering and Technology Center» LLC, Achinsk, Russia
[2] Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia

For the Russian aluminum industry relevant research aimed at finding ways of improving the technology of obtaining alumina from nepheline by alkali sintering method.

This article presents the results of studies aimed at reducing formation in sinter hydration active forms of dicalcium silicate $2CaO•SiO_2$, which is a source of secondary losses of alumina during the subsequent leaching of sinter.

In the processing nepheline-soda-limestone mixture for obtaining aluminium-containing sinter uses a tubular rotary kiln size 5x185 m. The equipment for today is optimal for sintering technology, because to achieve a high degree of completeness of the transformations of the components of the charge, and with the raw materials of small particle size, the possibility of modulating the technological process.

To develop recommendations for the modernization of existing industrial kiln sintering with the aim of improving the quality of sinter we have developed a computer model of the rotary kiln with use of program complex ANSYS CFX 13.0.

Model development was carried out in a stationary setting, i.e., we determined the distribution of temperatures (temperature field) and other thermal quantities the boundary conditions. The solid phase (material, coal dust, coke particles and carbon black) formulated in Lagrangian formulation, the mixture of gases (O_2, N_2, H_2O, CH_4, CO_2) in Euler.

The simulation results have been positive. The temperature of the combustion of pulverized coal provided the temperature of the gases in the zone of sintering of 1450-1500°C. And the beginning of ignition of the coal fuel occurs at a distance of 6 m from the hot edge of the kiln, the temperature in the core of the torch is 1670°C. the adequacy of the resulting computer model was evaluated by several parameters, amenable to direct measurement for industrial kiln:

- temperature profile in the kiln body;
- the temperature of the sinter at the exit of the kiln;
- mode of sintering of the material.

Based on the results of the simulation, three technical solutions have been chosen to ensure the necessary cooling of the sintered material in the kiln (reduce the sinter temperature to 1000 °C at a rate not exceeding 15 °C/min):

- deepening of the coal nozzle inside the sintering kiln up to 5 m;
- water cooling of the outer shell of the kiln at a section of 7 m;
- installation in the cooling zone of the spiral with the direction of rotation opposite to the rotation of the sintering kiln.

Thus, using the developed computer model of a tubular rotary kiln, the effect of various structural upgrades on the extent of the cooling zone was evaluated and ways of increasing the extent of the cooling zone to form the optimum phase composition of the nepheline sinter were proposed. The offered variants are universal and can be used with reference to kiln working on gas, with the condition of correcting the combustion regime for another fuel type and refinement of the results obtained.

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЛЛИЯ ИЗ ОБОРОТНЫХ РАСТВОРОВ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА

А.А. Дамаскин [1], *М.Н. Печенкин* [1], *В.Г. Кравченко* [2], *Е.В. Ковалев* [2]

[1] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Санкт-Петербург, Россия

[2] ООО «Николаевский глиноземный завод», Николаевская область, Украина

Введение

На стадии сорбции галлия совместно с ним на анионит сорбируются и примесные элементы (в т.ч. и медь и свинец). Таким образом, анионит выступает в качестве своеобразного фильтра, позволяющего снизить поток примесных компонентов в галлатный раствор.

Для решения этой проблемы было решено исследовать возможность регенерации сорбционных свойств анионита, отобранного из производственного потока, и возможность его очистки от примесных компонентов. В качестве образца сравнения принимался свежий анионит АМН-100. Для регенерации смолы использовались кислоты, исходя из предположения, что элементы сорбируемые на смолу в щелочной среде при обработке кислотой будут наоборот десорбироваться с нее.

Для проверки возможности регенерации анионита, используемого в процессе производства галлия, были отобраны две пробы смолы (рис. 1.):

1) смола АМН-100 из процесса

2) свежая смола АМН-100 (как образец сравнения).

АМН-100 из процесса **Свежий АМН-100**

Рис. 1. Анионит АМН-100

Для проверки возможности очистки смолы от примесей кислотой был поставлен предварительный опыт по регенерации смолы в статических условиях. Для этого смолу обработали при комнатной температуре и выдержали при постоянном перемешивании в 10 кратном объёме щавелевой кислоты ($H_2C_2O_4$) с концентрацией 50 г/дм^3 в течение 4-х часов. В качестве десорбирующего агента была выбрана щавелевая кислота исходя из того, что она является простейшей двухосновной органической кислотой средней силы. [2] Согласно таблице растворимости примесные элементы, сорбирующиеся совместно с галлием на смоле, образуют с щавелевой кислотой соли, которые хорошо растворимы.

Режимы были выбраны, основываясь на уже имеющемся опыте.

Результаты данного опыта и проведенного на их основе расчета представлены в таблице. 1.

Таблица 1.

Результаты опыта по обработке смолы щавелевой кислотой

Описание	Ед. изм.	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Ga	Cu	Pb
Смола из процесса	**%**	**5,400**	**0,7850**	**0,0043**	**2,300**	**10,450**	**0,0390**	**0,150**	**0,1050**	**0,0094**
Смола после регенерации	%	0,850	0,555	0,0041	2,850	1,5500	0,0098	0,0395	0,0475	0,0195
Смола из процесса	г/дм^3 смолы	16,314	2,3716	0,0130	6,9486	31,571	0,1178	0,4532	0,3172	0,0282
Смола после регенерации	г/дм^3 смолы	3,004	1,9611	0,0144	10,0707	5,4770	0,0346	0,1396	0,1678	0,0689
Раствор после регенерации	г/дм^3	1,500	0,11	0,0009	0,0141	2,8000	0,0115	0,038	0,0103	0,0005
Процент извлечения, с учетом изменения массы смолы	**%**	**88,0**	**46,0**	**27,1**	**5,3**	**88,7**	**80,8**	**79,9**	**65,4**	**-59,4***

Примечание: * – возможно ошибка анализа связанная с высокой неоднородностью смолы.

Полученные результаты подтверждают очистку смолы от основных макрокомпонентов щавелевой кислотой.

Методика постановки опытов

Для определения кинетики процесса обработки (регенерации) смолы была поставлена серия опытов, направленная на изучение данного процесса с использованием таких кислот как щавелевая, уксусная, сульфосалициловая, серная. Уксусная кислота, так же как и щавелевая, образует хорошо растворимые соли с примесными элементами [3]. Сульфосалициловая кислота аналогично щавелевой образует растворимые в воде комплексы с большинством ионов многовалентных металлов. [4].

Режимные параметры испытаний представлены в табл. 2.

Таблица 2.

Режимные параметры опытов обработки анионита органическими кислотами

Параметр	Ед. изм.	Значение
Объем загружаемой смолы	см^3	10
Температура процесса	°С	20-25
Используемые кислоты		Щавелевая (50 г/дм^3); Уксусная (10 %); Сульфосалициловая (50 г/дм^3) Серная (10%)
Объем отбираемых проб	см^3	10
Количество отбираемых проб	шт.	10
Линейная скорость подачи кислоты	м/ч	0,34

В результате обработки смолы органическими кислотами в динамическом режиме были получены данные изотерм обработки анионита кислотами (табл. 3-6).

Таблица 3.

Результаты обработки анионита АМН-100 щавелевой кислотой

Регенерат	Содержание компонента, г/дм^3									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Ga	Cu	Pb
1	0,0022	0,51	0,016	<0,0005	0,020	0,14	0,029	0,0025	0,013	
2	0,019	4,1	0,15	0,0005	0,024	0,99	0,069	0,050	0,077	
3	0,052	10,4	0,16	0,0009	0,012	3,3	0,019	0,086	0,019	
4	0,066	6,6	0,13	0,0009	0,023	5,6	0,005	0,079	0,0135	
5	0,052	3,6	0,13	0,0007	0,031	6,5	0,002	0,049	0,0080	
6	0,031	1,5	0,065	0,0005	0,029	3,8	0,0019	0,024	0,043	
7	0,020	0,53	0,042	<0,0005	0,028	1,6	0,0018	0,014	0,040	
8	0,012	0,37	0,03	<0,0005	0,024	1,1	0,0015	0,0094	0,027	
9	0,0096	0,30	0,028	<0,0005	0,026	0,82	0,0015	0,0082	0,022	
10	0,010	0,21	0,022	<0,0005	0,029	0,56	0,0047	0,0062	0,017	
Смола исходная	**0,0180**	**16,516**	**2,4625**	**0,0138**	**6,9069**	**32,132**	**0,1201**	**0,4505**	**0,3003**	**0,027**
Смола конечная	**0,0631***	**1,6517**	**1,7417**	**0,0093**	**9,0090***	**0,2432**	**0,0450**	**0,1081**	**0,0450**	

Примечание: жёлтым отмечены регенераты в которых содержится основная часть компонента. * – увеличение содержания связано с пересчетом результатов из % в г/дм^{3}смолы и уменьшением объема смолы при обработке (сжатие смолы).

Полученные данные анализов регенератов позволяют сделать вывод о том, что основная часть примесных компонентов извлекается первыми 5-6 объёмами щавелевой кислоты.

Таблица 4.

Результаты обработки анионита АМН-100 уксусной кислотой

Регенерат	Содержание компонента, г/дм^3									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Ga	Cu	Pb
1	0,0047	0,021	<0,0005	<0,0005	1,3	0,36	0,078	0,0017	0,010	
2	0,011	0,29	0,0015	<0,0005	5,9	5,8	0,10	0,0018	0,078	
3	0,013	1,6	0,0075	<0,0005	3,5	15,5	0,021	0,007	0,084	
4	0,012	3,9	0,025	<0,0005	0,72	11,9	0,0085	0,025	0,072	
5	0,013	3,7	0,026	<0,0005	0,26	4,9	0,0084	0,030	0,058	
6	0,013	2,5	0,016	<0,0005	0,082	1,4	0,0082	0,028	0,044	
7	0,013	2,0	0,010	<0,0005	0,041	0,61	0,0085	0,024	0,032	
8	0,013	1,5	0,0077	<0,0005	0,011	0,23	0,0082	0,021	0,023	
9	0,013	1,0	0,0065	<0,0005	0,0061	0,12	0,0083	0,020	0,017	
10	0,015	0,71	0,0042	<0,0005	0,0041	0,078	0,0083	0,014	0,013	
Смола исходная	**0,0180**	**16,5165**	**2,4625**	**0,0138**	**6,9069**	**32,1321**	**0,1201**	**0,4505**	**0,3003**	**0,027**
Смола конечная	**0,0631***	**2,4024***	**3,0030***	**0,0195***	**0,4204**	**0,5405**	**0,0450**	**0,2583**	**0,1081**	

Примечание: желтым отмечены регенераты в которых содержится основная часть компонента. * – увеличение содержания связано с пересчетом результатов из % в г/дм^{3}смолы и уменьшением объема смолы при обработке (сжатие смолы).

Таблица 5.

Результаты обработки анионита АМН-100 сульфосалициловой кислотой

Регенерат	Содержание компонента, г/дм^3									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Ga	Cu	Pb
1	0,0014	0,41	0,024	<0,0005	0,0089	0,0073		0,003	0,019	< 0,0005
2	0,0053	1,6	0,071	<0,0005	0,039	0,023		0,011	0,019	< 0,0005
3	0,012	2,3	0,087	<0,0005	0,44	0,9		0,028	0,011	0,0007
4	0,014	1,9	0,074	<0,0005	1,3	3,1		0,031	0,012	0,0006
5	0,019	2,2	0,088	<0,0005	1,8	4,9		0,042	0,026	0,0009
6	0,016	1,9	0,078	<0,0005	1,3	4,4		0,038	0,035	0,0008
7	0,018	1,8	0,079	<0,0005	0,97	4,1		0,04	0,056	0,0025
8	0,024	2	0,088	<0,0005	0,78	4,3		0,046	0,079	0,0047
9	0,026	1,7	0,088	<0,0005	0,57	3,6		0,044	0,074	0,0050
10								0,026	0,035	0,0022
Смола исходная	**0,0180**	**16,5165**	**2,4625**	**0,0138**	**6,9069**	**32,1321**	**0,1201**	**0,4505**	**0,3003**	**0,027**
Смола конечная	**0,0601***	**0,8709**	**1,9520**	**0,0141***	**0,4505**	**0,8709**	**0,0691**	**0,0841**	**0,0571**	

Примечание: желтым отмечены регенераты в которых содержится основная часть компонента. * – увеличение содержания связано с пересчетом результатов из % в г/дм^{3}смолы и уменьшением объема смолы при обработке (сжатие смолы).

Таблица 6.

Результаты обработки анионита АМН-100 серной кислотой

Регенерат	Содержание компонента, г/дм^3									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Ga	Cu	Pb
1	0,003	0,9	0,016	0,0001	0,58	1,6		0,012	0,0058	0,0004
2	0,03	11,8	0,13	0,0001	0,57	15,7		0,11	0,15	0,0006
3	0,06	9,7	0,4	0,0008	0,65	13,6		0,18	0,14	0,0009
4	0,025	2,6	0,13	0,0003	0,88	4		0,058	0,032	0,0011
5	0,0067	0,75	0,049	0,0002	0,59	0,96		0,016	0,0088	0,0011
6	0,0011	0,21	0,027	0,0002	0,35	0,14		0,0038	0,003	0,001
7	0,0003	0,07	0,012	0	0,16	0,03		0,0013	0,0012	0,0006
8	0,0002	0,035	0,0076	0	0,082	0,012		0,0006	0,0006	0,0005
9	0,0001	0,027	0,0068	0	0,058	0,0076		0,0005	< 0,0005	0,0006
10	0,0002	0,024	0,0061	0	0,045	0,0062		0,0004	< 0,0005	0,0005
Смола исходная	**0,0180**	**16,516**	**2,4625**	**0,0138**	**6,9069**	**32,132**	**0,1201**	**0,4505**	**0,3003**	**0,027**
Смола конечная	**0,0158**	**0,4430**	**2,3734**	**0,0098**	**0,0728**	**0,1076**	**0,0000**	**0,0443**	**0,0070**	**0,0380**

На основании данных химического анализа смол до и после обработки органическими кислотами с учетом изменения объёма смол в процессе обработки были посчитаны извлечения примесных компонентов. Результаты представлены в табл. 7.

Таблица 7.

Извлечение примесных компонентов из анионита АМН-100

Регенерат	Извлечение компонента,%								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Ga	Cu
Щавелевая	79,7	93,0	47,7	47,6	11,8	99,5	73,3	83,8	90,8
Уксусная	83,9	89,3	5,8	4,7	95,7	98,8	72,1	59,5	76,9
Сульфо-салициловая	81,1	96,4	42,6	22,2	95,7	98,1	59,9	87,6	88,6
Серная	12,2	97,3	3,6	29,0	98,9	99,7	100,0	90,2	97,7

Извлечение основных примесных компонентов из смолы составляет более 60 %.

Для проверки сорбирующих свойств смол, прошедших обработку щавелевой, уксусной, сульфосалициловой и серной кислотами были проведены опыты с синтетическим галлий-содержащим раствором, соответствующим по содержанию основных компонентов заводскому раствору, подаваемому на сорбцию с содержанием Ga = 0,14 г/дм^3.

Режимные параметры испытаний смол после кислотной обработки и образцов сравнения представлены в табл. 8.

Таблица 8.

Режимные параметры опытов сорбции галлия анионитами

Параметр	Ед. изм.	Значение
Объём загружаемой смолы	см^3	10*
Температура процесса	°С	20-25
Объём отбираемых проб	см^3	10
Количество отбираемых проб	шт.	10
Линейная скорость подачи раствора	м/ч	0,34

Примечание: * – для проб сравнения (чистая и отработавшая смола НГЗ) объём равен 10 для остальных смол исходный объем равен 6 см^3, конечный 8,0-8,6 см^3.

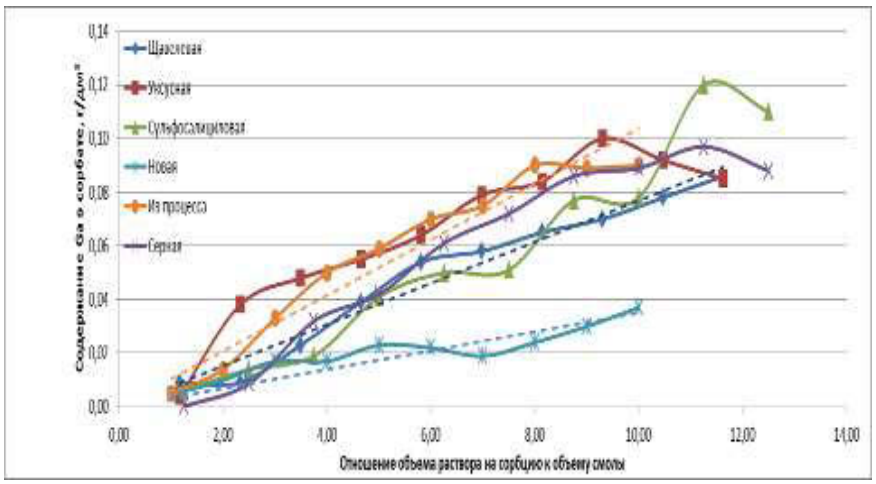
Результаты определения изотерм сорбции смолами после кислотной обработки и образцов сравнения (новая смола и смола из процесса) представлены в табл. 9 и на рис. 2.

Таблица 9.

Содержание Ga в сорбатах при лабораторном моделировании сорбции после регенерации смолы АМН-100 различными кислотами

Объём сорбата к смоле	Содержание Ga в сорбате, г/дм^3					
	щавелевая*	уксусная*	сульфо-салициловая*	Смола		Серная*
				свежая	из процесса	
1	0,0090	0,004	0,0060	0,0045	0,0051	0,0002
2	0,0090	0,038	0,014	0,010	0,014	0,0087
3	0,023	0,048	0,019	0,017	0,033	0,032
4	0,039	0,055	0,041	0,017	0,050	0,042
5	0,054	0,064	0,050	0,023	0,059	0,061
6	0,058	0,079	0,051	0,022	0,07	0,072
7	0,065	0,084	0,077	0,019	0,075	0,086
8	0,070	0,1	0,078	0,024	0,09	0,089
9	0,078	0,092	0,12	0,03	0,089	0,097
10	0,086	0,085	0,11	0,037	0,09	0,088

Примечание: * – для проб сравнения (чистая и отработавшая смола НГЗ) объём равен 10 для остальных смол исходный объем равен 6 см^3, конечный 8,0-8,6 см^3.



Пунктиром обозначены линии трендов

Рис. 2. Содержание Ga в сорбатах

На основании полученных данных были построены изотермы сорбции Ga из синтетического раствора (рис. 3).

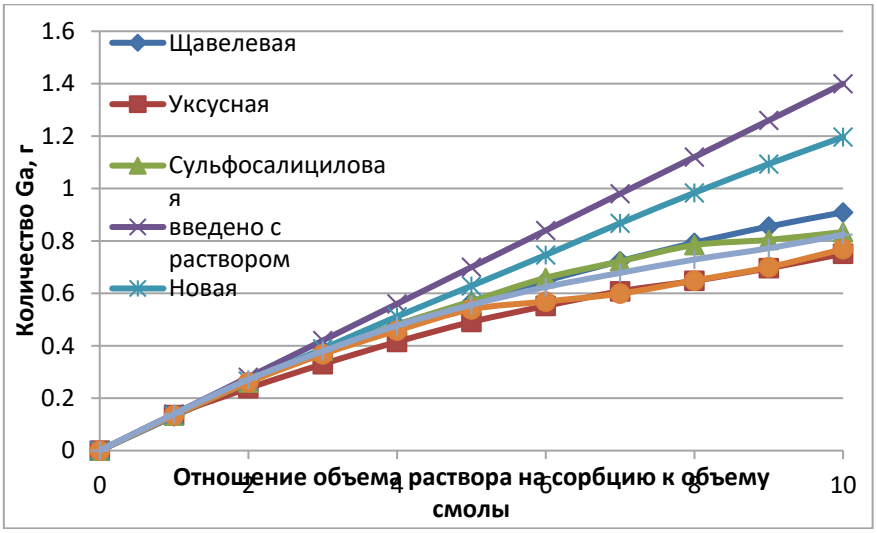


Рис. 3. Изотермы сорбции Ga

На основании данных сорбции галлия из синтетического раствора было определено количество галлия сорбированное при проведении опытов и проведено сравнение данных значений относительно новой смолы АМН-100 (табл. 10).

Таблица 10.

Сравнение сорбции Ga регенерированными смолами и образцом сравнения

Образец смолы	Сорбировано Ga из раствора при испытании, г	В % относительно новой смолы АМН-100
после обработки щавелевой кислотой	0,909	76
после обработки уксусной кислотой	0,751	63
после обработки сульфосалициловой кислотой	0,834	70
новая смола	1,1965	100
смола из процесса	0,7689	64
после обработки серной кислотой	0,8241	69

Выводы

Из полученных данных по сорбции Ga после регенерации можно сделать вывод что:

- обработка смолы щавелевой и сульфосалициловой кислотой позволяет повысить сорбционные свойства анионита на 15-20 %;
- обработка органическими и серной кислотами позволяет удалить основную массу примесных компонентов;
- обработка смолы серной кислотой увеличивает сорбционную емкость всего на 5 отн. %.

Смола выполняет в данной технологии производства галлия несколько функций:

- роль концентрирующего агента;
- роль «фильтра» для примесей

ЛИТЕРАТУРА

1. ТУ У 24.1-30168850-021-2002 Анионит АМН-100
2. Б.В. Некрасов Курс общей химии, ГОСХИМИЗДАТ Москва 1962г., с. 468
3. Б.П. Надеинский Теоретические обоснования и расчеты в аналитической химии, Государственное издательство «Советская наука» Москва, 1956г., 188
4. З. Марченко Фотометрическое определение элементов, Издательство МИР Москва 1971 г., с. 171

IMPROVEMENT OF TECHNOLOGY FOR GALLIUM PRODUCTION FROM SPENT LIQUORS OF ALUMINA REFINERIES

A.A. Damaskin [1], *M.N. Pechyonkin* [1], *V.G. Kravchenko* [2], *E.V. Kovalev* [2]

[1] «RUSAL Engineering and Technology Center» LLC, Saint Petersburg, Russia
[2] Nikolaev Alumina Refinery, Nikolaev Ukraine

At Nikolaev alumina refinery gallium is currently produced as follows:

- dealuminizing of spent liquor;
- removal of tricalcium aluminate hydrate (TCA), slurry filtration on filter press;
- gallium sorption and preparation of gallate solution;
- cementation of crude gallium;
- treatment of crude gallium.

Anion exchange resin is used for sorption and preparation of gallate solution.

Gallium concentrating due to sorption with anion exchange resin provides for increase of gallium concentration from 0.3 to 1.3 g/dm^3. This method helps to reduce production flows and costs of production of metallic gallium.

During the sorption anion exchange resin absorbs gallium and a number of impurity elements (incl. copper, lead). So anion exchange resin functions as so called filter that provides for reduction of impurity ingress into gallate solution but it gradually reduces the sorption properties of anion exchange resin.

To eliminate this problem the possibility to regenerate sorption properties of anion exchange resin from the production process and to treat it from impurities was studied.

Some acid solutions (oxalic, vinegar, sulphosalicylic, Sulphur acids) were tested as cleaning agents.

Over 60 % of main impurity components were removed from the resin.

To study sorption properties of the resin after cleaning with oxalic, vinegar, sulphosalicylic, Sulphur acids a number of tests was performed with synthetic Ga-solution similar to the production liquor used for sorption in terms of main components and Ga = 0.14 g/dm^3.

Based on the results of gallium sorption after regeneration the following conclusions can be made:

- after cleaning of resin with oxalic and sulphosalicylic acids sorption properties of the anion exchange resin increased by 15-20 %;
- cleaning the resin with organic and Sulphur acids helps to remove greater part of impurity components;
- cleaning the resin with Sulphur acid improves sorption properties only by 5 rel.%.

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ГИДРОДИНАМИКИ ПРИ МОДЕРНИЗАЦИИ ГОЛОВНОГО СГУСТИТЕЛЯ АГК

Д.С. Майоров, А.А. Дамаскин, А.В. Александров

ООО «РУСАЛ ИТЦ», Россия

Сгуститель является ключевой технологической единицей в задаче разделения твердой и жидкой фаз пульпы в гидрометаллургии. Конструкция сгустителя, как правило, включает в себя:

- питающий стакан, в котором происходит диссипация энергии потока питания и перемешивание пульпы питания с реагентами (флокулянты, коагулянты), повышающие скорость осаждения пульпы в сгустителе;
- перемешивающее устройство, при помощи которого происходит дополнительное уплотнение шлама и перемещение его к отводному патрубку;
- рабочий объем аппарата.

Характер течения пульпы внутри питающего стакана оказывает существенное влияние на эффективность процесса флокуляции, а, следовательно, на размер и плотность сформированных флокул к моменту выхода из питающего стакана, на скорость осаждения пульпы, производительность, чистоту слива, плотность песков в сгустителе.

Традиционно эффективность процесса флокуляции в лабораторных условиях оценивают за счет измерения скорости осветления пульпы в седиментационных тестах в мерном цилиндре. Необходимые длительность и интенсивность перемешивания пульпы и флокулянта обеспечивают перемещением плунжера внутри мерного цилиндра. Количественную оценку интенсивности перемешивания пульпы и флокулянта внутри мерного цилиндра, как правило, не проводят, тем более не оценивают соответствие лабораторных условий перемешивания пульпы с флокулянтом с условиями смешения в питающем стакане промышленного сгустителя. Применив возможности вычислительной гидродинамикой (CFD моделирование) в дополнении к специализированным лабораторным исследованиям, можно дать количественную оценку оптимальных условий для процесса флокуляции пульпы и определить мероприятия, которые обеспечат данные условия в питающем стакане сгустителя.

В представленной работе были проведены тесты по осаждению пульпы питания головных сгустителей агитационного выщелачивания АО «РУСАЛ Ачинск», а также исследования процессов флокуляции пульпы при помощи технологии FBRM, которая позволяет отслеживать динамику изменения размеров частиц в системе в реальном времени. В ходе лабораторных работ было выявлено, что процесс флокуляции сопровождается максимальным ростом агломераций частиц при сдвиговых скоростях, не превышающих 100 $с^{-1}$, и длительности флокуляции в пределах 10-20 с. При более высоких сдвиговых скоростях или длительности смешения пульпы и флокулянта процесс разрушения флокул начинает доминировать над процессом агломерации частиц.

CFD моделирование исходной конструкции питающего стакана сгустителя выявило следующие недостатки:

- высокие сдвиговые скорости внутри питающего стакана (около 200 $с^{-1}$);
- половина частиц пульпы питания покидает питающий стакан сгустителя менее чем за 1,5 с.

Для устранения вышеизложенных недостатков питающего стакана, была проработана цилиндрическая конструкция питающего стакана с тангенциальным вводом пульпы питания и полкой, увеличивающей время пребывания частиц внутри питающего стакана. При помощи CFD моделирования были оптимизированы размеры питающего стакана, которые способны

обеспечить сдвиговые скорости внутри питающего стакана до 100 $с^{-1}$ и средним временем пребывания частиц в питающем стакане в районе 10 с.

По результатам CFD моделирования были проработаны эскизы изменений в системе питания сгустителя, запущена реконструкция одного из головных сгустителей АО «РУСАЛ Ачинск». Ожидается снижение содержания твердого в сливе сгустителя на 30 %.

CFD APPLICATION IN MODERNIZATION OF THE HEAD THICKENER AT ACHINSK REFINERY

D.S. Maiorov [1], *A.A. Damaskin* [1], *A.V. Aleksandrov* [2]

[1] «RUSAL Engineering and Technology Center» LLC, Saint-Petersburg, Russia

[2] «RUSAL Engineering and Technology Center» LLC, Achinsk, Russia

The thickener is a key technological unit for separating solid and liquid phases of the slurry in hydrometallurgy. The thickener construction includes:

- feedwell for energy dissipation of the feed stream and mixing the slurry with reagents (flocculants, coagulants), which increase the rate of slurry sedimentation in the thickener;
- mixing device for additional compaction of the slurry and its transfer to discharge pipe;
- working volume of the vessel.

The nature of the slurry flow inside the feedwell has a significant effect on the efficiency of flocculation process, and therefore on the size and density of the formed floccules at the exit of feedwell, slurry sedimentation rate, capacity, overflow clarity, and sand density in the thickener.

Traditionally, the efficiency of the flocculation process in laboratory conditions is assessed by measuring the rate of slurry clarification in sedimentation tests in a measuring cylinder. The required time and intensity of slurry mixing with flocculant are maintained by moving the plunger inside the measuring cylinder. Quantitative assessment of slurry mixing rate with flocculant within a measuring cylinder is usually not performed, moreover, the conformity of laboratory conditions for slurry mixing with flocculant and mixing conditions in a feedwell of an industrial thickener is not assessed. The capabilities of computational fluid dynamics (CFD modelling) along with specialized laboratory tests can help to quantify the optimal conditions for slurry flocculation process and to determine the measures that will ensure such conditions in the thickener feedwell.

In this work the sedimentation tests of head thickener slurry of JSC "RUSAL Achinsk" and slurry flocculation processes were studied. The flocculation processes were tested using FBRM technology, which provides for online monitoring of the dynamics of particle size changes in the system. The laboratory tests proved that the flocculation process is accompanied by the maximum growth of agglomerates of particles and maximum rate of sedimentation at shear rates not exceeding 100 s^{-1} and mixing time within 10-20 seconds. At higher shear rates or higher mixing time the process of agglomerate breakage begins to prevail over the particle growth.

CFD modelling of initial design of the thickener showed the following drawbacks:

- high shear rates in the area of main slurry flow streamlines inside the feedwell (about 200 s^{-1});
- extremely short residence time of 50% solids in the feedwell (less than 1.5 seconds);
- the other half of particles hang in the feedwell for up to 15 seconds, which, together with high shear rates, leads to intensive destruction of agglomerates.

To eliminate the mentioned drawbacks the cylindrical design of feedwell with tangential feeding of the slurry and shelf for increasing the residence time of particles inside the feedwell was developed. CFD modelling helped to optimize the feedwell dimensions. The developed feedwell has a shear rate of less than 100 s^{-1} and mean residence time of particles about 10 seconds.

Design sketches of changes to the feed system of the thickener were developed based on the results of CFD modelling. The reconstruction of head thickener of JSC "RUSAL Achinsk" has commenced. It is anticipated that the solids content in the thickener's overflow will decrease by 30%.

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ СПОСОБЫ УТИЛИЗАЦИИ ПЫЛИ ГАЗООЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА

И.И. Шепелев [1], Н.Н. Бочков [1], И.С. Стыглиц [2], Е.И. Жуков [3], А.Ю. Сахачев [3], А.М. Немеров [3], Е.Н. Еськова [2], А.М. Жижаев [4], Н.В. Головных [5]

[1] НИО ООО «ЭКО-Инжиниринг», г. Ачинск, Россия
[2] Красноярский государственный аграрный университет, г. Красноярск, Россия
[3] АО «РУСАЛ Ачинск», г. Ачинск, Россия
[4] Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия
[5] Институт геохимии СО РАН, г. Иркутск, Россия

В АО «РУСАЛ Ачинск» кроме отходов гидрохимического производства имеется большое количество твердых мелкодисперсных алюмосиликатных, карбонатных и щелочных отходов газоочистных сооружений различных технологических аппаратов глиноземного и содового производства, а также электрофильтров очистки отходящих газов тепловых агрегатов теплоцентрали, входящей также в состав комбината. Учитывая необходимость использования основной доли пыли в технологии, на комбинате организован ее пылевозврат. Вместе с тем, образуемые объемы пыли для технологии в таком количестве не нужны и делаются попытки поиска альтернативных способов ее утилизации. При проведении настоящих исследований было опробовано использование этих отходов в качестве активирующих добавок в нефелиновое вяжущее при производстве щебеночно–песчаных дорожных смесей.

Изучение физико-химических, минералогических и морфологических характеристик отходов, осуществлялось с помощью рентгенофазового анализа (РФА), который проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с использованием $Cu_{K\alpha}$-излучения (λ=1,544 нм), шаг сканирования 0,02 град, время накопления в точке 1 сек. Микроструктуру и морфогеометрию минеральных продуктов исследовали на сканирующем электронном микроскопе *TM-3000* (*Hitachi*, Япония) в обратно отраженных электронах (ускоряющее напряжение 15 кэВ). Микрорентгеноспектральный анализ выполняли на встроенном энергодисперсионном спектрометре (*Bruker*) с помощью системы микроанализа *Quantax-70*.

Первоначально были исследованы минералогический состав пыли газоочистных сооружений различных технологических аппаратов глиноземного и содового производств и определены прочностные характеристики дорожных смесей с активирующими добавками пыли. Минералогический состав различных видов пыли газоочистных сооружений глиноземного и содового производства приведен в табл.1.

По результатам проведенных рентгенофазовых исследований пыль от электрофильтров печей спекания №1–5 АО «РУСАЛ Ачинск» (источник выделения №0037) представлена в основном сильвинитом, в небольших количествах в ней содержится нефелин, канкринит, глазерит. Пыль электрофильтров котлов ТЭЦ АО «РУСАЛ Ачинск» в основном содержит кварц (SiO_2). Пыль на выходе из газоочистных сооружений барабанных сушилок соды содержит карбонаты натрия Na_2CO_3 и калия K_2CO_3 (таблица 3.4). Пыль электрофильтров печей обжига известняка содержит в основном кальцит ($CaCO_3$) и оксид кальция (CaO), установлено также наличие ангидрита ($CaSO_4$), полуводного гипса ($CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$), гипсового камня ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) и эттрингита $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$.

Таблица 1.

Состав пыли газоочистных сооружений глиноземного и содового производства

№ п/п	Наименование пыли	Основной состав (более 40 %)	Содержание в количестве 10-25 %	Следы (менее 5 %)
1.	Пыль ЭФ печей спекания №№ 1-5 с источника №0037	KCl	Шихта нефелиновой руды ($K_3Na(SO_4)_2$, Na_2CaCO_3 $[AlSiO_4]_6 \cdot 3H_2O$	NaCl
2.	Пыль ЭФ котлов ТЭЦ	SiO_2	Fe_2O_3 , CaO	$CaSO_4$, $3Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2$
3.	Пыль ГОС барабанных сушилок соды	Na_2CO_3	K_2CO_3	Na_2SO_4
4.	Пыль ЭФ печей обжига известняка	$CaCO_3$, CaO	$CaSO_4$, $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	SiO_2, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$

Определение прочности на сжатие образцов из дорожной смеси на нефелиновом вяжущем проводилось в возрасте 7, 14, 28 и 90 суток.

Результаты испытаний прочностных характеристик образцов щебеночно–песчаной дорожной смеси, с нефелиновым вяжущим (30 %– нефелиновый шлам, 5 % – гипсоангидритовые отходы) с добавками пыли различных газоочистных сооружений АО «РУСАЛ Ачинск» приведены на рис. 1. Прочность на сжатие образцов щебеночно–песчаной дорожной смеси с нефелиновым вяжущим, включающем гипсоангидритовые отходы и добавки пыли газоочистных сооружений глиноземного производства, в 8-суточном возрасте возросла с 10,7 до 13,2-14,2 МПа (рис.1).

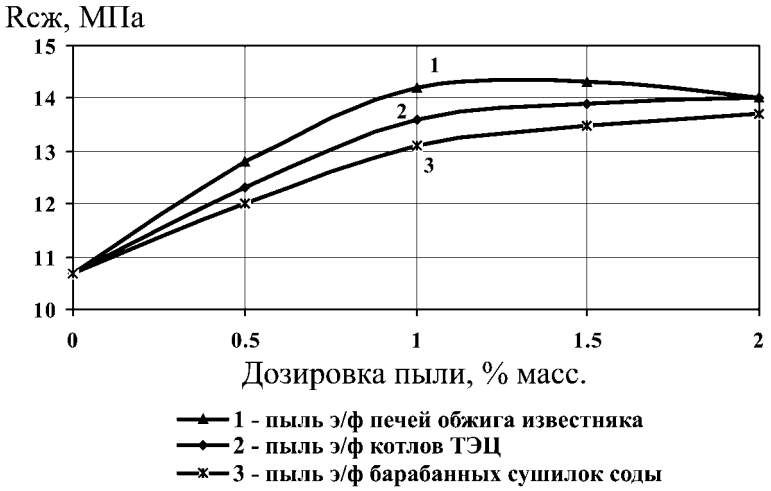


Рис. 1. Прочность на сжатие щебеночно-песчаной смеси на нефелиновом вяжущем (30 % НШ, 5 % ГАО) с добавкой пыли в возрасте 28-суток

Установлено, что оптимальное содержание пыли в дорожных смесях с нефелиновым вяжущим практически для всех исследуемых добавок одинаково и равно 1 %. В образцах дорожной смеси с добавкой пыли газоочистных установок барабанных сушилок соды более низкие показатели прочности по сравнению со смесью с пылью электрофильтров печей обжига известняка и пылью котлов ТЭЦ (рис.1).

Одним из необходимых показателей качества дорожно-строительных материалов при устройстве оснований дорожных одежд, особенно в Сибири, является морозостойкость. Для повышения морозостойкости образцов из щебеночно–песчаной смеси с нефелиновым

вяжущим в качестве активных минеральных добавок была исследована пыль газоочистных сооружений различных технологических процессов глиноземного и содового производства: печей обжига известняка, печей спекания, котлов ТЭЦ, барабанных сушилок соды АО «РУСАЛ Ачинск».

Ввиду медленного характера твердения нефелинового вяжущего морозостойкость образцов щебеночно-песчаной нефелиновой дорожной смеси с добавками пыли определяли после 90 суток твердения образцов во влажных условиях. Режим испытаний – 25 циклов замораживания-оттаивания водонасыщенных образцов при температуре минус 22 °С. Результаты испытаний образцов дорожной смеси на нефелиновом вяжущем с добавками пыли газоочистных сооружений глиноземного и содового производства АО «РУСАЛ Ачинск» приведены на рис.2.

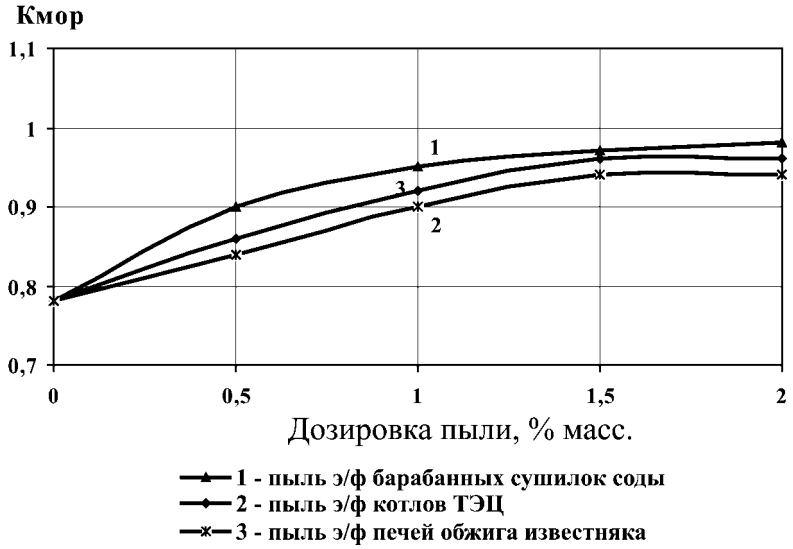
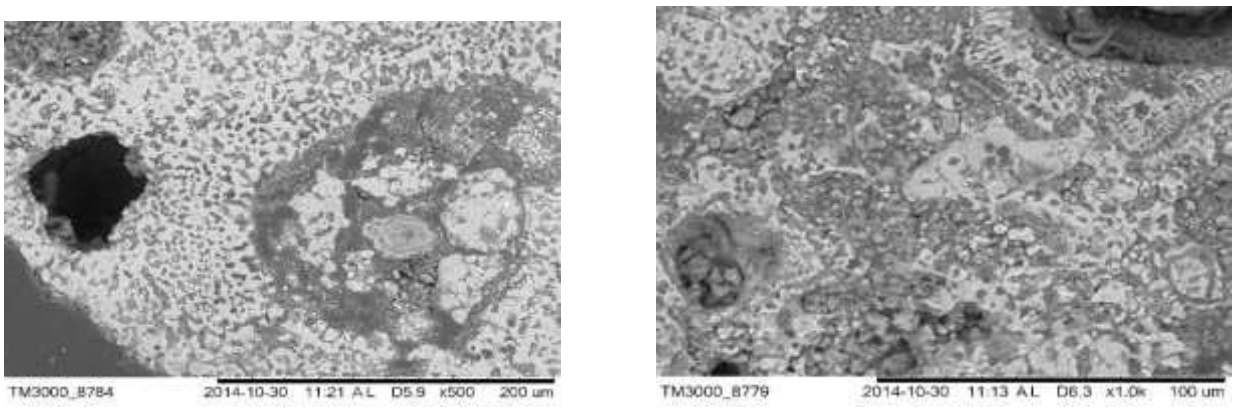


Рис.2 . Влияние пыли в нефелиновом вяжущем (30% НШ, 5% ГАО) на морозостойкость щебеночно-песчаной смеси после 25 циклов испытания при t = –22ºС, 90 суток

Как видно из рисунка 2 наиболее высокие показатели по морозостойкости имеют образцы щебеночно-песчаной нефелиновой смеси, с добавкой пыли газоочистных установок барабанных сушилок соды в количестве 1,0–1,5% масс. При этом морозостойкость увеличилась на 25,7 %. Наличие в составе пыли газоочистных установок барабанных сушилок соды тонкодисперсных частиц натрита (Na_2CO_3), трона $Na_3H(CO_3)_2$ и мисенита ($KHSO_4$) обеспечивает более высокую степень гидратации белита, снижение водопоглощения образцов и повышение их морозостойкости.

Добавки в щебеночно - нефелиновую смесь пыли электрофильтров печей обжига известняка приводят к химическим превращениям с образованием эттрингита и двухкальциевого силиката в 7-суточном возрасте. С помощью электронно-микроскопических исследований образцов нефелинового вяжущего с добавкой 5 % гипсоангидритовых отходов и 1% пыли электрофильтров печей обжига известняка было отмечено, что в структуре затвердевших образцов в первые сутки образуются отдельные центры кристаллизации гидратирующихся частиц нефелинового шлама, с агрегированными в них частицами ангидрита, гипса, эттрингита и кальцита (рис.3а). Затем, в последующие 7 суток, наблюдалось структурирование компонентов нефелинового вяжущего с образованием эттрингита (рис.3б). Наличие в пыли электрофильтров печей обжига известняка в больших количествах кальцита ($CaCO_3$) и оксида кальция (CaO), а также ангидрита ($CaSO_4$) и его гидратов – бассанита ($CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$) и гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) приводит к образованию новых соединений, обеспечивающих ускорение твердения образцов.



а) б)

Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки затвердевших образцов щебеночно-нефелиновой смеси с добавкой 1 % пыли электрофильтров печей обжига известняка: а – через 1 сутки; б – через 7 суток

При добавках в щебеночно-гипсо-нефелиновую смесь 1,5 % пыли газоочистной установки барабанных сушилок соды наряду с образованием эттрингита и гидратированного двухкальциевого силиката установлено новое соединение – канкринит $Na_6Ca_2Al_6Si_6O_{24}(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$, который образуется по реакции:

$$3\ Na_2O \cdot Al_2O_3 + 8\ (2CaO \cdot SiO_2) + 2\ CaCO_3 + 18H_2O =$$

$$= Na_6Ca_2Al_6Si_6O_{24}(CO_3)_2 \cdot 2H_2O + 14\ CaO(OH)_2 + 2\ CaO \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O \quad (1)$$

Это подтверждают микрофотографии и дифрактограммы щебеночно-нефелиновой смеси с добавками гипсоангидритовых отходов (5% масс.) и пыли газоочистных сооружений барабанных сушилок соды (1,5% масс.), на которых после 14–суток отмечено присутствие эттрингита ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$), канкринита ($Na_6Ca_2Al_6Si_6O_{24}(CO_3)_2 \times 2H_2O$ и гидратированного силиката кальция – гиллебрандита ($Ca_2SiO_4 \cdot H_2O$). На термограмме щебеночно-нефелиновой смеси с добавками 5 % гипсоангидритовых отходов и 1,5 % пыли газоочистной установки барабанных сушилок соды (через 28 суток) кроме эттрингита и канкринита идентифицируется гидратированный двухкальциевый силикат (739,5°С).

Добавки в щебеночно-нефелиново смесь кальцит-содержащих соединений, находящихся в пыли газоочистных сооружений барабанных сушилок соды, частично замещают сульфат-ион на карбонат-ион, что активирует процесс твердения смеси и ведет к образованию новых вяжущих соединений. При введении в дорожную смесь 1 % пыли электрофильтров печей обжига известняка благодаря высокой дисперсности гипсоангидритовых отходов и пыли электрофильтров наблюдается повышенное структурирование компонентов нефелинового вяжущего и образование условно-замкнутых пор в объеме твердеющих дорожных смесей. Повышение прочности щебеночно-нефелиновой смеси с пылью газоочистных сооружений барабанных сушилок соды (1,5 %) объясняется образованием эттрингита ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$), канкринита ($Na_6Ca_2Al_6Si_6O_{24}(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и гидросиликата кальция – гиллебрандита ($Ca_2SiO_4 \cdot H_2O$).

Другим перспективным направлением вторичного использования отходов газоочистных сооружений глиноземного производства может стать сельское хозяйство. Известно [1], что в качестве химических мелиорантов могут использоваться известьсодержащие отходы промышленности. В настоящее время в Красноярском крае кислые почвы составляют 943,2 тыс. га или 30,1% площади пахотных земель. Наибольшее распространение кислые почвы имеют в таежной и подтаежной зоне (Казачинский, Тюхтетский, Пировский, Козульский, Больше-Улуйский, Енисейский, Бирилюсский районы) где составляют 96,5 % обследованной площади, в том числе сильнокислые составляют 21,1 %, среднекислые – 56 %, и слабокислые – 19,4 %. В зоне кислых почв высокий удельный вес занимают серые лесные и дерново-подзолистые почвы. В структуре почвенного покрова значительные площади приходятся на серые лесные почвы.

Они занимают 26,9%, в том числе серые и светло-серые – 6,9%, темно-серые – 20,0%. На дерново-подзолистые почвы приходится 5,1%. Почвы других природных округов характеризуются в основном слабокислой реакцией. Почвы становятся кислыми вследствие вытеснения ионами водорода H+ катионов кальция, магния, натрия и калия. Процесс этот обратимый, pH почвы можно повысить внесением этих элементов. Но наиболее экономично для повышения pH почвы использовать кальций, кроме того, он является очень важным элементом питания растений, улучшает структуру почвы, делает ее рассыпчатой, гранулированной, стимулирует развитие полезных почвенных микроорганизмов, особенно бактерий обогащающих почву азотом. Внесение кальцийсодержащих соединений приводит к значительному улучшению свойств почвы и роста растений. В этой связи поглощение катионами почвы кальцийсодержащих отходов может играть положительную роль, а сами отходы будут выступать химическим мелиорантом почвы [2, 3].

На первом этапе был выполнен химический анализ неорганической пыли на выходе из электрофильтров различных печей спекания. Результаты химического анализа пыли электрофильтров печей спекания приведены в табл.2. Анализ табл.2 показал, что на выходе из электрофильтров печей спекания содержание отдельных соединений сильно отличается. Так, основной состав пыли электрофильтров печей спекания № 1,7,9 составляет кальцит ($CaCO_3$) и оксид кальция (CaO). А пыли электрофильтров печей спекания №2, 4, 5, 6 содержат в основном сильвинит (KCl) и галит (NaCl), что подтверждают данные рентгенофазового анализа (рис.4).

Таблица 2.

Результаты испытаний пыли электрофильтров печей спекания

Определяемый показатель	Массовая доля компонента, %								
	Печь №1	Печь №2	Печь №4	Печь №5	Печь №6	Печь №7	Печь №8	Печь №9	Печь №10
SiO_2	7,94	5,44	2,71	2,62	3,48	10,71	6,26	11,61	7,1
CaO	17,78	8,41	2,44	2,79	7,0	22,93	11,34	27,58	14,1
MgO	0,5	0,6	0,5	0,15	0,6	0,8	0,6	0,6	0,5
Fe_2O_3	1,11	1,05	0,63	0,73	0,59	1,5	1,37	1,57	1,27
Al_2O_3	6,63	4,08	2,04	1,91	2,61	7,4	4,46	8,93	5,17
SO_3	8,29	8,38	9,93	10,75	10,99	11,15	8,61	6,1	8,1
хлориды	11,64	23,68	26,94	27,6	25,67	10,93	19,5	5,04	6,03
Потери при прокаливании	12,19	7,22	5,34	14,8	5,0	19,8	8,36	22,9	9,79

Анализируя данные табл.2 можно предположить, что в качестве мелиорантов может быть применена пыль электрофильтров печей спекания №1,7,8,9,10. В последующих экспериментах были проведены исследования микроструктуры и морфогеометрии пылей газоочистных сооружений различных технологических аппаратов глиноземного и содового производства ОАО «РУСАЛ Ачинск».

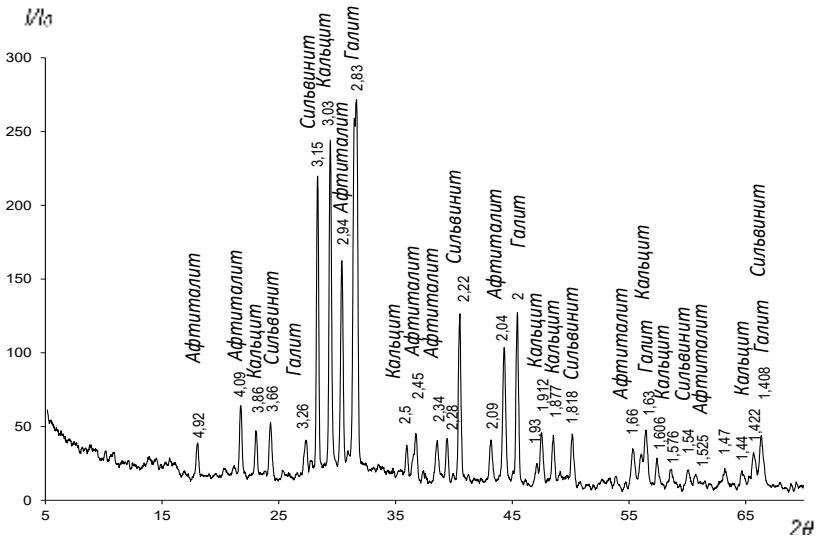


Рис. 4.Фрагмент дифрактограммы пыли электрофильтров печей спекания №5 с указанием фазовой принадлежности основных пиков

На рис.5 представлены микрофотографии частиц пыли электрофильтров печей спекания №1 (источник выделения №0037).

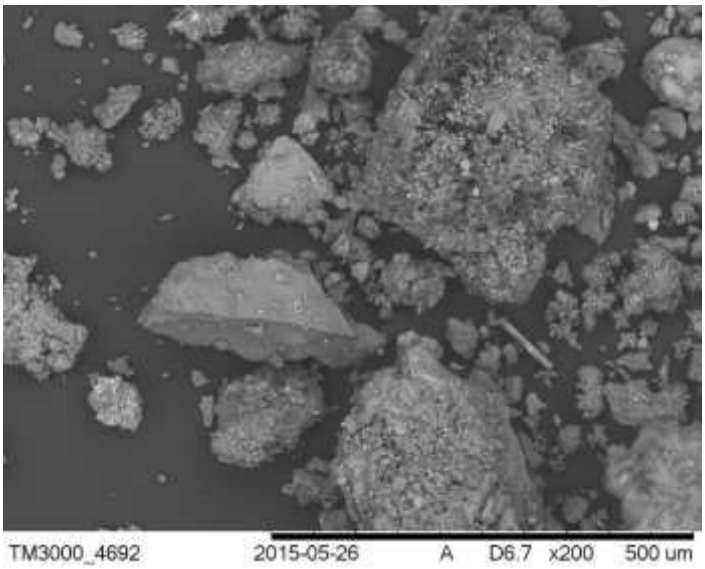


Рис.5. Микроструктура частиц пыли электрофильтров печей спекания №1 (аншлиф, эпоксидная смола). Увеличение ×200

Как видно из рис. 5 кальцит представлен неровными обломочными частицами (30-50 мкм). Прослеживаются массивные (до 100 мкм) частицы галита, вмещающие мелкие (1-10 мкм) кубики сильвинита.

Проведенные исследования микроструктуры пыли электрофильтров печей обжига известняка показали, что она представлена в основном обломочными частицами кальцита, распушенными частицами извести и корочками ангидрита по отдельным частицам кальцита (рис. 6).

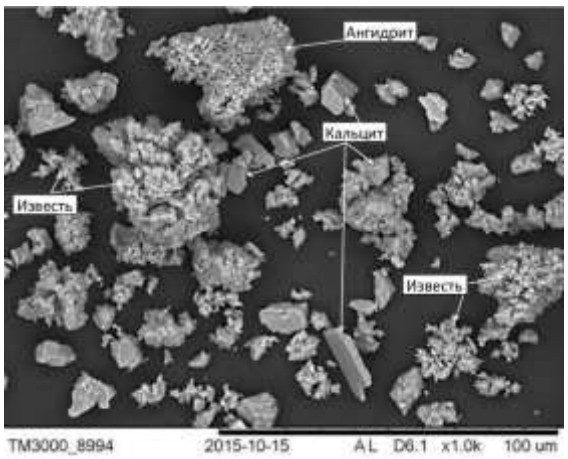


Рис. 6. Микроструктура частиц пыли печей обжига известняка
в обратно-отраженных электронах с указанием фазовой принадлежности частиц

Дифрактограммой пыли электрофильтров печей обжига известняка подтверждено наличие в ней в основном кальцита ($CaCO_3$, d = 3,86; 3,03;1,912 Å, JCPDS, 47-1743) и оксида кальция (CaO, d = 2,78; 2,41; 1,7 Å, JCPDS, 43-1001). Присутствует также ангидрит ($CaSO_4$, d = 4,49; 2,84; 2,2 Å, JCPDS, 37-1496) и, в подчиненных количествах, его гидраты: бассанит ($CaSO_4x0,5H_2O$) и гипс ($CaSO_4x2H_2O$). Прослеживаются следы кварца (SiO_2, d = 4,26; 3,35 Å, JCPDS, 5-490).

Проведенные исследования показали, что пыль печей спекания №7-9 и пыль печей обжига известняка АО «РУСАЛ Ачинск» содержит в своем составе кальцийсодержащие соединения и имеет сильно щелочную среду (pH = 10,5-12,0). Измерение проводили с помощью иономера лабораторного И-160 МИ. Следует отметить, что данная пыль не содержит вредных токсичных соединений и может быть применена в качестве химического мелиоранта кислых почв. Предварительное лабораторное опробование подтвердило возможность раскисления серых лесных почв пылью газоочистных сооружений глиноземного производства. Анализ кислотной вытяжки проб, взятых с одного из участков в Большеулуйском районе, показал, что первоначальное pH почвы с контрольного участка находилось на уровне 4,6-4,8, после ввода пыли газоочистных сооружений pH на опытном участке увеличилось до 7,0-7,2. В дальнейших исследованиях считается целесообразным рассмотреть влияние различных отходов АО «РУСАЛ Ачинск» на экологические закономерности изменения содержания и распределения микроэлементов при внесении этих мелиорантов в систему почва-растение и разработать экологически безопасные нормы ввода мелиорантов.

В настоящей работе показано, что перспективными направлениями использования пыли газоочистных сооружений могут быть дорожное строительство и сельское хозяйство. Применение пыли в качестве активирующей добавки к дорожным смесям обеспечивает повышение ее морозостойкости и прочностных характеристик. Использование кальцийсодержащих отходов газоочистных сооружений глиноземного производства АО «РУСАЛ Ачинск» может стать применение их в качестве химического мелиоранта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рудой Н.Г. Об использовании шламов Ачинского глиноземного комбината для мелиорации кислых почв /Н.Г.Рудой, Я.И. Лубите //Совершенствование гидротехнического строительства и мелиорации в Сибири.-Красноярск: Изд-во СибНИИГиМ, 1976.-вып.1.-С.128-134
2. Шепелев И.И. Исследование химических и токсичных свойств нефелиновых шламов для использования в сельском хозяйстве /И.И.Шепелев, И.С.Стыглиц, Е.Н.Еськова, А.М.Жижаев // Вестник КрасГАУ, – Красноярск, 2016. № 2. С. 13 – 18.
3. Танделов Ю.П. Эффективность минеральных удобрений и мелиорантов на кислых почвах Красноярского края // Химия в сельском хозяйстве, №1, 1997. – С. 8-11.

ALTERNATIVE WAYS OF UTILIZATION OF DUST OF GAS-PURIFYING CONSTRUCTIONS OF ALUMINOUS PRODUCTION

I.I. Shepelev [1], *N.N. Bochkov* [1], *I.S. Styglits* [2], *E.I.Zhukov* [3], *A.Y. Sakhachev* [3], *A.M. Nemerov* [3], *E.N. Eskova* [2], *A.M. Zhyzhaev* [4], *N.V. Golovnykh* [5]

[1] Research Institution ECO-Engineering LLC, Achinsk, Russia

[2] Krasnoyarsk State Agrarian University, Krasnoyarsk, Russia

[3] « RUSAL Achinsk», Achinsk, Russia

[4] Institute of Chemistry and Chemical technology of SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

[5] Institute geochemistry of SB RAS, Irkutsk, Russia

In Open Society RUSAL Achinsk except waste of hydrochemical production there is a large number firm fine the alyumosilikatnykh, carbonate and alkaline waste of gas-purifying constructions of various technological devices of aluminous and soda production. Considering need of use of the main share of dust for technology, at combine it is organized it dust return. At the same time, the formed dust volumes for technology in such quantity aren't necessary and attempts of search of alternative ways of its utilization become. When carrying out the real researches use of this waste as the activating additives in nepheline knitting by production of crushed-stone-sand road mixes was tested. Were originally studied mineralogical composition of dust of gas-purifying constructions of various technological devices of aluminous and soda productions and strength characteristics of road mixes with the activating dust additives are defined. By results of tests durability on compression of samples of crushed-stone-sand road mix with nepheline knitting, including gipsoangidritovy waste and additives of dust of gas-purifying constructions of aluminous production, increased in 28-day age with 10,7 to 13,2-14,2 MPas. One of necessary indicators of quality of road-building materials at the device of the bases of road clothes, especially in Siberia, is frost resistance. the highest rates on frost resistance have samples of crushed-stone-sand nepheline mix, with an additive of dust of gas-purifying installations of drum dryers of soda in number of 1,0-1,5% of masses. Thus frost resistance increased by 25,7%. Increase of durability of crushed-stone and nepheline mix has a talk with dust of gas-purifying constructions of drum dryers of soda (1,5%) formation of an ettringit ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$), a kankrinita ($Na_6Ca_2Al_6Si_6O_{24}(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$ calcium hydrosilicate – a gillebrandit ($Ca_2SiO_4 \cdot H_2O$).

The agriculture can become other perspective direction of recycling of waste of gas-purifying constructions of aluminous production. The conducted researches showed that dust of furnaces of agglomeration No. 7-9 and dust of furnaces of roasting of limestone of Open Society RUSAL Achinsk contains kaltsiysoderzhashchy connections in the structure, has strongly alkaline environment (pH = 10,5-12,0) and can be used as ameliorants for a raskisleniye of soils. Preliminary laboratory approbation confirmed possibility of a raskisleniye of gray forest soils with dust of gas-purifying constructions of aluminous production. The analysis of an acid extract of the samples taken from one of sites in the Bolsheuluysky area showed that initial pH soils from a control site was at the level of 4,6-4,8, after input of dust of gas-purifying constructions pH on a skilled site increased to 7,0-7,2.

Thus, road construction and agriculture can be the perspective directions of use of dust of gas-purifying constructions.

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ШИХТЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ГЛИНОЗЁМА

М.А. Середкин, А.Н Анушенков, И.И.Шепелев

Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

Для приготовления известняково-нефелиновой шихты применяют однокамерные и двухкамерные трубные мельницы, работающие в открытом цикле.

При переработке Кия-Шалтырской нефелиновой руды, твёрдость которой выше твёрдости известняка, на Ачинском глинозёмном комбинате (АГК) применяется четырёхстадийная схема размола в трубных мельницах открытого цикла (рис 1).

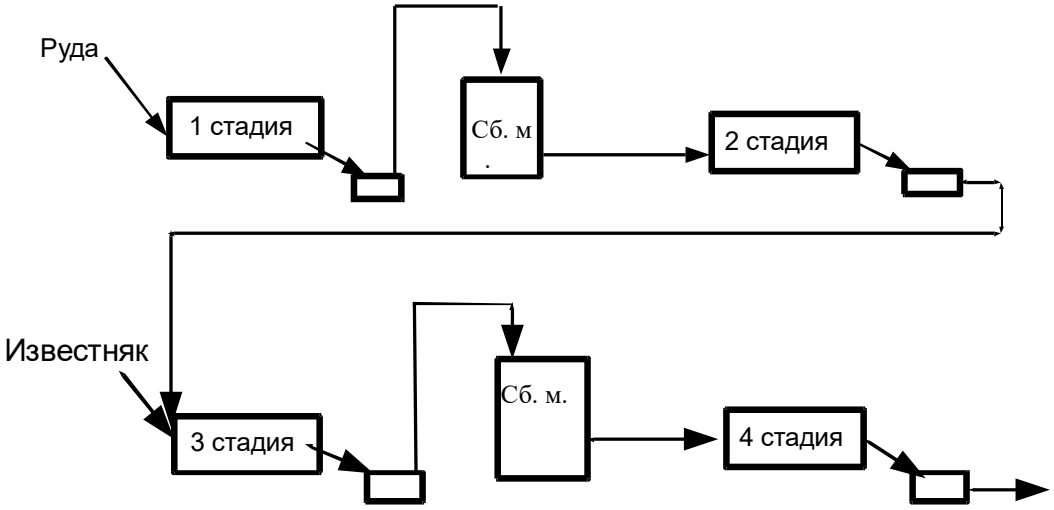


Рис. 1. Аппаратурная технологическая схема приготовления шихты в трубных мельницах в открытом цикле

Руда сначала измельчается в две стадии в рудных мельницах, затем вместе с известняком – в известняковых, из которых известняково-нефелиновая пульпа поступает в мельницы домола. Работа по этой аппаратурной схеме избыточно затратна, потому что энергия мелющих тел бесполезно расходуется на повторный помол кондиционных компонентов пульпы, образованных на предыдущих стадиях. При этом ухудшается качество пульпы за счёт её переизмельчения.

Поступающая на спекание шихта должна отвечать следующим требованиям: влажность шихты 28-30%, содержание фракции +0,08мм – 3-4%, щелочной модуль шихты – 1, кальциевый модуль шихты – 2. При таком соотношении между основными компонентами шихты окись алюминия связывается при спекании в алюминаты натрия и калия, а кремнезём – в двухкальциевый силикат.

По ряду причин, связанных с особенностями производства, многократные попытки использования циклонов для классификации пульпы в замкнутом цикле с мельницами первой стадии не привели к положительным результатам.

При этом ООО «РУСАЛ ИТЦ» выполнил исследования по возможности применения гидроциклонов в процессе приготовления известняково-нефелиновой шихты на Ачинском глинозёмном комбинате. В 2012 г. проведены промышленные испытания, по результатам которых сделаны следующие выводы:

– мельницы 1 стадии в открытом цикле работают в напряжённом режиме с достаточно высокой эффективностью (прирост готового продукта составляет 60-75% при производительности по исходному сырью 85-100 т/час.);

– применение циклонов в закрытом цикле с мельницами первой стадии приводит к увеличению комбинированной нагрузки на мельницу из-за наличия значительных объёмов циркулирующей нагрузки, к уменьшению производительности мельниц по исходному сырью и, вследствие этого, к повышению затрат на электроэнергию;
– периодическое забивание выходной решётки приводит к неритмичности переработки руды, а сложность аппаратурной схемы затрудняет регулирование процесса классификации и измельчения руды;
– эффективность работы циклонов значительно снижается из-за большой вязкости шихты, обусловленной жёсткими ограничениями влажности промежуточного и конечного продукта (30%), а наличие большого объёма циркулирующей нагрузки дополнительно уменьшает влажность пульпы.

Исходя из вышесказанного, промышленная эксплуатация мельниц первой стадии с циклонами в замкнутом цикле признана нецелесообразной.

На кафедре ПРМ СФУ лабораторными исследованиями циклонирования реальной пульпы сырьевого цеха АО «РУСАЛ Ачинск» установлена оптимальная влажность пульпы 42% для эффективной её классификации в циклонах.

На основании результатов опытно-промышленных испытаний , лабораторных исследований и расчёта потоков компонентов шихты по технологическому циклу её приготовления, разработана и предложена альтернативная аппаратурная схема энергосберегающей установки приготовления шихты, в основу которой положен узел предварительной её классификации в циклонах открытого цикла с мельницами второй стадии, (рис. 2., Патент № 168215 от 25.11.2015 г.).

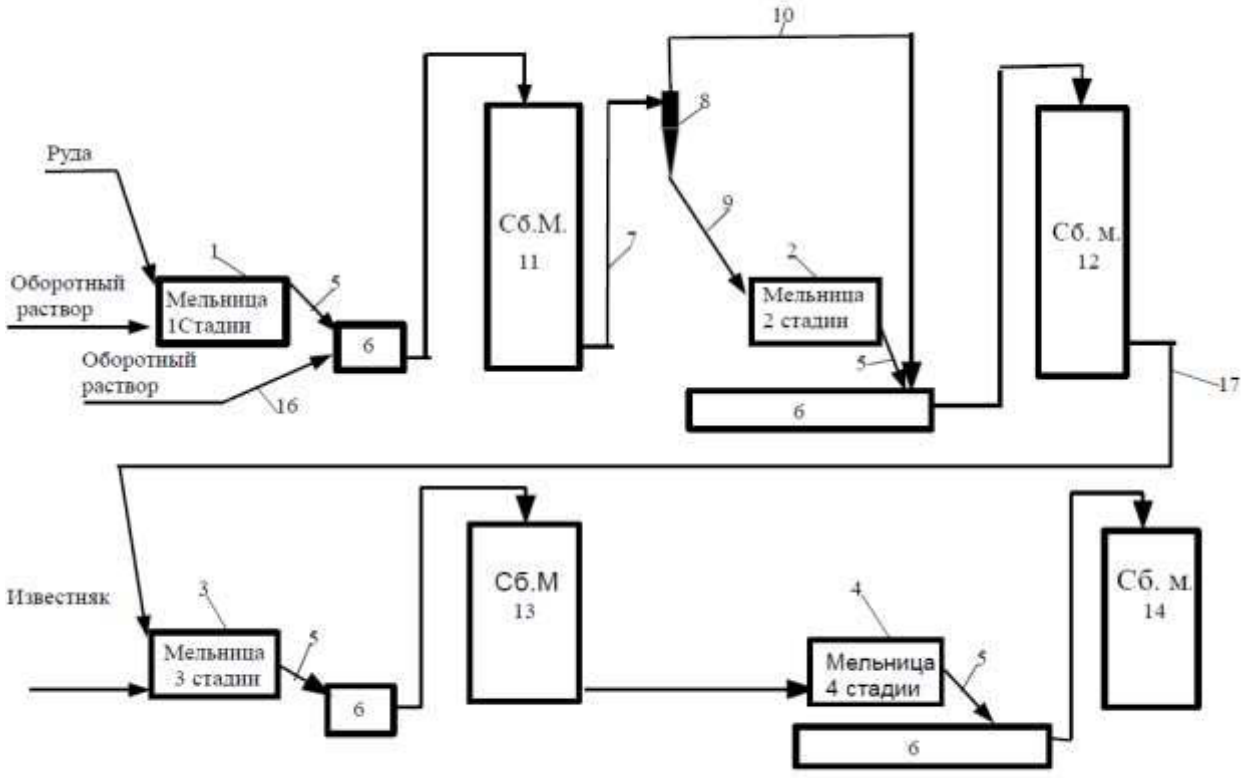


Рис. 2. Альтернативная аппаратурная схема энергосберегающей технологии приготовления шихты (Патент № 168215 от 25.11.2015г.)

Предложенная схема предусматривает доведение влажности пульпы на входе в циклон 8 после мельницы 1 стадии до 42% , подачу её из сборной мешалки 11 и разделение в циклоне, направление слива циклона в обход, а песков – на доизмельчение в мельницу второй стадии 2 с последующим их объединением. Повышенная влажность пульпы в этом случае является оптимальной потому, что избыток её в дальнейшем полностью компенсируется подачей в

мельницу третьей стадии "сухого" известняка, после которой влажность шихты не выходит за пределы допустимой по технологическому регламенту (28-30%).

Аппаратурно-технологическая схема конструктивно проста, обеспечивает работоспособность циклонов в условиях жёстких ограничений влажности пульпы, обеспечивает гидродинамическую стабильность её потока при относительно простом автоматическом регулировании и приводит к существенному снижению затрат электроэнергии (с учетом установочной мощности электродвигателя мельницы 2000кВт) и мелющих тел с одновременным уменьшением нагрузки на мельницу.

Важным является также и улучшение однородности выходящего из мельницы материала за счёт исключения его переизмельчения.

В результате производительность мельничных агрегатов второй стадии увеличивается более чем в два раза , в резерв выводится часть мельниц второй стадии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Комплексная переработка нефелино - апатитового сырья. Абрамов В.Я., Алексеев А.И., Бадальянц Х.А. М. Металлургия, 1990, стр. 44-46.

2. Патент № 168215 от 25.11.2015 г.

ENERGY-SAVING TECHNOLOGY OF BATCH PREPARATION FOR ALUMINA PRODUCTION

M.A. Seredkin, A.N. Anushenkov, I.I. Shepelev

Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

When processing Kiya-Shaltyrskaya nepheline ore, the hardness of which is higher than the hardness of limestone, a four-stage grinding scheme is used in open-tube mill mills. Work on this hardware scheme is excessively costly, because the energy of the grinding bodies is uselessly spent on the repeated grinding of the conditioning components of the pulp formed in the previous stages.

For a number of reasons related to the specifics of production, repeated attempts to use cyclones for the classification of pulp in a closed cycle with the first stage mills did not lead to positive results.

Experimental tests of cyclones in a closed cycle with first stage mills showed that the commercial operation of this scheme is inadvisable, since this leads to an increase in the combined load on the mill due to the presence of significant volumes of circulating load, to a decrease in the capacity of the mills for the initial feedstock, and, as a result, To increase the cost of electricity;

Based on the results of pilot industrial tests, laboratory studies and the calculation of the flow of charge components, an alternative equipment scheme of an energy-saving batch preparation plant was developed and based on a preliminary classification system in open cycle cyclones with second stage mills, which is devoid of most of the listed drawbacks. . The proposed hardware and technology scheme is structurally simple, it ensures the cyclones workability under conditions of strict pulp moisture limits, provides hydrodynamic stability of its flow with relatively simple automatic control, and leads to a significant reduction in electric power consumption (taking into account the installation power of the 2000 kW electric motor) and grinding bodies with simultaneous Reduced load on the mill.

As a result, the productivity of mill units of the second stage can be increased more than twofold, a part of the second stage mills is put into reserve.

ЭКОТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА

И.И. Шепелев [1], *Е.Н. Еськова* [2], *И.С. Стыглиц* [2], *Е.И. Жуков* [3], *А.Ю. Сахачев* [3], *А.М. Немеров* [3]

[1] НИО ООО «ЭКО-Инжиниринг», г. Ачинск, Россия
[2] Красноярский государственный аграрный университет, г. Красноярск, Россия
[3] АО «РУСАЛ Ачинск», г. Ачинск, Россия

В формировании загрязнения атмосферы в зоне воздействия шламохранилища главную роль играют выбросы в атмосферу от основного производства АО «РУСАЛ Ачинск», а также других промышленных предприятий города. При существующем положении выделение загрязняющих веществ в атмосферу непосредственно от шламохранилища практически отсутствует – нефелиновый шлам и золошлаковые отходы подаются по шламопроводам в жидком виде. Пыление при статическом хранении (ветровая эрозия) с откосов также остается на прежнем уровне в связи с тем, что часть поверхности откосов в той или иной степени сцементирована, часть имеет повышенную влажность. Локальные превышения фоновых значений в почвенном покрове в районе шламохранилища могут быть связаны прежде всего с загрязнением почвы при техногенных авариях, с защелочением отдельных участков территории подшламовыми водами. Подшламовые воды характеризуются следующими основными показателями: pH = 11,85, минерализация (сухой остаток) – 23 г/л, окисляемость по O_2 – 1,072 г/л, жесткость общая – 15 мг-экв/л, жесткость карбонатная – 2120 мг-экв/л, хлориды – 590 мг-экв/л, сульфаты – 40 мг-экв/л, азот аммонийный, железо – менее 1%.

Предварительно считалось целесообразным определить класс опасности отходов и техногенных материалов в районе производственной деятельности АО «РУСАЛ Ачинск». Для определения класса опасности отходов были использованы расчетный метод [1] и метод биотестирования [2, 3]. Биотестирование считается эффективным методом оценки потенциальной опасности химического, физического или биологического воздействия на природные среды, в том числе почву. Принцип биотестирования в широком смысле основан на чувствительности живых организмов к экзогенному воздействию. Суть метода заключается в определении действия испытуемых веществ на специально выбранные организмы в стандартных условиях с регистрацией различных поведенческих, физиологических или биохимических тест-реакций. Тест-реакцию (или тест-функцию) определяют, как одну из закономерно возникающих ответных реакций тест-системы на воздействие комплекса внешних факторов.

Аккредитованной лабораторией АНО «ЭКОТЕРРА» экспериментальным методом биотестирования (по компонентному составу отходов и результатам определения токсического действия водной вытяжки из отходов), подтверждено отнесение нефелинового шлама к 5 классу опасности. Золошлаковые отходы от сжигания углей (Назаровский, Бородинский) в соответствии с Дополнениями в Федеральный классификационный каталог отходов, утвержденный Приказом МПР России от 30.07.2003 №663, относятся к 5 классу опасности.

Выписка из заключения аккредитованной лаборатории АНО «ЭКОТЕРРА» приведена в табл.1.

Таблица 1.

Класс опасности нефелинового шлама и золошлаковых отходов АО «РУСАЛ Ачинск»

Наименование отхода	Класс опасности	Содержание опасных компонентов, %
Нефелиновый шлам	5	SiO_2 = 29,96; CaO = 54,86, Al_2O_3 = 3,4; Fe_2O_3 = 3,83
Золошлаковые отходы	5	SiO_2 = 31,4; CaO = 33,5; Fe_2O_3 = 11,5

Размещение нефелинового шлама и золошлаковых отходов осуществляется на шламохранилище в соответствии с «Инструкцией по эксплуатации шламового хозяйства».

В процессе производственной деятельности в АО «РУСАЛ Ачинск» образовались и другие техногенные материалы. Одним из таких материалов является ил со дна пруда-охладителя сбросных вод теплоэлектроцентрали. Для возможного их использования в качестве компонента рекультивационного материала были проведены экотоксикологические исследования ила с различных участков его размещения. Для сравнения были исследованы также пробы вскрышной глины Мазульского известнякового рудника и супесь вскрышной породы добычи песка.

Отбор техногенных материалов осуществляли согласно ГОСТ 17.4.301-83 по методу «конверта» (объединенные пробы, состоящие из 5 точечных проб с площади 5 × 5 м) с глубины 0-20 см. Свежие пробы ссыпались на полиэтиленовую пленку, тщательно перемешивались, квартовались 3-4 раза (измельченный вручную ил разравнивался на полиэтиленовой пленке в виде квадрата, делился на четыре части, две противоположные части отбрасывались, две оставшиеся части перемешивались). После квартования свежая проба ила использовалась для биотестирования [2]. В качестве тест-организмов использовались пшеница мягкая яровая (*Triticum vulgare L.)* сорт Новосибирская 29 и кресс-салат (*Lepidium sativum*) сорт Забава. *Triticum vulgare L.* – травянистое растение семейства злаковых (Gramineae), является наиболее адекватным и удобным растением для проведения фитотеста, семена которого быстро прорастают (на 1-7 сутки).

Фитотестирование техногенных промпродуктов осуществляли на водной вытяжке исследуемых образцов. Контролем служили результаты, полученные на дистиллированной воде. Водные вытяжки образцов для биотестирования получали следующим образом: один объем воздушно-сухого просеянного через сито с диаметром отверстий 1 мм образца взбалтывали с четырьмя частями дистиллированной воды в течение 15 минут. Полученную смесь отстаивали в течение суток. После этого полученную суспензию еще раз взбалтывали и фильтровали на складчатом бумажном фильтре. Полученную вытяжку использовали для биотестирования.

Семена тест-растений проращивали на фильтровальной бумаге в чашках Петри (кресс-салат) и в рулонах (пшеница). В каждую чашку и рулон помещали по 25 семян (100 семян в каждой повторности, четырехкратная повторность каждого варианта). В течение последующих дней опытные образцы увлажняли дистиллированной водой.

Всхожесть и энергию прорастания семян определяли по общепринятым методикам (ГОСТ 12039–82 и ГОСТ 12038–84). Энергию прорастания у кресс–салата на техногенных промпродуктах определяли аналогично пробам на почвах или грунтах на 3-и и всхожесть на 5-е сутки. У пшеницы – на 3 и 7 сутки соответственно. Через 10 дней проводили измерение длины отдельно надземной части и корней растения. Измерения длины надземной части и корней тест-растений проводили с помощью линейки с точностью до 1 мм. Контролем служили проростки, выросшие на дистиллированной воде.

Экотоксичность образцов определяли в соответствии с «Методикой выполнения измерений всхожести семян и длины корней проростков высших растений для определения токсичности техногенно-загрязненных почв» [3]. Для этого определяли средние показатели снижения

всхожести семян и угнетения роста корней тест-культур, выращенные на опытном субстрате по сравнению с данными параметрами растений, проращиваемыми на контрольной среде. В соответствии с «Методикой…» техногенно-загрязненные материалы могут быть отнесены к 5 степеням токсичности: практически не токсичные (снижение всхожести семян и угнетение роста корней по сравнению с контрольной пробой в пределах 20%), малотоксичные (угнетение 20-40%), умеренно токсичные (угнетение 40-60%), опасно токсичные (угнетение 60-80%) и высоко опасно токсичные (угнетение 80-100%).

В табл. 2 приведена экотоксикологическая оценка техногенных промпродуктов по таким тест-функциям как всхожесть семян и длина корней тест-растений. Сделано следующее заключение о токсичности проб. Пробы № 21, №23, №26и (опытный участок рекультивации карты №1) отнесены к группе «высоко опасно токсичные». Угнетение жизнедеятельности сельскохозяйственных культур по двум исследуемым тест-функциям составляло 84,0 и 90,6% (средние показатели для обеих тест-культур) соответственно. Образец номер 22 соответствует градации «опасно токсичный». К «умеренно токсичным» отнесены образцы техногенных промпродуктов № 20, №31, №32, № 24 и № 27 (угнетение жизнедеятельности по двум исследуемым тест-функциям составляло от 42,6 до 55,8%).

Таблица 2.

Экотоксикологическая оценка техногенных промпродуктов по снижению всхожести семян и угнетению роста корней тест-растений

Точки отбора проб почв	Разница с контролем по всхожести, %			Разница с контролем по длине корня, %			Среднее по двум тест-функциям, %	Заключение о токсичности проб
	кресс-салат	пшеница	среднее по тест-культурам	кресс-салат	пшеница	среднее по тест-культурам		
Ил								
20	43,5	41,1	42,3	47,6	38,2	42,9	42,6	Мало токсичные
21	83,7	67,5	75,6	95,9	88,9	92,4	84,0	Опасно токсичные
22	66,9	56,4	61,8	61,8	56,0	58,9	60,3	Опасно токсичные
23	100	78,0	89,0	100	84,2	92,1	90,6	Опасно токсичные
26и	100	76,0	88,0	100	83,0	91,5	89,8	Высоко опасно токсичные
31	31,0	36,4	32,5	79,3	61,0	70,0	51,2	умеренно токсичные
32	72,8	43,8	58,3	13,8	51,4	32,6	45,5	умеренно токсичные
Вскрышная глина								
24	69,0	47,8	58,4	52,1	54,3	53,2	55,8	Мало токсичные
Супесь вскрыши								
25	13,0	31,2	22,1	41,8	31,7	36,8	29,5	Мало токсичные
27	33,2	39,0	36,1	51,8	48,7	50,3	46,2	Мало токсичные

Для проверки выводов по экотоксикологической оценке техногенных промпродуктов дополнительно были рассчитаны индексы фитотоксичности по каждой тест-функции (энергии прорастания, всхожести семян, длине ростков и корней) *Lepidium sativum L.* и *Triticum vulgare L.* Данные приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3.

Индексы фитотоксичности почвенных образцов по тест-параметрам *Lepidium sativum L.*

Участок	Точки отбора проб почв	ИФТ$_э$	ИФТ$_в$	ИФТ$_{дс}$	ИФТ$_{дк}$	ИФТ$_{среднее}$
Ил						
Л	20	52,2	56,5	46,3	52,4	51,9
	21	0	16,3	29,8	4,1	12,6
М	22	33,1	36,4	38,2	24,3	33,0
	23	0	0	0	0	0
Б	31	74,3	69,0	32,6	20,7	49,2
	32	16,9	27,2	79,5	86,2	52,5
Вскрышная глина						
	24	22,1	31,0	77,7	47,9	44,7
Супесь вскрыши						
	25	80,9	87,0	66,5	58,2	73,2
	27	44,1	66,8	62,9	48,2	55,5

Таблица 4.

Индексы фитотоксичности образцов по тест-параметрам *Triticum vulgare L.*

Участок	Точки отбора проб почв	ИФТ$_э$	ИФТ$_в$	ИФТ$_{дс}$	ИФТ$_{дк}$	ИФТ$_{среднее}$
Ил						
Л	20	42,6	58,9	65,4	61,8	57,2
	21	21,6	32,5	22,7	11,1	22,0
М	22	42,3	47,6	46,5	44,1	45,1
	23	16,7	22,0	14,9	15,8	17,4
Б	31	68,9	62,6	47,9	39,0	54,6
	32	63,2	56,2	59,9	49,6	57,2
	26и	17,5	23,0	16,0	16,8	18,3
Вскрышная глина						
	24	39,7	52,2	63,1	45,7	50,2
Супесь вскрыши						
	25	66,6	68,8	78,5	68,3	70,6
	27	65,9	61,0	51,6	51,3	57,5

В таблице 5 приведены данные экотоксикологической оценки опытных образцов почвогрунта, сделанной на основании расчета ИФТ по двум видам тест-растений. В заключении по токсичности тест-объектов отмечается, что образцы техногенных промпродуктов под номерами 21, 23 и 26и отнесены к категории «высокая токсичность», номер 22 – «средняя токсичность», номера 20, 31, 32, 24, 25 – к категории «слабая токсичность». Полученные результаты полностью соответствуют ранее полученной оценке экотоксичности техногенных промпродуктов по другой методике.

Таблица 5.

Экотоксикологическая оценка техногенных промпродуктов по индексам фитотоксичности

Участок	Точки отбора проб почв	ИФТ$_{среднее}$ *Lepidium sativum L.*	ИФТ$_{среднее}$ *Triticum vulgare L.*	ИФТ$_{среднее}$ по двум тест-культурам	Заключение по токсичности тест-объектов
Ил					
Л	20	51,9	57,2	54,6	слабая токсичность
	21	12,6	22,0	17,3	высокая токсичность
М	22	33,0	45,1	39,1	высокая токсичность
	23	0	17,4	8,7	высокая токсичность
Б	31	49,2	54,6	51,9	средняя токсичность
	32	52,5	57,2	54,9	средняя токсичность
	26и	0	18,3	9,1	высокая токсичность
Вскрышная глина					
	24	44,7	50,2	47,5	слабая токсичность
Супесь вскрыши					
	25	73,2	70,6	71,9	слабая токсичность
	27	55,5	57,5	56,5	слабая токсичность

Таким образом, на основании проведенной экотоксикологической оценки техногенных промпродуктов методом фитотестирования с использованием одно- и двудольных растений установлено, что образцы № 21 (ил с участка Л), №23 (ил с участка М) и №26и ил с опытного участка рекультивации шламовой карты №1 обладают высокой токсичностью, образец № 22 (ил с участка М) – средней токсичностью, образцы № 20 (ил с участка Л), №31, №32 (ил с участка Б), образцы №24 (вскрышная глина), № 27 и №25 (супесь) – слабой токсичностью. Поэтому для дальнейших исследований по санации загрязненных территорий в районе шламохранилища АО «РУСАЛ Ачинск» и приготовления субстратов можно рекомендовать использовать техногенные промпродукты № 25 (супесь вскрыши), №20 (ил с участка Л), №24 (вскрышная глина).

Проведенные исследования техногенных промпродуктов на пригодность для возделывания сельскохозяйственных культур показали их достаточно хорошую корреляцию полученных результатов на разных тест-культурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Приказ МПР России от 15 июня 2001 г. № 511 «Об утверждении критериев отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды» / «Природно-ресурсные ведомости», 2001, № 45.
2. Александрова, Л.Н. Лабораторно-практические занятия по почвоведению /Л.Н. Александрова, О.А. Найденова. – Л.: Агропромиздат, 1986. – 295с.
3. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости цериодафний. Федеральный реестр (ФР) ФР.1.39.2007.03221. – М.: «АКВАРОС», 2007.

ECOTOXICOLOGICAL RESEARCHES OF TECHNOGENIC MATERIALS OF ALUMINOUS PRODUCTION

I.I. Shepelev [1], *E.N. Eskova* [2], *I.S. Styglits* [2], *E.I. Zhukov* [3], *A.Yu. Sakhachev* [3], *A.M. Nemerov* [3]

[1] Research Institution ECO-Engineering LLC, Achinsk, Russia

[2] Krasnoyarsk State Agrarian University, Krasnoyarsk,

[3] « RUSAL Achinsk», Achinsk, Russia

For definition of a class of danger of waste the biotesting method was used. Biotesting is considered an effective method of an assessment of potential danger of chemical, physical or biological impact on environments, including the soil. The principle of biotesting is in a broad sense based on sensitivity of live organisms to exogenous influence.

The accredited EKOTERRA Autonomous Non-Commercial Organization laboratory by an experimental method of biotesting (on component structure of waste and results of definition of toxic action of a water extract from waste), confirmed reference of nepheline slime to the 5th class of danger.

In the course of a production activity on JSC RUSAL Achinsk also other technogenic materials were formed. One of such materials is silt from a bottom of a pond cooler of exhaust waters of a tepoelektrotsentrala. For their possible use as a component of remediation material ecotoxicological researches of silt from various sites of its placement were conducted. For comparison also tests of overburden clay of Mazulsky calcareous mine and sandy loam of overburden breed of production of sand were investigated. As test organisms were used wheat soft summer (*Triticum vulgare L.)* grade Novosibirsk 29 and garden cress *(Lepidium sativum)* grade Entertainment. Fitotestirovaniye tekhnogenny promprodukt carried out on a water extract of the studied samples. As control the results received on the distilled water served.

On the basis one - and two-submultiple plants is established by a phytotesting method with use to the carried-out ecotoxicological assessment of technogenic promprodukt that samples No. 21 (silt from site L), No. 23 (silt from site M) and No. 26i silt from a skilled site of recultivation of the slurry card No. 1 possess very high toxicity, a sample at number 22 (silt from site M) – high toxicity, samples at numbers 20 (silt from site L), 31, 32 (silt from site B), 24 (overburden clay) and No. 27 (sandy loam) – average toxicity, a sample at number 25 (sandy loam) – weak toxicity. Therefore for further researches on sanitation of the polluted territories around a shlamokhranilishch of JSC RUSAL Achinsk and preparation of substrata it is possible to use technogenic promprodukta No. 25 (vskrysha sandy loam), No. 20 (silt from site L), 24 (overburden clay). The conducted researches of technogenic promprodukt on suitability for cultivation of crops showed their rather good correlation of the received results on different test cultures.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ ПРИ ПОДГОТОВКЕ И ОБОГАЩЕНИИ ВЫСОКОКРЕМНИСТОГО АЛЮМИНИЕВОГО СЫРЬЯ

В.А. Арсентьев [1], А.О. Мезенин [1], В.В. Гладкова [1], Т.Н. Мухина [2]

[1] Научно-производственная корпорация «Механобр-техника» АО,
г. Санкт-Петербург, Россия
[2] Горный институт Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия

Российская Федерация располагает одним из самых мощных химико-металлургических комплексов в мире по производству алюминия, его сплавов, а также сопутствующей базовой химической и металлургической продукцией.

Вместе с тем, отечественная алюминиевая промышленность является импортозависимой в отношении исходного высококачественного минерального сырья. С другой стороны, Российская Федерация располагает огромными запасами сложных для химико-металлургических процессов высококремнистых алюминиевых руд, для переработки которых на глинозем (оксид алюминия) до сих пор не создано промышленно опробованных конкурентоспособных технологий. К высококремнистому сырью можно отнести нефелиновые и каолиновые руды, обладающие наибольшей потенциальной ценностью для алюминиевой промышленности. Однако ни один из потенциальных видов высококремнистого сырья для глиноземного производства не пригоден для непосредственной химико-металлургической переработки, в первую очередь из-за высокого содержания примесных компонентов – оксида кремния и окислов железа. В данной статье рассмотрены относительно новые подходы, позволяющие успешно проводить подготовку и обогащение каолиновых и нефелиновых руд непосредственно для их дальнейшей переработки на глинозём.

Обогащение каолиновых руд

Исследования по созданию технологии обогащения каолинов для последующего производства глинозема производились ещё в 1968-1971 гг. институтами «Механобр» и ВАМИ на базе Ангренского месторождения каолинов (Узбекистан). В этот же период институт «Механобр» совместно с институтом ВАМИ проводил исследования по обогащению серых каолинов, как сырья для производства глинозема [1]. На рис. 1 представлена схема обогащения вторичных каолинов, предложенная институтами «Механобр» и ВАМИ. Схема включала дробление и двойную дезинтеграцию каолина-сырца. Для более полного роспуска каолина схемой предусматривалась операция агитации каолиновой суспензии с жидким стеклом в течение 40-60 минут. Затем суспензию классифицировали в гидроциклонах диаметром 15 и 7,5 см соответственно. Слив гидроциклона 7,5 см разделяли: одна часть направлялась на фракционирование в горизонтальную шнековую центрифугу НОГШ-325, другая – на фракционирование в мультициклонах диаметром 1,5 см. По этой схеме в г. Алмалыке была построена опытная линия обогащения ангренских каолинов для производства глинозема.

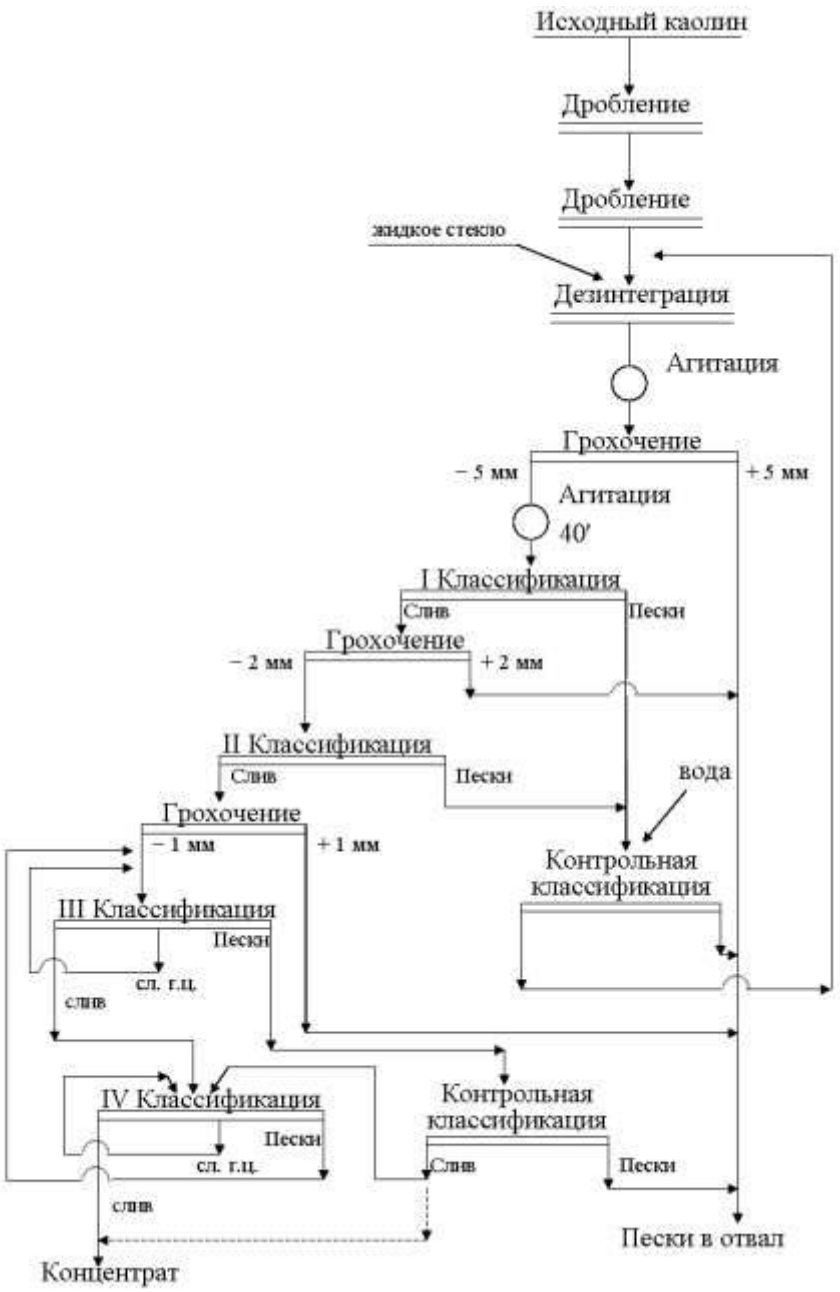


Рис. 1. Технологическая схема обогащения ангренских каолинов («Механобр», 1969 г.)

В опытно-промышленных условиях были испытаны две технологии:

- мокро-гравитационная технология с использованием центробежных аппаратов;
- комбинированная технология с использованием мокро-гравитационного обогащения и селективной флокуляции.

Испытания указанных технологий показали, что они позволяют получить концентрат, содержащий более 30% Al_2O_3 при извлечении более 70%. Основные недостатки испытанных технологий заключались в следующем:

- необходимость использования в технологии более 20 $м^3$ воды на 1 т перерабатываемого продукта;
- необходимость использования реагентов-диспергаторов, что затрудняет последующее обезвоживание продуктов обогащения и организацию водооборота;
- высокая обводненность концентрата – более 75% воды, что требует больших затрат на обезвоживание;
- высокая обводненность хвостов – более 40%, что, практически, исключает возможность их дальнейшей утилизации.

Анализ известных способов обогащения каолинов показал, что каолины в исходном состоянии, добытые из недр, являются очень сложным объектом для обогащения из-за специфичной кристаллической структуры и высокой гидрофильности. Поэтому существующие технологии обогащения каолинов пригодны только для использования в процессах со сравнительно невысокой производительностью, что делает нецелесообразным их использование для подготовки многотоннажного металлургического сырья. Поэтому в качестве рабочей гипотезы было выдвинуто предположение о том, что для создания высокопроизводительной технологии обогащения каолинового сырья необходимо изыскать способы модифицирования структуры исходных каолинов, обеспечивающие получение минерального продукта, в котором частицы материала обладают меньшей, чем в исходном каолине, способностью к взаимодействию между собой и дисперсионной средой.

Интересные результаты были получены при исследовании процессов, происходящих в глинистых материалах при гидротермальной обработке (в автоклаве) [2, 3]. На основании ранее проведённых исследований установлено, что гидротермальная обработка глинистых суспензий приводит к понижению удельной поверхности и теплоты смачивания глин водой, что может свидетельствовать об упорядочении структуры глинистого материала, входящего в состав суспензии.

Достижение стабилизации свойств глинистого сырья под воздействием насыщенного пара может быть обусловлено двумя факторами:

− интенсификацией процессов изменения структуры;

− частичным растворением алюмосиликатов, кремнезема и перекристаллизационными процессами через жидкую фазу.

Таким образом, на основе проведенных теоретических исследований, была предпринята попытка разработать принципиально новую технологическую схему обогащения каолинов, базирующуюся на применении автоклавирования с последующей мокрой классификацией по крупности. Основными критериями при разработке технологической схемы являлись два фактора: получение кондиционных показателей обогащения по концентрату с максимально возможным сокращением использования технологической воды в процессе обогащения.

Сырьём для исследований являлась каолиновая руда Трошковского месторождения, входящего в состав Гымыльской геологической площади. Руда представлена каолиновыми аргиллитами в основном серого, тёмно-серого, зеленовато-серого, реже желтовато-охристого, красно-бурого, изредка молочно-серого цвета, затвердевшими в процессе уплотнения, дегидратации и процессов цементации. Текстура − массивная, часто брекчиевидная, оскольчатая, иногда оолитовая, местами неяснополосчатая. Структура − пелитовая, алевропелитовая, алевро-псаммито-пелитовая, изредка оолитовая. Каолинит иногда аморфный, но присутствует и в виде червячных агрегатов из хорошо окристаллизованных пластинчатых и таблитчатых кристаллов.

Химический состав отобранной пробы представлен в таблице 1.

Таблица 1.

Химический состав пробы каолиновой руды

Содержание компонента, мас. %									
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	Na_2O	K_2O	MgO	P_2O_5	ппп
56,9	27,4	2,1	0,49	0,49	0,26	0,16	0,41	0,08	11,2

Для изучения влияния гидротермальной обработки каолинового сырья на технологические свойства его водных суспензий была проведена автоклавная обработка исходной каолиновой руды при различных режимах автоклавирования с дальнейшим измерением вязкости полученных продуктов. Эксперименты по автоклавной обработке были выполнены на лабораторной установке ЗАО «Полиметалл-инжиниринг». Измерение вязкости проводилось на вискозиметре ВЗ – 246 по ГОСТу 9070-75. Результаты измерений представлены на рис. 2.

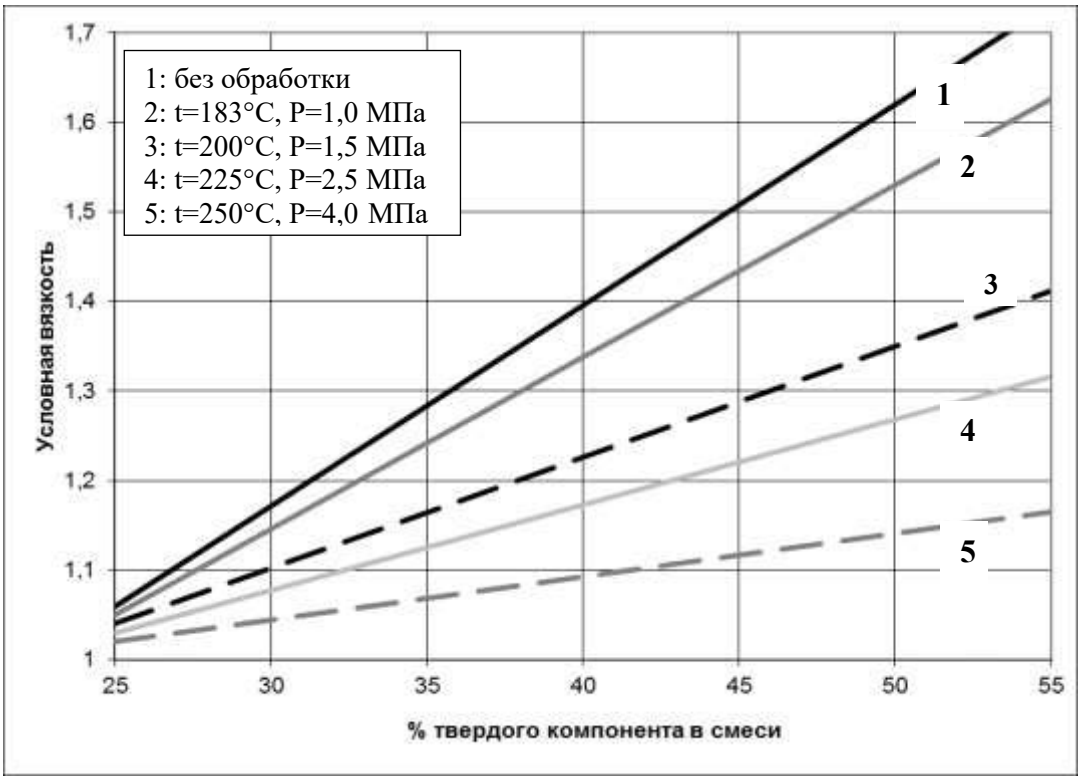


Рис. 2. Результаты измерений вязкости продуктов, полученных после автоклавирования

Из графика видно, что наибольшее снижение вязкости происходит при режиме автоклавирования при t = 250 °C и P = 4,0 МПа. Однако, как показали дальнейшие исследования, кондиционный каолиновый концентрат получается при режиме автоклавирования 3 (рис. 2) при t = 200 °C и P=1,5 МПа.

Технологические исследования проводились по схеме, приведенной на рис. 3.

Исходя из полученных результатов, оптимальная технология обогащения каолиновых руд содержит следующие основные операции: исходная каолиновая руда поступает на операцию дробления в зубчатую валковую дробилку, откуда дроблёный продукт поступает на гидротермальную обработку в автоклав (автоклавирование). После автоклавирования распущенная в мельнице глина поступает на операцию мокрого предварительного грохочения. Надрешётный продукт крупностью +2 мм направляется в отвал. Подрешётный продукт крупностью −2+0 мм направляется на поверочное грохочение с выделением отвальных хвостов (+0,3 мм). Подрешётный продукт поверочного грохочения (класс −0,3+0 мм) является конечным продуктом (концентратом), готовым для дальнейшей химико-металлургической переработки.

При этом шаровая мельница использовалась для роспуска глины воде, а не как аппарат для измельчения. Грохот работал в режиме гидравлического грохочения пульп, содержащих 40-45% твердого.

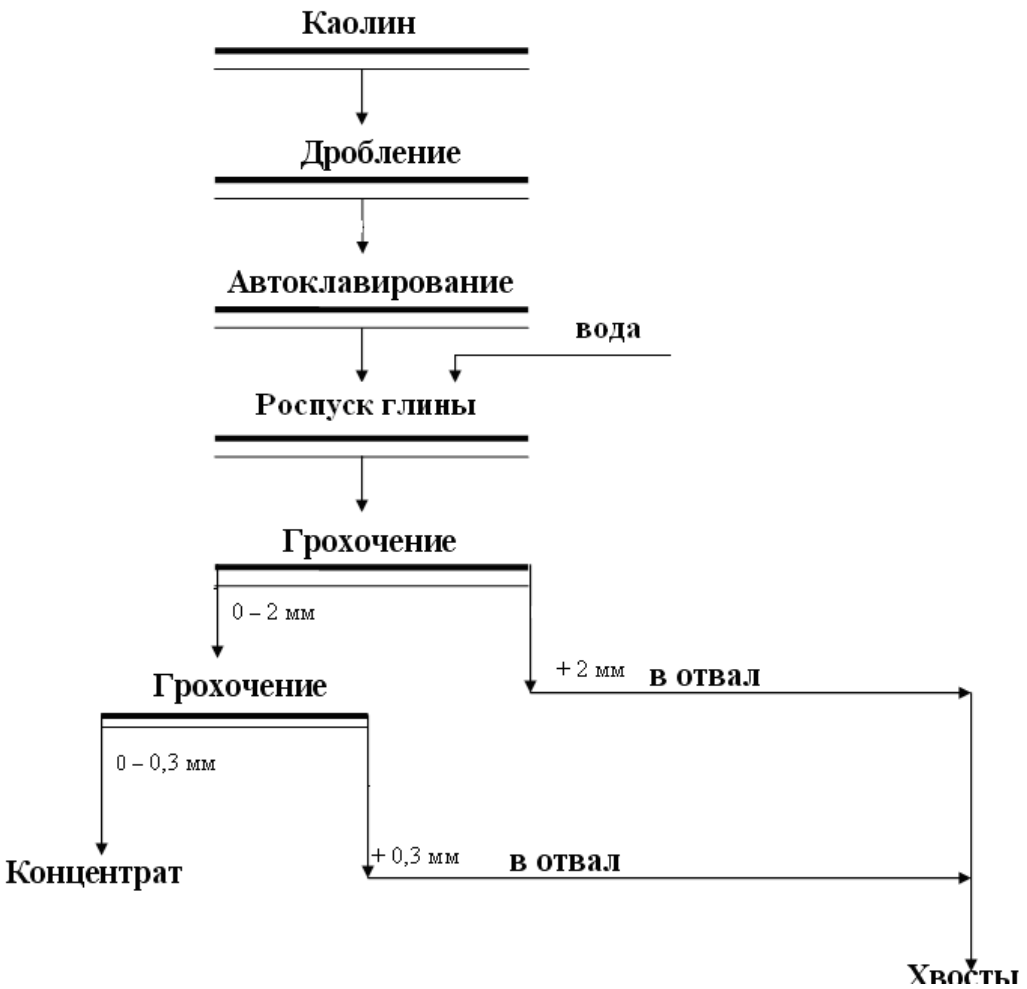


Рис. 3. Технология с гидроотермальной обработкой каолинового сырья в автоклаве

В таблице 2 представлены технологические показатели концентрата, полученного по схеме (рис.3) с оптимальными режимными параметрами.-

Таблица 2.

Технологические показатели концентрата

Продукт	Выход, %	Содержание Al_2O_3, %	Содержание Fe_2O_3, %	Извлечение Al_2O_3, %	Извлечение Fe_2O_3, %
каолиновый концентрат	82,9	30,1	1,29	91,1	50,9

Результаты полного химического анализа каолинового концентрата представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Результаты полного химического анализа каолинового концентрата

Название пробы	Содержание, %								
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	п.п.п
Каолиновый концентрат	30,1	62,5	1,29	0,54	0,48	0,57	0,30	0,29	2,97

Анализируя полученные результаты, можно отметить следующее.

Гидротермальное модифицирование каолиновой руды позволяет производить ее обогащение при плотности пульпы 40-45 % в отличие от 20-25% для классической технологии (рис. 1). При этом исключается необходимость использования реагентов-диспергаторов и руда, после автоклавирования, легко распускается в воде без дополнительных энергозатрат на дезинтеграцию.

Пульпы, полученные после модифицирования глинистых руд, не требуют использования центрифуг для их разделения по крупности, а могут быть классифицированы с помощью высокоскоростных гидравлических грохотов. Глинистые пульпы, подвергнутые гидротермальному воздействию, имеют меньшую способность к образованию коагуляционных структур, что существенно удешевляет обезвоживание и складирование продуктов обогащения. Поэтому, несмотря на повышенные эксплуатационные расходы, обусловленные дополнительными энергозатратами на автоклавную обработку, технологическая схема с гидротермальным модифицированием каолиновых руд за счет двухкратного снижения объемов циркулирующих продуктов и хвостохранилища, требует меньших капитальных затрат, чем классическая схема гравитационного обогащения, обуславливая более высокую экономическую эффективность новой технологии [4].

Обогащение нефелиновых руд

В настоящее время в России работают два комбината по производству глинозема из нефелинсодержащего сырья – Пикалевский и Ачинский. Сырьевой базой последнего являются нефелиновые руды (уртиты) Кия-Шалтырского месторождения [5, 6].

Перспективы развития сырьевой базы Ачинского глиноземного комбината связаны с Горячегорским месторождением, находящимся вблизи от Кия-Шалтырского рудника. Нефелинсодержащие руды месторождения представлены полевошпатовыми ийолитами, ийолит-уртитами, ювитами, выделенными в самостоятельные типы и различающимися по соотношению содержаний нефелина, вторичных и цветных минералов, полевых шпатов.

Исследования с целью разработки технологии получения товарного нефелинового концентрата из руд Горячегорского месторождения были проведены сотрудниками Горного института Кольского научного центра РАН, а также сотрудниками ООО «РУСАЛ ИТЦ» на материале двух технологических проб: № 1 – полевошпатовых ийолитов и № 2 – тералитосиенитов (ийолит-уртитов) массой около 130 кг каждая. Для подготовки к исследованиям, поступившая руда была доведена до крупности –1,6 мм при последовательном дроблении в лабораторных щековой и валковой дробилках.

Химический состав нефелиновых руд по основным компонентам приведен в таблице 4.

Таблица 4.

Химический состав исследуемых нефелиновых руд

Номер пробы	Массовая доля, %											
	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	N_2O	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	P_2O_5	V_2O_5	Cr_2O_3	MnO
1	22,8	42,4	1,6	8,9	8,8	8,5	1,2	0,98	0,70	0,15	0,03	0,10
2	23,3	41,4	2,1	10,3	8,6	7,1	1,2	0,87	0,49	0,15	0,02	0,08

Разработка технологических схем обогащения нефелиновых руд Горячегорского месторождения выполнена для раздельной переработки двух разновидностей руд, а также их совместной переработки в соотношении, соответствующем их запасам в рудном теле, при измельчении до крупности 0,3 и 0,16 мм. Обесшламливание выполнялось по классу –20 мкм с целью получения нефелинового концентрата более высокого качества. При этом экспериментальные исследования проводились по трём разработанным технологиям: магнитной, флотационной и комбинированной магнитно-флотационной технологии. Принципиальная схема

получения нефелинового концентрата по магнитной технологии приведена на рис. 4. Схема обогащения включает: измельчение руды, ее обесшламливание, операцию магнитной сепарации в слабом поле на барабанном сепараторе (индукция магнитного поля – 0,09 Тл), две операции магнитной сепарации в сильном поле с выделением в I стадии при индукции поля 2 Тл основного нефелинового концентрата с доводкой магнитного продукта I стадии при индукции поля 2,5 Тл.

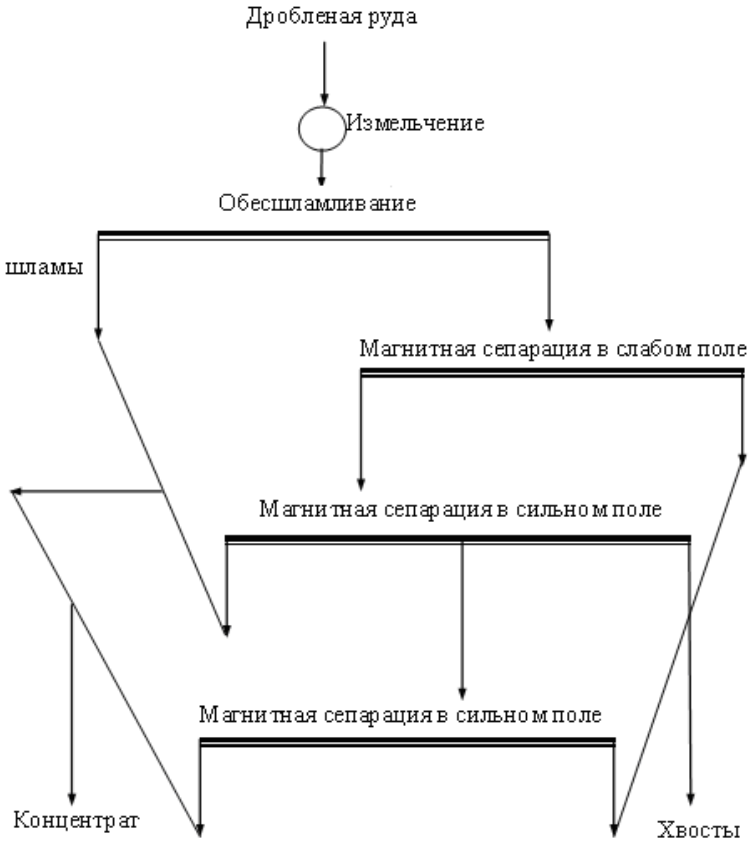


Рис. 4. Принципиальная схема получения нефелинового концентрата магнитной сепарацией

Нефелиновый концентрат, полученный по магнитной технологии обогащения, представляет собой продукт, состоящий из шламовой фракции, выделенной из измельченной руды, немагнитного продукта I и II стадий высокоинтенсивной сепарации. Сводные показатели обогащения приведены в табл. 5.

Флотационные исследования проводились в лабораторной машине с рабочим объемом камер 1200 мл. Питанием флотации являлась обесшламленная по классу –20 мкм измельченная руда крупностью –0,16 мм (–0,3 мм). Исследования флотируемости горячегорских руд проводились в слабокислой среде при значениях pH 6,3-6,6. Принципиальная схема флотационного обогащения приведена на рис. 5.

В качестве депрессора нефелина и полевых шпатов использовался кремнефтористый натрий, предложенный авторами [7]. По результатам выполненных опытов оптимальный расход кремнефтористого натрия составил около 800 г/т руды. В качестве собирателя использовался реагент Flotinor 7268 (смесь жирных кислот), депрессора нефелина и полевого шпата – кремнефтористый натрий, вспенивателя – Монтанол М-800. Расход реагентов составил, г/т исходной руды: собиратель – 300 для пробы № 1, 360 – для проб № 2 и объединенной; кремнефтористый натрий – 800, вспениватель – 7 – во всех опытах. В настоящих испытаниях, кроме реагента Flotinor, применялась собирательная смесь в виде мыла, состоящая из сырого таллового масла (СТМ), дистиллированного таллового масла двух марок – ДТМ-10 и ДТМ-37 – и реагента Фосфолан РЕ 65 в соотношении 0,35 : 0,25 : 0,25 : 0,15. Расходы собирательной смеси (С.С.) и реагента Flotinor 7268 варьировали от 300 до 430 г/т исходной руды.

Таблица 5.

Сводные показатели обогащения нефелиновых руд по магнитной технологии

Разновидность руды	Крупность измельченной руды, мм	Наименование продукта	Выход, %	Массовая доля, %		Извлечение, %	
				Al_2O_3	$Fe_{общ}$	Al_2O_3	$Fe_{общ}$
Проба №1	-0,3	Нефелиновый концентрат	78,31	25,84	2,01	88,96	25,36
		Хвосты	21,69	11,58	21,37	11,04	74,64
		Руда	100,0	22,75	6,21	100,0	100,0
	-0,16	Нефелиновый концентрат	79,01	25,97	2,06	90,52	27,95
		Хвосты	20,99	10,22	19,98	9,48	72,05
		Руда	100,0	22,68	5,82	100,0	100,0
Проба №2	-0,3	Нефелиновый концентрат	67,37	27,15	1,43	79,91	14,72
		Хвосты	32,63	14,09	17,12	20,09	85,28
		Руда	100,0	22,89	6,55	100,0	100,0
	-0,16	Нефелиновый концентрат	72,64	27,40	1,70	84,77	19,61
		Хвосты	27,36	13,07	18,51	15,23	80,39
		Руда	100,0	23,48	6,30	100,0	100,0
объединенная проба	-0,3	Нефелиновый концентрат	72,64	26,81	1,61	85,04	18,64
		Хвосты	27,36	12,52	18,65	14,96	81,36
		Руда	100,0	22,90	6,27	100,0	100,0
	-0,16	Нефелиновый концентрат	75,62	26,40	1,82	87,50	22,24
		Хвосты	24,38	11,70	19,77	12,50	77,76
		Руда	100,00	22,82	6,20	100,0	100,0

Рис. 5. Принципиальная схема получения нефелинового концентра флотацией

Кроме перечисленных собирателей, при флотации руды объединенной пробы использовали омыленную смесь, состоящую из сырого таллового масла и дистиллированного марки ДТМ-10 в соотношении 1,5 : 1. Анализ полученных результатов показывает, что использование в качестве собирателя как Flotinor 7268, так и собирательной смеси при их расходе 360-430 г/т исходной руды в среде кремнефтористого натрия позволяет получать флотационный концентрат, содержащий 26,9-27,5 % глинозема и 2,3-2,6 % железа общего. Продолжительность флотации составляет около 3 мин. При этом нефелиновый концентрат, состоящий из шламов и камерного продукта флотации, содержит 26,3-26,7 % глинозема и 2,3-2,8 % железа. Выход концентрата – 76-79 %, извлечение в него глинозема – 86–90 %.

В процессе исследований исследована магнитно-флотационная схема получения нефелинового концентрата, включающая измельчение руды до крупности –0,3 мм, операцию обесшламливания по классу –0,35 мкм, магнитную сепарацию в слабом поле с выделением титаномагнетитового концентрата, флотацию немагнитной фракции (рис. 6). Получены титаномагнетитовый концентрат, содержащий 50 % железа общего, 4,8 % глинозема и 2,5 % щелочных оксидов, который требует доработки, и нефелиновый концентрат, содержащий 26,8 % глинозема, 2,5 % железа общего и 13,3 % щелочных оксидов. Выход нефелинового концентрата – 78,5 %, извлечение глинозема – около 92 %.

Таким образом, при обогащении двух разновидностей горячегорской руды и их смеси по единой магнитной и флотационной технологиям получены близкие технологические показатели. В концентрате из объединенных разновидностей нефелиновых руд массовая доля глинозема составляет 26,4-26,8 %, кремниевый модуль – около 0,6, щелочной модуль – 0,5. Для проведения металлургических испытаний наработана опытная партия нефелинового концентрата, химический состав которого приведен в табл. 5.

Рис. 6. Принципиальная магнитно-флотационная схема обогащения

Таблица 5.

Химический состав нефелинового концентрата

Al_2O_3	K_2O	Na_2O	CaO	$Fe_{общ}$	FeO	Fe_2O_3	MgO	TiO_2	SiO_2
26,50	2,11	10,80	5,77	2,85	1,92	1,94	0,79	0,36	44,46

Установлено, что все исследованные технологии позволяют получить из высококремнистых нефелин-полевошпатовых руд концентраты, содержащие более 26,5 % Al_2O_3, менее 45 % SiO_2, менее 3 % общего железа при извлечении Al_2O_3 более 80 % и пригодные для производства глинозема [8].

Выводы

Исследования показали, что новый подход к переработке руд, содержащих каолин, основанный на модифицировании структуры каолинов с получением минерального продукта, в котором частицы глинистых минералов обладают меньшей, чем в исходном каолине, способностью к взаимодействию между собой и дисперсионной средой, позволяет интенсифицировать технологию обогащения.

Разработана новая технология обогащения низкокачественных каолинов, базирующаяся на предварительной гидротермальной обработке каолинового сырья с последующей мокрой классификацией по крупности, позволяющая получить каолиновый концентрат, содержащий более 30 % Al_2O_3, пригодный для производства глинозёма.

Наиболее высокие технологические показатели обогащения нефелиновой руды достигаются при использовании комбинированной магнитно-флотационной схемы, технико-экономическая целесообразность которой подтверждается сравнительной оценкой, базирующейся на использовании SWOT- анализа [9].

Работы по данному направлению проводились при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проекта «Разработка новых технологий подготовки и обогащения высококремнистого сырья и технологического топлива для комплексной технологии получения глинозема» (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57915X0129) по Соглашению №14.579.21.0129 от 02.11.2015 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Обогащение вторичных каолинов Ангренского месторождения / Поваров А.И., Малова Н.Н., Хазанова И.В., Банников И.Г. // Производство глинозема: Сборник трудов ВАМИ. 1969. № 65-66. С. 183-186
2. Сыса О.К. Гидротермальная модификация структуры и свойств глинистого сырья. Дисс. кандидата техн. наук. Белгород, 2008. 158 с.
3. Евтушенко Е.И., Сыса О.К. Структурная модификация глинистого сырья в гидротермальных условиях // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. 2006. №2.С. 82-86.
4. Арсентьев В.А., Герасимов А.М., Мезенин А.О. Исследование технологии обогащения каолинов с использованием гидротермального модифицирования // Обогащение руд. 2017. №2. С.3-9
5. Смирнов М. Н., Сизяков В. М. Комплексная переработка нефелиновых руд с получением глинозема, соды, поташа и цемента // Нефелиновое сырье. М.: Наука, 1978. С. 163–167.
6. Нефелиновые породы – комплексное алюминиевое сырье / С. Я. Данциг, Е. Д. Андреева, В. В. Пивоваров и др. М.: Недра, 1988. 190 с.
7. Сусликов Г. Ф., Потапенко В. Е. Депрессирующее действие кремнефтористого натрия при флотации нефелиновой руды // Обогащение руд. 1966. № 3. С. 15–19.
8. Мухина Т.Н., Марчевская В.В., Виноградов С.А., Голубцов А.В. Разработка технологии получения концентрата для производства глинозема из высококремнистого нефелинового сырья // Обогащение руд. 2016. № 3. С. 22–28
9. Мезенин А.О., Тасина Т.И., Иерусалимцев В.А. Обзор и сравнительная оценка перспективных технологий обогащения нефелинового сырья для производства глинозёма // Обогащение руд. 2016. № 3. С. 14-21

NEW APPROACHES IN PREPARATION AND ENRICHMENT OF HIGH-SILICA ALUMINUM RAW MATERIALS

V.A. Arsentyev[1], A.O Mezenin[1], V.V.Gladkova[1], T.N. Mukhina[2]

[1] Mekhanobr-Tekhnika Research and Engineering Corporation JSC, Saint Petersburg, Russia
[2] Mining Institute of the Kola Science Center of RAS, Apatity, Russia

The Russian Federation has huge reserves of high-silica aluminum ores requiring highly complex chemical and metallurgical processing into alumina (aluminium oxide), competitive technologies for which have not yet been commercially developed. High-silica raw materials include nepheline and kaolin ores having the highest potential value for the aluminum industry. However, none of the potential high-silica raw materials for alumina production are suitable for direct chemical and metallurgical processing, primarily due to the high content of impurities, such as silicon oxide and iron oxides.

Based on the analysis of known methods of kaolin enrichment and a number of related studies, specialists of Mekhanobr-Tekhnika REC have developed a fundamentally new process for kaolin enrichment based on the application of autoclaving followed by wet grain-size classification. The studies were conducted with the use of kaolin ore of the Troshkovskoye deposit included in the Gymyl geological area. The new process implies crushing of the starting feed, hydrothermal treatment of the crushed material in an autoclave and several stages of wet screening for obtaining conditioned kaolin concentrate suitable for further chemical and metallurgical processing and alumina production.

Kaolin concentrate produced using the new technology has the following indicators: concentrate yield of 82.9%; Al_2O_3 content of 30.1%; Al_2O_3 recovery of 91.1%; with Fe_2O_3 content in the concentrate being within the acceptable limits of 1.29%.

With a view to develop a technology for the enrichment of nepheline raw materials ensuring recovery of high-quality nepheline concentrate, researchers of the Mining Institute of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences, jointly with OOO RUSAL ITC, carried out experimental studies of the three developed technologies: magnetic processing, flotation and a combined magnetic-flotation technology. The raw material for the research was represented by nepheline ores of the Goryachegorskoye deposit.

The application of the magnetic and flotation technologies when enriching the ores of different composition yielded similar process indicators. In the concentrate of combined nepheline ores, the mass fraction of alumina was 26.4 to 26.8%, with the silicon modulus of approximately 0.6 and the alkaline modulus of 0.5.

In the course of the research, it was established that all technologies studied enabled the use of high-silicon nepheline feldspar bearing ores for obtaining concentrates suitable for alumina production and containing over 26.5% of Al_2O_3, less than 45% of SiO_2 and less than 3% of total iron with the recovery of Al_2O_3 of over 80%.

The highest process indicators are achieved with the use of the combined magnetic-flotation technology; however, the final selection of the technology shall depend on the results of related design studies and feasibility calculations.

The work in this line of research was carried out with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation under the scope of project «Development of new processes to prepare and enrich high silica raw materials and process fuel for integrated alumina production process» (unique project identifier RFMEFI57915X0129) under Agreement №14.579.21.0129 of 02.11.2015.

ПЕРЕРАБОТКА ВЫСОКОКРЕМНИСТОГО АЛЮМИНИЕВОГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИЗКОСОРТНОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ТОПЛИВА

В.Н. Бричкин [1], *В.М. Сизяков* [1], *А.Г. Сусс* [2], *А.В. Панов* [2], *А.А. Смирнов* [2]

[1] «Санкт-Петербургский горный университет», Санкт-Петербург, Россия
[2] «РУСАЛ ИТЦ», Санкт-Петербург, Россия

Щелочные алюмосиликаты с обобщённой стехиометрической формулой $(Na,K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2 \div 6) \cdot SiO_2$ широко распространены в земной коре. Они характеризуются сложностью вещественного состава и переменным содержанием основных компонентов – оксида алюминия, щелочей и кремнезема. Значительное количество щелочных алюмосиликатов содержится в изверженных горных породах, к которым относятся нефелиновые сиениты, рисчорриты, ийолиты, лейциты, уртиты, сынныриты, болгариты, и различные полевошпатовые породы, которые при благоприятном сочетании условий могут стать рудой для производства глинозёма и попутной продукции [1-3]. Практически всем перечисленным горным породам свойственны большие запасы, а также благоприятные горнотехнические условия, позволяющие вести открытую разработку месторождений, что вызывает значительный интерес к этим рудам в странах с невысокими запасами бокситов, таких как Россия, США, Канада, Венесуэла, Мексика, Иран, Испания, Болгария и др.

Современный металлургический комплекс России производит около 40% глинозёма из нефелинового сырья и значительное количество попутной продукции, включая гидроксид алюминия неметаллургических сортов, портландцемент и строительные материалы на его основе, силикатный кирпич, содопоташные продукты, минеральные удобрения, металлический галлий и ряд других материалов. Основные характеристики этого производства, включая удельные материальные потоки хорошо известны, а его высокие технико-экономические показатели являются стимулом для проектирования и создания новых производственных мощностей. При этом решение задачи дефицита отечественного глинозёма для получения первичного алюминия неизменно связывается с развитием производства на основе нефелинового сырья и его близких аналогов [2,3]. Обязательными условиями эффективной реализации таких планов является решение суммы задач по долгосрочному обеспечению производства сырьевыми ресурсами, снижению энергетических затрат, обеспечению экономически обоснованного соотношения основной и попутной продукции, включая продукцию с высокой добавленной стоимостью, и их качества.

К настоящему моменту определены основные тенденции и перспективы развития сырьевой базы производства глинозёма из высококремнистого алюминиевого сырья за счёт выявленных ресурсов уртитовых и рисчорритовых пород Хибинского горного массива, вовлечения в оборот лежалых хвостов апатитового производства и низкокачественных бокситов, использования природных ресурсов центральной и восточной Сибири, табл. 1 [2-5]. Значительные резервы в поддержании сырьевой базы производства алюминия связаны с использованием алюминийсодержащих шлаков ферросплавного и литейного производства, зол ТЭЦ, отходов водоочистки и другого сырья техногенного происхождения [1,4].

В решении наиболее болезненного для технологии переработки нефелинового сырья вопроса, связанного с высоким потреблением технологического топлива и, следовательно, расходами на него, также наметились определённые сдвиги. При этом определены и реализуются экономически обоснованные подходы, включающие технологию сухого приготовления известняково-нефелиновой шихты и использования низкосортного технологического топлива на базе региональных месторождений бурого и каменного угля [6, 7].

Не простым вопросом является обеспечение баланса производства основной и попутной продукции, который связан с утилизацией нефелинового (белитового шлама) в производстве

портландцемента. Теоретическая проработка этого вопроса, выполненная в 80ые и 90ые годы двадцатого века, в последнее время приобрела характер системного исследования, позволяющего рассчитывать на его решение [8].

Наконец качество конечной продукции неизменно связывается с возможностью получения гидроксида алюминия и глинозёма не только удовлетворяющего требованиям ГОСТа, но и превосходящего по своим характеристикам существующие требования. Это создаёт значительный резерв для переработки низкокачественного и высококремнистого сырья, получения алюминия высокой чистоты и инновационной продукции востребованной в высокотехнологичных производствах. Настоящая революция в данной области связана с развитием теории синтеза метастабильных твёрдых растворов в системе Na_2O-Al_2O_3-CaO-CO_2-H_2O и их использованием для глубокой очистки алюминатных растворов от примесей и производства специальных вяжущих материалов [9-11].

В связи с развитием действующего производственного комплекса решение всех перечисленных вопросов реализуется, как применительно к использованию существующей рудной базы, так и перспективных сырьевых источников, среди которых значительный интерес представляет нефелиновый концентрат, получаемый при обогащении руды Горячегорского месторождения, табл. 1. Приведённые в таблице 1 результаты позволяют говорить о достаточно близком химическом и модульном составе Кольского нефелинового концентрата и концентрата от обогащения руды Горячегорского месторождения, что позволяет рассчитывать на получение спёков удовлетворительного качества. Это объясняется расположением фигуративных точек спёка в области первичной кристаллизации двухкальциевого силиката в системе $Na_2O{\cdot}Al_2O_3$ – $Na_2O{\cdot}Fe_2O_3$ – $2CaO{\cdot}SiO_2$ и далеко за пределами области легкоплавких смесей и составов, что создаёт благоприятные условия для формирования оптимального фазового состава и технологических свойств спёка [4,12].

Экспериментальное исследование показателей извлечения Al_2O_3 и суммы щелочей (Na_2O+K_2O) в пересчёте на Na_2O из флотационного концентрата от обогащения руды Горячегорского месторождения выполнялось по схеме включающей:

- измельчение сырьевых материалов и определение их химико-минералогического состава, включая флотационный нефелиновый концентрат, известняк Мазульского рудника, содо-поташную смесь и оборотный белый шлам Ачинского глинозёмного комбината;
- расчёт, приготовление и химическое опробование однородной известняково-нефелиновой шихты с заданным соотношением компонентов, которое определяется стехиометрией основных процессов протекающих при спекании [4, 12];
- брикетирование шихт с соблюдением постоянства геометрических характеристик брикетов, давления прессования и массы сырой шихты;
- спекание шихт с соблюдением постоянной длительности температурной выдержки, режима нагрева и охлаждения спёка;
- выщелачивание спёка в условиях моделирующих производственный технологический процесс по основным режимным показателям, фильтрацию и промывку шлама, а также проведение химического и фазового анализа нефелинового шлама и алюминатного раствора.

С учётом наибольшей значимости для процесса спёкообразования и последующего извлечения ценных компонентов температуры спекания и химического состава шихты [12], он задавался молярными соотношениями, схема варьирования которых приведена в табл. 2:

$$M_{щ} = Na_2O/(Al_2O_3 + Fe_2O_3 + SO_3) \text{ и } M_{изв} = CaO/ SiO_2,$$

где: $M_{щ}$ – щелочной модуль шихты; $M_{изв}$ – известковый модуль; R_nO_m – количество молей соответствующего оксида в шихте.

Таблица 1.

Сравнительная характеристика химического состава щелочных алюмосиликатных пород, руд и концентратов

Наименование материала	Массовая доля компонентов, %						Мольные отношения компонентов		
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	$(Na_2O+K_2O)/Al_2O_3$	SiO_2/Al_2O_3	Fe_2O_3/Al_2O_3
Кольский нефелиновый концентрат	28,5	45,3	2,56	0,81	12,3	8,49	1,03	2,68	0,06
Кольский уртит	21,06	42,0	5,4	6,1	10,4	5,3	1,09	3,39	0,163
Кольский рисчоррит	22,1	47,0	5,0	4,0	8,8	9,8	1,14	3,62	0,14
Руда Кия-Шалтырского месторождения	26,2	38,8	4,4	8,0	9,8	3,0	0,74	2,52	0,11
Руда Горячегорского месторождения	23,6	42,7	7,7	9,5	8,2	1,5	0,64	3,08	0,208
Концентрат от обогащения руды Горячегорского месторождения	27,4	43,5	2,2	8,4	10,1	1,7	0,67	2,70	0,05

Это позволило приготовить шихты достаточно близкие к планируемым составам, а их актуальный компонентный и модульный состав приведён в табл. 3. Спекание шихт выполнялось при температуре изотермической выдержки 1260, 1280 и 1300 °С, длительность которой составляла 30 минут.

Таблица 2.

Схема варьирования химического состава шихты по величине щелочного и известкового модуля

$M_{изв}$	$M_{изв}/M_{щ}$		
	$M_{щ}$ = 1,05	$M_{щ}$ = 1,1	$M_{щ}$ = 1,15
1,9	1,9/1,05	1,9/1,1	1,9/1,15
2,0	2,0/1,05	2,0/1,1	2,0/1,15
2,1	2,1/1,05	2,1/1,1	2,1/1,15

Выщелачивание спёков выполнялось в следующих условиях:

- температура выщелачивания 75±1 °С;
- время выщелачивания 30 минут;
- состав содо-щелочного раствора, г/дм^3: $Na_2O_{общ}$ – 53,4; $Na_2O_к$ – 40,3; $Na_2O_{угл}$ – 13,1; Al_2O_3 – 31,1; $\alpha_к$ – 2,1;
- крупность спёка соответствует 100 % фракции менее 0,25 мм;
- соотношение Ж : Т = 2,7 или 18,5 грамм спёка на 50 см^3 раствора;
- перемешивание осуществлялось пропеллерной мешалкой со скоростью вращения 230 оборотов в минуту;
- шлам после технологического выщелачивания отфильтровывался и промывался под вакуумом горячей водой (примерно 12 кратным количеством по отношению к весу шлама), после чего отбиралась проба на анализ, а оставшийся шлам сушился.

Таблица 3.

Компонентный и модульный состав шихт на основе флотационного концентрата Горячегорского месторождения

№№	Модули шихты, расчётный (актуальный)		Содержание компонентов в шихте, %				
	$M_{щ}$	$M_{изв}$	Нефелиновый концентрат	Известняк	Содо-поташная смесь	Белый шлам	Сумма компонентов
1	1,05 (1,02)	2,0 (2,03)	36,26	55,03	5,09	3,62	100
2	1,10 (1,13)	2,0 (2,04)	35,77	54,28	6,37	3,58	100
3	1,15 (1,16)	2,0 (2,04)	35,53	53,92	6,99	3,56	100
4	1,05 (1,01)	1,9 (1,94)	37,46	53,57	5,22	3,75	100
5	1,10 (1,12)	1,9 (1,93)	36,94	52,83	6,53	3,69	100
6	1,15 (1,16)	1,9 (1,94)	36,69	52,47	7,17	3,67	100
7	1,05 (1,03)	2,1(2,14)	35,13	56,39	4,97	3,51	100
8	1,10 (1,10)	2,1 (2,13)	34,67	55,65	6,21	3,47	100
9	1,15 (1,17)	2,1 (2,06)	34,44	55,29	6,82	3,44	100

Расчет количественного состава спёка показывает, что растворимая фаза в виде твердого раствора алюмината и феррита натрия (калия) содержится в количестве 26,4-29,0 %, а ортосиликат кальция представлен β-C_2S в количестве 65,0-60,0 %. Содержание натриево-кальциевого силиката ($Na_2O \cdot CaO \cdot SiO_2$) составляет от 1,15% до 7,0 %, а его присутствие оказывает негативное влияние на извлечение щелочных компонентов в раствор, рис. 1. Для всех проб нефелинового (белитового шлама) был выполнен полуколичественный рентгенофазовый анализ. По его результатам можно констатировать, что основу всех шламов составляет β-C_2S в количестве около 90% с небольшой примесью фазы α'-C_2S в количестве 3-5 %. Это подтверждает вывод о том, что потери щелочи при технологическом выщелачивании, в основном, связаны с наличием натриево-кальциевого силиката (NCS), а также частичным разложением фазы α'-C_2S с образованием целого ряда рентгеноаморфных продуктов, не подлежащих количественной оценке и приводящих к потерям полезных компонентов [2, 12]. Тогда наиболее благоприятные условия по извлечению оксида алюминия и щелочей при переработке флотационного концентрата от обогащения руды Горячегорского месторождения складываются при использовании насыщенных шихт, соответствующих следующим актуальным значениям модулей шихты $M_{щ}$ = 1,01 и $M_{изв}$ = 2,02, рис. 2. Анализ полученных результатов показывает, что для спекания концентрата Горячегорской руды могут быть рекомендованы следующие параметры ведения процесса: температура спекания – 1280±5 °С; $M_{изв}$ – 1,9÷2,0; $M_{щ}$ - 1,0±0,05. При этих параметрах спекания извлечение полезных компонентов в алюминатный раствор, определяемое по составу твёрдой фазы, составляет для Al_2O_3 = 94,1% и для Na_2O = 94,4 %, что находится на уровне показателей переработки руды Кия-Шалтырского месторождения.

Отдельное требование к переработке нефелинового сырья связано с поддержанием экономически обоснованного состава спёка и его удельного расхода на 1 тонну конечной продукции, что применительно к Ачинскому глинозёмному комбинату (АГК) достигается при содержании Al_2O_3 в спёке не менее 16 % и извлечении оксида алюминия на уровне 86 %. Расчёты показывают, что содержание Al_2O_3 в спёке теоретического состава при введении бещелочной алюминийсодержащей добавки в известняково-нефелиновую шихту определяется количеством и составом добавки, рис. 3 [4]. При этом независимо от количества сырьевой добавки к базовой шихте имеется единственный состав, который обеспечивает сохранение состава спёка таким, как и в её отсутствие, а обогащение спёка по отношению к этому уровню определяется двумя рассмотренными факторами.

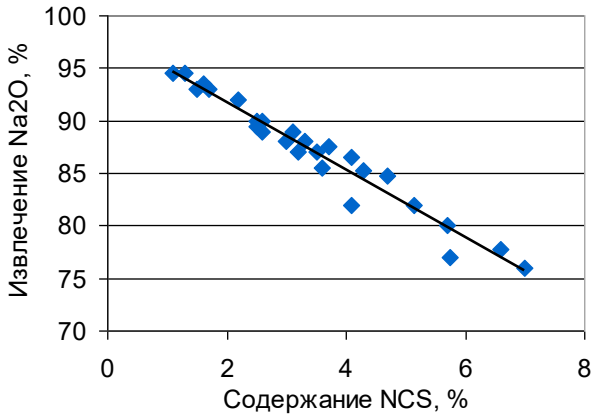


Рис. 1. Зависимость извлечения щелочей от содержания натриево-кальциевого силиката в спёке

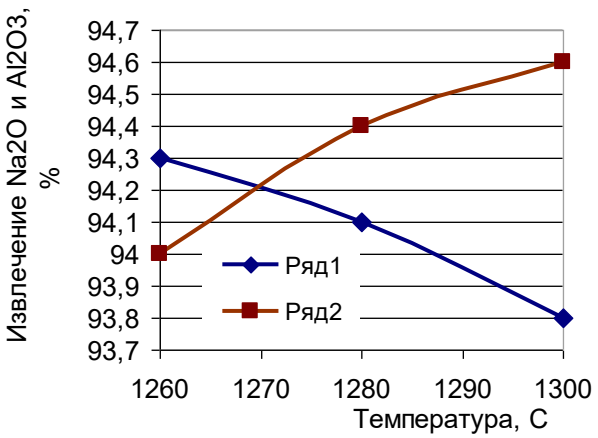


Рис. 2. Зависимость химического извлечения компонентов спёка Na_2O и Al_2O_3 в алюминатный раствор в зависимости от температуры спекания известняково-нефелиновой шихты: ряд 1 – Al_2O_3; ряд 2 – Na_2O

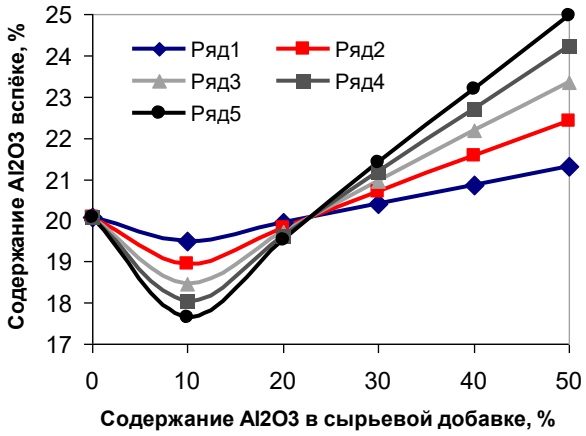


Рис. 3. Расчётная зависимость содержания оксида алюминия в спёке теоретического состава от количества условной сырьевой добавки и её состава. Количество сырьевой добавки в % от рудного компонента: ряд 1 – 10; ряд 2 – 20; ряд 3 – 30; ряд 4 – 40; ряд 5 – 50% [4]

Экспериментальное определение состава спёка при введении сырьевых добавок различной природы выполнялось на примере известняково-нефелиновых шихт на основе руды Кия-Шалтырского месторождения и концентрата от обогащения руды Горячегорского месторождения с использованием известняка Мазульского рудника. Количество сырьевой добавки задавалось на уровне, обеспечивающем минимальное превышение порогового значения по содержанию оксида алюминия в спёке с целью минимизации связанных с этим затрат. Составы сырьевых добавок приведены в работе [4], а полученных при их использовании спёков в табл. 4.

Хорошо известно, что при переработке низкокачественного алюминиевого сырья способом спекания существенным фактором его эффективности является снижение затрат на технологическое топливо. Ранее выполненные исследования убедительно показывают, что одним из возможных вариантов решения этой проблемы является использование бурого угля Канско-Ачинского угольного бассейна (КАБ), позволяющее прогнозировать снижение доли затрат в структуре себестоимости глинозёма по этой статье до 19 % [6].

Необходимо отметить, что особенности использования бурых углей КАБ на переделе спекания относятся именно к АГК с учетом их технологических свойств, месторасположения и инфраструктуры региона. Переход на твердое топливо кроме очевидных экономических

преимуществ сопровождается некоторыми технологическими сложностями. В случае использования угля кроме факторов первого порядка, связанных с характеристиками горения, необходимо учитывать вторичное влияние золы топлива на процесс спёкообразования, что требует внедрения системы корректировки модулей шихты при изменении зольности и состава топлива. Газификация угля – еще одна из перспективных технологий использования твердых энергоносителей. Главным преимуществом газификации твердого топлива является низкий уровень негативного воздействия на окружающую среду вследствие пониженного содержания вредных для окружающей среды химических соединений, как в дымовых газах, так и в зольном остатке.

Таблица 4.

Характеристики спёков, получаемых при переработке насыщенных известняково-нефелиновых шихт с сырьевыми добавками различной природы

№ пп	Рудный компонент и сырьевая добавка	Характеристика спёка	
		Содержание Al_2O_3, %	Влагоёмкость, %
1	Кия-Шалтырская руда текущего состава с добавкой 5% шлака ферротитанового производства	16,83 ± 0,13	16,67 ± 0,09
2	Концентрат от обогащения руды Горячегорского месторождения с добавкой 5 % шлака ферротитанового производства	16,77 ± 0,07	16,55 ± 0,09
3	Концентрат от обогащения руды Горячегорского месторождения с добавкой 12 % боксита Северо-Онежского месторождения	17,0 ± 0,14	17,1 ± 0,12
4	Равноценная смесь (по массе) Кия-Шалтырской руды текущего состава и концентрата от обогащения руды Горячегорского месторождения с добавкой 8 % боксита Северо-Онежского месторождения	16,78 ± 0,11	16,64 ± 0,09
5	Концентрат от обогащения руды Горячегорского месторождения с добавкой 5 % шлака ферротитанового производства и 2% бурого угля	16,14 ± 0,08	16,17 ± 0,05

При выполнении проекта по теме «Разработка высокоэффективной технологии переработки высококремнистого сырья с использованием низкосортного технологического топлива» в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» было обосновано в качестве наиболее оптимального решения для условий действующего производства АГК применение схемы получения пылеугольного топлива в валковой мельнице с использованием независимого генератора сушильного агента. Реализация этой схемы на АГК обеспечила проведение опытно-промышленных испытаний с достижением требований по длительности бесперебойной работы установки и наработкой 5237 т спёка при достижении производительности участка спекания на уровне 185 т спёка в час.

Выводы

1. Показано, что модульные характеристики известняково-нефелиновой шихты на основе концентрата Горячегорского месторождения и температура её спекания в пределах принятых интервалов варьирования являются существенными факторами извлечения оксида алюминия и щелочей в алюминатный раствор.

2. Экспериментально установлено, что показатели извлечения ценных компонентов из нефелинового концентрата, определяются условиями формирования фазового состава спёка и его физических характеристик. Это обеспечивает достижение показателей извлечения компонентов на уровне переработки освоенной рудной базы, что позволяет рассчитывать на эффективное вовлечение в производственный оборот нефелинового сырья Горячегорского

месторождения, в том числе на основе многокомпонентных шихт с сырьевыми добавками природного и техногенного происхождения.

3. Опытно-промышленные испытания показали возможность достижения заданных показателей спекания с получением спёка установленного качества при использовании технологического топлива на основе пыли бурого угля.

Работы по данному направлению проводились при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проекта «Разработка высокоэффективной технологии переработки высококремнистого алюминиевого сырья с использованием низкосортного технологического топлива» (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57715X0208) по Соглашению №14.577.21.0208 от 02.11.2015 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алюминиевое сырьё / А.В. Акимова, О.С. Березнер, Н.В. Дудкин и др. // Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2011 году». Центр «Минерал» ФГУНПП «Аэрогеология», 2012. С. 121-129.
2. Pyrometallurgical treatment of a nepheline Charge using additives of natural and Technogenic origin / V.Yu. Bazhin, V.N. Brichkin, V.M. Sizyakov, M.V. Cherkasova // Metallurgist, Vol. 61, Nos. 1–2, May, 2017 (Russian Original Nos. 1–2, Jan.–Feb., 2017)
3. Обогащение лежалых хвостов флотации апатит-нефелиновых руд / В.М. Сизяков, Ю.П. Назаров, В.Н. Бричкин, Е.В. Сизякова // Обогащение руд, 2016. №2. С. 33-40.
4. Кондиционирование состава известняково-нефелиновых шихт при использовании бесщелочных сырьевых добавок / В.М. Сизяков, В.А. Утков, В.Н. Бричкин, А.М. Гуменюк // Обогащение руд, 2017. №1. С. 51-55.
5. Повышение качества боксита путем селективного измельчения / В.Н. Бричкин, В.В. Васильев, Е.А. Нагорная, А.М. Гуменюк // Обогащение руд, 2017. №3. С. 3-9.
6. Финин Д.В. Использование бурого угля на переделе спекания глиноземного комбината / Д.В. Финин, С.Н. Горбачев, М.А. Кравченя // Цветные металлы 2013. Сб. докладов 4го международного конгресса. Красноярск: «Версо», 2013. С. 420–425.
7. Sine Bøgh Skaarup. Dry Sintering of Nepheline – A New More Energy Efficient Technology / Sine Bøgh Skaarup, Y.A. Gordeev, V.V. Volkov // Light Metals, 2014. P. 111-116.
8. Сизяков В.М. Повышение комплексности переработки нефелинового сырья на основе содовой конверсии белитового шлама / В.М. Сизяков, В.Н. Бричкин, Р.В. Куртенков // Обогащение руд, 2016. №1. С. 34-39.
9. Патент №.2560412, РФ. Способ обескремнивания алюминатных растворов / В.М. Сизяков, В.Н. Бричкин, Е.В. Сизякова, В.В. Васильев // Опубликовано: 20.08.2015 Бюл. № 23.
10. Патент №.2560413, РФ. Способ глубокого обескремнивания алюминатных растворов / В.М. Сизяков, В.Н. Бричкин, Е.В. Сизякова, В.В. Васильев // Опубликовано: 20.08.2015 Бюл. № 23.
11. Сизяков В.М. Модернизация технологии комплексной переработки Кольских нефелиновых концентратов на Пикалёвском глинозёмном комбинате // Цветные металлы – 2010. Красноярск: ООО «Версо», 2010. С. 367-378.
12. Сизяков В.М. Химико-технологические закономерности процессов спекания щелочных алюмосиликатов и гидрохимической переработки спеков // Записки Горного института, 2016. Т. 217. С. 102-112.

PROCESSING OF HIGH SILICON ALUMINUM RAW MATERIAL WITH THE USE OF LOW-CUTTING TECHNOLOGICAL FUEL

V.N. Brichkin [1], *V.M. Sizyakov* [1], *A.G. Suss* [2], *A.V. Panov* [2], *A.A. Smirnov* [2]

[1] Saint-Petersburg mining university, Saint Petersburg, Russia

[2] «RUSAL Engineering and Technology Center» LLC, Saint Petersburg, Russia

Research are carried with the financially support of the state represented by the Ministry of Education and Science of Russian Federation. Agreement (contract) no.14.577.21.0208 02 nov.2015. Unique project Identifier: RFMEFI57715X0208

The future development of mineral raw material base in alumina's production is varying widely with resources development of low-grade alumina stock. It is actual for countries and regions with limit or stock out of traditional bauxite raw. Significant opportunities are presents the natural aluminosilicate as part of urtite, rischorrit, ijolite and the others alkali rocks and also the dump waste products of mine-mill consist of the alumosilicates incorporated overburden rocks and stocker's middlings. At the same time essential to the efficient use such materials is considerations of their chemical and mineral composition, mole ratio in calciferous- aluminosilicate dry mix, sintering temperature and other parameters that determine the recovery of valuable raw material components. The future development of raw material base for the production of alumina in the central part of Siberia is strongly associated with the development Goryachegorsk deposits of nepheline ores.Experimental results is allow to clarify chemical and mineralogical composition of sample of nepheline concentrate' obtained by Goryachegorsk field's ore beneficiation and to determine the optimal conditions for its processing with the extraction in an alkaline aluminate solution alumina and alkaline components. The obtained results establish the possibility of achieving valuable components extraction rates of more than 90%, which exceeds or matches the existing level for the same raw materials, and combined with the implementation of other resource-saving solutions can rely on high efficiency of the process.

The experimental determination of cake-compound at adding of different nature raw material additions performed by example of limestone-nepheline mixture which was prepared from limestone of Mazulsk deposit and from ores of Kiya-Shaltyrsk deposit and/or from ore concentrate of Goryachegorsk deposit. The quantity of raw addition was at level to keep a minimal passing of threshold value by aluminum oxide in cake compound which is necessary for a cost minimization. It is well known that at treatment of low quality alumina ores by sintering method the most important of efficiency factors is process fuel cost cutting. Previous studies have convincingly shown that one of the possible solutions to this problem is the use of brown coal from the Kansk-Achinsk coal field which is follow to predict process fuel cost cutting and decreasing of this part in alumina cost price till 19 %. As an optimal solution for the conditions of the existing AGK-plant production, it was justified to apply the scheme for producing pulverized-coal fuel in a roller mill using an independent drying agent generator. The realization of this scheme at the AGK-plant ensured the implementation of experimental-industrial tests at achievement of the requirements for the trouble-free operation of the pilot plant and the turnout of cake is 5237 ton at capability of sintering part of pilot-plant at level of 185 t of cake per hour.

The work in this line of research was carried out with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation under the scope of project «Development of highly efficient technology to process high silica raw material employing low-grade process fuel» (unique project identifier RFMEFI57715X0208) under Agreement №14.577.21.0208 of 02.11.2015.

ИСПЫТАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИНОЗЕМА ПО КИСЛОТНОМУ СПОСОБУ ИЗ ВЫСОКОКРЕМНИСТОГО АЛЮМИНИЕВОГО СЫРЬЯ

Б.Г. Балмаев [1], *В.И. Пак* [1], *М.А. Иванов* [1], *А.А. Смирнов* [2]

[1] Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия

[2] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Санкт-Петербург, Россия

Для снижения затрат на транспортировку боксита до глиноземных заводов и глинозема до алюминиевых заводов разрабатывается эффективная альтернативная технология производства глинозема из местных небокситовых руд.

В качестве следующего шага после лабораторных тестов кислотная технология испытана на уникальном экспериментальном комплексе, представляющем собой цепь аппаратов, моделирующих весь технологический процесс в полунепрерывном режиме. В ходе экспериментов определены параметры и расходные показатели технологии для стадий кислотного выщелачивания высококремнистого алюминиевого сырья, фильтрации и промывки кремнеземного остатка, кристаллизации гексагидрата хлорида алюминия и его кальцинации, ректификации соляной кислоты. Изучены соответствующие химические и физические процессы.

Моделирование процесса кислотной технологии по основным переделам позволило разработать общие критерии для технологической схемы в целом.

Исследования технологии на экспериментальном комплексе по каждому переделу проводили с применением вероятностно-детерминированного метода планирования эксперимента. Определены факторы и целевые показатели процессов.

Построенные математические модели по выщелачиванию высококремнистого алюминиевого сырья, фильтрованию солянокислотной пульпы, кристаллизации и кальцинации гексагидрата хлорида алюминия – использованы для оптимизации и прогнозирования результатов экспериментов за пределами исследованного интервала, что позволило выбрать наилучшие условия процессов и получить черновой глинозём ɣ-модификации, с дальнейшим доведением его качественных показателей до металлургического (по ГОСТ 30558-98) в щелочном блоке экспериментальной установки.

В результате проведенных исследований получены исходные данные для проектирования и последующего внедрения технологии в промышленном масштабе.

Работы по данному направлению проводились при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проекта «Разработка инновационной и высокоэффективной комплексной технологии получения глинозема из российского высококремнистого сырья» (уникальный идентификатор проекта RFMEFI58115X0019) по Соглашению №14.581.21.0019 от 02.11.2015 г.

TESTING OF THE EXPERIMENTAL COMPLEX FOR THE PRODUCTION OF ALUMINA BY THE ACID METHOD FROM HIGH-SILICON ALUMINUM RAW MATERIALS

B.G. Balmaev [1], *V.I. Pak* [1], *M.A. Ivanov* [1], *A.A. Smirnov* [2]

[1] National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

[2] «RUSAL Engineering and Technology Center» LLC, Saint-Petersburg, Russia

To reduce transportation costs of bauxite to alumina refineries and alumina to aluminium smelters the effective alternative technology of alumina production from local non-bauxite ores is under development.

Following the completion of the laboratory tests of the acid technology of alumina production, the tests at the unique experimental unit were carried out. This unit represents the chain of apparatuses modelling whole technological process in (semi) continuous mode. Parameters and consumption rates of the technology were determined for the stages of acid leaching of high silica aluminium ore, filtration and washing of silica residue, crystallization of aluminium chloride hexahydrate and its calcination, rectification of hydrochloric acid. Corresponding chemical and physical processes were studied. Data for technology implementation in industrial scale were obtained.

Modelling the process of acid technology in the main stages allowed to develop general criteria for the technological scheme.

Studies of technology on the experimental unit for each stage were carried out using the probabilistic-deterministic method of experiment planning.

Factors and targeted indicators of processes were determined.

Created mathematic models for acid leaching of high silica aluminium ore, filtration and washing of silica residue, crystallization of aluminium chloride hexahydrate and its calcination were used to optimize and predict the results of experiments outside the investigated interval. That made it possible to select the best process conditions and obtain the crude alumina of γ-modification, with further improvement of its qualitative parameters to the smelter grade (according to GOST 30558-98) in the alkaline part of the experimental unit.

As a result of the research, initial data were obtained for the design and subsequent implementation of the technology on an industrial scale.

The work in this line of research was carried out with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation under the scope of project «Development of innovative and highly efficient comprehensive process of alumina production of Russian high silica raw materials » (unique project identifier RFMEFI58115X0019) under Agreement №14.581.21.0019 of 02.11.2015.

XXIII КОНФЕРЕНЦИЯ «АЛЮМИНИЙ СИБИРИ»

XXIII CONFERENCE «ALUMINIUM OF SIBERIA»

Раздел II
ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМИНИЯ

Part II
ALUMINIUM REDUCTION TECHNOLOGY

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ БАЛАНС АЛЮМИНИЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА И ПУТИ СНИЖЕНИЯ УДЕЛЬНОГО РАСХОДА ЭНЕРГИИ

Halvor Kvande

Осло, Норвегия

Существует три формы энергии, поступающей к алюминиевому лектролизерому. Есть термодинамическая энергия, требуемая для превращения исходного глинозема и углерода в их конечные продукты – алюминий и диоксид углерода. Эту энергию задают стандартные энтальпии общих реакций электролизера, а также пропорции каждого продукта, участвующего в реакциях. Затем, кинетическая энергия, требуемая для обеспечения необходимой скорости реакций. Она обеспечивается электрохимическим путем через поляризацию. И наконец, проектная энергия реактора, необходимая для поддержания электролизера в заданном режиме работы. Она включает в себя тепловые потери, а также потерю энергии на внешних токопроводящих шинах.

Энергетический баланс алюминиевых электролизеров

Энергетический баланс алюминиевых электролизеров можно описать с помощью известного уравнения:

Электроэнергия от ПТ (постоянного тока) =
Расход знергии для технологического процесса + Тепловые потери (1)

При этом, электроэнергия от ПТ – это напряжение на электролизёре, помноженное на силу тока линии (вольт-ампер). Энергопотребление в ходе технологического процесса – это энергия, используемая для производства алюминия, плюс энергия для нагрева реагентов (Al_2O_3 плюс C). Теплопотери представляют собой тепло, выделяющееся из электролизера в окружающее пространство, в том числе образование внешнего тепла за счет сопротивления соединительных токопроводящих шин.

Когда электролизер находится в тепловом балансе (равновесии), это означает постоянную подачу электроэнергии и постоянную потерю тепла от электролизера, а также постоянный выход по току. В этом случае температура электролита будет оставаться постоянной. Когда баланс электролизера нарушен, температура электролита меняется. Это означает, что значение температуры, используемое для производства металла, изменилось, *в частности*, происходит замыкание тока через анодные «конусы», приводя к образованию тепла и нагреванию, вместо производства металла, что понижает выход по току.

Тепло поступает в электролизер за счет перепада напряжения через электролит между анодным устройством и катодными блюмсами. Затем тепло образуется благодаря омическим сопротивлениям в электролите и электродах. Также тепло создается за счет поляризации электродов. Часть его (~ 3 кВт·ч /кг Al) идет на прогрев материала и образование энергии энтропии для преобразования продуктов реакции в их конечное состояние. Обычно, теплопотери при этом составляют от 6 до 8 кВт·ч /кг Al.

Наибольшая часть *изменений* энергопотребления между технологическим процессом и теплопобразоованием происходит между анодом и катодом. Излишек от этого изменения выходит в виде теплопотерь:

- Часть тепла идет вверх по анодам
- Часть идет вниз через катодные блоки и токоприемные блюмсы
- Большая часть передается от электролита к гарнисажу и через него к боковой стенке.

Теплопотери верны тогда, когда верен *прегрев*. На перегрев влияют многие вещи:

- напряжение на электролизёре и общий ток;
- скорость подачи глинозема;
- количество укрывного материаала и то, насколько равномерно он распределен;
- глубина металла и электролита и их регулирование.

Электролизеры спроектированы таким образом, чтобы работать в узком диапазоне теплового равновесия с защитным гарнисажем на боковых стенках. Изменение перегрева является следствием нарушения теплового равновесия электролизера. В таких случаях боковая настыль либо плавится, либо застывает. Обычно, значение перегрева в современных электролизёрах с предварительно обожженными анодами составляет от 5 до 10 ºС. При высоком перегреве, выше 12-14 ºС, верхний гарнисаж становится очень тонким и может исчезнуть.

Изменения перегрева являются непосредственной причиной теплопотерь из-за его влияния на толщину гарнисажа. Изменения перегрева также являются основной причиной образования тепла для прогрева, диспергирования и растворения глинозема в электролите. Нам необходимо иметь небольшой перегрев для того, чтобы растворить глинозем, поэтому перегрев не должен быть слишком низким (> 5 ºС). Но чем быстрее мы подаем глинозем (для более сильного тока), тем выше должен быть перегрев. Таким образом, мы должны избегать низкого перегрева, но нам необходимо снизить теплопотери, чтобы уменьшить потребление энергии.

Пути снижения удельного расхода электроэнергии

Почему снижение расхода электроэнергии так важно для производителей алюминия? Потому что доля затрат на электроэнергию преобладает в себестоимости производства (обычно около 30%), а низкая стоимость энергии дает ценовые преимущества при производстве алюминия. Но это также очень важно в глобальном масштабе. В настоящее время алюминиевые заводы по всему миру расходуют около 3,5% от общемирового потребления электроэнергии! Производство и потребление алюминия непрерывно растет, и, кроме того, все бóльшая доля мирового алюминия производится на основе электроэнергии, получаемой из ископаемых видов топлива. Учитывая то, что мировой спрос на энергию постоянно растет, а её стоимость повышается, экономия электроэнергии на всех этапах производственного процесса будет оставаться важной задачей для алюминиевых заводов в ближайшие годы. Потребуется более низкий расход энергии, потому что ожидается, что алюминиевая промышленность будет её экономить.

На самом деле процесс производства алюминия не очень энергоэффективен. Существуют три основные причины этого:

1. Сопротивление электролизёра создает часть энергии процесса, а также приводит к теплопотерям электролизера. Оно (сопротивление) высокое из-за омического сопротивления электролита и газовых пузырей, плюс сопротивлений в анодах и катоде.
2. Межполюсное расстояние (МПР) должно быть всегда выше определенного минимума во избежание снижения выхода по току из-за повышенной обратной реакции алюминия с CO_2
3. Теплопотери необходимы для поддержания гарнисажа в замерзшем состоянии, чтобы он защищал боковые стенки. Таким образом излишнее тепло следует выпускать!

Уравнение расхода энергии простое и известно всем:

Расход энергии от постоянного тока (кВт.ч /кг Al) = 2.98·Напряжение (V)/ выход по току (2)

Таким образом, мы хотим уменьшить напряжение на электролизёре и увеличить выход по току. Самый простой способ – это сократить межполюсное расстояние (МПР). Однако в современных больших электролизёрах с обожженными анодами нельзя сильно сократить это расстояние. Существует два основных ограничения:

1. Необходимость сохранения физического расстояния достаточным для того, чтобы избежать обратной реакции между алюминием и диоксидом углерода (стабильность алюминиевого слоя).
2. Необходимость сохранения соответствующего обьема тепловыделения для того, чтобы электролит оставался жидким, а глинозем растворялся достаточно быстро.

Кроме того, существует несколько способов (решений), направленных на снижение напряжения на электролизёре путем изменения конструкции электролизёра:

1. Аноды бóльших размеров и/или бóльших размеров и других конструкций анодные ниппеля и кронштейны (для уменьшения анодной плотности тока, чтобы обеспечить больший ток и меньшее напряжение на электролизёре).
2. Аноды с пазами для улучшения дренажа газовых пузырей (для повышения анодной плотности тока и снижения МПР).
3. Совершенствование процедуры монтажа анодов (для минимизации перепадов внешнего напряжения).
4. Новый материал для катодов (графитовые катодные блоки) и/или более длинные катодные блоки.
5. Изменение конструкции блюмсов и увеличение их размера (также применение меди в конструкции блюмсов).
6. Литье катодных ошиновок вместо их набивки для получения более низкого контактного сопротивления.
7. Более лучшие электрические соединения с более низкими перепадами напряжения.

Можно также уменьшить напряжение на электролизёре путем внесения изменений в режимы работы:

– Изменение состава электролита, например, путем добавления карбоната лития и/или оксида магния. Добавление фторида лития и/или фторида магния в электролит. Также возможно добавить фторид калия.
– Более глубокое погружение анода в электролит для получения большей площади взаимодействия анода и электролита.
– Больший объем электролита (увеличение высоты электролита).
– Улучшение производственной практики для того, чтобы замена анода проводилась более тщательно и не требовала той же степени очистки гнезда.
– Проверить катодное распределение тока и перепады напряжения от токоприемных блюмсов к катодным спускам (а также открыть, почистить и при необходимости переподключить).

Повышение выхода по току можно получить несколькими способами. Здесь мы упомянем только снижение растворимости металла в электролите за счет улучшения температуры и регулирования химического состава электролита. Короткое замыкание является основным фактором низкой производительности серии электролизёров с выходом по току выше 93%. Таким образом, межполюсное расстояние должно сотаваться достаточно большим, чтобы избежать “хлопков” (короткого замыкания анодов при непосредственном контакте с металлом).

Энергоэффективность

В Таблице 1 приведены данные по энергоемкости производства первичного алюминия в виде перменного тока и постоянного тока. Среднегодовые значения перменного тока в мире включают в себя его выпрямление в постоянный ток, а также обычное вспомогательное оборудование заводов, в том числе оборудование для контроля за загрязнением. Эти данные показывают, что происходило непрерывное уменьшение потребления энергии, и за последние 35 лет оно было существенным (на 16%). Значения постоянного тока показывают энергоемкость электролитического процесса как потребление постоянного тока после выпрямления. Данные по постоянному току в Таблице 1 секудны. В последнее время данные по постоянному току, как правило, на 0,8-0,9 кВт·ч/кг Al ниже, чем значения переменного тока [1].

Таблица 1.

Среднегодовая энергоемкость производства первичного алюминия в мире, приведенная в виде перменного тока и постоянного тока, в период с 1980 г по 2015 г [1].

Год	Потребление электроэнергии перменного тока (кВ·ч/кг Al)	Потребление электроэнергии постоянного тока (кВ·ч/кг Al)
1980	16.95	-
1985	16.58	-
1990	16.08	-
1995	15.88	-
2000	15.38	-
2005	15.08	-
2010	14.78	13.86
2015	14.24	13.40

Теоретически обьем энергии, необходимой для технологического процесса, составляет 6,34 кВт·ч постоянного тока /кг Al, при условии что имеется 100% α-оксида алюминия и нет никаких других продуктов реакции в электролизере, кроме алюминия и диоксида углерода. Тем не менее кальцинированный способом Байера глинозём содержит некоторе количество гидрата окиси алюминия, который создает энергоемкую вторичную реакцию, образуя фтористый водород. Кроме того, образование оксида углерода происходит также внутри анода, как электрохимически, так и путем обратной реакции, в результате чего некоторое количество алюминия, образующегося общим путем реакции, переходит в CO в виде анодного газа. Таким образом, для электролизеров точечной загрузки, работающих в диапазоне выхода по току от 90 до 96%, теоретический обьем энергии для производства металла составляет 6.58 ± 0.07 кВт·ч/кг. Рабочий дипазон зависит от качества анодов, сырья и выхода по току.

Если разделить указанное выше значение для теоретического расхода энергии на среднемировое значение 13.40 кВт·ч постоянного тока /кг Al (данные в Таблице 1), то можно получить среднюю энергоэффективность для технологического процесса, которая будет составлять 49%. Это означает, что мы используем только половину энергии, поставляемой для производства алюминия, в то время как вторая половина теряется в виде тепла, уходящего в окружающую среду. Поэтому важной задачей для промышленного производства первичного алюминия будет снижение потребления электроэнергии, и тем самым повышение энергоэффективности.

ЛИТЕРАТУРА

1. http://www.world-aluminium.org/statistics/primary-aluminium-smelting-energy-intensity/#data

ENERGY BALANCE OF ALUMINIUM REDUCTION CELLS AND WAYS OF SPECIFIC POWER CONSUMPTION REDUCTION

Halvor Kvande
Professor Emeritus
Oslo, Norway

There are three forms of energy input to an aluminium electrolysis cell. There is thermodynamic energy required for converting the raw materials alumina and carbon to their final products aluminium and carbon dioxide. This energy is given by the standard enthalpies of the total cell reactions and the proportions of each product. Then kinetic energy is required to enable the required rate of the reactions. This is provided electrochemically via the polarization. Finally, reactor design energy is needed to keep the cell at the target operating conditions. This includes heat losses and also the wasted energy loss in the external current busbars.

Energy balance of aluminium reduction cells

The energy balance of aluminium electrolysis cells can be described by the well-known equation:

DC Electrical energy input = Process energy demand + Heat losses(1)

Here, the DC electrical energy input is cell voltage multiplied by line amperage (V·A). Process energy demand is the energy used for aluminium production plus the energy for heating of the reactants (Al_2O_3 plus C). Heat losses are the heat given off from the cell to the surroundings, including the external heat generation from the resistance of the interconnecting current busbars.

When the cell is in thermal (heat) balance, this means constant electrical energy supply and constant heat loss from the cell, and constant current efficiency. Then the electrolyte temperature will stay constant. When the cell is out of heat balance, its temperature changes. This means the amount used for metal production has changed, *e. g*. current short circuiting through anode spikes generating heat and getting hot, instead of making metal and hence lowering current efficiency.

Heat is supplied in the cell by the voltage drop through the electrolyte between the anode assembly and the cathode current collector bars. Heat is then generated by the ohmic resistances in the electrolyte and the electrodes. Heat is also generated by the polarisation of the electrodes. Some of this (~ 3 kW·h/kg Al) is used to preheat materials and the entropic energy to convert the reaction products to their final state. Typically the heat loss accounts for between 6 and 8 kW·h/kg Al.

Most of the *change* in energy use between process and heat generation is between anode and cathode. Surplus from change goes as heat loss:

- Some conducted up through the anodes
- Some conducted down through the cathode blocks and the current collector bars
- Most of it is transferred from the electrolyte to and through the side ledge to the sidewall.

The heat loss is right when the *superheat* is right. The superheat is influenced by many things:

- cell voltage and line current;
- alumina feed rate;
- amount of top cover material and how uniformly it is spread;
- metal and electrolyte depths and their control.

Cells are designed to operate in a narrow heat balance range with a good, protective side ledge on the sidewalls. A change in superheat is a consequence of the cell being out of heat balance. And then the side ledge either melts or freezes. Typical superheat values in modern prebake cells may be between 5 and 10 ºC. With high superheats, above 12-14 ºC, the upper side ledge will be very thin and may disappear.

Superheat changes are the driving force for the heat loss through impact of the side ledge thickness. Superheat changes are also the driving force for heat supply for alumina preheating, dispersion and dissolution in the electrolyte. We need some superheat to dissolve alumina and this is

why the superheat must not be too low (> 5 ºC). But the faster we feed alumina (for higher current), the higher the superheat needs to be. Thus, we should avoid low superheat, but we need to reduce heat loss to lower energy consumption.

Ways of specific power consumption reduction

Why is it important for aluminium producers to reduce the energy consumption? It is because power dominates the production cost (typically by about 30%) and low cost of electric energy gives cost advantages in aluminium production. But this is also very important on a global basis. The world's aluminium smelters now use about 3.5% of the total global electric power consumption! The production and consumption of aluminium is growing steadily, and in addition an increasing share of the global aluminium production is derived from electricity from fossil fuels. With the global demand for energy increasing steadily, and also with rising energy cost, energy savings in all parts of the production process will continue to be an important task for aluminium smelters in the coming years. Lower energy consumption will be required, because the aluminium industry will be expected to save energy.

Aluminium smelting is in fact not very energy efficient. There are three main reasons for that:

1. The cell resistance provides some of the process energy and the cell heat loss. It is high due to ohmic electrolyte and gas bubble resistances, plus ohmic resistances in the anodes and cathode
2. The anode-cathode distance (ACD) must be kept above a certain minimum to avoid a reduction in current efficiency by increased back reaction of aluminium with CO_2
3. Heat losses are necessary to maintain the frozen side ledge to protect the sidewall, so extra heat has to be wasted!

The equation for the energy consumption is simple and well known:

$$\text{DC Energy consumption (kW·h/kg Al)} = 2.98 \cdot \text{Voltage (V)}/\text{Current efficiency} \quad (2)$$

Thus, we want to reduce cell voltage and increase current efficiency. The easiest way is to reduce the anode-cathode distance (ACD). However, in large, modern prebake cells one cannot lower this distance very much. There are two main constraints:

1. To keep the physical distance sufficient to avoid back reaction between aluminium and carbon dioxide (aluminium layer stability)
2. To keep adequate heat generation so that the electrolyte remains molten and alumina dissolves fast enough to disperse.

Furthermore, there are several ways to reduce the cell voltage by cell design changes:

1. Larger anodes and/or larger and modified anode stubs and yoke (to reduce anodic current density to enable higher current and lower cell voltage)
2. Slotted anodes for better gas bubble drainage (to enable higher anodic current density and lower ACD)
3. Better anode rodding procedures (to minimize external voltage drops)
4. New cathode materials (graphitic cathode blocks), and/or longer cathode blocks
5. Changes in current collector bar design and larger dimensions (also use of copper in the bars)
6. Casting of cathode busbars instead of ramming to obtain lower contact resistance
7. Better electrical connections with lower voltage drops.

We can also reduce cell voltage by operational changes:

- Modifications of the electrolyte composition, for example by adding lithium carbonate and/or magnesium oxide, giving lithium fluoride and/or magnesium fluoride in the electrolyte. Addition of potassium fluoride may also be possible
- Deeper anode immersion in the electrolyte to obtain a larger anode/electrolyte surface area
- Larger electrolyte volume (higher electrolyte height)
- Improved work practices so that anode change is done more accurately and does not require the same extent of cavity cleaning
- Check the cathodic current distribution and the voltage drops from current collector bars to cathode flexibles (and open, polish and reconnect if necessary).

Improving current efficiency can be obtained in several ways. Here we will only mention reduction of the metal solubility in the electrolyte by improved temperature and electrolyte chemistry control. Electric shorting is a major contributor to poor performance in cell lines with current efficiencies higher than 93%. The anode-cathode distance must therefore be kept sufficiently large to avoid “kicking” (anodes short-circuiting by direct contact with the metal).

Energy efficiency

In Table 1 are given data for the primary aluminium smelting energy intensity reported as AC and DC power. The global average annual AC values include rectification from AC to DC and normal smelter auxiliaries, including pollution control equipment. These data show that energy consumption improvement has been a continuous process, and in the last 35 years the improvement has been considerable (by 16%). The DC values measure the energy intensity of the electrolytic process as the consumption of DC power after rectification. The DC data in Table 1 are scarce. The recent DC data are typically between 0.8 and 0.9 kW·h/kg Al lower than the AC values [1].

Table 1.

Global average annual primary aluminium smelting energy intensity reported as AC and DC power in the period from 1980 to 2015 [1].

Year	AC electrical energy consumption (kW·h/kg Al)	DC electrical energy consumption (kW·h/kg Al)
1980	16.95	-
1985	16.58	-
1990	16.08	-
1995	15.88	-
2000	15.38	-
2005	15.08	-
2010	14.78	13.86
2015	14.24	13.40

The theoretical process energy needed is 6.34 DC kW·h/kg Al, assuming 100% α-alumina and no other cell reaction products than aluminium and carbon dioxide. However, fluid calcined Bayer alumina contains some aluminium hydrate, which introduces an energy consuming secondary reaction forming hydrogen fluoride. Furthermore, formation of carbon monoxide also occurs within the anode, both electrochemically and by back reaction, resulting in some of the aluminium being formed by an overall reaction path leading to CO as the anode gas. Thus, for point fed cells operating in the current efficiency band of 90 to 96%, the theoretical energy to produce metal is 6.58 ± 0.07 kW·h/kg. The band is dependent on the quality of anodes, raw materials and current efficiency.

If we divide the value above for the theoretical energy consumption by the global average value of 13.40 DC kW·h/kg Al given in Table 1, we calculate the average energy efficiency of 49% for the process. This means that we use only half of the energy supplied to produce aluminium, while the other half is lost as heat to the surroundings. Therefore it is an important task for the primary aluminium industry in the future is to continue to reduce the energy consumption, and thereby improve the energy efficiency.

REFERENCE

1. http://www.world-aluminium.org/statistics/primary-aluminium-smelting-energy-intensity/#data

МИНИМИЗАЦИЯ УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ ВЫБРОСОВ АЛЮМИНИЕВЫХ ЗАВОДОВ

Halvor Kvande

Осло, Норвегия

Определение «углеродных выбросов» – это общий объем выбросов парниковых газов (ПГ), произведенных прямо и косвенно во время поддержания человеческой жизнедеятельности. При производстве алюминия выделяется два вида парниковых газов, CO_2 и перфторуглероды (ПФУ), в основном CF_4, но также и меньшее количество C_2F_6. Парниковые газы выражаются в виде выбросов в эквиваленте углекислого газа (эквиваленты CO_2), поэтому их можно сравнивать.

Несмотря на значительное сокращение фтористых выбросов, все еще существуют серьезные экологические проблемы для мировой алюминиевой промышленности. Мировые производители алюминия сейчас выделяют от 750 до 800 млн. тонн в год выбросов в эквиваленте углекислого газа. Это 1% от общего объема мировых выбросов CO_2. И эта без того немалая цифра растет, и не только потому, что производство и потребление алюминия увеличивается (обычно примерно на 5% в год), но и потому, что все бóльшая доля мирового алюминия производится за счет электроэнергии, получаемой от ископаемых видов топлива.

С 2010 года уголь стал основным источником электроэнергии для производства алюминия, и сейчас составляет почти 60%. Два других основных источника электроэнергии в мировом производстве алюминия в 2015 году были представлены гидроэнергией (30%) и природным газом (9%). Кроме того, мировое энергопотребление при производстве первичного алюминия неравномерно. Основные географические зоны для трех основных видов потребляемого электричества являются Китай (81% уголь), Евраопа (44% ГЭС) и страны Совета сотрудничества арабских государств Персидского залива (ССАГПЗ), у которых 87% алюминия производится с помощью электростанций, работающих на природном газе [1].

Минимизация выбросов парниковых газов при производстве алюминия

Итак, что могу сделать алюминиевые заводы, обладающие возобновляемыми источниками энергии, чтобы уменьшить выбросы, эквивалентные CO_2? Существует две (или даже три) основные возможности:

Снизить чистый расход анода

Он прямо пропорционален выбросам CO_2 от электролизеров и вызван электрохимической реакцией, а также потерями вследствие воздействий воздуха и CO_2. Это параметр, на который мы можем влиять в корпусах электролиза, и многие заводы в настоящее время включили этот параметр в список своих ключевых показателей эффективности (KPI) работы электролизеров.

Захват CO_2 прямо на выходе из электролизеров

Технически возможный сценарий будущего может заключаться в сборе и очистке CO_2 во время самого процесса электролиза. В настоящее время большое количество воздуха используются для обеспечения пониженного давления в анодном устройстве и во избежание попадания выбросов в корпус. Однако, концентрация для улавливания CO_2 слишком низкая, и возникнет необходимость в концентрации отходящих газов.

Снизить частоту и продолжительность анодного эффекта

Это позволит снизить интенсивность выбросов перфторуглеродов (ПФУ) и таким образом снизить выбросы CO_2.

Объем абсолютных выбросов ПФУ от алюминиевой промышленности был снижен приблизительно с 100 млн. тонн выбросов CO_2 в 1990 году до 35 млн. тонн в 2015 году, снижение на 64%. Выбросы перфторуглеродов (в виде эквивалента CO_2 на тонну продукции) сократились на 35% с 2006 года и на 88% с 1990 года. Эти показатели находятся на пути к достижению добровольной цели Международного института алюминия – снижению выбросов на 50% к 2020 году, отталкиваясь от исходного уровня 2006 года, где цель была 0.47 тонн эквивалента CO_2 на тонну произведенного алюминия [1].

Наилучшая возможность существенного снижения выбросов парниковых газов от алюминиевых заводов заключается в регулировании анодного эффекта. Дальнейшие успехи за счет повышения эффективности процесса производства анодов или за счет повышения качества анодов, или контроля за электролизерами, обеспечивая снижение чистого потребление анодов, будут относительно невелики при сравнении. Для заводов, работающих на ископаемых источниках, снижение потребления электроэнергии, и в частности, потребления постоянного тока при электролизе, должно быть основной целью работы в рамках уменьшения экологических последствий.

За последние несколько лет у нас появилась новая и сенсационная информация о выбросах парниковых газов при производстве алюминия. Происходит почти непрерывный выброс газов ПФУ от алюминиевых электролизеров, даже при отсутствии анодного эффекта! Похоже, что это – глобальная проблема больших электролизеров. Это явление имеет тенденцию начинаться к концу периода недопитки и во время работ по замене анодов в электролизёрах с предварительно обожженными анодами. Это означает, что это вызвано локализованным истощением глинозема под одним или несколькими предварительно обожженными анодами.

Исследование выбросов CO_2 во время различных процессов, от добычи боксита до производства алюминиевых слитков, показывает, что на сам процесс электролиза приходится примерно 12% от общих выбросов эквивалентов CO_2. Преобладающий источник выбросов CO_2 в мировом масштабе – это производство электроэнергии, которое составляет в среднем 66%. На производство глинозема также приходится приблизительно 12 %, а на выбросы перфторуглеродов – около 5%.

Общемировой объем выбросов в настоящее время составляет в среднем 13 тонн CO_2 на тонну произведенного алюминия.

Инертные аноды

Наконец, насколько будет возможным снизить объемы выбросов при производстве алюминия в мире, где действуют органичения на выбросы диокисида углерода? В этом случае нам понадобятся инертные аноды, изучение которых активно происходило в течение многих лет [3]. С инертными анодами и электролизерами, работающими на гидроэлектроэнергии снижение выбросов CO_2 будет существенным, свыше 50%. Тем не менее, общая экономия выбросов CO_2, при условии если все алюминиевые заводы мира будут иметь инертные аноды, составит всего около 20%. Если нынешние источники производства электроэнергии останутся неизменны.

Это “наилучший” сценарий, так как вполне возможно, что применение инертных анодов *увеличит* потребление энергии электролизерами. Электрохимический потенциал увеличится на 1,0 В ($E° \sim 2.2$ вольта), но повышение напряжения может быть ниже из-за снижения поляризации анода (надо надеяться). Если не произойдет существенной реконструкции электролизеров, рабочее напряжение на электролизере будет почти на один вольт выше! Поэтому вероятно, что никакого существенного снижения выбросов углекислого газа не произойдет, если существующие электролизеры будут оборудованы инертными анодами!

Значение в 20% снижения выбросов углекислого газа, приведенное выше, может быть сравнимо с 66% снижением, если все алюминиевые заводы в мире будут использовать возобновляемые источники энергии! Таким образом, очистка CO_2, связанная с производством электроэнергии из ископаемых источников, будет действительно самым большим вкладом в сокращение выбросов углекислого газа при производстве алюминия. Тем не менее, в настоящее время улавливание и хранение углерода (CCS) для угольных электростанций является экономически невыгодным.

Возобновляемые источники, такие как солнечная и ветровая энергия, будут все больше использоваться в ближайшие годы, но в то же время, вероятно, пройдет очень много времени, пока они смогут заменить угольные электростанции как основной источник для производства алюминия.

Несомненно, что в будущем алюминиевые технологии станут самыми энергоэффективными и самые экологически чистыми!

ЛИТЕРАТУРА

1. http://www.world-aluminium.org/statistics/primary-aluminium-smelting-power consumption/#data
2. IAI report - Results of the 2015 Anode Effect Survey, Report on the Aluminium Industry’s Global Perfluorocarbon Gases Emissions, 8 August 2016.
3. I. Galasiu, R. Galasiu and J. Thonstad: “Inert Anodes for Aluminum Electrolysis”, 1st edition, Aluminium-Verlag, Marketing & Kommunikation GmbH, Düsseldorf, Germany 2007, ISBN 978-3-87017-286-2.

HOW TO MINIMIZE THE CARBON FOOTPRINT FROM ALUMINIUM SMELTERS

Halvor Kvande
Professor Emeritus
Oslo, Norway

The definition of carbon footprint is the total amount of greenhouse gases (GHG) produced directly and indirectly to support human activities. Production of aluminium emits two types of greenhouse gases, CO_2 and perfluorocarbons (PFCs), mainly CF_4 but also smaller amounts of C_2F_6. The greenhouse gases are expressed in carbon dioxide equivalents (CO_2-equivalents), so they can be compared.

In spite of great reductions in fluoride emissions there are still significant environmental challenges for the global aluminium industry. The world's aluminium producers now emit between 750 and 800 million tons of CO_2-equivalents annually. This is 1% of the world's total emissions of CO_2. And this large number is growing, not only because the production and consumption of aluminium are growing (typically by about 5% per year), but also because an increasing share of the global aluminium production is derived from electricity from fossil fuels.

Since 2010 coal has taken over as the main electric energy source for aluminium smelting, and it is now close to 60%. The two other main sources of electric power for the global aluminium production in 2015 were hydro (30%) and natural gas (9%). Furthermore, the global primary aluminium smelting power consumption is not evenly distributed. The main geographic areas for the three main types of electric power are China (81% coal), Europe (44% hydro power) and the countries of the Gulf Cooperation Council (GCC), which have 87% of their aluminium production from natural gas-fired power plants [1].

Minimization of greenhouse gas emissions from aluminium production

So what can the aluminium smelters with renewable energy supply do to minimize their CO_2-equivalent emissions? There are two (or perhaps three) main possibilities:

Reduce the net anode consumption

This is directly proportional to the CO_2-equivalent emission from the cells and it is caused by the electrochemical reaction and losses due to air and CO_2 attack. This is a parameter that we can influence in the potrooms, and many smelters now have included this parameter as one of their key performance indicators (KPI) for cell operation.

CO_2 capture directly from the cells

A technically possible future scenario may be collecting and cleaning CO_2 from the electrolysis process itself. Today large amounts of air are used to ensure under-pressure in the cell superstructure and avoid emissions into the potroom. However, this is too low concentration for CO_2 capture, and there will be a need to concentrate the flue gas.

Reduce the anode effect frequency and duration

This will reduce the perfluorocarbon (PFC) emission intensity and thereby the CO_2-equivalent emissions.

The absolute emissions of PFCs from the aluminium industry have been reduced from approximate 100 million metric tons of CO_2-equivalents in 1990 to 35 million tons in 2015, a fall of 64%. The global PFC emissions (as CO_2-equivalents per ton of production) have been reduced by 35% since 2006, and by 88% since 1990. This is on course to meet the IAI voluntary objective of a 50% reduction by 2020 on a 2006 baseline, where the target is 0.47 ton of CO_2-equivalents per ton of Al produced [2].

The best opportunity for significant GHG emission reduction from smelting lies with anode effect control. Further gains through efficiencies in the anode production process, or through improved anode quality or cell control delivering lower net anode consumption, will be relatively small by comparison. For smelters deriving their power from fossil fuel sources, reduction in electricity consumption and in particular the DC electrolysis consumption, must be the primary focus in delivering a lower carbon footprint.

During the last few years we have got new and sensational information about greenhouse gas emissions from aluminium production. There is an almost continuous emission of PFC gases from aluminium cells, even in the absence of anode effects! This seems to be a universal problem for large cells. This phenomenon tends to be initiated towards the end of underfeeding periods and during the anode change operation in prebake cells. This indicates that it is caused by localized alumina depletion under one or more prebaked anodes.

A study of the CO_2 emissions from all the various processes from the bauxite mine to the aluminium ingot shows that the electrolysis process itself contribute about 12% of the total CO_2-equivalent emissions. The totally dominating source of CO_2 on a global basis is the production of electric power, which contributes 66% in average. Alumina production also contributes about 12% and the PFC emissions are presently about 5%.

The total global average is now 13 tons CO_2-equivalents per ton of aluminum produced.

Inert Anodes

Finally, how much reduction will be possible for aluminium production in a carbon constrained world? Then we will need inert anodes, which have been studied extensively for many years [3]. With inert anodes and cells with hydro-electric power the reduction of CO_2-equivalent emissions will then be substantial, above 50%. However, the total savings in CO_2-equivalent emissions if all global aluminium smelters had inert anodes would only be about 20%, if the present sources of power production were unchanged.

This is a “best case” scenario, because it is quite possible that inert anodes would *increase* the electrical energy consumption of the cells. The electrochemical potential would increase by 1.0 V ($E° \sim 2.2$ volts), but the voltage increase might be less, because of lower anode polarization (hopefully). Unless there is substantial redesign of the cells the operating cell voltage will be nearly one volt higher! Therefore there would probably not be any significant reduction in the carbon footprint if the present cells were retrofitted with inert anodes!

The value of about 20% CO_2-equivalent reduction given above may be compared with a 66% reduction if all aluminium smelters in the world used renewable energy sources! Thus, CO_2 gas cleaning related to the electric power generation from fossil fuels would really be the greatest contribution to reduce the carbon footprint from aluminium production. However, at present carbon capture and sequestration (CCS) for coal-fired power plants is economically unfavorable.

Renewable sources like solar and wind energy will be used more in the coming years, but in the meantime it will probably take a long time to replace the coal-fired power plants as the major source for aluminium production.

It is no doubt that the aluminium technology of the future will be the world’s most energy-efficient and the one with the lowest carbon footprint!

REFERENCES

1. http://www.world-aluminium.org/statistics/primary-aluminium-smelting-power consumption/#data
2. IAI report - Results of the 2015 Anode Effect Survey, Report on the Aluminium Industry’s Global Perfluorocarbon Gases Emissions, 8 August 2016.
3. I. Galasiu, R. Galasiu and J. Thonstad: “Inert Anodes for Aluminum Electrolysis”, 1st edition, Aluminium-Verlag, Marketing & Kommunikation GmbH, Düsseldorf, Germany 2007, ISBN 978-3-87017-286-2.

ТЕХНОЛОГИИ БУДУЩЕГО В ПРОИЗВОДСТВЕ АЛЮМИНИЯ

Г.А. Сиразутдинов [1], В.А. Крюковский [1], П.В. Поляков [2]

[1] ООО РУСАЛ Глобал Менеджмент Б.В., г. Москва, Россия

[2] Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

Подводя итог эволюционному периоду развития технологии и оборудования электролитического производства алюминия, следует отметить сложившиеся в последние 20лет обстоятельства, которые неизбежно повлияют на дальнейшее развитие алюминиевой индустрии. Первое, состоит в том, что электролизеры большой мощности с обожженными анодами, достигнув выхода по току 95% и расхода электроэнергии 12тыс. кВт·час/т, вышли на предельный уровень эффективности, после чего даже минимальный прирост любого показателя потребует все больших затрат и длительных сроков окупаемости. А при неизбежном росте стоимости сырья, энергии и транспорта, увеличении затрат на охрану окружающей среды, включающих затраты на переработку техногенных отходов, окупаемость новых технических решений для существующей технологии может быть не обеспечена вообще. В этих условиях на первый план выходит производство продукции повышенной добавочной стоимости (ПДС). Но это направление бизнеса имеет свои ограничения: значительные капитальные вложения на новое литейное оборудование, средства контроля, совершенствование технологии в условиях глобальной конкуренции; при этом экономический эффект (премия за производство сплава) составит не более 200 долл./т продукции. К числу важных коммерческих и научных проектов, которым последние годы не уделялось внимание, относится производство продукции из вторичного алюминий содержащего сырья, как проекта, способного компенсировать рост стоимости электроэнергии. Преимущества этого направления очевидны: расход электроэнергии на производство сплава из вторичного алюминия составляет менее 6,0% от расхода энергии на производство первичного алюминия при значительном (более 90%) уменьшении выбросов CO_2 по сравнению с электролизом [1]. Многие страны (США, Германия и др.) разработали государственные программы увеличения объема производства продукции из вторичного алюминия, включающие разработку системы сбора вторичного сырья, технологии и оборудования, которые обеспечивают расход электроэнергии меньше 1,0кВт·ч/кг на плавку и рафинирование, с угаром алюминия при переплаве меньше 1,0%, с низким выходом шлака. За счет этих мероприятий ведущие страны достигли увеличения объема использования вторичного алюминия более 50% от своих потребностей[1]. **Таким образом, современная компания должна обладать набором всех технологий и компетенций (от добычи сырья до переработки техногенных отходов), создающих цепочку взаимосвязанных производств продукции с максимальной добавочной стоимостью на каждом переделе и полным соответствием требованиям потребителя по качеству и условиям контракта.**

В сегодняшней технологии электролиза имеются проверенные, но нереализованные технические решения, способные существенно снизить капитальные и операционные затраты. Использование медных блюмсов позволит уменьшить вес ошиновки, трудозатраты на ее изготовление и потери электроэнергии на электролизерах любого типа и мощности почти в 2 раза [2]. Это делает проект высокоокупаемым, несмотря на более высокую цену меди по сравнению со сталью.

Использование медных блюмсов было предложено в конце прошлого века [3]. Сообщается об их успешном внедрении [4]. Целесообразно также вновь испытать, определить экологическую и экономическую эффективность в действующих ценах таких технических решений как применение добавки B_2O_3 в шихту анодов, Li_2CO_3 в расплав. Эти решения многократно проверялись на заводах РУСАЛа и ранее доказали высокую техническую эффективность. Целесообразно провести масштабные испытания применения жароупорных бетонов из отработанной огнеупорной футеровки электролизеров, миксеров и печей обжига, использование глинозем-

содержащих материалов футеровки для добавки в шихту глиноземного производства [5] и др. Эти и другие, применяемые сегодня технические решения по энергосбережению частично снимут остроту проблем с ростом цен на электроэнергию, но не решат их полностью.

Для будущего развития алюминиевой индустрии остро необходимы поиск и разработка новых, менее затратных технологий. Однако, последние 20 лет фундаментальные исследования в области производства алюминия (за исключением технологии с использованием инертных электродов) не проводились. С целью снижения предстоящих затрат необходимо обратиться к наработанному ранее (1960-1990 гг.) ресурсу научно-технических идей, хранящемуся в НТБ и техархиве института ВАМИ и к мировому патентному фонду.

К числу сохранившихся идей и проектов, не утративших свою актуальность до настоящего времени, относятся технология получения безводного $AlCl_3$ путем хлорирования каолинов, дистенсиллиманитов, кианитов и электролиз хлорида алюминия с получением чистого алюминия[6]. Эта технология позволит решить проблему зависимости от импортного глинозема и бокситов путем использования российского глиноземсодержащего сырья. Одновременно решается проблема инертного анода (угольный анод при электролизе $AlCl_3$ не расходуется – экономия около 150 долл/т), а расход энергии, вследствие более низкой (на 200 ºС) температуры электролиза, снижается на 20-30 % (120долл/т). При этом будет достигнуто существенное улучшение экологии без дополнительных капитальных вложений, как вследствие исключения выделения парниковых газов при электролизе хлорида алюминия, так и вследствие уменьшения на 20-30 % объема парниковых газов на тепловых электростанциях на выработку меньшего на 20-30 % количества расходуемой электроэнергии. Технология электролиза хлорида алюминия интенсивно разрабатывалась в США (АЛКОА, Toth Aluminium Corporation), Японии, СССР (ВАМИ) в 1970-2000 гг. [6-10], она защищена десятками патентов, но до коммерческой реализации доведена не была. Наибольших успехов в разработке этой технологии добилась фирма АЛКОА, которая пустила в 1976 г. полупромышленный участок по производству алюминия в составе 4 электролизеров с биполярными электродами. Электролизеры производили по 13тAl\сутки с расходом электроэнергии 9,5 кВт·ч\кг Al. Хлорид алюминия производился карбохлорированием чистого глинозема и подавался на электролизеры в газообразном виде. Дополнительный передел в производстве алюминия - хлорирование глинозема, его хранение, транспорт и питание электролизеров – существенно увеличивали капитальные и энергетические затраты. Суммарный результат технологии АЛКОА: производство глинозема по технологии Байера – его хлорирование – электролиз хлористого алюминия оказался отрицательным по сравнению с технологией Байер – Холл и все работы в этом направлении были прекращены.

Недостатки технологии Алкоа (хлорирование глинозема) были учтены международной компанией Toth Aluminium Corporation (TAC), которая в эти же годы разработала технологию прямого хлорирования каолинов, дистенсилиманитов, кианитов, очистку $AlCl_3$ от всех примесей и попутное производство $SiCl_4$ и $TiCl_4$ для коммерческой реализации[8].

Компания TAC пустила опытное производство чистого $AlCl_3$ (25 т\сутки) в твердом виде, получила заключение фирмы Fluor Daniel о технической и экономической состоятельности технологии хлорирования и пыталась заключить соглашение с АЛКОА на пользование технологией электролиза с биполярными электродами. Сделка не состоялась, так как АЛКОА к тому времени прекратила все работы по электролизу $AlCl_3$. Вероятно, доступность этих компаний к богатым бокситам не стимулировала инвестировать доведение этих разработок до коммерческого уровня.

В ВАМИ [9] в 1976-1987 гг. были выполнены лабораторные и полупромышленные исследования хлорирования глинозема и электролиза хлорида алюминия на электролизере с биполярными электродами на силу тока 10 кА. На основе этих исследований в 1979 г. было разработано ТЭО опытного цеха получения алюминия, а в 1980 г. – проект цеха электролиза хлористого алюминия на НГЗ. По этому проекту на НГЗ было начато строительство цеха хлорирования глинозема и электролиза $AlCl_3$ в едином цикле с оборотом хлора. Полная технологическая схема предусматривала получение чернового глинозема из низкосортного сырья, в т.ч. кислотными способами. В пусковом комплексе предполагалось хлорирование металлургического глинозема

НГЗ для замыкания технологического цикла по хлору с электролизной ванной. С началом перестройки все работы ВАМИ и НГЗ в этом направлении были прекращены.

Для получения из каолинов, дистенсиллиманитов и последующего электролиза хлорида алюминия может быть также использована российская технология сплавления глиноземсодержащего сырья со щелочными фторидами и хлоридами, в результате которого образуется два несмешивающихся расплава, один – содержащий $AlCl_3$ и второй, содержащий фтор-силикаты щелочных металлов. Сплав, содержащий $AlCl_3$ извлекают и направляют на электролиз, а сплав фтор-силикатов – в голову процесса на повторное использование [10], достигая, таким образом, извлечения глинозема из сырья до 90%.

Учитывая, что ИТЦ (ВАМИ) интенсивно занимается последние годы разработкой кислотного способа производства глинозема, считаем целесообразным дополнительно изучить возможность производства твердого безводного $AlCl_3$ и испытать его в лаборатории инертных анодов.

Другим направлением использования низкокачественного глиноземсодержащего сырья является известная и промышленно используемая с 1966 г. технология термического производства первичного алюмокремниевого сплава ВАМИ[11]. Дефицит бокситов в РФ и большие затраты (около 200 долл. на тонну алюминия) на дальний импорт глинозема делает актуальным вовлечение в производство высококремнистого глиноземсодержащего сырья (каолинов, кианитов и др.), месторождения которых расположены вблизи алюминиевых заводов компании. Возможны два направления использования этих видов сырья: добавка дистенсиллиманитов в нефелиновую шихту АГК[9], что позволяет увеличить извлечение глинозема на 3-4 % [12] и термическое производство алюмокремниевых сплавов, минуя производство глинозема и кремния. В экспертном заключении ВАМИ-РУСАЛ 2004 г. показано, что переработка кианита в электротермической печи для производства кремния, позволяет получить первичный алюмокремниевый сплав следующего состава % масс: Al ~ 60%, Si ~ 36%, Fe ~ 2,2%, Ti ~ 1,0%. Рафинирование и расшихтовку сплава такого состава первичным алюминием марки А7 использовали для производства силумина и других литейных сплавов. В сравнении с кислотным способом производства глинозема и последующим производством кремния, алюминия и литейных сплавов их сплавлением электротермическое производство алюмокремниевого сплава отличается меньшим суммарным расходом сырья, электроэнергии и существенно меньшим объемом отходов производства.

Применение новых технологий восстановления требует тщательного технологического анализа с учетом капитальных вложений и операционных затрат. При получении положительных результатов оценки, целесообразно провести представительные испытания на печи кремниевого производства (например, перед ее капитальным ремонтом) с использованием кяхтинских / карабашских силлиманитов или кейвских кианитов. Этот проект представляет интерес еще тем, что имеется готовый проект рудно-термической печи Р-ТП на постоянном токе с нижним токоподводом мощностью 16 мВт (ВНИИЭТО, Козлов О.В.), который был разработан в 2003 г. для Рязанского завода пластичного силумина. В перспективе эта технология может обеспечить производство всего объема алюмо-кремниевых сплавов компании. Перечисленные проекты не единственные в портфеле проектов и идей ВАМИ: в 90-х годах были выполнены ТЭО и технический проект атомно-металлургического комплекса для строительства на Северо-Онежском месторождении бокситов или в Гвинее на месторождении Диан-Диан; в 2000-х проект производства кремния электронной чистоты на базе Ленинградской АЭС, разработаны и внедрены проекты магниевого завода и установки для переработки твердых бытовых отходов в Израиле (совместно с Курчатовским научным центром), технология производства алюминий-скандиевых сплавов (совместно с ЦКБ «Прометей») и др. Это - наиболее крупные из имеющихся в нашем распоряжении проектов ВАМИ.

Прорывная технология получения алюминия, основанная на электролизе криолитоглиноземной суспензии, предложена Поляковым П.В. [13-15]. Среди прочих новый способ выделяется тем, что прежде нежелательные осадки глинозема в электролите становятся неотъемлемой частью ванны и позволяют работать при малом межэлектродном расстоянии. Густая двухфазная

смесь надежно разделяет приэлектродные пространства, не позволяя осуществляться конвективному переносу продуктов реакции от поверхности в объем и вступать в обратную реакцию. Благодаря этому неэффективная с точки зрения использования пространства и громоздкая электролизная ванна может превратиться в компактный высокопроизводительный аппарат. Для этого электроды располагают вертикально. Предполагается, что такой электролизер не содержит углерода, а аноды практически не расходуются в процессе электролиза. Продукты электролиза удаляются из межэлектродного пространства через каналы внутри электродов.

Технология электролиза суспензий в настоящей момент находится на стадии активных лабораторных исследований: определяются свойства концентрированных суспензий, изучается влияние взвесей на характер электродных процессов, разрабатывается способ эвакуации газа из межэлектродного пространства.

Успех в разработке технологии может привести к снижению удельного расхода электроэнергии до 11-12 кВт·ч/кг Al, решению экологических проблем и снижению себестоимости алюминия до 1100-1200 USD/т.

Глобальный характер этих тем, огромный фундаментальный и прикладной задел в их разработке и появившиеся в последние 20 лет новые технологии, материалы и системы, которые могут быть успешно применены при коммерческой реализации и, главное, большой экономический и экологический эффект их внедрения, делают эти технологии актуальными. Считаем полезным и целесообразным, ведущим специалистам всех направлений произвести анализ проектов, отчетов НИР и другой научно- технической документации в архивах ВАМИ и на этой основе сформировать портфель НИОКР и технических решений на перспективу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Thomas P. Robinson. Evaluating and FFunding new Technologies to support the U.S. Aluminium industy. Light Metals 2005, pp 489-494
2. Dupui M. Presentation of an Improved Reversed Compensation Current (RCC) Busbar Concept using less Busbar Weight. 2016, Krasnoyarsk.
3. Крюковский В.А. и др. Катодная секция алюминиевого электролизера. АС СССР 1260412, 01. 06.1986.
4. Rene v. Kaenel at all. Can copper be material for collector bars? Aluminium 1-2|2016, pp 62-69.
5. RU 2171853, Барановский В.В., ВАМИ, 1999.
6. Critical Reports on Applied Chemistry Volume 20.Production of Aluminium and Alumina/ Edited by A.R. Burkin,1987.
7. USP 4039647, ALCOA,1977.
8. USP 6808695 ,1987, Toth Aluminium Corporation.
9. Бондаренко Н.В. и др. Отчет «Разработать научные основы, выполнить физико-химические исследования процессов хлорирования оксида алюминия и электролиза хлорида алюминия с целью повышения эффективности процесса и создания высокопроизводительной технологической аппаратуры», ВАМИ, 1987.
10. ЕР 0611837, Маракушев А.А. и др,1994.
11. Баймаков А.Ю. и др. Электротермия в производстве алюминия и алюмо-кремниевых сплавов. Цветные металлы, №8, 2007.
12. Семин В.Д. и др. Авторское свидетельство СССР № 734952,1981г.
13. Пат. 2586183 Российская Федерация, МПК C25C 3/06 - 22.01.2015. Электролизер для получения жидких металлов электролизом расплавов / Поляков П.В., Попов Ю.Н, Ясинский А.С. и др.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» (RU), №2015101950/02; опубл. 10.06.2016, бюл. №16

14. Симаков Д.А. Разработка основ технологии получения алюминия электролизом суспензий глинозема во фторидных расплавах с целью улучшения технических и экологических показателей процесса Эру-Холла : дис…..канд. тех. наук: 05.16.02 / Симаков Дмитрий Александрович – Красноярск, 2006. – 174 с.
15. P.V.Polyakov, A.B. Klyuchantsev, A.S.Yasinskiy, Y.N.Popov. Conception of “Dream Cell” in aluminium electrolysis. Light metals. – 2016. – p. 283-288.

FUTURE TECHNOLOGIES IN ALUMINIUM PRODUCTION

G.A. Sirazutdinov [1], *V.A. Kryukovsky* [1], *P.V. Polyakov* [2]

[1] RUSAL Global Management B.V., Moscow, Russia
[2] Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

Summarising the evolutionary period of the development of technology and equipment for the electrolytic production of aluminium, it is worth noting the circumstances that have developed in the past 20 years, which will inevitably affect the further development of the aluminium industry. The first is that high-power reduction cells with baked anodes, achieved a current output of 95% and a power consumption of 12.000 kW·h/t, reached the maximum level of efficiency, after which even a minimal increase of any indicator will require ever greater costs and long payback periods. And with the inevitable increase in the cost of raw materials, energy and transport, increase of pollution abatement costs, including the costs of reprocessing of man-made waste, payback of new technical solutions for the existing technology may not be ensured at all. In these circumstances, the production of high value-added products (HVP) comes to the fore. But this business line has its limitations: Significant capital investments in new foundry equipment, control means, technology improvements in a global competitive environment; while the economic effect (bonus for production of alloy) will be no more than $ 200 per tonne of production. Important commercial and scientific projects, which have not received attention in recent years, include the production of secondary aluminium containing raw materials, as a project that can compensate for the increase in the cost of electricity. The advantages of this direction are obvious: electricity consumption for the production of the alloy from secondary aluminium is less than 6.0 % of power consumption for primary aluminium production with a significant (more than 90 %) reduction in CO_2 emissions compared to reduction [1]. Many countries (USA, Germany, etc.) have developed state programs to increase the volume of production of secondary aluminium products, including the development of a system for collecting secondary raw materials, technologies and equipment that provide electricity consumption of less than 1.0 kW·h/kg for melting and refining, with aluminium loss at remelting less than 1.0%, with a low slag yield. Due to these measures, the leading countries achieved an increase in the volume of secondary aluminium use by more than 50% of their needs [1]. Thus, a modern company should possess a set of all technologies and competences (from raw materials extraction to reprocessing of man-made waste) creating a chain of interconnected productions with maximum added value at each repartition and full compliance with customer requirements in terms of quality and contract terms.

In today's reduction technology, there are proven but unrealised technical solutions that can significantly reduce capital and operating costs. The use of copper blooms will allow to reduce the weight of busbar, labor costs for its manufacture and electric power waste on reduction cells of any type and capacity almost by 2 times [2]. It makes the project highly repaying, despite the higher price of copper compared to steel.

The use of copper blooms was proposed at the end of the last century [3]. It is reported on their successful implementation [4]. It is also worthwhile again to retest, determine the environmental and economic efficiency in the current prices of such technical solutions as the use of the B_2O_3 additive in the charge of anodes and Li_2CO_3 in the melt. These decisions have been tested many times at RUSAL factories and have previously proven high technical efficiency. It is advisable to carry out extensive tests of the use of refractory concrete made of the spent refractory lining of reduction cells, mixers and bake ovens, the use of alumina-containing materials for the addition in charge of alumina production [5], etc. These and other technical solutions applied today to save energy will partially remove the severity of problems with rising electricity prices, but they will not solve them completely.

For the future development of the aluminium industry, it is urgent to search for and develop new, less expensive technologies. However, for the last 20 years, fundamental research in the field of aluminium production (except for the technology using inert electrodes) has not been carried out. In order

to reduce the forthcoming costs, it is necessary to turn to the resource of scientific and technical ideas accumulated earlier (1960-1990), stored in the STL libraries and technological archive of the VAMI Institute, as well as to the world patent database.

Among the remaining ideas and projects that have not lost their relevance to the present, there is technology of obtaining anhydrous $AlCl_3$ by chlorinating kaolines, disten-sillimanites, kyanites and reduction of aluminium chloride to produce pure aluminium [6]. This technology will allow to solve the problem of dependence on imported alumina and bauxites by using Russian alumina-containing raw materials. At the same time, the problem of the inert anode is solved (carbon anode is not consumed during the reduction of $AlCl_3$ – saving of about $150/t), and power consumption, due to a lower (at 200 ºC) reduction temperature, is reduced by 20-30% ($ 120 per tonne). In such a case significant improvement in the environment will be achieved without additional capital investments, both as a result of the elimination of greenhouse gas emissions during the reduction of aluminium chloride, and due to a 20-30 % reduction in the volume of greenhouse gases at thermal power plants to generate a smaller amount of consumed electricity by 20-30 %. The reduction technology of aluminium chloride was intensively developed in the USA (ALCOA, Toth Aluminum Corporation), Japan, USSR (VAMI) in 1970-2000 [6-10], it is protected by dozens of patents, but was not brought to commercial realization. The greatest success in the development of this technology has been achieved by ALCOA, which launched a semi-industrial aluminium production site consisting of 4 reduction cells with bipolar electrodes in 1976. Reduction cells produced 13 tonnes of aluminium per day with an energy consumption of 9.5 kW·h/kg Al. Aluminium chloride was produced by carbochlorination of pure alumina and supplied to the reduction cells in gaseous form. Additional value in the production of aluminium – chlorination of alumina, its storage, transport and feed of reduction cells – significantly increased capital and energy costs. The overall result of ALCOA technology: production of alumina using Bayer's technology – his chlorination – the reduction of aluminium chloride proved to be negative compared to the Bayer-Hall technology and all works in this direction was closed.

The shortcomings of Alcoa technology (chlorination of alumina) were taken into account by the Toth Aluminum Corporation international company (TAC), which at the same time developed a technology for direct chlorination of kaolines, disten-sillimanites, kyanites, purification of $AlCl_3$ from all impurities and associated production of $SiCl_4$ and $TiCl_4$ for commercial use [8].

The TAS company commissioned the experimental production of pure $AlCl_3$ (25 tonnes per day) in solid form, received a conclusion from Fluor Daniel concerning technical and economic viability of the chlorination technology and tried to conclude an agreement with ALCOA for the use of reduction technology with bipolar electrodes. The deal did not take place, since ALCOA had stopped all $AlCl_3$ reduction works by that time. Probably, the access of these companies to rich bauxites did not stimulate investments to bring these developments to commercial level.

Laboratory and semi-industrial studies of chlorination of alumina and reduction of aluminium chloride on reduction with bipolar electrodes on a current strength of 10 kA were performed in VAMI in 1976-1987. On the basis of these studies, a feasibility study for an experimental aluminium production workshop was developed in 1979, and in 1980, a project for the reduction of aluminium chloride at Mykolayiv Alumina Refinery (MAR) was developed. On this project the construction of a chlorination workshop for alumina and reduction of $AlCl_3$ in a single cycle with chlorine turnover was started at MAR. Complete process design provided for the production of rough alumina from low-grade raw materials, including acid methods. Chlorination of cell-grade alumina of MAR was planned in start-up facilities for closing of the technological cycle for chlorine with a reduction bath. With the start of the restructuring, all works by VAMI and MAR in this direction has been discontinued.

For the production of kaolines, disten-sillimanites and subsequent reduction of aluminium chloride, the Russian technology of alloying alumina-containing raw materials with alkaline fluorides and chlorides can be used to form two immiscible melts, one containing $AlCl_3$ and the second one containing fluorine-silicates of alkali metals. The alloy containing $AlCl_3$ is recovered and sent to reduction, and the fluosilicate alloy is sent to the head of the process for reuse [10], thus achieving the recovery of alumina from raw materials up to 90%.

Considering that ITC (VAMI) has been intensively engaged in the development of the acid method for the production of alumina in recent years, we consider it expedient to further study the possibility of producing solid anhydrous $AlCl_3$ and to test it in the laboratory of inert anodes.

Another direction in the use of low-quality alumina-containing raw materials is the technology of thermal production of the primary aluminium-silicon alloy of VAMI, which has been used industrially since 1966 [11]. The deficit of bauxite in the Russian Federation and the high costs (about $ 200 per tonne of aluminium) for the long-term import of alumina make it urgent to involve high-silica alumina-containing raw materials (kaolines, kyanites, etc.) in the production, whose deposits are located near the aluminium smelters of the company. There are two possible uses of these types of raw materials: addition of disten-sillimanites to the nepheline charge of Achinsk Alumina Refinery [9], which makes it possible to increase the recovery of alumina by 3-4% [12] and the thermal production of aluminium-silicon alloys, bypassing the production of alumina and silicon. The expert conclusion of VAMI-RUSAL dated 2004 shows that the processing of kyanite in an electrothermal furnace for the production of silicon makes it possible to obtain a primary aluminium-silicon alloy of the following composition % mass: Al ~ 60%, Si ~ 36%, Fe ~ 2.2%, Ti ~ 1.0%. Refining and discharging of alloy of such composition with primary aluminium of grade A7 was used for the production of silumin and other casting alloys. In comparison with the acid method of alumina production and the subsequent production of silicon, aluminium and casting alloys by their fusion, the electrothermal production of an aluminium-silicon alloy is characterised by a lower overall consumption of raw materials, electricity and a substantially smaller volume of production waste.

The use of new recovery technologies requires careful technological analysis, taking into account capital investments and operating costs. In case of positive evaluation results, it is advisable to perform representative tests on a silicon furnace (for example, before its capital repair) using Kyakhta/Karabash sillimanites or Keiv kyanites. This project is of interest to the fact that there is a ready-made project for a R-TP ore-thermal furnace on direct current with a lower current lead of 16 MW capacity (VNIIETO, Kozlov O.V.), which was developed in 2003 for the Ryazan plastic silumin factory. In the future, this technology can ensure the production of the entire volume of aluminium-silicon alloys of the company. The listed projects are not unique in the portfolio of projects and ideas of VAMI: in the 1990s, a feasibility study and a technical project of an atomic-metallurgical complex were completed for the construction at the North Onega bauxite deposit or in Guinea at the Dian-Dian deposit; in 2000, the project of production of silicon of electronic purity on the basis of the Leningrad NPP, the projects of magnesium plant and installations for the processing of solid household waste in Israel (in partnership with the Kurchatov Scientific Center), the technology of production of aluminium-scandium alloys (in partnership with Prometey Central Design Bureau) and etc. These are the largest of VAMI at our disposal.

Breakthrough technology of the production of aluminium, based on the reduction of cryolite-alumina slurry, was proposed by Polyakov, P.V. [13-15]. The new method is distinguished from others by the fact that previously undesirable precipitates of alumina in the electrolyte become an integral part of the bath and allow work at a small interelectrode distance. Thick two-phase mixture reliably separates the near-electrode spaces, not allowing for convective transfer of the reaction products from the surface to the volume and to react in a reverse manner. As a result, inefficient in terms of space utilisation and bulky reduction bath can turn into a compact high-performance apparatus. Electrodes are placed vertically for that purpose. It is assumed that such an reduction cell does not contain carbon, and anodes are practically not consumed during reduction. Reduction products are removed from the interelectrode space through the channels inside electrodes.

Reduction technology of slurries is at the stage of active laboratory research at the moment: properties of concentrated slurries are being determined, the influence of slurries on the character of electrode processes is being studied, and a method of evacuation of gas from the interelectrode space is being developed.

Success in the development of the technology can lead to a reduction in the specific electricity consumption to 11-12 kW·h/kg Al, solving of environmental problems and reducing of the cost of aluminium down to $ 1.100-1.200 per tonne.

The global character of these topics, the huge fundamental and applied groundwork in their development and new technologies, materials and systems that have emerged in the last 20 years, that can be successfully applied in commercial implementation and, most importantly, great economic and environmental effect of their implementation, make these technologies relevant. We consider it useful and expedient for leading experts from all directions to analyze projects, research works and other scientific and technical documentation in VAMI archives and form a portfolio of R&D and technical solutions for the future on this basis.

REFERENCES

1. Thomas P. Robinson. Evaluating and FFunding new Technologies to support the U.S. Aluminium industy. Light Metals 2005, pp 489-494
2. Dupui M. Presentation of an Improved Reversed Compensation Current (RCC) Busbar Concept using less Busbar Weight. 2016, Krasnoyarsk.
3. Kryukovsky V.A. and others. Cathode section of an aluminium reduction cell. AS USSR, 1260412, June 1, 1986.
4. Rene v. Kaenel at all. Can copper be material for collector bars? Aluminium 1-2|2016, pp 62-69.
5. RU 2171853, Baranovsky V.V., VAMI, 1999.
6. Critical Reports on Applied Chemistry Volume 20. Production of Aluminium and Alumina/Edited by A.R. Burkin, 1987.
7. USP 4039647, ALCOA,1977.
8. USP 6808695 ,1987, Toth Aluminium Corporation.
9. Bondarenko N.V. and others. Report "To develop scientific bases, perform physical and chemical studies of the processes of chlorination of aluminium oxide and reduction of aluminium chloride in order to increase the efficiency of the process and create high-performance technological equipment", VAMI, 1987.
10. EP 0611837, Marakushev A.A. and others, 1994.
11. Baymakov A.Yu. and others. Electrothermy in aluminium production and aluminium-silicon alloys. Non-ferrous metals, No 8, 2007.
12. Semin V.D. and others. Author's certificate of the USSR No 734952, 1981.
13. Pat. 2586183 Russian Federation, IPC C25C 3/06 – January 22, 2015. Reduction cell for the production of liquid metals by the reduction of melts / Polyakov P.V., Popov Yu.N., Yasinsky A.S. and others; applicant and patent holder Siberian Federal University (RU), No 20115101950/02; publ. June 10, 2016, bul. No 16
14. Simakov D.A. Development of the fundamentals of aluminium production technology by reduction of alumina slurries in fluoride melts in order to improve the technical and environmental parameters of the Hall–Héroult process: thesis of Cand. Tech. Sci.: 05.16.02 / Simakov Dmitry Aleksandrovich – Krasnoyarsk, 2006. – 174 p.
15. Polyakov P.V., Klyuchantsev A.B., Yasinskiy A.S., Popov Y.N. Conception of “Dream Cell” in aluminium electrolysis. Light metals. – 2016. – p. 283-288.

УТИЛИЗАЦИЯ ТЕПЛА АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ

Zhaowen Wang, Bingliang Gao, Youjian Yang, Wenju Tao,
Fengguo Liu, Zhongning Shi, Xianwei Hu

Department of Nonferrous Metallurgy, School of Metallurgy,
Northeastern University, Shenyang, Китай

Введение

Общее производство первичного алюминия в Китае достигло в 2016 году 31640 тонн [1], что составляет 53.7 % мирового производства первичного алюминия. Между тем, огромное потребление электроэнергии производством первичного алюминия обеспечивается 7.13 % электричества, произведённого в Китае за 2016 год. Однако энергоэффективность электролизного процесса составляет около 50 %, это означает, что половина энергии превращается и теряется в форме тепла в алюминиевом электролизере [2]. Таким образом, очень важно проводить исследования по утилизации тепла в алюминиевом электролизере.

Потери тепла в современных массовых электролизерах с обожженными анодами можно разделить на три основные части [3-5]: (1) Потери через верхние части, в основном уходящие с горячими испарениями, составляет более чем 50% производимого тепла. Эту часть теряемого тепла трудно утилизировать, потому что температура газов довольно низкая 100-180°C. (2) Потери тепла с боков кожуха электролизера составляет около 30 % всего производимого тепла, и температура поверхности составляет 250°C~350°C, которая еще не достаточно высока для прямого теплообмена (3). Остальное тепло теряется через днище электролизера и катодные блюмсы, которые также трудно утилизировать.

Для того, чтобы получить относительно высокую температуру поверхности, которая обеспечит высокую эффективность теплопередачи, один из возможных способов – это ввести теплоизолирующий слой у стального кожуха катода, и теплообменник, смонтированный вплотную к теплоизолирующему слою (для получения температуры поверхности более чем 300°C). Регенерируемое тепло может быть напрямую использовано в процессе трубчатого выщелачивания в процессе производства глинозема (многие алюминиевые заводы расположены вблизи глиноземных заводов в Китае) или для производства пара в паровых котлах.

Разработка систем утилизации тепла в процессе электролиза должна быть привязана к существующей технологии электролиза. Эта статья рассматривает метод восстановления тепла с внутренней стороны катодного кожуха. В то же время, теплообменная система способна контролировать боковые «настыли» путем регулирования скорости теплообмена. Этот эффект очень важен и должен быть рассмотрен, потому что форма рабочего пространства в электролизере очень сильно влияет на тепловой баланс электролизера и его выход по току. Очевидно, что существует несколько ключевых тем, необходимых для рассмотрения: (1) совместимость между системой теплообмена и конструкцией электролизёра; (2) поддержание теплового баланса электролизёра; (3) теплопередающие материалы и возвратное использование тепла; (4) диагностика работоспособности и надежности. Эта работа представляет некоторые инновационные достижения от предыдущих проектов поддерживаемых Национальной программы высокотехнологичных исследований и разработок Китая (863 программы).

Разработка теплообменной системы алюминиевого электролизера

Структурная схема теплообменной системы алюминиевого электролизера

Многие организации, включая Hydro Aluminum, Pechiney Aluminum и Alcoa занимаются исследовательскими работами по утилизации тепла с боковой поверхности электролизера с 1980-х (иллюстрация 1 и иллюстрация 2). Однако эти технологии широко не применяются на промышленных электролизерах.

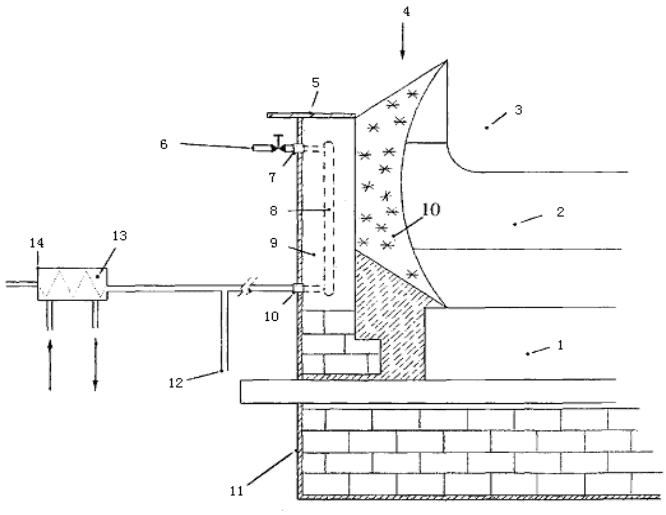


Рис. 1. Вариант теплообменника алюминиевого электролизера
разработанного Hydro Aluminum:
1 – катод, 2 – ванна, 3 – анод, 4 – настыль, 5 – стальной кожух, 6 – воздушный клапан,
7 – соединение, 8 – термотрубка, 9 – SiC теплоизолятор, 10 – соединение,
11 – стальной кожух, 12 – манометр, 13 – радиатор, 14 – теплообменник,

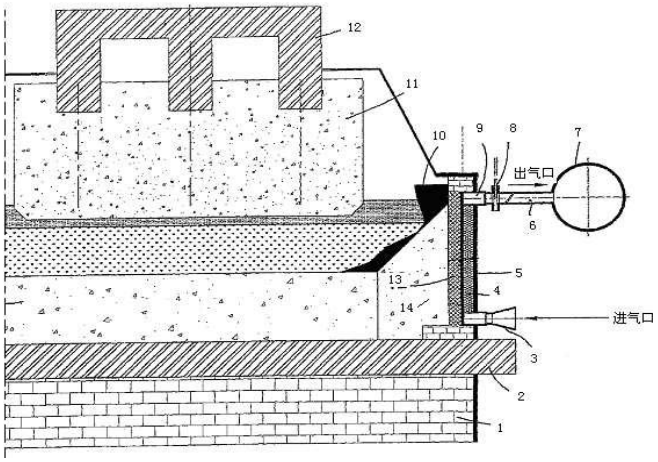


Рис. 2. Вариант теплообменника алюминиевого электролизера
разработанного Pechiney Aluminum:
1 – Огнеупорный кирпич, 2 – катодный блюмс, 3 – ввод воздуха, 4 – пористый материал,
5 – контейнер, 6 - вывод воздуха, 7 - теплообменник, 8 – клапан, 9 – соединитель,
10 – гарнисаж,11 - анод, 12 – анодный кронштейн, 13 – теплоизоляция SiC,
14 – катодная набойка

Ole-Jacob и др. [6] из Hydro предлагает метод для утилизации теплового излучения с боковой поверхности катода, путем установки охлаждаемого литого SiC теплопреобразователя от внутренней поверхности кожуха. Lamaze Airy-Pierre и Laucournet Richard [7] из Pechiney разработали другой метод: путем монтирования слоя пористого материала на наружной стороне катодного кожуха, и теплоносителем через пористый слой был выбран воздух и металлический пар. Рассмотрим разницу между этими двумя методами. Наружно установленный теплообменник удобен для работы и обслуживания, и обычно имеет простую конструкцию, но зато имеет относительно низкий коэффициент теплопередачи из-за низкой температуры катодного кожуха. И наоборот, встроенный теплообменник использует высокую температуру поверхности, что приносит более высокую эффективность теплопередачи. Но температура и коррозионная активность требует применения более совершенной конструкции и применения ограниченного выбора материалов.

Теплоносителем может быть газ (в основном воздух) и вода. Теплоемкость газового теплоносителя обычно достаточно низкая, что означает непригодность для удаленного переноса тепла. Таким образом, этот метод утилизации тепла применим для подогрева анодов и глинозема.

Северо-Восточный университет Китая начал подобные исследования в 2002 г. Схема новой конструкции теплообменника представлена на иллюстрации 3. Для получения высокой температуры поверхности, встроенный теплообменник установлен близко к наружной поверхности SiC теплоизолятора (иллюстрация 3) [8, 9]. Нитраты расплавленных солей работают как теплоноситель, который может принимать температуру до 350°C. Утилизируемое тепло может быть использовано напрямую в процессе трубчатого выщелачивания для производства глинозема. Также технически возможно использовать выделяемую тепловую энергию, когда теплообменник работает при температуре выше 400°C. Посредством этой системы большое количество энергии, сохранённое на алюминиевом производстве, может быть использовано при производстве глинозема, что гарантирует реальные перспективы для этой технологии.

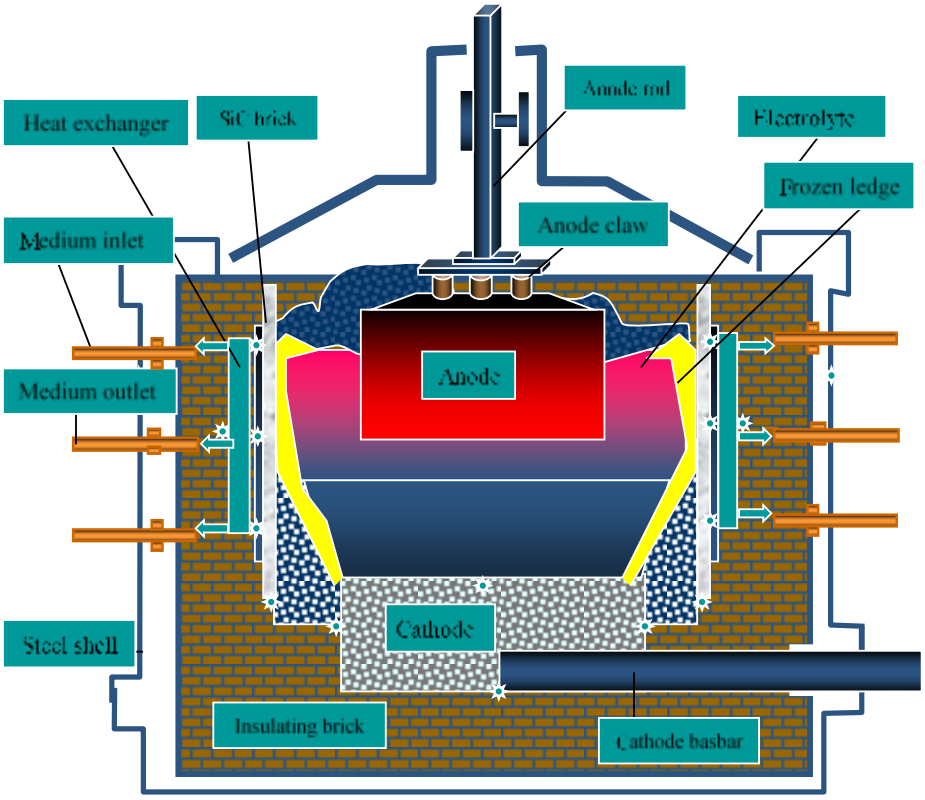


Рис. 3. Схема теплообменника алюминиевого электролизера разработанного Северо-Восточным университетом Китая.

Оптимизация температурных полей для теплообменника

Коммерческое программное обеспечение ANSYS, задействованное для компьютерной симуляции лабораторного 2 кА электролизера. Математическая модель температурных полей была построена для исследования эффектов флуктуации тепловых потоков в процессе электролиза.

Рис. 4 показывает модель распределения температуры на 2 кА лабораторном электролизере. Высокотемпературная зона электролизера сконцентрирована на аноде и межэлектродном пространстве, это делает электролитический процесс более стабильным.

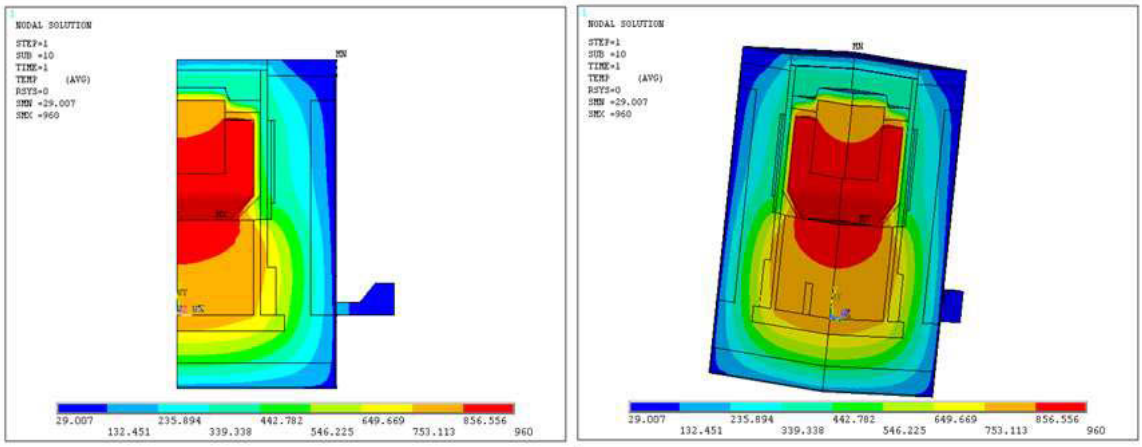


Рис. 4. ANSYS модель температурных градиентов 2 кА лабораторного электролизера

Рис. 5 показывает модель векторов теплопереноса в 2 кА лабораторном электролизере. Здесь демонстрируется, что большая часть тепловыделения теряется или переносится от верха или боков электролизера, также большой поток тепла переносится через блюмсы.

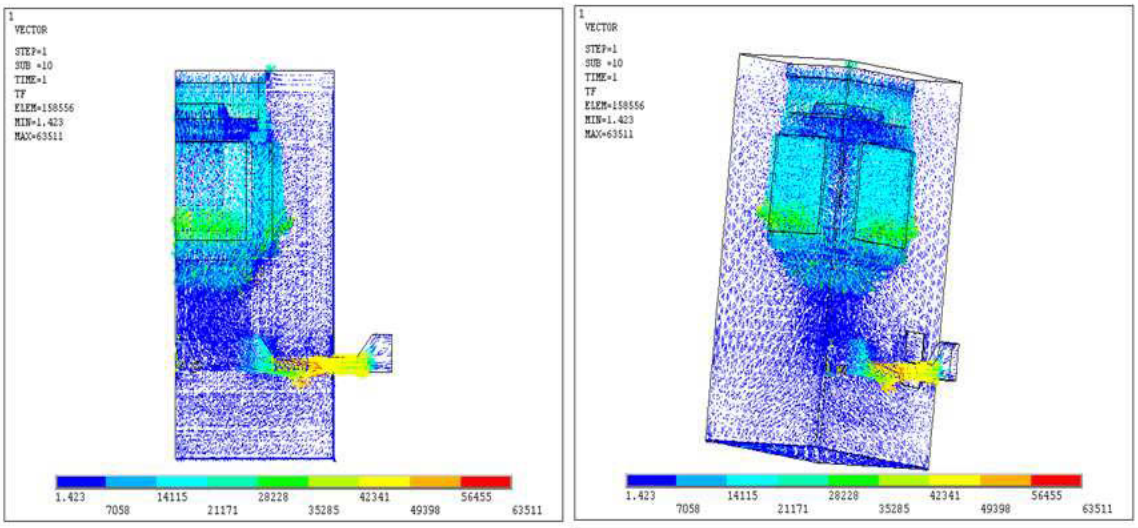


Рис. 5. ANSYS модель векторов теплопереноса в 2 кА лабораторном электролизере

Таблица 1 показывает сравнение между моделью и замерами. Видно, что результаты достаточно хорошо согласуются, указывая на достоверность расчетов.

Таблица 1.

Сравнение измерений температуры и расчетных данных ANSYS симуляции

Позиция		Температура смоделированная ANSYS /°C	Измеренная температура на лабораторном 2 kA электролизере /°C
Средняя температура теплообменника		385	378.8
Катодный кожух	Верх	46-51	46.35
	середина	56-64	58.13
	низ	42-46	45.06
Блюмсы		101-124	108.32
Дно электролизера		71	66.52
Нижняя поверхность катодных блоков		811	817.36

Исследование теплоносителя

В таблице 2 указан список используемых теплоносителей. $NaNO_2$-KNO_3-$NaNO_3$ на основе расплавленных солей может достигать температуры до 600 °C, в то время как синтетический теплоноситель (Therminol VP-1) работает при температуре ниже 400 °C. $NaNO_2$-KNO_3-$NaNO_3$ система обычно используется в сфере использования солнечной энергии из-за ее большой удельной теплоемкости и отличной термостабильности при высоких температурах. Некоторые доступные данные об исследованиях плотности, электропроводности и структурных характеристиках опубликованы в академических сборниках и на конференциях [10-12].

Таблица 2.

Сравнение нескольких выбранных теплоносителей

Свойства		Solar Salt	Hitec	Hitec XL	$LiNO_3$ mixture	Therminol VP-1
Состав	KNO3	60	53	7	/	/
	NaNO2	/	40	/	/	/
	NaNO2	40	7	45	/	/
	Ca(NO3)2	/	/	48	/	/
Температура плавления/℃		220	142	120	120	13
Максимальная температура использования/℃		600	535	500	550	400
Характеристики при использовании при 300℃	Плотность /kg·m^{-3}	1899	1640	1992	/	815
	Вязкость /cP	3.26	3.16	6.37	/	0.2
	Удельная теплоемкость /J·kg^{-1}·K^{-1}	1495	1560	1447	/	2319

Для изучения термостабильности были проведены тесты Дифференциальный Термический анализ (DTA) and Термогравиметрический анализ (TGA) $NaNO_2$-KNO_3-$NaNO_3$ на основе расплавленных солей. Кривые DSC-TGA для смеси солей 30%$NaNO_2$-70%KNO_3 показаны на иллюстрации 6. Выводы, которые можно сделать из графиков на иллюстрации 6 указывают на то, что смесь солей в этой композиции показывает приемлемую стабильность в диапазоне температур 150-650 °C, который пригоден к эксплуатации в многочисленных будущих прикладных задачах.

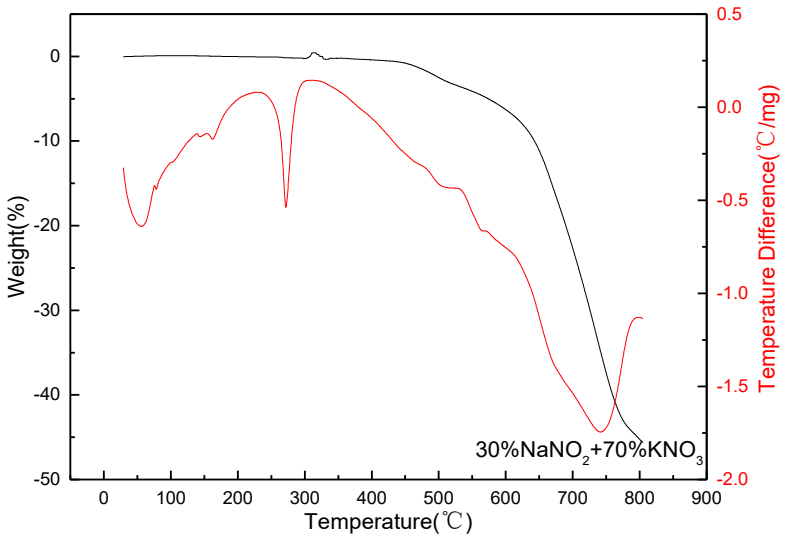


Рис. 6. Кривые DSC-TGA для смеси солей 30%$NaNO_2$-70%KNO_3

Эксперимент по теплопередаче выполненный на лабораторном электролизере 2кА

Лабораторный электролизер на 2 кА с теплообменником на расплавленных солях был построен в Северо-Восточном университете в 2008 году. Несколько ключевых исследований были проведены с помощью этой системы в течении последующих нескольких лет. На иллюстрации 7 можно увидеть внешний вид системы.

Рис. 7. Фото 2 кА лабораторного электролизера с теплообменником

С помощью этой системы были исследованы корреляции между различными рабочими параметрами, включая расход электроэнергии, расход теплоносителя, изменения температуры теплоносителя, температура поверхности теплообменника, эффективность теплообмена, максимальные характеристики теплообмена и др. Основываясь на этих фундаментальных исследованиях, можно предложить принципы конструирования полноразмерного электролизера с системой теплообмена, а также дополнительных теплообменных систем.

Процесс электролиза алюминия при изменяющемся токе

Флуктуация тока в процессе электролиза тестирует возможность настройки теплового баланса электролизера. Внезапное изменение тока на серии электролиза прямо влияет на энергообеспечение всех процессов, обычно влечет за собой температурные флуктуации в электролите, которые приводят к сдвигу предустановленного теплового баланса.

Тепловой баланс алюминиевого электролизера может быть выражен как:

$$W_P=W_E+W_H \quad (1)$$

Где W_P общее количество электроэнергии для электролизера, определяемое сопротивлением ванны R и силой тока серии I. W_E обозначает расход энергии в реакции электролиза. W_H обозначает энергию потерянную в форме тепла.

Потери тепла электролизера может быть получена из:

$$W_H=A\cdot K\cdot(T-T') \quad (2)$$

где A эквивалентная зона проводимости. K – общий коэффициент теплопроводности. T и T_E – температуры электролита и теплообменника при I, соответственно. T' и T_E' – температуры электролита и теплообменника при $(I+\Delta I)$, соответственно.

Когда ток меняется от I до $(I+\Delta I)$, изменение в общем потреблении электроэнергии составляет:

$$\triangle W_P=(I+\triangle I)^2\cdot R-I^2\cdot R=2I\cdot\triangle I\cdot R+\triangle I^2\cdot R \quad (3)$$

Соответственно, изменение потери тепла составляет:

$$\triangle W_H=A\cdot K\cdot(T'-T_E')-A\cdot K\cdot(T-T_E) \quad (4)$$

Таким образом, чистая потеря энергии электролизером составляет:

$$\Delta W_P-\Delta W_H=2I\cdot\Delta I\cdot R+\Delta I^2\cdot R-[A\cdot K\cdot(T'-T_E')-A\cdot K\cdot(T-T_E)] \quad (5)$$

Эта энергия $(\triangle W_P - \triangle W_H)$ остается в электролизере, вызывая температурные изменения электролита и металла. Принимая, что новое состояние температурного баланса установлено по прошествии времени τ, температурное изменение расплава может быть выражено как:

$$T' - T = \frac{2 \times I \times \Delta I \times R + \Delta I^2 \times R}{C_{p1} m_1 + C_{p2} m_2 + AK\tau} \tau \quad (6)$$

где C_{p1} и C_{p2} – удельная теплоемкость жидкого алюминия и расплавленного электролита, соответственно. m_1 and m_2 – это масса алюминия и электролита, соответственно.

Уравнение (6) может трансформировано в:

$$\frac{C_p m}{\tau} + AK = \frac{2 \times I \times \Delta I \times R + \Delta I^2 \times R}{\Delta T} \quad (7)$$

где $C_p m = C_{p1} m_1 + C_{p2} m_2$, $\Delta T = T' - T$.

В уравнении (7), $\frac{2 \times I \times \Delta I \times R + \Delta I^2 \times R}{\Delta T}$, W/℃, показывает необходимую дополнительную энергию для одной единицы изменения температуры расплава. $\frac{C_p m}{\tau}$, W/℃, показывает увеличение энергии расплава для одной единицы повышения в температуре. AK, W/℃, показывает дополнительную тепловую энергию электролизера для одной единицы изменения температуры расплава.

Можно заключить, что виляние флуктуации тока на температуру расплава зависит от двух основных факторов: как дополнительная тепловая энергия электролизера (AK), и скорости поглощения тепла расплавом ($\frac{C_p m}{\tau}$). Поскольку степень отклонения тока серии лежит в приемлемом температурном диапазоне электролита, амплитуда изменения тока может быть вычислена через данные измерений и моделирование тепловых полей.

ANSYS моделирование было сделано для 300 кА электролизере с обожжённым анодом. Температуры электролита были выбраны как 955 ºC, 960 ºC, 965 ºC, 970 ºC и 975 ºC. Токи серии были выбраны 270 кА, 300 кА, 315 кА и 330 кА. Дополнительная тепловая энергия электролизера (AK) в уравнении (7) очень сильно зависела от конструкции электролизера с теплообменной системой, значение (AK) может быть достаточно просто настроено под изменение тока серии. Соотношение между значением (AK) и температурой электролита для традиционного электролизера и электролизера с теплообменником показаны на Рисунке 8, соответственно. Ясно что значение (AK) увеличивается значительно с повышением температуры электролита.

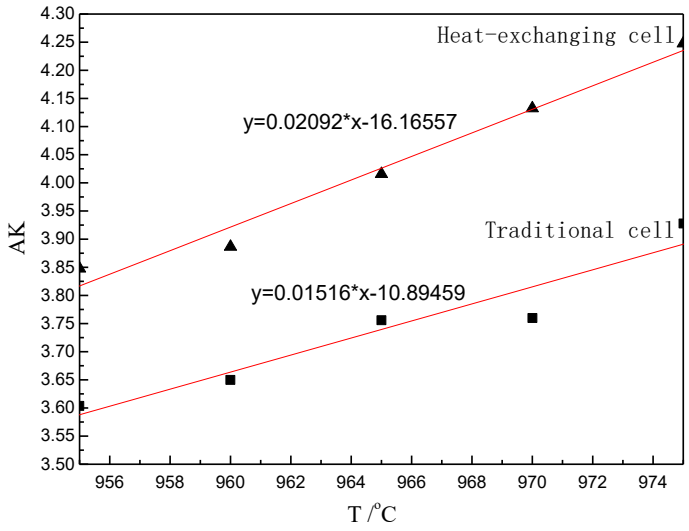


Рис. 8. Соотношение между значением (AK) и температурой электролита для традиционного электролизера и электролизера с теплообменником

Рис. 9 показывает соотношения между значением (*AK*) и током серии для традиционного электролизера и электролизера с теплообменником, соответственно. Установлено, что значение (*AK*) повышается линейно с повышением тока серии при одинаковой температуре электролита.

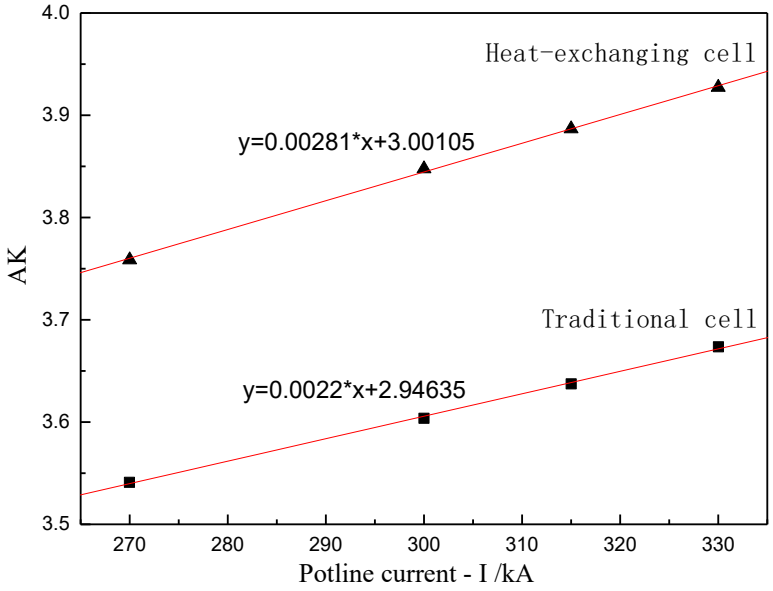


Рис. 9. показывает соотношения между значением (*AK*) и током серии для традиционного электролизера и электролизера с теплообменником, соответственно

Основываясь на результатах, показанных на Рис. 8 и 9, значение $(\frac{C_p m}{\tau})$ в уравнении (7) приближается к константе, когда изменение температуры (ΔT) рассматривается как ноль в очень короткий период, тогда как внезапное повышение тока серии может быть компенсировано быстрой настройкой теплообменной системы.

Дальнейшие расчеты подтверждают, что предел флуктуации тока для обычного 300 кА промышленного электролизера составляет примерно 0-10% при флуктуации температуры электролита менее чем 10°C, однако его величина значительно увеличивается до 20-40 % для электролизера с теплообменником, предлагаемым в этой статье.

Заключение

Годы исследований подтвердили возможность применения теплообменника на расплавленных солях для утилизации теряемого тепла на алюминиевом электролизере. Эта работа обеспечивает фундаментальный базис для будущих опытов на промышленных электролизерах.

Пять основных результатов этой работы:

1. Теплоноситель на основе $NaNO_2$-KNO_3-$NaNO_3$ системы пригоден для утилизации теряемого тепла, которое можно применить в трубчатом выщелачивании в процессе производства глинозема
2. Для 300 кА промышленных электролизеров были спроектированы системы циркулирующих расплавленных солей, а также встроенные теплообменники.
3. Был предложен состав теплоносителя на основе систематических исследования физико-химических свойств системы расплавленных солей $NaNO_2$-KNO_3-$NaNO_3$

4. Лабораторные тесты были выполнены на 2 кА электролизёре с теплообменной системой собственной конструкции. Результаты показывают, что 80% тепла теряемого со стенок кожуха электролизера могут быть утилизированы при условии равномерного функционирования.
5. Алюминиевый электролизер с теплообменной системой особенно пригоден для нестабильных энергосистем, таких как: ветровая энергетика, в энергосистемах с политикой изменяющейся цены, потребляющей излишки энергии атомных электростанций вместо гидроэлектростанций.

Благодарности

Авторы выражают признательность за финансовую поддержку Национальному фонду Естественных Наук Китая (Nos. 51434005 and 51529401) и Фонду Фундаментальных исследований Северо-Восточного университета Китая (Nos. N162410002-17, N150204010 and N162503001).

ЛИТЕРАТУРА

1. **中国**铝业股份有限公司2016**年度**报告.
2. Y. Ladam, A. Solheim, M. Segatz, et al. Heat recovery from aluminium reduction cells, Light Metals, 2011: 393-398.
3. K. EikA, R. Skjeggstad. Heat recovery and dynamic process studies, Light Metals, 1993: 277-284 .
4. **万沐**, **王印夫**, **刘**军山等. 铝电解槽散热量及其分布规律, 轻金属, 2006(6): 31-35.
5. **王俊青**, 张延利, 陈辉. **浅**谈我国大中型铝电解槽热损失分布特点, 轻金属, 2007(12): 22-24.
6. O. J. Siljan. Electrolysis cell and structural elements to be used therein, US 2006/0237305A1.
7. A. P. Lamaze, R. Laucournet, C. Barthelemy. Electrolytic cell with a heat exchanger, US 2008/0271996A1.
8. 马成贵, **戚喜全**, **王德全等**. **一种**铝电解槽余热回收系统和装置, **有色冶金**节能, 2009(4): 67-68.
9. **王兆文**，**高炳亮**，**石忠宁等**．铝电解槽余热回收利用的基础研究，**材料与冶金学**报，2010, 9(s1): 8-13.
10. **高炳亮**, **刘**风国. **王兆文等**. KNO_3-$NaNO_2$-$NaNO_3$**三元熔**盐体系的电导率研究. 东北大学学报(**自然科学版**), 2010, 31(5): 696-699.
11. F. Liu, B. Gao, S. Wang, et al. Measurement and estimation for density of $NaNO_2$-KNO_3-$NaNO_3$ ternary molten salts, World Non-Grid-Connected Wind Power and Energy Conference, 2009: 1-4.
12. B. Gao, F. Liu, Z. Wang, et al. Raman spectra of $NaNO_2$-KNO_3-$NaNO_3$ ternary molten salts, The 10th China-Russia System on Advanced Materials and Technologies, 2009.

STUDIES ON WASTE HEAT RECOVERY IN ALUMINUM ELECTROLYSIS

Zhaowen Wang, Bingliang Gao, Youjian Yang, Wenju Tao,
Fengguo Liu, Zhongning Shi, Xianwei Hu

Department of Nonferrous Metallurgy, School of Metallurgy,
Northeastern University, Shenyang, China

Introduction

The total primary aluminum production in China for the year 2016 has reached up to 31640 thousand metric tons [1], accounting for 53.7 % of the word's primary aluminum production. Meanwhile, the huge electricity consumption along with the primary aluminum industry covered 7.13 % of the China's overall electricity generation in 2016. However, the energy efficiency for the aluminum electrolysis process is about 50%, which means nearly half of the power consumption is converted and lost in the form of heat in the aluminum electrolysis cells [2]. Thus, it is very meaningful to carry out the investigation on the waste heat recovery in the aluminum reduction cells.

The heat loss in modern large scale prebaked aluminum reduction cell can be attributed to three major paths [3-5]: (1) Heat loss from the upper parts, generally escapes with the hot fume discharging, takes a proportion of more than 50 % of the overall heat generation. This part of waste heat is difficult to recycle because the temperature of the fume is quite low for 100 ºC ~180 ºC. (2) Heat loss from the side shells takes a proportion of nearly 30 % of the overall heat generation with a surface temperature of 250℃~350 ºC, which is still not high enough for direct heat exchanging. (3) The rest heat is lost from the cell bottom and cathode busbars, which is too dispersive to recycle.

In order to obtain a relatively high surface temperature that promotes the heat exchanging efficiency, one possible method is to introduce a thermal insulation layer inside of the side steel shells. And the heat exchanger is mounted adjacent with the thermal insulation layer to obtain a surface temperature of more than 300 ºC. The recycled heat can be directly used to the tube digestion process during primary alumina production (many aluminum plants are proximity to alumina plants in China), or provide heat for the steam boilers.

The development of heat recycling system for the aluminum reduction cell should be based on the existing aluminum electrolysis technology. This paper discusses a heat recovering method from inside of the side shells. In the same time, the heat exchanging system is able to control the frozen ledge formation by adjusting the heat flow rate. This effect is very important and should be noted because the shape of the frozen ledge in the cell is very much related to the thermal balance of the cell as well as the current efficiency. Obviously, there are several key topics that need to be considered: (1) The compatibility between the heat exchanging system and cell structures. (2) The maintenance of the thermal balance of the cell. (3) The heat medium material and heat re-application. (4) Equipment reliability and failure diagnosis. This work represents some innovative achievements from the previous projects supported by the National High-tech R&D Program of China (863 Program).

Development of the Heat-exchanging System on Aluminum Reduction Cell

Structural design of the heat-exchanging aluminum reduction cell

Many institutes including Hydro Aluminum, Pechiney Aluminum and Alcoa have carried out research work on heat recycling from the side shells of the aluminum reduction cell since 1980s (Figure 1 and Figure 2). However, these technologies have not be applied widely on the commercial cells.

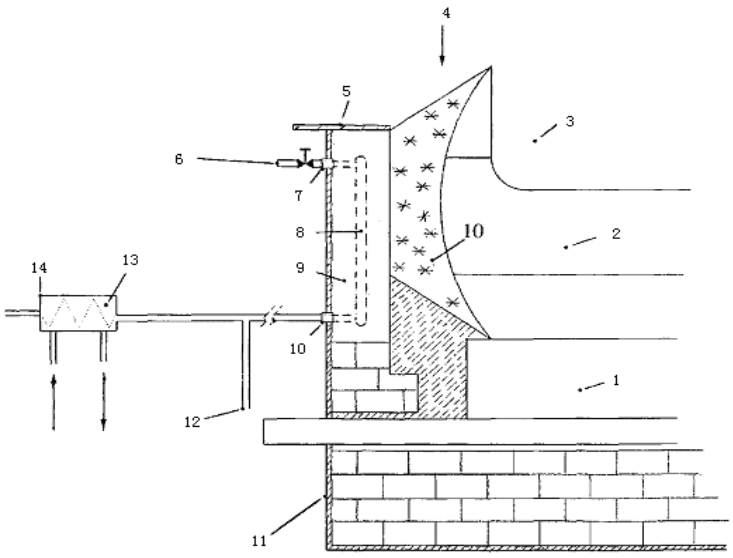


Fig. 1. A type of heat exchanging aluminum reduction cell developed by Hydro Aluminum:
1 – cathode, 2 – bath, 3 – anode, 4 – frozen ledge, 5 – steel shell, 6 – air valve,
7 – connector, 8 – thermotube, 9 – SiC material, 10 – connector, 11 – steel shell,
12 – barometer, 13 – heat conducting fin, 14 – heat exchanger

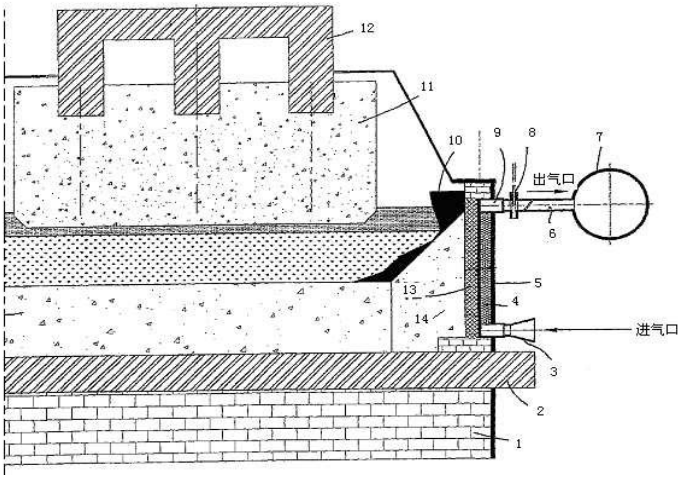


Fig. 2. A type of heat exchanging aluminum reduction cell developed by Pechiney Aluminum:
1 – refractory brick, 2 – cathode busbar, 3 – air inlet, 4-porous material, 5 – container,
6 – gas outlet, 7 – heat exchanger, 8 – valve, 9 – connector, 10 – frozen ledge,
11 – anode, 12 – anode steel claw, 13 – SiC brick, 14 - paste

Ole-Jacob et al [6] in Hydro proposed a method for recycling the heat emission from the side shell by installing a cooling molding SiC thermal transducer from inside of the steel shell. Lamaze Airy-Pierre and Laucournet Richard [7] in Pechiney developed another method by mounting a layer of porous material on the outside surface of the cell shell, and the heat transfer medium through the porous layer was chosen as air and metallic vapor et al. However, it is easy to tell the difference between these two methods. The externally installed heat exchanger is convenient for operation and maintenance, and usually have a simpler structure, but it also possesses a relatively low heat transfer efficiency due to the low surface temperature of the steel shell. As a contrast, the built-in exchanger enjoys high surface temperature which could bring a high heat transfer efficiency as well. While a high temperature and corrosive working conditions needs to be supported by a more complicated structure and restricted material selection.

Heat medium can be gas (basically air) and water. The heat capacity of the gaseous medium is usually quite low, which means it would not be suitable for a long distance transmission, thus the current application for the recycled heat is generally preheating cold anode and alumina.

Northeastern University in China started a similar research from 2002. The schematic diagram for the new-designed heat exchanging cell is shown in Figure 3. To obtain a high surface temperature, the built-in heat exchanger was positioned close to the external surface of the SiC brick (Figure 3) [8, 9]. The nitrate molten salts was employed as the heat medium which could acquire an operation temperature as high as 350 ºC. The recycled heat could be used directly on the tube digestion process for primary alumina production. And it is also technically feasible to use the waste heat for power generation when the heat exchanging system works above 400 ºC. Through this system, a large amount of energy saved in aluminum plants can be reused in alumina plants, which guarantees a realistic prospect for this technology.

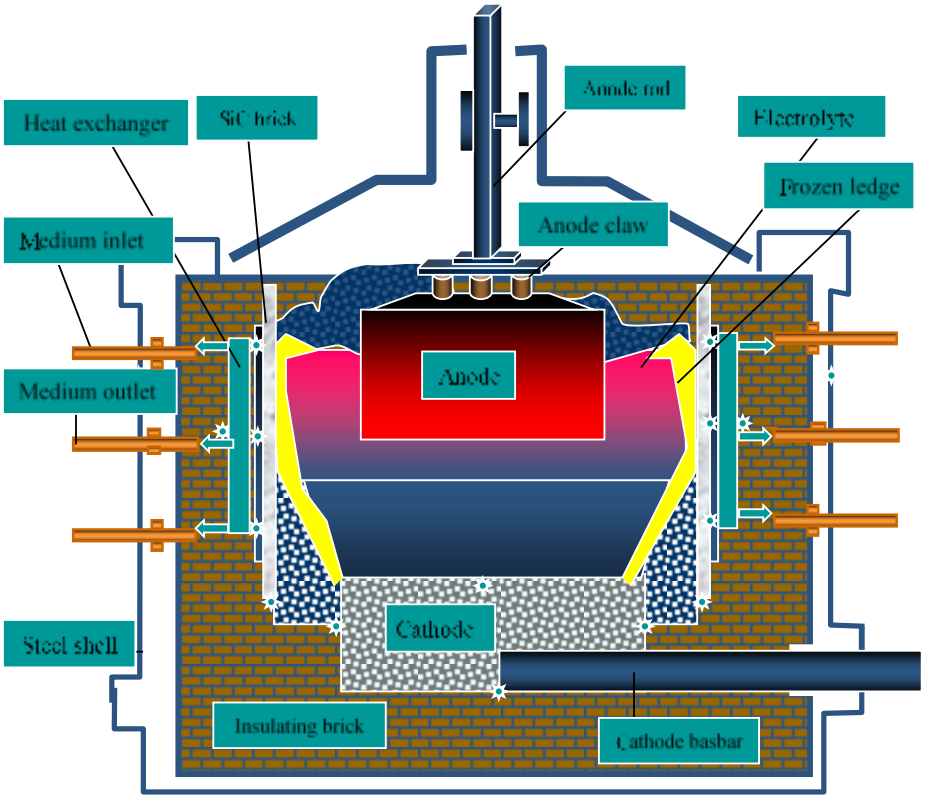


Fig. 3. The schematic diagram of the heat exchanging aluminum reduction cell developed by the Northeastern University of China

Optimization of the temperature fields for the heat-exchanging cell

The commercial software ANSYS is employed for the computer simulation of a 2 kA laboratory-designed heat-exchanging cell. A mathematical model of the temperature field was built to investigate the effects of heat flux fluctuation on the electrolysis process.

Figure 4 shows the simulated temperature distribution of the 2 kA laboratory cell. The high-temperature zone of the cell concentrated at the anode and inter-electrode regions, which made the electrolysis process essentially be a quite stable course.

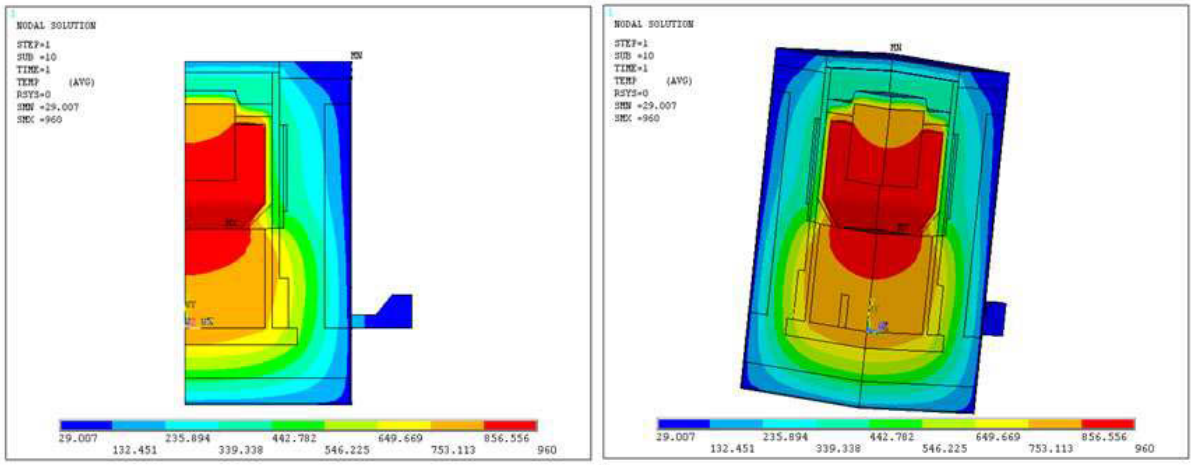


Fig .4. ANSYS simulation results of the temperature gradients in the 2 kA heat exchanging cell

Figure 5 shows the simulated heat-flux vectors in the 2 kA cell. It demonstrates that a large proportion of the heat generation was lost or transferred from the top and sides of the cell, and the cathode busbar took away a certain portion of heat as well.

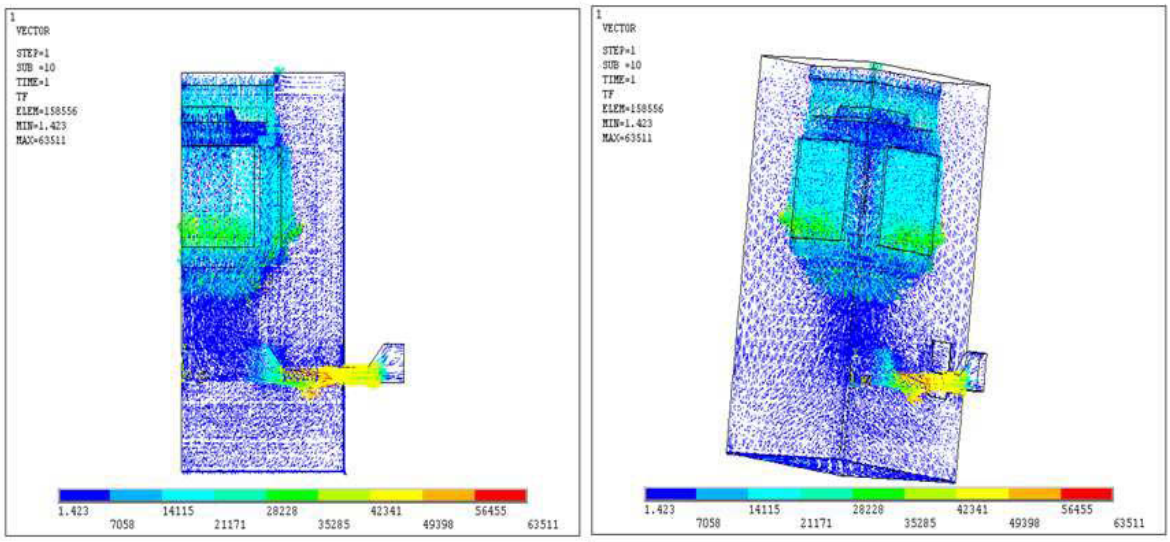


Fig. 5. ANSYS simulation results of the heat-flux vectors in the 2kA heat exchanging cell

Table 1 shows a comparison between the simulated temperature results and the corresponding measured values. It is found that these results show good agreement with each other, indicating a reliable calculation process.

Table 1.

Comparison of the measured temperature values and ANSYS simulation results

Position		ANSYS simulated temperature / °C	Measured temperature on the 2kA cell / °C
Average temperature of the heat exchanger		385	378.8
Side shell	top	46-51	46.35
	middle	56-64	58.13
	bottom	42-46	45.06
Cathode busbar		101-124	108.32
Bottom of the cell		71	66.52
Lower surface of the cathode block		811	817.36

Investigation on the heat-transfer medium

Table 2 shows a list of selected medium materials. The $NaNO_2$-KNO_3-$NaNO_3$ based molten salts can achieve a high operating temperature up to 600 ºC, while the synthetic heat-transfer oil (Therminol VP-1) works below 400 ºC. In fact, the $NaNO_2$-KNO_3-$NaNO_3$ system is usually used in the area of solar energy utilization for its large specific heat capacity and perfect thermo-stability under high temperature. Some pervious research achievements on the density, electric conductivity and structure characterization have been published on academic journals and conferences [10-12].

Table 2.

Comparison of several selected heat-transfer mediums

Properties		Solar Salt	Hitec	Hitec XL	$LiNO_3$ mixture	Therminol VP-1
Compositions	KNO_3	60	53	7	/	/
	$NaNO_2$	/	40	/	/	/
	$NaNO_2$	40	7	45	/	/
	$Ca(NO_3)_2$	/	/	48	/	/
Melting point/℃		220	142	120	120	13
Maximum service temperature/℃		600	535	500	550	400
Properties when operating at 300℃ or blow	Density/$kg \cdot m^{-3}$	1899	1640	1992	/	815
	Viscosity/cP	3.26	3.16	6.37	/	0.2
	Specific heat capacity /$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	1495	1560	1447	/	2319

Differential Thermal Analysis (DTA) and Thermogravimetric Analysis (TGA) testing was conducted to investigate the thermos-stability of the $NaNO_2$-KNO_3-$NaNO_3$ based molten salts. The DSC-TGA curves for the 30%$NaNO_2$-70%KNO_3 mixed salts are shown in Figure 6. The results in Figure 6 indicate that the mixed salts with this certain composition behaves acceptable decomposition rate at 150-650 ºC, an operable of which is wide enough for future application.

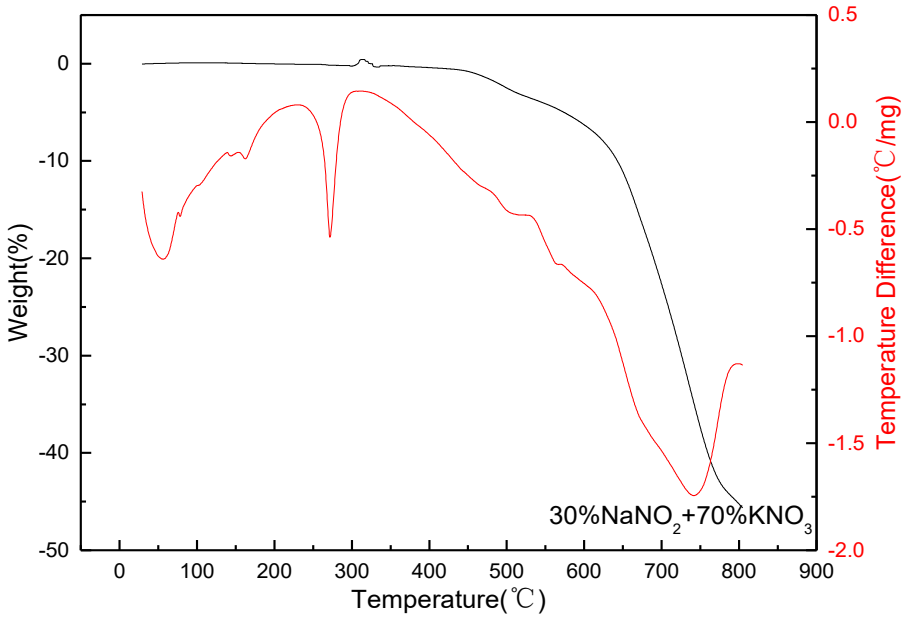


Fig. 6. The DSC-TGA curves for the 30%$NaNO_2$-70%KNO_3 mixed salts

Heat exchanging experiments conducted in the 2 kA laboratory cell

A 2 kA lab-scale aluminum reduction cell was built with molten salts heat exchanging system in the Northeastern University since 2008. Several key research topics were launched with this system intermittently in the following several years. Figure 7 shows photos of this heat exchanging system.

Fig. 7. Photos of the 2 kA lab-scale heat-exchanging aluminum reduction cell

With this system, the correlations between several operational parameters, including the total power input, medium flow rate, temperature variation of the medium, surface temperature of the heat exchanger, heat transfer efficiency and heat exchange capability et al were investigated. Established on these fundamental researches, the design principles for large-scale heat exchanging cell and auxiliary thermal cycling system are proposed.

Aluminum electrolysis process under variable current

Current fluctuation during the electrolysis process tests the adjusting ability on the thermal balance of the reduction cell. A sudden change on the potline current directly influences the energy supply for the whole process, usually causes a rapid temperature fluctuation in the electrolyte, which essentially refers to a shift of the previously established thermal balance.

The energy balance for the aluminum reduction cell can be expressed as:

$$W_P=W_E+W_H \quad (1)$$

where W_P refers to the total power supply for the reduction cell, determined by cell resistance R and potline current I. W_E refers to the energy consumption in the electrolysis reaction. W_H refers to the energy lost in the form of heat.

The heat loss of the cell can be derived from:

$$W_H=A\cdot K\cdot(T-T') \quad (2)$$

where A is the equivalent heat conducting area. K is the total heat conductivity coefficient. T and T_E are the temperatures of the electrolyte and heat exchanger at I, respectively. T' and T_E' are the temperatures of the electrolyte and heat exchanger at $(I+\Delta I)$, respectively.

When the current varies from I to $(I+\Delta I)$, the change in the total power supply is:

$$\triangle W_P=(I+\triangle I)^2\cdot R-I^2\cdot R=2I\cdot\triangle I\cdot R+\triangle I^2\cdot R \quad (3)$$

Correspondingly, the variation in heat loss is:

$$\triangle W_H=A\cdot K\cdot(T'-T_E')-A\cdot K\cdot(T-T_E) \quad (4)$$

So the net energy change of the cell is:

$$\Delta W_P-\Delta W_H=2I\cdot\Delta I\cdot R+\Delta I^2\cdot R-[A\cdot K\cdot(T'-T_E')-A\cdot K\cdot(T-T_E)] \quad (5)$$

These energy, $(\triangle W_P - \triangle W_H)$, is stored in the cell, causing temperature changes of the electrolyte and metal pad. Assuming that a new thermal balance state is established after a time period of τ, the temperature change of the melts can be deduced as:

$$T' - T = \frac{2 \times I \times \Delta I \times R + \Delta I^2 \times R}{C_{p1} m_1 + C_{p2} m_2 + AK\tau} \tau \tag{6}$$

Where C_{p1} and C_{p2} are the specific heat capacity of liquid aluminum and molten electrolyte, respectively. m_1 and m_2 are the mass of the aluminum and electrolyte in the cell, respectively.

Equation (6) can also be transformed to:

$$\frac{C_p m}{\tau} + AK = \frac{2 \times I \times \Delta I \times R + \Delta I^2 \times R}{\Delta T} \tag{7}$$

where $C_p m = C_{p1} m_1 + C_{p2} m_2$, $\Delta T = T' - T$.

In Equation (7), $\frac{2 \times I \times \Delta I \times R + \Delta I^2 \times R}{\Delta T}$, W/℃, indicates the required extra power supply for one unit change of the melts temperature. $\frac{C_p m}{\tau}$, W/℃, indicates the energy increase of the melts for one unit increase in temperature. AK, W/℃, indicates the extra thermal power of the cell for one unit change of the melts temperature.

It can be derived that the influence of the current fluctuation on the melts temperature depends on two major aspects as the extra thermal power of the cell (AK), and the heat absorption rate of the melts ($\frac{C_p m}{\tau}$). Since the degree of tolerance for the potline current variation essentially lies on the acceptable temperature range of the electrolyte, the amplitude of the current variation is able to be calculated through measurement data and thermal field modelling.

ANSYS modelling was based on a 300 kA prebaked aluminum reduction cell. The electrolyte temperatures were chosen as 955 ºC, 960 ºC, 965 ºC, 970 ºC and 975 ºC. Potline currents were chosen as 270kA, 300 kA, 315 kA and 330 kA. The extra thermal power of the cell (AK) in Equation (7) is a variable that strongly related to the cell structure design, with a heat-exchanging system, the (AK) value can easily be adjusted to match the variation of potline current. The relationships between (AK) value and electrolyte temperature for the traditional cell and heat-exchanging cell are shown in Figure 8, respectively. It is clear that the (AK) value increases significantly with the increase of electrolyte temperature.

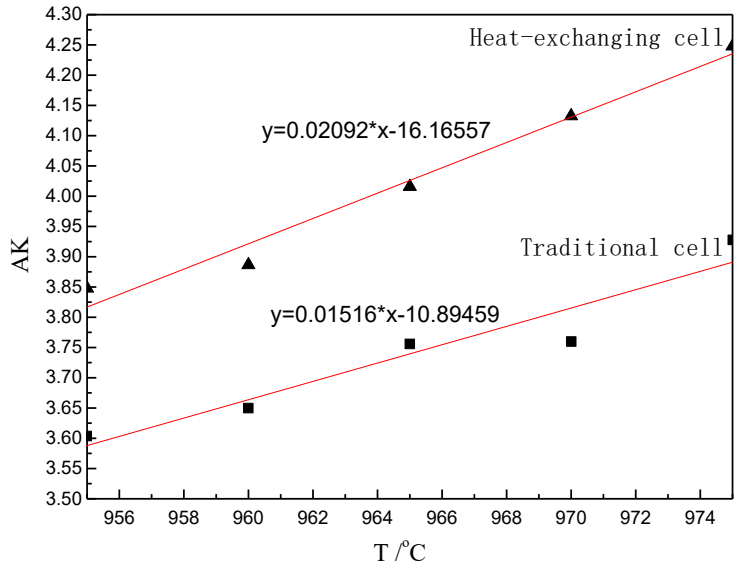


Fig. 8. The relationships between (AK) value and electrolyte temperature for the traditional cell and heat-exchanging cell, respectively

Figure 9 shows the relationships between the (*AK*) value and potline current for the traditional cell and heat-exchanging cell, respectively. It is found that the (*AK*) value increase linearly with increasing potline current under the same electrolyte temperature.

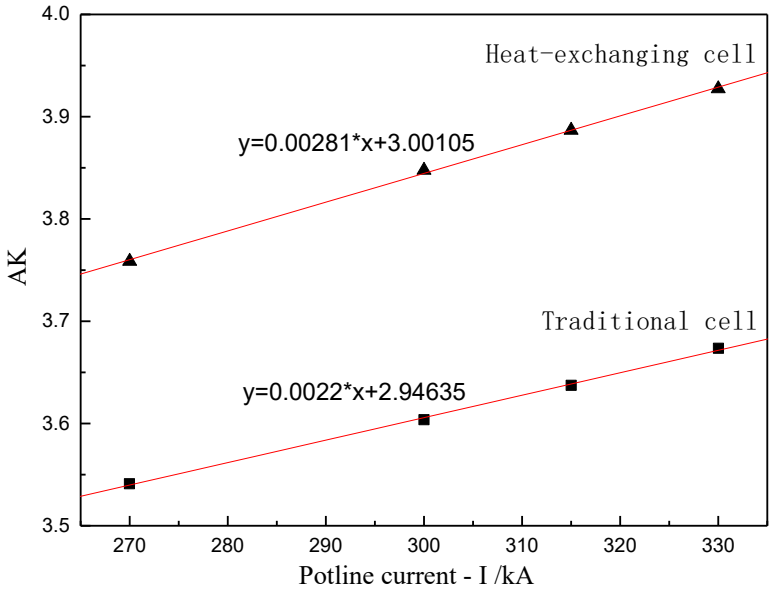


Fig. 9. The relationships between the (*AK*) value and potline current for the traditional cell and heat-exchanging cell, respectively

Based on the results shown in Figure 8 and Figure 9, the ($\frac{C_p m}{\tau}$) value in Equation (7) approximates to constant when the temperature change (ΔT) is regarded as zero in a very short period, while the sudden rise in potline current can be compensated by the quick adjusting to the heat exchanging system.

Further calculation proved that the tolerance against current fluctuation for the traditional 300kA commercial cell is approximately 0-10% to ensure the electrolyte temperature fluctuation less than 10 ºC, however, this value is significantly promoted to 20-40% for the heat-exchanging cell proposed in the present paper.

Conclusions

Years of investigation confirmed that it is feasible to employ a molten salt heat-exchanging system for the waste heat recovery in the aluminum electrolysis cell. This work provides fundamental basis for the future tests on industrial cells. Five major conclusions are derived from this work:

(1) Heat transfer medium based on $NaNO_2$-KNO_3-$NaNO_3$ system is suitable for recycling high temperature waste heat, which can be used to the tube digestion process during primary alumina production.

(2) The molten salt circulating system was designed as well as the built-in heat exchanger on the 300 kA commercial aluminum reduction cell.

(3) The composition of the heat transfer medium was proposed based on systematic researches on the physiochemical properties of $NaNO_2$-KNO_3-$NaNO_3$ system molten salts.

(4) Laboratory tests were carried out on a self-designed 2 kA heat exchanging cell. The results displayed that nearly 80% of the waste heat from the side shell could be recovered in terms of steady operation. Furthermore, the artificial control on the frozen ledge could be realized by adjusting operational parameters of the heat-exchanging system.

(5) The heat-exchanging aluminum reduction cell is essentially suitable for unstable energy source such as wind power, copping with differential power prices policy, or consuming excessive power from nuclear power station instead of prevailing reservoir hydro-power plant.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support from the National Natural Science Foundation of China (Nos. 51434005 and 51529401), and the Fundamental Research Funds for the Northeastern University (Nos. N162410002-17, N150204010 and N162503001).

REFERENCES

1. 中国铝业股份有限公司2016年度报告.
2. Y. Ladam, A. Solheim, M. Segatz, et al. Heat recovery from aluminium reduction cells, Light Metals, 2011: 393-398.
3. K. EikA, R. Skjeggstad. Heat recovery and dynamic process studies, Light Metals, 1993: 277-284 .
4. 万沐, 王印夫, 刘军山等. 铝电解槽散热量及其分布规律, 轻金属, 2006(6): 31-35.
5. 王俊青, 张延利, 陈辉. 浅谈我国大中型铝电解槽热损失分布特点, 轻金属, 2007(12): 22-24.
6. O. J. Siljan. Electrolysis cell and structural elements to be used therein, US 2006/0237305A1.
7. A. P. Lamaze, R. Laucournet, C. Barthelemy. Electrolytic cell with a heat exchanger, US 2008/0271996A1.
8. 马成贵, 戚喜全, 王德全等. 一种铝电解槽余热回收系统和装置, 有色冶金节能, 2009(4): 67-68.
9. 王兆文，高炳亮，石忠宁等．铝电解槽余热回收利用的基础研究，材料与冶金学报，2010, 9(s1): 8-13.
10. 高炳亮, 刘风国. 王兆文等. KNO_3-$NaNO_2$-$NaNO_3$三元熔盐体系的电导率研究. 东北大学学报(自然科学版), 2010, 31(5): 696-699.
11. F. Liu, B. Gao, S. Wang, et al. Measurement and estimation for density of $NaNO_2$-KNO_3-$NaNO_3$ ternary molten salts, World Non-Grid-Connected Wind Power and Energy Conference, 2009: 1-4.
12. B. Gao, F. Liu, Z. Wang, et al. Raman spectra of $NaNO_2$-KNO_3-$NaNO_3$ ternary molten salts, The 10th China-Russia System on Advanced Materials and Technologies, 2009.

ЭВОЛЮЦИЯ РОССИЙСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

В. А. Крюковский [1], *М.Я. Минцис, П.В. Поляков* [2], *Г.А. Сиразутдинов* [1]

[1] ООО РУСАЛ Глобал Менеджмент Б.В., г. Москва, Россия

[2] Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

14 мая 2017 г. исполнилось 85 лет Российской алюминиевой промышленности. И если первые алюминиевые заводы – Волховский и Днепровский – были построены при техническом сотрудничестве с фирмой Алюминиум Пешине и оборудованы электролизерами с обожженными анодами на силу тока 24 кА, то начиная с 60-х годов прошлого века алюминиевые заводы в Иркутске, Новокузнецке – 2, Волгограде (1959-1963 г.), Красноярске (1964 г.), Братске (1966 г.), Турсун-Заде (1975), Саяногорске (1985-1995 гг.), а также в Турции, Индии, Египте и Северной Кореи были построены по технологии Всесоюзного алюминиево-магниевого института (ВАМИ).

В истории послевоенной советско-российской алюминиевой индустрии выделяются три периода. Первый период (1955-1975гг) – освоение и развитие технологии Содерберга с верхним токоподводом, которая сменила технологию Содерберга с боковым токоподводом. В этот период закладывались базовые принципы конструирования электролизеров с верхним токоподводом на силу тока 150 кА (самых мощных в мире в тот период), оснащенных кремний-преобразовательными подстанциями, двухступенчатой (электрофильтр + мокрая) газоочисткой, средствами механизации (напольно-рельсовыми машинами) и автоматизации технологических процессов (Алюминий-3).

В области теории были начаты исследования процессов тепло- и массопереноса, проводились измерения тепловых и энергетических балансов электролизеров, исследования МГД-процессов на физических моделях и электролизерах, их влияние на показатели электролиза, выполнялись исследования электродные процессы и их взаимосвязи с составом и структурой электродов. Огромное внимание в этот период уделялось изучению свойств сырья, технологии производства катодных блоков и применения анодной массы на пековых и нефтяных коксах. Теория и практика технологии электролиза, методики расчетов параметров и конструкции электролизеров этого периода отражена в трудах Беляева А.И., Баймакова Ю.В., Ветюкова М.М., в учебниках: «Тепловые и энергетические балансы электролизеров» (В.В. Криворученко, М.А. Коробов – 1963 г.) «Самообжигающиеся аноды алюминиевых электролизеров» (Коробов М.А., Дмитриев А.А. – 1972 г.), «Справочник металлурга по цветным металлам. Производство алюминия» – 1971 г.; а также в десятках диссертаций специалистов ВАМИ, алюминиевых заводов, учебных и академических институтов (С-Пб горный, политехнический, технологический, МИСИС, КИЦМ, ИВТЭУрО РАН, ИМЕТ, ИФ Латвийской АН и др.). Большое внимание исследователей и проектировщиков в этот период уделялось конструкции катода и сроку службы электролизеров, теплоизоляции, составу расплава, технологии обжига и пуска.

Так, ВАМИ и НКАЗом совместно с научно- исследовательским институтом железобетона (НИИЖБ) (Самойленко В.Н., Харченко В.Г.), начиная с 1965 г., были разработаны и внедрены безанкерные катодные кожухи с железобетонными днищами, с футеровкой катода из химически стойких керамических блоков, выдерживающих 2-3 кампании эксплуатации электролизера. В 1964-1966 гг. были выполнены испытания электролизеров с искусственной настылью, целью которых было увеличение катодной плотности тока и выхода по току.

В 1964-1966 гг. выполнены первые испытания электролита с добавками солей лития (Ануфриева Н.И., Башкатова А.С.), которые показали, что при содержании 4 % карбоната лития производительность электролизера может быть повышена на 4-5 % за счет увеличения силы тока и выхода по току. Эти результаты в 1968 г. подтверждены многократными испыта-

ниями на Красноярском алюминиевом заводе (Куликов Ю.В.), БАЗе, СаАЗе. Технология электролиза с добавкой лития остается актуальной до настоящего времени и широко используется на современных электролизерах большой мощности в Китае.

Под руководством ВАМИ (Цыплаков А.М.) с 1967 г. по 1970 г. проводились исследования различных вариантов ошиновки электролизеров, в результате которых появилась асимметричная двухсторонняя ошиновка, применяемая на всех типах электролизеров с анодами Содерберга до настоящего времени. Лицензия на использование ошиновки была продана в Японию и Канаду.

В 1962-1963 гг. совместно с Сибирским отделением АН (Осташевская Н.С.) проводились исследования применимости антрацитов Листвянского и Горловского месторождений (Новосибирская область) для производства катодных блоков. Эти антрациты до настоящего времени являются основным сырьем для производства блоков на Новосибирском электродном заводе (НовЭЗ). В эти годы проводились широкие исследования применения нефтяного кокса для производства анодной массы; совместно с коксохимиками Западно-Сибирского металлургического комбината (ЗСМК) была разработана новая марка пека с повышенной температурой размягчения, которая широко используется в промышленности. Совместно с ГОСНИИЭП (Вергазова Г.Д.) была разработана рецептура и освоена технология производства холодно-набивной подовой массы. В 1968 г., совместно с компаниями «Сименс» и «Прокон» (Норвегия),впервые в России, была осуществлена полная автоматизация производства анодной массы; в 1963 г. была смонтирована комплексная установка автоматизации электролиза типа КУА-670 , разработанная в ВАМИ (Форсблом Г.В., Штерн В.И., Деркач А.С.) и изготовленная НИИ «Союзцветметавтоматика» (СЦМА) (Рабинович Б.В., Меликянц Р.В.). На ее основе в течение нескольких лет все серии завода были оснащены системами автоматизации типа «Алюминий – 1» и «Алюминий – 3».

В 1967-1970 гг. впервые были внедрены МГД-устройства перемешивания металла в миксерах, что повысило качество выпускаемой продукции и способствовало освоению технологии производства новых сплавов. В плане подготовки специалистов этого периода заслуживает изучения опыт Новокузнецкого алюминиевого завода (НкАЗ) и его экспериментального цеха. За время работы экспериментального цеха было выпущено 3 сборника описаний научно-исследовательских работ, защищены около 10 диссертаций, выполненных на заводе; подготовлен и издан ряд учебных пособий. Создан и регулярно работал институт технико-экономических знаний, проводились ежегодные конференции молодых специалистов, действовала система поощрений и стимулирования подготовки научных степеней и званий, был налажен выпуск печатных работ и т.д. По инициативе НкАЗа в Сибирском металлургическом институте была создана кафедра легких металлов для подготовки специалистов на базе завода для вновь строящихся предприятий алюминиевой отрасли. Этот опыт актуален и сегодня и его нужно использовать.

В 1968-1969гг на КрАЗе были пущены 2 опытно-промышленных корпуса электролиза – №7 с широким анодом на силу тока 155 кА и №8 с обожженными анодами на силу тока 110 кА. Электролизеры корпуса №7 имели анод 3600х6500 мм, 6 рядов составных сталеалюминиевых штырей, колокольный и панельный газоотсосы. Конструкция электролизера с широким анодом была разработана на основании испытаний на НкАЗе. Целью испытаний было освоение мощных электролизеров с меньшей длиной и, соответственно, с меньшей степенью МГД-возмущений вдоль продольной оси электролизера для достижения более высоких технико-экономических показателей. Поставленные цели достигнуты не были: исследователи недооценили затрудненность условий тепло- массопереноса на электролизере с широким анодом. Это обусловило высокий перегрев анода в центре и низкий выход по току. Вследствие конструктивных недостатков не был освоен панельный газоотсос, возросли трудозатраты в обслуживании широкого анода.

Корпус электролиза с обожженными анодами (ОА) №8 был первым в СССР на силу тока >100 кА с анодной плотностью тока Iа ~ 1 А/см^2 и рассматривался как прототип после-

дующего перехода промышленности на ОА, интенсивно ведущегося на Западе и разрабатываемого в проекте нового Таджикского алюминиевого завода (ТадАЗа). Высокая анодная плотность тока и нарушения технологии монтажа сборных (по 3 шт. на одном анододержателе) анодов стали причиной их массовых (>100 шт./сут.) обрывов. Тем не менее, в ходе эксплуатации, были освоены новая конструкция электролизера со шторным укрытием, устройство перетяжки анодной рамы, технология «сухого» пуска (на графитовых подставках для пуска первого электролизера Таджикского алюминиевого завода (ТадАЗа)), биметаллические (сваренные взрывом) пластины в контакте штанга – «паук» и др. На этом корпусе впервые в СССР был достигнут выход по току более 90%.

Тогда же 1969-1970 гг. начались первые договорные научно-исследовательские работы с Красноярским институтом цветных металлов (КИЦМ), Красноярским политехническим институтом (КПИ), Московским институтом стали и сплавов (МИСиС), которые выполнялись по согласованной с головным институтом ВАМИ программе.

Тематика НИР и ОКР периода 1969-1986 гг. включала работы, в основном, промышленной направленности:

Испытания и освоение технологии электролиза с обожженными анодами, внедрение электролизеров типа С-8Б с низким расходом электроэнергии, С-8 БМ и различных схем ошиновки (Цыплаков А.М., Пряхин Г.С.).

Способы пуска электролизера после капремонта, с обжигом подины на металле, на форсунках, с использованием расплавляемого шунта; испытания криолита с содержанием калия до 7%, полученного на Ачинском глиноземном комбинате (АГК) из отработанных подовых блоков; испытания и внедрение неформованных материалов катода (глиноземного цоколя) со 100% рециклингом (Козьмин Г.Д., Геращенко Н.П.).

Внедрение совместно с Красноярским металлургическим заводом (КрАМЗ) технологии производства алюмо-марганцевой лигатуры, сплавов алюминий – бор, алюминий – кремний на электролизерах (Абрамов А.А., Шпаков В.И., Кузьмин Г.Г.)

Испытания измерителя массы алюминия в шахте электролизера электромагнитным способом: КПИ (Шайдуров Г.Я., Громыко А.И.) и эффекта Диллера: увеличение электропроводности расплава наложением электрических импульсов большой мощности (совместно с ЦКБ «Геофизика»)

Тематика НИР, проводившихся по договорам с КИЦМом, под руководством профессора П.В. Полякова, имела преимущественно фундаментальный характер. Это были пионерные исследования гидродинамики магниевого и алюминиевого электролизеров: механизма зарождения пузырьков Cl_2 и CO_2 на угольных, графитовых и металлических электродах, их коалесценции и схода, определение скоростей схода под анодом и всплывания пузырьков, газонаполнения, поля скоростей жидкости, создаваемой движением газовой фазы, динамики процессов растворения и переноса глинозема, концентрационного поля глинозема и др. Часть этих работ была выполнена на промышленных электролизерах КрАЗа в 1970-1986 гг. На базе этих работ в 1970-1990 гг. было защищено более 20 кандидатских и докторских диссертаций. Основная тематика диссертаций была посвящена гидродинамике и массопереносу при электролитическом получении магния и алюминия (Бурнакин В.В., Крюковский В.А.) при деятельной помощи работников КрАЗа (Савинова В.И., Заливного В.И.).

В результате выполненных под руководством ВАМИ работ была создана технология Содерберга на силу тока более 150 кА с показателями приближающимися к показателям ОА, что явилось основанием для выполнения ряда международных проектов по строительству алюминиевых заводов с технологией Содерберга в Египте, Турции, Индии и КНДР.

Многие исследования и разработки этого периода оказались полезными и востребованными промышленностью, в том числе для разработки конструкции электролизеров большой мощности с ОА, однако недостаток знаний и опыта эксплуатации этого типа электролизеров, отсутствие современных средств автоматизации и механизации (что ярко проявилось на Таджикском алюминиевом заводе) потребовал новых подходов и концентрации усилий ин-

женерного корпуса. Так начинался второй период развития советской алюминиевой промышленности – переход на технологию с использованием обожженных анодов, главным идеологом которого был Калужский Н.А [1].

В октябре 1986 г. была разработана Государственная Программа «Важнейшие научно-исследовательские, проектно-конструкторские и опытно промышленные работы по созданию и внедрению автоматизированных электролизеров большой мощности соответствующих лучшим зарубежным образцам». Программа предусматривала изучение комплекса взаимодействия тепловых, электрических, магнитных и гидродинамических полей на базе физического и математического моделирования и выдача технологических регламентов для проектирования серий электролизера, в т.ч. разработки математических моделей распределения токов и магнитной индукции; программы расчета поля скоростей расплава, тепловых и электрических полей электролизера, МГД-устойчивости.

К работе были привлечены Институт физики Латвийской АН (Кирко И.М., Щербинин Э.В.), Вычислительный центр Латвийского госуниверситета (Бояревич В.), Башкирский государственный университет (Иванов В.Т. Щербинин С.А.), КИЦМ,(Поляков П.В.), КПИ (Панов Е.Н.), УФ института машиноведения (Хрипченко С.Ю), Харьковский Госуниверситет (Борисов И.Д.), Центральное конструкторское бюро «Геофизика». В соответствии с Программой в 1987-1994 гг. были проведены промышленные испытания ряда конструкций электролизеров на 175 кА (с поперечным расположением, с использованием опыта компании Пешине), с продольным – со стояком посередине, со шпангоутным катодным кожухом, с катодными моноблоками и изоляцией блюмсов вне проекции анода и др.) (Колосов Ю.Н., Шрамко В.Н., Дыблин Б.С.); модернизированный электролизер на 255 кА с узкой шахтой и новой системой ошиновки (Спиридонов А.П., Шрамко В.Н.), с системами транспорта и питания глиноземом (АПГ), с управлением групповыми и индивидуальными микропроцессорами. Этой программой были запланированы (но, к сожалению, остались невыполненными) освоение производства глинозема песчаного типа на Николаевском, Павлодарском и Богословском глиноземных заводах; новых футеровочных материалов; оснащение ВАМИ и опытных участков заводов новыми приборами и средствами измерений токораспределения, магнитной индукции, температуры электролита и его перегрева и др. Смежным министерствам было поручено разработать машины для загрузки глинозема, установки для резки, обработки и сварки шин в сильных магнитных полях, рукавные фильтры и установки очистки газов, комплекс трансформаторно-преобразовательного оборудования и др. Программа заканчивалась разработкой проекта типовой серии электролиза на 255 кА – соответствующей мировому уровню (Матвеев Ю.А., Никифоров С.А., Колосов Ю.Н.). Несмотря на то, что отдельные пункты Программы не были выполнены, она стала поворотным этапом в создании электролизеров большой мощности. Результатом ее выполнения стали успешные пуски и ускоренный выход на проектные показатели всех типов электролизеров на Саянском алюминиевом заводе (СаАЗе) в период 1988-1995гг.

Одновременно продолжались работы по совершенствованию технологии Содерберга. В 1994 г. был заключен контракт КрАЗ – ВАМИ – Кайзер (Савинов В.И., Петухов М.П., Матвеев Ю.А.и др). Кроме освоения в соответствии с контрактом ряда технических новаций: технологии «сухого» анода, АПГ, автоматизированной системы управления технологическим процессом (АСУТП) «Селлтрол», механизации чистки, правки и перестановки анодных штырей, сухой очистки газов и др. фирма Кайзер содействовала интеграции российской алюминиевой школы в мировые сообщества: участие в конференциях TMS, международных конференциях по электролизу, глинозему, электродам; обучение и стажировки специалистов за рубежом и др. В 1994 г была организована первая международная конференция «Алюминий Сибири».

Свой вклад в совершенствование техники и технологии электролиза с самообжигающимся анодом внесли также Волгоградский алюминиевый завод (ВгАЗ), Иркутский алюминиевый завод (ИркАЗ), Братский алюминиевый завод (БрАЗ). На ВгАЗе в 1966-1968 гг. были разработаны и внедрены технология и оборудование газового обжига подин электролизеров после капитального ремонта, освоены технология электролитического рафинирования и произ-

водства порошков, в 1990-1994 гг. разработан и внедрен контроль МГД-устойчивости электролизера путем анализа пульсаций напряжения, установлена и использована в управлении связь состава электролита и температуры перегрева (Крюков В.В., Ногай А.К.), проведены испытания самого мощного в мире электролизера с обожженными анодами на силу тока 260 кА (первый проект ВАМИ). На ИркАЗе в 1962-1963 гг. была разработана и внедрена с большим экономическим эффектом технология обжига анодов с использованием подставок дифференцированного сечения (Бегунов А.И.), на БрАЗе в 1997-2000 гг. (Громов Б.С., Баранцев А.Г.) – конструкция катода С-8Б с использованием современных материалов (моноблоков Carbon Savoie, углерод-карбидкремниевых бортовых блоков, шпангоутных катодных кожухов, систем АПГ, новых трехстоячных схем ошиновки и др.).

Отдельного рассмотрения заслуживает история совершенствования технологии и конструкции электролизеров с ОА на Саяногорском алюминиевом заводе – третий этап развития технологии и конструкции электролизеров с обожженными анодами большой мощности. Начало его строительства 1980-1985 гг. совпало с расстройством технологии на ТадАЗе. В этих условиях руководство СаАЗа приступило к созданию собственного электролизера типа «В», «ДВ» и технологии АПГ «Технолог» (питание глиноземом поочередным перемещением вверх – вниз анодных рядов). Для выполнения этих работ на СаАЗе был создан инженерный центр (Иванов А.М.), построен опытный участок на 3 электролизера типа «В» и «ДВ», а в корпусе 2 – 40 электролизеров с АПГ типа «Технолог». Все работы были засекречены, технические решения принимались единолично, без глубокой инженерной проработки и закончились с отрицательными результатами.

В 1991г. на СаАЗе (Сиразутдинов Г.А.) был введен в эксплуатацию уникальный опытный комплекс для испытаний новых типов электролизеров. Комплекс был оснащен системой энергоснабжения на параметрических источниках тока, позволяющих поддерживать без колебаний силу тока до 500 кА при любом напряжении на серии, комбинированной газоочисткой, оригинальной конструкцией строительной части, позволяющей перемещать катодные шины с целью оптимизации МГД полей электролизера. Испытания начались с двух конструкций электролизеров на 300 кА ВАМИ и VAW Германия. Для их обслуживания были поставлены технологические краны Noell, система транспорта глинозема Moeller, система питания глиноземом KHD, АСУТП Siemens и др. В 1994 г. на электролизерах VAW опытного корпуса СаАЗа были достигнуты показатели мирового уровня: выход по току – 94,5 %, расход энергии – 13,5 тыс.кВт·ч/т, анодов – 425 кг/тAl [2]. Проведенные на электролизерах опытного корпуса исследования много дали конструкторам, проектировщикам и технологам для совершенствования конструкции катода, ошиновки, формулировки требований к углеродным и футеровочным материалам, к технологии монтажа, обжига, пуска и эксплуатации электролизеров, контроля и управления с использованием современной системы АСУТП и др. Полученный опыт и знания были использованы при разработке технологии РА-300, РА-400 и последующих конструкций электролизеров Хакасского и Богучанского алюминиевых заводов. Такова вкратце история совершенствования технологии и конструкции электролизеров большой мощности.

С 2004 г. эту работу продолжает инженерно-технологический центр (ИТЦ) – единственный инжиниринговый центр РУСАЛа, который должен обеспечить выполнение функций академических институтов (фундаментальные исследования в области инертных анодов, нефтяных пеков и др.), отраслевых институтов по производству и переработке алюминия и сплавов на его основе (ВАМИ, ВИЛС, ВИАМ) и опытно-экспериментальных цехов заводов (испытания и освоение проектных показателей).

В активе ИТЦ создание технологии и конструкции электролизеров РА-300, РА- 400 и РА-550 (руководители Пингин В.В., Ахметов С.И., Завадяк А.В., Платонов В.В.). По всем показателям, они соответствуют заявленным проектным показателям и показателям лучших западных компаний, а по удельным капиталовложениям превосходят наших вечных технических конкурентов Рио Тинто (Пешине), АЛКОА, Гидроалюминиум. Неиспользованные (или не полностью использованные) резервы обусловлены качеством сырья – глинозема, кокса,

пека и соответственно анодов, катодных блоков. Сегодня базовые решения по технологии и конструкции мощных электролизеров с ОА, в основном, найдены, остается тонкая доводка в управлении качеством энергоснабжения, АСУТП, в использовании сырьевых материалов, соответствующих требованиям. В области стратегических разработок предстоит доведение до промышленных требований технологии инертного анода (Гусев А.О.) и создание с его использованием электролизера с биполярными электродами.

Все в этой жизни делают люди. Становление и развитие Российской алюминиевой промышленности связано с беззаветной преданностью делу таких специалистов как Ломако П.Ф., Васильев З.В., Костюков А.А., Калужский Н.А, Володин А.А, Баймаков Ю.В., Беляев А.И., Ветюков М.М., Форсблом Г.В., Цыплаков А.М., Емельянов Н.А., Коробов М.А., Раппопорт М.Б., Журавин Ю.Д., Мещеряков С.М., Турушев И.Г и многих других. Они сделали все возможное, чтобы поднять российский алюминий на вершину мирового уровня. Особая благодарность ветеранам алюминиевой промышленности Кальченко В.С., Прокопову И.В., Савинову В.И., Полякову П.В., и всем тем, кто успешно продолжает создавать и развивать технологию производства алюминия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калужский Н.А. Исследование особенностей, сравнительная оценка и усовершенствование конструкции мощных алюминиевых электролизеров различного типа. Диссертация на соискание ученой степени к.т.н., Ленинград, 1973.
2. Крюковский В.А., Сиразутдинов Г.А., Кляйн Д., Пейхаль-Хайлинк Г. Немецко-русский совместный проект: построение высокоэффективного электролизера в Саяногорске, Сибирь. Journal of Metals, February,1994.

EVOLUTION OF RUSSIAN TECHNOLOGY FOR THE PRODUCTION OF ALUMINIUM BY REDUCTION

V.A. Kryukovskiy [1], *M.Ya. Mintsis, P.V. Polyakov* [2], *G.A. Sirazutdinov* [1]

[1] RUSAL Global Management B.V., Moscow, Russia

[2] Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

On May 14, 2017, the Russian aluminium industry celebrates the 85-year anniversary. Although the first aluminium smelters – Volhovskiy and Dneprovskiy – were built in technical cooperation with Aluminium Pechiney and equipped with prebake cells rated for 24 kA, the smelters in Irkutsk, Novokuznetsk-2, Volgograd (1959-1963), Krasnoyarsk (1964), Bratsk (1966), Tursunzoda (1975), Sayanogorsk (1985-1995), and in Turkey, India, Egypt, and North Korea were built according to the technology of the All-Union National Aluminium-Magnesium Institute (VAMI).

There are three periods in the history of the post-war Soviet-Russian aluminium industry. The first period (1955-1975) – mastering and development of the top-worked Soderberg technology, which replaced the side-worked Soderberg technology. During this period, the basic design principles of top-worked cells for 150 kA (the most powerful in the word for that time) equipped with silicon transformation substations, two-stage (electrofilter + wet) gas treatment, mechanical (floor rail-guided machines) and process automation aids (Aluminium-3) were created.

In the field of theory, heat and mass transfer processes were studied, hear and energy balances of cells were measured, MHD processes were studied at physical models and cells, their influence on reduction parameters, electrode processes and their interconnection with the composition and structure of electrodes were studied. Great attention was paid to studying properties of raw materials, cathode block production technology and use of anode paste on pitch and petroleum cokes. The theory and practice of the reduction technology and methods of calculation for parameters and design of cells of this period are shown in papers of A. Belyaev, Y. Baimakov, V. Vetykov, in textbooks: "Heat and thermal balances of cells" (V. Krivoruchenko, M. Korobov – 1963), "Self-baking anodes of aluminium reduction cells" (M. Korobov, A. Dmitriev – 1972), "Non-ferrous metals: a metallurgist's handbook. Aluminium production" - 1971; as well as in dozens of dissertations of VAMI specialists, aluminium smelters, training and academic institutes (Saint Petersburg mining, polytechnical, technological, The National University of Science and Technology, Krasnoyarsk Institute For Non-Ferrous Metals, the Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Metallurgy and Material Science Institute, Institute of Physics of the Latvian Academy of Sciences etc.). During this period, researchers and designers paid great attention to the cathode design and the cell service life, heat insulation, melt composition, baking and startup technology.

Since 1965, together with the Reinforced Concrete Research Institute (RCRI) (V. Samoilenko, V. Harchenko), anchor-free cathode shells with reinforced concrete bottoms, with cathode lining made of chemically resistant ceramic blocks were developed and adopted, sustaining 2-3 cell operation campaigns. In 1964-1966, cells with artificial crust were tested with the aim to increase the cathode current density and current efficiency.

In 1964-1966, the first tests of bath with lithium salts added (N. Anufrieva, A. Bashkatova) were performed and showed that 4% of lithium carbonate may increase the efficiency of the cell by 4-5% because of increased current and current efficiency. These results were confirmed in 1968 by multiple tests at the Krasnoyarsk aluminium smelter (Y. Kulikov), BAZ, SAZ. The reduction technology with added lithium is relevant even now and widely used at modern high-power cells in China.

From 1967 to 1970, under the guidance of VAMI (A. Tsyplakov), various types of cell busbars were tested that resulted in the asymmetrical two-sided busbar used in all types of cells with Soderberg anodes until now. The operating license for the busbar was sold to Japan and Canada.

In 1962-1963, together with the Siberian branch of the Academy of Sciences (N. Ostashevskaya), applicability of anthracites from Listvyanskoe and Gorlovskoe deposits (Novosibirsk region) for the production of cathode blocks was tested. These anthracites are still the main raw material for producing the blocks at the Novosibirsk electrode plant (NovEZ). The use of petroleum coke for the production of anode paste was widely studied in those years; together with coke chemists from the West Siberian Metallurgical Complex (ZSMK), a new grade of pitch with a higher softening temperature was developed and is widely used in the industry. Together with the State Research and Planning Institute for the Electrode Industry (G. Vergazova), a recipe was developed and a production technology was adopted for the cold ramming paste. In 1968, together with Siemens and Prokon (Norway), a complete automation of the anode paste production was performed for the first time in Russia; in 1963, an integrated reduction automation plant KUA-670 developed by VAMI (G. Forsblom, V. Stern, A. Derkach) and produced by was installed by Soyuztsvetmetavtomatika (SCMA) (B. Rabinovich, R. Melikyants) was installed. Using it as the bases, all groups were equipped with Aluminium – 1 and Aluminium – 3 automation system within several years.

In 1967-1970, first MHD devices for mixing metal in holding furnaces were introduced, thus increasing the quality of products and promoting the mastering of the production technology for new alloys. In terms of training specialists during this period, experience of Novokuznetsk aluminium smelter (NkAZ) and its experimental shop is worth studying. During the operation of the experimental shop, 3 collections of descriptions of research works were issued, about 10 dissertations carried out at the smelter were defended; a series of guidebooks was prepared and issued. The institute of technical and economical knowledge was created and working regularly, annual conferences of young specialists were conducted, a system of encouragement and stimulation for preparation of scientific degrees and titles was in force, printing of papers was organised etc. At the initiative of NkAZ, a department of light metals was founded in the Siberian metallurgical institute for training specialists at the smelter for newly built facilities of the aluminium industry. This experience is relevant even today and it shall be used.

In 1968-1969, 2 pilot potrooms were launched at KrAZ – No 7 with wide anode for 155 kA and No 8 with baked anodes for 110 kA. Cells in potroom No 7 used 3600x6500 mm anodes, 6 rows of composite steel-aluminium studs, bell and panel gas removal. The design of the cell with the wide anode was developed on the basis of tests at NkAZ. The aim of the tests was to master powerful cells with a lower length and, therefore, with a lower degree of MHD distortions along the longitudinal axis of the cell to achieve higher performance. Those aims were not achieved: the researchers underestimated the difficulty of heat & mass transfer at the cell with the wide anode. This led to severe overheating of the anode centre and a low current efficiency. Due to design flaws, the panel gas removal was not mastered, labor effort for wide anode maintenance increased.

Potroom No 8 with baked anodes was the first one in the USSR rated for >100 kA and the anode current density ia ~ 1 A/cm^2 and was considered as the prototype for subsequent transition of the industry to BA, which is actively performed in the West and developed in the project of new Tajik aluminium smelter (TadAZ). The high anode current density and non-compliance with the rodding technology for anode assemblies (3 pcs. per one anode rod assembly) were the reason for their multiple (>100 pcs./day) breaks. Nevertheless, the new cell design with curtain cover, anode beam racking device, "dry" startup technology (on graphite supports for starting the first cell of Tajik aluminium smelter (TadAZ)), bimetal (explosive-welded) plates at the place of contact between the bar and the "spider" etc. were mastered during operation. The current efficiency over 90% was achieved in this potroom for the first time in the USSR.

At the same time, in 1969-1970, first contractual research engineering together with Krasnoyarsk Institute for Non-Ferrous Metals, Krasnoyarsk Polytechnical Institute, The National University of Science and Technology begun, and were performed according to the programme approved by the VAMI head institute.

The subject of research and development in 1969-1986 included mainly industrial works:

Testing and mastering the reduction technology with baked anodes, adoption of S-8B cells with low current consumption, S-8BM cells and various busbar schemes (A. Tsyplakov, G. Pryakhin).

Methods for starting the cells after an overhaul, with hearth burning at metal, at nozzles, using a meltable bridge; testing cryolite with potassium content of up to 7% obtained at the Achinsk Alumina Refinery (AAR) from waste bottom blocks; testing and adopting unmolded cathode materials (alumina refractory plate) with 100% recycling (G. Kozmin, N. Geraschenko).

Together with the Krasnoyarsk Metallurgical Plant (KraMZ), adopting the technology for production of the aluminium-manganese master alloy, alloys of aluminium and boron, aluminium and silicon using cells (A. Abramov, V. Shpakov, G. Kuzmin)

Testing the aluminium weight gauge in the cell stack using an electromagnetic method: KPI (G. Shaidurov, A. Gromyko) and the Diller effect: increasing the melt electroconductivity by applying high-power electric pulses (together with the Central Design Bureau "Geophysics")

The subject of R&D performed under contracts with the Krasnoyarsk Institute For Non-Ferrous Metals, under guidance of professor P. Polyakov was mainly fundamental: These were pioneer researches of hydrodynamics of magnesium and aluminium cells: the mechanism of forming Cl_2 and CO_2 bubbles on coal, graphite and metal electrodes, their coalescence and escape, determination of escape speeds under the anode and bubble floating, gas filling, fluid velocity field created by the gas phase motion, dynamics of the alumina dissolution and transfer processes, alumina concentration field etc. Some of these works were performed at KrAZ industrial cells during 1970-1986. On the bases of these works, over 20 candidate's and doctor's dissertations were defended in 1970-1990. The main subject of dissertations was hydrodynamics and mass transfer during reduction production of magnesium and aluminium (V. Burnakin, V. Kryukovskiy) with active assistance of KrAZ employees (V. Savinov, V. Zalivnoy).

As the result of the works performed under the guidance of VAMI, the Soderber technology for 150 kA was created with its parameters close to BA parameters, which was the basis for a series of international projects for construction of Soderberg aluminium smelters in Egypt, Turkey, India and North Korea.

Many researches and developments of this periods were useful and essential for the industry, including for the development of high-power cell design with BA, however, the lack of knowledge and experience in operation of this type of cells, lack of modern automation and mechanisation facilities (which was especially true at the Tajik Aluminium Smelter) required new approaches and concentration of engineering efforts. This was the beginning of the second period of development of the Soviet aluminium industry – transfer to the baked anode technology.

In October 1986, the State Programme "The most important research, development and pilot production works to create and adopt automated high-power cells matching the best foreign models". The programme provided for studying the various interactions between heat, electric, magnetic and hydrodynamic fields on the basis of physical and mathematical modelling and creating design procedures for cell series, including development of mathematical models of current distribution and magnetic induction; calculation programmes for melt velocity fields, cell heat and electric fields, MHD resistance.

The work was performed by the Physics Institute of the Latvian Academy of Sciences (I. Kirko, E. Scherbinin), the Computational Centre of the Latvian State University (V. Boyarevich), the Bashkir State University (V. Ivanov, S. Scherbinin), Krasnoyarsk Institute for Non-Ferrous Metals (P. Polyakov), Krasnoyarsk Polytechnical Institute (E. Panov), Kharkiv State University (I. Borisov), the Central Design Bureau "Geophysics". According to the programme, the following was performed during 1987-1994 full-scale testing of a series of cell designs for 175 kA (with transverse arrangement, using the experience of Pechiney), with longitudinal arrangements - with a riser in the middle, with ribbed cathode shell, with cathode monoblocks and insulation of collection bars outside the anode projection etc.) (Y. Kolosov, V. Shramko, B. Dyblin); retrofitted cell for 255 kA with a narrow stack and a new busbar system (A. Spiridonov, V. Shramko), with alumina transportation and feeding systems (automated alumina point feeding), with individual and grouped microprocessor control.

This program provided for (but, unfortunately, they were not performed) mastering the sandy alumina at Nikolaevsk, Pavlodar and Bogoslov alumina refineries; new lining materials; equipping VAMI and experimental areas of smelters with new instruments and devices for measuring current distribution, magnetic induction, bath temperature and overheating etc. Related ministries were charged with the development of alumina loading machines, equipment for cutting, machining and welding busbars in strong magnetic fields, bag filters and gas treatment units, set of transforming equipment etc. The program ended with the development of a project of a typical reduction group for 255 kA according to the global level (Y. Matveev, S. Nikiforov, Y. Kolosov). Although certain items of the programme were not implemented, it was the turning point in creation of high-power cells. The result of its implementation was successful startups and accelerated attainment the project capacity for all types of cells at the Sayany Aluminium Smelter (SaAZ) in 1988-1995.

At the same time, improvement of the Soderberg technology continued. In 1994, a contract was signed between KrAZ, VAMI and Kaiser (V. Savinov, M. Petuhov, Y. Matveev etc.). In addition to mastering a series of technical novelties in accordance with the contract: the "dry" anode technology, automated alumina point feeding, "Celltrol" automatic process control system, mechanised cleaning, dressing and relocation of anode stubs, dry gas cleaning etc., Kaiser promoted the integration of the Russian aluminium school into the global communities: participation in TMS conferences, international conferences on reduction, alumina, electrodes; training and probation of specialists abroad etc. In 1994, the first international conference "Siberian Aluminium" was organised.

Volgograd aluminium smelter (VgAZ), Irkutsk aluminium smelter (IrkAZ), Bratsk aluminium smelter (BrAZ) also contributed to the improvement of the baked anode reduction technology. In 1966-1968, VgAZ developed and adopted the technology and equipment for gas burning of cell bottoms after overhaul, reduction refining and powder production technologies were mastered, in 1990-1994, the cell MHD resistance control by means of analysing the voltage ripple was developed and adopted, the interrelation between the bath composition and the overheating temperature was established and used in control (V. Kryukov, A. Nogai), the world's most powerful prebaked anode cell for 260 kA (the first project of VAMI) was tested. In 1962-1963, IrKAZ developed and adopted the cost-efficient anode baking technology using supports of different cross section (A. Begunov), in 1997-2000, BrAZ (B. Gromov, A. Barantsev) developed and adopted the S-8B cathode structure using modern materials (Carbon Savoie monoblocks, carbon silicon carbide side-wall blocks, ribbed cathode shells, automated alumina point feeding systems, new three-riser busbar systems etc.).

The history of improvement of the technology and design of prebaked cells at the Sayanogorsk Aluminium Smelter deserve a separate examination. Its construction was started in 1980-1985, at the same time when the technology gone bad at TadAZ. Under these conditions, the management of SaAZ started to create their own cell of types V and DV, and the "Tekhnolog" automated alumina point feeding (feeding alumina by means of alternating relocation of anode rows up and down). To perform these works, and engineering centre was created at SaAZ (A. Ivanov), a pilot potroom for 3 cells of type V and DV was built, and 40 cells with the "Tekhnolog" automated alumina point feeding were built in potroom No 2. All works were classified, engineering decisions were made personally, without deep engineering examination, and ended with negative results.

In 1991, the unique testing facility for new types of cells was commissioned at SaAZ (G. Sirazutdinov). The facility was equipped with power supply system on parametric current sources to make it possible to maintain up to 500 kA without ripple at any voltage of the potline, combined gas treatment, original design of the construction part making it possible to move cathode busbars to optimise MHD fields of the cell. The tests begun with two designs of cells for 300 kVA by VAMI and VAW, Germany. For the purpose of their maintenance, Noell pot tending cranes, Moeller alumina transportation system, KHD alumina feeding system, Siemens APCS etc. were supplied. In 1994, the global level parameters were achieved using the VAW cells of the SaAZ pilot potroom: current efficiency – 94.5%, power consumption – 13.5 thousand kW*h/t, anodes – 425 kg/t Al. The researches conducted at the cells of the pilot potroom yielded many useful results for designers, planners and process engineers to improve the design of cathode, busbar, requirements to carbon and

lining materials, to the rodding, baking, startup and operation technology for cells, control and monitoring using a modern APCS etc. The knowledge and experience obtained were used in development of RA-300, RA-400 and subsequent cell designs at Khakass and Boguchany aluminium smelters. This is a short history of improvement of the technology and design of high-power cells.

Since 2004, this work is continued by the Engineering and Technology Centre (ETC) – the only engineering center of RUSAL that shall perform the functions of academic institutes (fundamental researches in the field of inert anodes, petroleum pitches etc.), industry institutes for production and recycling of aluminium and its alloys (VAMI, VILS, VIAM) and pilot shops of smelters (testing and mastering new design parameters).

ETC created the technology and design for RA-300, RA-400 and RA-550 cells (supervisors V. Pingin, S. Ahmetov, A Zavadyak). In all respects, they comply with the declared design parameters and parameters of the best Western companies, and they excel in terms of specific capital expenditure over our constant competitors Rio Tinto (Pechiney), ALCOA, Hydroaluminium. Unused (or incompletely used) reserves are caused by the quality of raw materials – alumina, coke, pitch and therefore anodes, cathode blocks. Today, the basic solutions for technology and design of powerful prebaked cells are mainly found, only fine tuning remains in terms of power supply quality management, APCS, use of raw materials that comply with requirements. In the field of strategic developments, the inert anode technology (G. Gusev) is going to be improved to meet industrial requirements, and then be used to create a cell with bipolar electrodes.

Everything in this life is made by people. The formation and development of the Russian aluminium industry is linked to the selfless dedication of such specialists as Z. Vasiliev, A. Kostyukov, N. Kaluzhskiy, A. Volodin, Y. Bajmakov, A. Belyaev, M. Vetyukov, G. Forsblom, A. Tsyplakov, N. Emelyanov, M. Korobov, M. Rappoport, Y. Zhuravin, S. Mescheryakov, I. Turushev, and many others. They did their best to bring the Russian aluminium to the top of the world level. Thanks to them!

ИНЕРТНЫЕ АНОДЫ В АЛЮМИНИЕВОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ: ОБЗОР

S. K. Padamata, П.В. Поляков, А. С. Ясинский

Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

Введение

Электролиз Холла-Эру используется уже более века для получения алюминия путем растворения глинозема (Al_2O_3) в жидком криолите при температуре 960°C, где он разлагается на алюминий и кислород. Поскольку алюминий плотнее жидкого криолита (Na_3AlF_6), он остается на дне электролизера, а ионы кислорода вступают в реакцию с угольным анодом, что приводит к получению CO_2 согласно уравнению:

$$2Al_2O_{3\,(раствор)} + 3C_{(s)} = 4Al_{(l)} + 3CO_{2(g)} \quad (1)$$

Но нужная реакция

$$Al_2O_{3\,(раствор)} = 2Al_{(l)} + 3/2O_{2(g)} \quad (2)$$

может быть достигнута использованием инертных анодов.

Этого сценария можно избежать, заменив угольный анод инертным, что может избавить процесс от парниковых газов. de Nora[1] предложил, чтобы анод, рассматриваемый как потенциальный, обладал следующими качествами:

- Плотность тока анода не более 0,8 A/cm^2
- Химическая стабильность с кислородом при 1050 °C
- Перенапряжение менее 0,5 V при 0,8 A/cm^2 для выделения кислорода
- Низкое перенапряжение для выделения кислорода
- Хорошая электропроводность
- Низкое электрическое сопротивление
- Формирование защитной окалины на аноде
- Высокая механическая прочность
- Устойчивость к перепадам температуры
- Простота эксплуатации
- Устойчивость к фторированию
- Низкая стоимость, простота в изготовлении
- Внедрение в текущую модель электролизера
- Простая и стабильная электрическая схема.

Вышеуказанные требования к свойствам анода трудно выполнить одновременно, но недавний прогресс гарантирует, что возможно, используя инертные аноды, устранить выделение парниковых газов, также производство инертных анодов дешевле производства угольных анодов.

Керамика

Основной интерес исследования был сосредоточен на керамике, поскольку керамика считалась возможным потенциальным материалом для изготовления инертных анодов. Испытания керамических инертных анодов были проведены Беляевым и Студенцовым в 1937 г. Керамика обладает необходимым свойством медленного растворения в жидком электролите, но очень плохой электропроводностью и плохой механической прочностью.

Аноды на основе $\mathbf{NiFe_2O_4}$

Феррит никеля был одним из первых соединений, испытанных Alcoa. J Du, B Wang, Y Liu, G Yao, Z Fang,Ping Hu[2] провели лабораторные исследования, чтобы рассмотреть образование пузырей и анодное перенапряжение. Они выявили, что образование пузырей при электролизе $NiFe_2O_4$ инертных анодов, включая образование, рост, укрупнение, дальнейший рост, миграцию и выход, длится 79 секунд, тогда как в случае с угольными анодами процесс занимает 102 секунды. Они также определили, что анодическое перенапряжение, напряжение на электролизере и противодействующая ЭМС могут быть снижены добавлением легирующих веществ: 1 % масс. MnO_2 или 0,5 % масс. V_2O_5 или 2,5 % масс. TiO_2. Augustin[3] испытывал коррозийное поведение феррита никеля и определил, что растворимость $NiFe_2O_4$ инертных анодов в жидком криолите была меньше и менее стабильна относительно окисления, при этом коррозийная стойкость оставалась удовлетворительной.

Аноды на основе $NiO\text{-}Li_2O$

Лабораторные испытания, проведенные Зайковым [4], подтвердили скорость коррозии NiO-(2,5 % масс.) Li_2O с учетом веса анода в процессе электролиза. Скорость коррозии может быть уменьшена за счет увеличения времени и температуры спекания в процессе подготовки анода, что снижает пористость анода. Анод был испытан в жидком фторе в течение 4,5 часов при 700°C, повреждений анода не выявлено.

SnO_2 аноды на основе

В патенте H. Adler[5] описал вопрос анода SnO_2, утверждая, что этот анод имеет тенденцию медленно растворяться в жидком криолите. Растворимость SnO_2 была обнаружена Haaberg [6] и заявлена 0,08 % масс. при температуре 1035°C. Растворимость может быть снижена при рабочих температурах электролизера ниже 800°C. H. Adler в своих исследованиях обнаружил, что SnO_2 обладает хорошей химической стабильностью, но ему недостает электропроводности и механической прочности. Добавление легирующих веществ, таких как Sb_2O_3, CuO, ZnO, Fe_2O_3 и т.д., улучшает электропроводность и механические характеристики. Проведенные испытания включали добавление различных вариаций легирующих веществ. Аноды SnO_2 + 2% Fe_2O_3 спекались при 1200-1250 °C в течение 5 ч., на них проводились испытания, и наблюдения показали, что при низкой плотности тока анода скорость коррозии и уровень загрязнения металла были ниже. Был создан образец SnO_2 + 1% Sb_2O_3, + 2% Fe_2O_3, в котором плотность была выше на 50 %, уровень электропроводности составил 220 См/см. Состав SnO_2 + 2% Sb_2O_3, + 2% CuO продемонстрировал лучшую электропроводность в 440 См/см. Но основная проблема с легирующими веществами – их высокая растворимость в жидком криолите, они вытекают из анода во время электролиза, что приводит к необходимости высокого напряжения на электролизере и плохой механической прочности. Тем не менее, такие аноды могут быть использованы в электролизерах при более низких температурах длительное время.

Керметы

Керметы представляют собой композитные материалы, образованные комбинацией керамики и металла. Керметы обладают лучшими свойствами обеих фаз: химической стабильностью керамики и хорошей электропроводностью металлов. Применение керметных анодов в алюминиевых электролизерах было предложено Alcoa в 1980-е годы в качестве решения проблемы плохой электропроводности керамических анодов.

Аноды на основе $Fe\text{-}(NiFe_2O_4 + NiO)$

Исследователи компании Alcoa, S.P.Ray и R.A.Rapp[7-8], разработали патент на керметный анод составом 20 % масс. Fe, 30 % масс. $NiFe_2O_4$ и 50 % масс. NiO. Был проведен анализ микроструктуры поверхности анода, которую составила никель-ферритовая матрица с линейно

распределенными металлическими частицами железа, что обеспечивало хорошую электропроводность. Также утверждалось, что электропроводность будет зависеть от типа подготовки анода, и наиболее высокая электропроводность была зафиксирована на уровне 700 См/см, при использовании горячего прессования. Когда процент Fe был снижен с 20 % масс. до 7 % масс., последовало значительное снижение электропроводности до значения 19 См/см. Что касается скорости коррозии, такие аноды демонстрировали хорошие результаты, в полученном алюминии были выявлены только некоторые включения. Также было отмечено, что при более высокой плотности тока анода был достигнут более низкий уровень включений, а также более высокий КПД тока. Этот анод Fe-($NiFe_2O_4 + NiO$) стал первым в исследовании керментых анодов.

Аноды на основе $NiFe_2O_4$ –Cu

Z Tian , Y Lai, , Z Gang, Q Qing-Wei, W Jian-feng, L Jie, LYe-xiang [9] подготовили двухфазовый кермет из $NiFe_2O_4$ и Cu. Медь была добавлена к керамике для усиления электропроводности и механической стабильности. Было изготовлено два анода с различным составом: $NiFe_2O_4$ –5 % масс. Cu и $NiFe_2O_4$ –20 % масс. Cu. Было исследовано воздействие типа и температуры спекания на физическую структуру и свойства анода. Исследования демонстрировали, что необходимый фазовый состав может быть достигнут контролем частичного давления кислорода между давлением разложения Cu_2O и NiO. Высокая относительная плотность анода может быть достигнута увеличением температуры и времени спекания. Но эта задача была трудновыполнимой из-за низкой температуры плавления и смачивающей способности Cu в составе $NiFe_2O_4$. Температура спекания анода с 20% Cu была 1000 °C, что ниже, чем для анода с 5%Cu, который можно спекать при температуре 1250 °C. Увеличение содержания металла в аноде снижает температуру спекания, но в то же время низкое содержание металла приводит к высокому электрическому сопротивлению. Добавление металлов, таких как кобальт и никель, обладающих хорошей смачивающей способностью и высокой температурой плавления, к сплаву $NiFe_2O_4$ – Cu привело к хорошей относительной плотности смеси, что позволило увеличить температуру спекания и снизить пористость.

Аноды на основе Cu-Ni- $NiFe_2O_4$ −NiO

J.Liu, Z.Li,Y.Tao,D.Zhang,K.Zhou[10] испытывали керметный анод составом 15,3 % масс. Cu,1,7% масс. Ni, 74,7 % масс. $NiFe_2O_4$ и 8,3 % масс. NiO. Сплав был подготовлен методом холодного прессования и спекания в порошкообразной форме всех композитных материалов. Электролиз алюминия проводился при температуре 960 °C. На внешней поверхности анода сформировался слой $NiFe_2O_4$, хотя предполагалось, что это будет слой NiO. Также с течением электролиза слой $NiFe_2O_4$ становился толще, что привело к исчезновению слоя NiO. Для проверки скорости коррозии керметного анода были проверены чистота электролита и полученного алюминия. Было выявлено, что Cu быстро растворился в электролите, хотя никаких следов Ni и Fe обнаружено не было. Устранение Cu может снизить скорость коррозии, но в то же время увеличивает электрическое сопротивление. Для улучшения полученных результатов необходимо проведение дальнейших исследований.

Металлы

Уже много лет металл считается одним из основных веществ для производства анодов, поскольку металлический анод легко произвести, его механическая прочность лучше, чем у керамики и кермета. Металлические аноды обладают прекрасной электропроводностью, хорошей механической прочностью, низкой пористостью, хорошей устойчивостью к резким изменениям температуры, металлам легко придать нужную форму и размер, легко подключить к подаче электроэнергии. В то же время среди недостатков можно перечислить плохую коррозийную стойкость, тенденцию к прямому растворению в электролите при высоких рабочих температурах, более высокую стоимость по сравнению с керамикой и керметами.

CuAl

Glucina и Hyland [11] исследовали сплавы CuAl, которые, как они считали, могли стать потенциальной основой для анодов для электролиза алюминия в лабораторных условиях. Первый анод (AB1) представлял собой двухкомпонентный сплав с 90,25 % масс. Cu, 9,39 % масс. Al и, как минимум, 0,02 % масс. Ni, 0,10 % масс. Fe и включениями 0,24 % масс.. Второй анод (AB2) представлял собой сплав 77,81 % масс. Cu, 10,50 % масс. Al, 5,10 % масс. Ni, 4,95 % масс. Fe и включениями 1,64. Аноды AB1 и AB2 были испытаны дважды с образованием слоя оксида Al и без него. По наблюдению, в AB1(оксидный слой не образуется или нет предварительной обработки) формировалось 2 оксидных слоя, первый слой состоял из глинозема толщиной 500 μм, а внешний слой из оксида меди толщиной 200 μм. Также в этом случае наблюдалось высокое напряжение поляризации. В отличие от AB1(без образования оксидного слоя), AB2(без образования оксидного слоя) был стабилен, образовался только один слой из меди. Оба сплава, AB1 и AB2, вели себя достаточно хорошо в качестве анода с постоянным напряжением потенциалом 2,1 В. Также наблюдалась поляризация анода от 0,15 до 0,2В, что значительно ниже, чем у угольного анода. Но на более поздней стадии электролиза происходила значительная потеря массы анода, что приводило к потере анода и загрязнению получаемого алюминия.

Металлический инертный анод de Nora

Nguyen и de Nora[12] разработали металлический анод на основе сплава никель-железо, покрытый слоем полупроводника из оксидов никеля и кобальта. Обычно анод на основе сплава никель-железо устойчив к кислороду благодаря формированию внешнего слоя феррита никеля, но в составе сплава никель чувствителен к фторированию газообразным фторидом алюминия. На стыке метал-оксид может формироваться слой фторида никеля, который не является проводником. При повышении содержания железа с целью избегания фторирования никеля снижается коррозийная стойкость. Чтобы этого не произошло, на анод из сплава никель-железо можно нанести никелево-кобальтовое покрытие. Покрытие выступает как барьер между анодом и газообразным фторидом алюминия, что предотвращает формирование слоя из фторида никеля. На аноде Ni-Fe, стабильном к фторированию, создается слой CoO и защищает никель от формирования слоя фторида никеля. При проведении экспериментальных исследованиях анод испытывался в электролизере 100-300 А в течение различного времени. В стабильных условиях скорость растворения металлического стержня анода составила только 2 мм/г, в то время как скорость растворения слоев CoO составила 3 мм/г. Расчетный срок службы составил 1 год с очень низким уровнем загрязнения металла 995ppm по промышленной шкале и 1340 ppm по лабораторной шкале при коэффициенте поверхности анода 2,3 для промышленного анода, что на 0,9 меньше показателя для лабораторного анода. Из-за покрытия Co-Ni термодинамические потери составили 620 мВ по сравнению с угольным анодом, но они могут быть компенсированы усилением активной поверхности анода. В целом такой анод характеризуется хорошей электропроводностью и коррозийной стойкостью.

Аноды на основе Cu-Ni-Fe

Недостатком металлических анодов является коррозия, но сплав Cu-Ni-Fe показывает хорошие результаты, будучи более устойчивым к коррозии, чем остальные металлические аноды [12,14-15]. Когда доходит до анода Cu-Ni-Fe, он демонстрирует способность создавать защитный слой на поверхности из $NiFe_2O_4$. Слой $NiFe_2O_4$ имеет тенденцию медленного растворения в жидком криолите, что снижает скорость коррозии анода. Металлический анод на основе Cu-Ni-Fe был легирован кислородом [16] составом 65 % масс. Cu, 20% масс. и 15% масс. Fe и испытан электролитом KF-AlF_3 при низкой температуре (700 °C). Сплав показал хорошую коррозийную стойкость при скорости износа 0,8 см/г и чистоте производимого алюминия 99,8%. % масс. Cu играет ключевую роль при формировании защитного слоя $NiFe_2O_4$, низкое процентное содержание Cu может привести к нестабильности анода при электролизе.

Обычно слой CuO формируется на начальных стадиях электролиза и выполняет защитную функцию для слоя $NiFe_2O_4$ который формирует внутренний слой анода [17]. На более поздних стадиях имеет место истощение слоя CuO, что приводит к включениям частиц Cu в получаемый алюминий. Для разрешения этой ситуации было проведено исследование, в котором 5% масс. Cu были заменены (M = Sn, Ag, V, Nb, Ir, Ru), где CuO может быть заменен MO, каждый образец был проверен по параметрам толщины образовавшейся окалины, растворимости и однородности с выводом, что Nb показал наиболее многообещающие результаты в части толщины образовавшейся окалины и однородности сплава [18].

Нетрадиционный инертный анод (твердооксидный топливный элемент)

Большинство исследований, посвященных инертным анодам, обращались к традиционным видам анодов, хотя существуют и исследования нетрадиционных инертных анодов. В патенте R.A.Rapp [13] фигурирует нерасходуемый твердооксидный топливный элемент в качестве анода при электролизе. Описанный анод состоит из никелевой трубки (проводника), в которую подается горючее. На внешнюю поверхность анода нанесен слой электролита на основе диоксида циркония. При подаче электричества происходит окисление горючего, что приводит к образованию кислорода, как предварительному анодированию. На Рисунке 1 изображен принцип работы ТОТЭ.

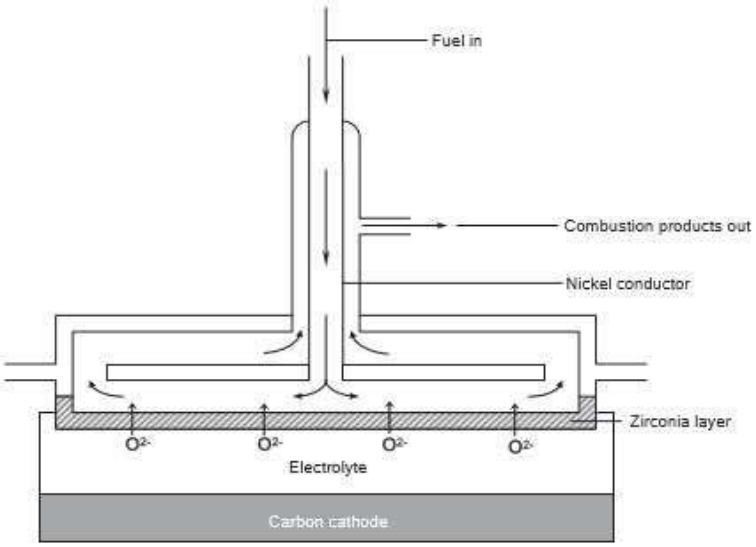


Рис. 1. Схематическое изображение твердооксидного топливного элемента.

R.A.Rapp также заявляет, что анод типа ТОТЭ может быть встроен в электролизер без модификации электролизера, а также, что электролизер обладает всеми необходимыми анодными характеристиками. Последующее исследование выявило, что циркониевый слой на аноде является хорошо растворимым при высокой температуре жидким криолитом, что, в конце концов, приводит к истощению циркониевого слоя.

Дальнейшие исследования

В прошлом многие компании утверждали, что промышленное использование инертных анодов возможно к 2020 г., но поиски инертных анодов продолжаются. Многие исследователи рассматривают возможность создания усовершенствованного прототипа электролизера, в котором можно было бы использовать инертные аноды без каких-либо препятствий. La Camera [21] предложил вертикальный биполярный инертный анод и дренированный катод. Многие лабораторные аноды показали многообещающие характеристики, и необходимо предпринять

меры по внедрению их в промышленное использование. В исследовании Polyakov et al [22] новых процессов электролиза в алюминиевом производстве, рассматривается шлам как электролит с вертикальными электродами и минимальным расстоянием между электродами, что приводит к низкому электрическому сопротивлению в сравнении с текущими разрабатываемыми технологиями инертных анодов. Исследование находится на начальной стадии, и ожидается, что оно получит развитие в будущем.

Заключение

До настоящего времени была проведена значительная исследовательская работа, которая по-прежнему продолжается. Были изучены модели окисления и электропроводности всех трех типов анодов. Такие компании, как Alcoa и MolTech, добились успеха и утверждается, что они используют инертные аноды. Alcoa полностью прекратила исследование инертных анодов. Анод De Nora от MolTech продемонстрировал многообещающие результаты, и MolTech утверждает, что его срок службы составляет почти 2 года. Также некоторые аноды показали хорошие результаты во фторидном электролите при низких рабочих температурах (700°C). Alcoa представила керметные аноды, которые демонстрировали хорошую электропроводность и высокую стойкость к окислению, но имели проблемы с стойкостью к перепаду температур, а также осложненные электрические связи между анодом и шиной. По наблюдению, увеличением времени спекания и температуры можно было снизить скорость коррозии [4]. Некоторые исследователи, например, R.A. Rapp, выступали с предложением введения анода, выделяющего кислород, но такой нетрадиционный анод не показал хороших результатов. H. Kvande и W. Haupin[19] и D. R. Sadoway[20] оспаривают сам факт возможности изобретения инертного анода, поскольку такой анод очень сложно встроить в традиционный электролизер, а модифицировать электролизер никто не возьмется. Также ученые работают над исследовванием нового процесса электролиза алюминия, которое находится в данный момент на начальной стадии. Использование инертных анодов не только уменьшит количество парниковых газов, но и увеличит КПД тока, и многие производители придерживаются мнения, что изготовление и использование инертного анода в электролизере возможно.

ЛИТЕРАТУРА

1. V. de Nora, "Inert anodes are knocking at the door of aluminium producers", CRU annual meeting, London, 26 June 2001
2. Jinjing Du, Bin Wang, Yihan Liu, Guang chunYao,Zhao Fang,Ping Hu, "Study on the bubble behaviour and anodic overvoltage of $NiFe_2O_4$ ceramic based inert anode", Light Metals, 2015, 1193-1197
3. C. 0. Augustin and U. Sen, "A green anode for aluminium production", Incal'98. International Conference on Aluminium, New Delhi, 11-13 Feb. 1998, Vol. 2,173-176
4. Yu. P. Zaikov et al, "Ceramic properties of electrodes based on Ni0-Li20 and their solubility in cryolite alumina melts", Vill. AI Sympozium, 25-27 Sept. 1995, Slovakia, Ziar nad Hronom-Donovaly, 239-241
5. Hanspeter Alder, United States Patent, US3960678, 1976
6. G. M. Haarberg , "The interaction between tin oxide and cryolite-alumina melts", 9th Int. Symp. on Molten Salts. San Francisco, USA, 22-27 May 1994, Molten salts, Electrochemical Society, Inc (1994), 568-577
7. S.P. Ray and R.A. Rapp, United States Patent, US4454015, 1984.
8. S.P. Ray and R.A. Rapp, United States Patent, US4584172, 1986.

9. Tian Zhong-Liang, Lai Yan-Qing, Zhang Gang, Qin Qing-Wei, Wang Jian-feng, Li Jie, Liu Ye-xiang, " Preparation of $NiFe_2O_4$ –Cu based cermet inert anodes in aluminium electrolysis " , The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003-06.
10. Jian-yuan LIU, Zhi-you Li, Yu-qiang Tao, Dou Zhang. Ke-chao Zhou, " Phase evolution of 17(Cu-10Ni)-($NiFe_2O_4$ − 10NiO) cerment inert anode during aluminium electrolysis". Trans-action of Non-ferrous metals in China, 2011, 566-572.
11. Mark Glucina & Margaret Hyland, "Laboratory scale testing of Aluminium Bronze as an Inert anode for Aluminium Electrolysis", Light Metals, 2005, 523-528
12. Thin Nguyen & V. de Nora, " de Nora Oxygen evolving inert metallic anode" , Light Metals, 2006, 385-390
13. R.A. Rapp, United States Patent, US6039862, 2000
14. D.A. Simakov et al. " Progress in the development of reduction technology with inert anodes". Proc. Non Ferrous Metals(2012) 363.
15. S. Helle, M. Pedron, B. Assouli, B. Davis, D. Guay, L. Roue, "Structure and high-temperature oxidation behaviour of Cu-Ni-Fe based alloys prepared by high energy ball milling for application as inert anodes for aluminium electrolysis". Corrosion Science, 2010.
16. S. Helle, M. Tresse, D.Guay, L. Roue, " Mechanically alloyed Cu-Ni-Fe-O based materials as oxygen evolving anodes for aluminium electrolysis" , Journal of Electrochemical society,2012.
17. S.V. Divinshi, C.Herzig, F. Hisker,R. Filipek, M.Danielewski, " Self and interdiffusion in Ternary Cu-Fe-Ni alloys", Defects and Diffusion forum,2005, 237-240.
18. E. Gavrilova, G. Goupil, B. Davis, D. Guay, L. Roue, " Influence of Partial substitution of Cu by various elements in Cu-Ni-Fe alloys on their high temperature oxidation behaviour", Light Metals, 2015, 1187-1191.
19. H. Kvande and W. Haupin, "Inert anodes for aluminium smelting: energy balances and environmental impact", JOM 53 (5) (2001), 29-33
20. D. R. Sadoway, "Inert anodes for the Hall-Heroult cell: the ultimate materials challenge", JOM 53 (5) (2001), 34-35
21. A. F. Lacamera et al, "Process and apparatus for low temperature electrolysis of oxides", US patent 5,415,742 , (1993).
22. Polyakov P.V., Klyuchantsev A.B., Yasinskiy A.S. Popov Y.N. Conception of “Dream Cell” in aluminium electrolysis. Light Metals 2016, pp. 283-288

INERT ANODES IN ALUMINIUM REDUCTION CELL: OVERVIEW

S. K. Padamata, P. Polyakov, A. Yasinsky

Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

Introduction

Hall-Heroult electrolysis process is been used over a century to produce aluminium, where alumina(Al_2O_3) is dissolved in molten cryolite at 960 °C where it reduces and results in aluminium and oxygen. As the aluminium is denser than the molten cryolite (Na_3AlF_6), it deposits at the bottom of the cell and the oxygen ions react with carbon anode and results in the production of CO_2 according to the equation:

$$2Al_2O_{3(solution)} + 3C_{(s)} = 4Al_{(l)} + 3CO_{2(g)} \quad (1)$$

But the desired reaction is

$$Al_2O_{3(solution)} = 2Al_{(l)} + 3/2O_{2(g)} \quad (2)$$

which can be achieved by using inert anodes.

This scenario can be avoided by replacing carbon anode with inert anode which could eliminate the production of greenhouse gases through the process. de Nora[1] has suggested that the anode should possess the following properties to be considered as a potential one:

- Anode current density not more than 0.8 A/cm^2
- Chemically stable with oxygen at 1050 °C
- Overvoltage less than 0.5 V at 0.8 A/cm^2 for oxygen evolution
- Low overvoltage for oxygen evolution
- Good electrical conductivity
- Low electrical resistance
- Ability to form protective oxide scale on the anode
- High mechanical strength
- Resistant towards thermal shock
- Easily maintained
- Resistance towards fluoridation
- Low cost and easily fabricated
- Retrofitted in the present cell design
- Easy and stable electrical setup.

The above mentioned properties are difficult to achieve all at the same time but recent advancement ensures that it can be possible, nevertheless by using inert anodes greenhouse gases can eliminated and its economically beneficial to use inert anodes as fabrication of carbon anodes is expensive .

Ceramics

Ceramics were the primary interest of the researcher as they believed to could be a potential material to make inert anode. Ceramics were tested as inert anodes by Belyaev and Studentsov in 1937. Ceramics has the desirable property of dissolving slowly in the molten electrolyte but have very bad electrical conductivity and poor mechanical strength.

$NiFe_2O_4$ based anodes

Nickel ferrite was one of the first ceramics tested by Alcoa. J Du, B Wang, Y Liu, G Yao, Z Fang,Ping Hu[2], conducted a laboratory scale experiment to find the bubble behaviour and anodic overvoltage. They found that the electrolytic bubble evolution of $NiFe_2O_4$ inert anodes, including bubble nucleation, growth, coalescence, growth again, migration and escaping, lasts for 79 seconds while on the other hand, for carbon anode it takes 102 seconds. They determined that the anodic overvoltage, back EMF and cell voltage can be reduced by adding dopants: $1wt.\%\ MnO_2$ or $0.5wt.\%\ V_2O_5$ or 2.5 $wt.\%\ TiO_2$. Augustin[3], tested the corrosion behaviour of the nickel ferrite and stated there the solubility of the $NiFe_2O_4$ inert anodes in molten cryolite was less and was stable towards oxidation, stating that the corrosion stability tends to be satisfactory

NiO-Li_2O based anodes

Laboratory tests were conducted by Zaikov [4], he determined the corrosion rate of NiO-(2.5 wt.%) Li_2O by keeping the note of the anode's weight while the electrolysis process was going on. The corrosion rate can be decreased by increasing the sintering time and sintering temperature during the preparation process of the anode, which decreases the porosity of the anode. The anode was tested in fluoride melt for 4.5 hours at 700 °C, and no damage of the anode was observed.

SnO_2 based anodes

In the patent, H. Adler [5] discussed about the SnO_2 anode, stating that it has a tendency to slowly dissolve in the molten cryolite. The solubility of the SnO_2 was found by Haarberg[6], and stated that to be 0.08 wt.% at the temperature of 1035 °C. The solubility can be reduced when the cell is operated at low temperatures below 800 °C. H. Adler in his research found that the SnO_2 possessed good chemical stability but was lacking with good electrical conductivity and has poor mechanical strength. By adding dopants like Sb_2O_3, CuO, ZnO, Fe_2O_3 etc. the electrical conductivity and mechanical properties can be improved and tests were conducted by adding different compositions of dopants. SnO_2 + 2% Fe_2O_3 was sintered at 1200-1250 °C, for 5 h and tests were conducted on it and observed that the at low anodic current density the corrosion rate was less and had less metal contamination. A sample with the composition was SnO_2 + 1% Sb_2O_3, + 2% Fe_2O_3 was made where the density was improved by 50 % and also electrical conductivity of 220 S/cm was observed. The composition SnO_2 + 2% Sb_2O_3, + 2% CuO had a better electrical conductivity of 440 S/cm. But the main backdrop with the dopants is their high solubility in molten cryolite and they leach from the anode while the time of electrolysis and results in the demand of high cell voltage and bad mechanical strength. Still the anode can be used at lower temperature baths and can work for a long life time

Cermets

Cermets are composite materials with a combination of 2 different phases: Ceramics and Metals. Cermets has the desirable properties of both the phases: chemical stability of ceramics and good electrical conductivity from metals. The use of cermet anodes for aluminium electro-winning was proposed by Alcoa in the 1980s as a solution to the poor electrical conductivity shown by the ceramic anodes.

Fe-($NiFe_2O_4$ + NiO) based anodes

Alcoa's researchers, S.P.Ray and R.A.Rapp[7-8] patented a cermet anode with a composition of 20wt.%Fe, 30wt.% $NiFe_2O_4$ and 50wt.%NiO. The microstructure of the anodic surface area was examined, and observed the nickel ferrite matrix with a linearly distributed metallic iron particle which resulted in good electrical conductivity. They also stated that electrical conductivity will be varying with respect to the type of preparation and it was observed that the highest electrical conductivity was recorded as 700 S/cm, when hot pressing was performed while preparing the anode. When the percentage of Fe was reduced from 20 wt.% to 7 wt.%, a drastic fall of electrical conductivity was observed as 19 S/cm. When it comes to the corrosion rate, the anode possessed good results with mere amount of impurities in the produced aluminium. It was observed that at higher anodic current densities the impurities were very less and the higher current efficiency was achieved. This Fe-($NiFe_2O_4$ + NiO) anode was the pioneer of the research for the cermet type anodes.

$NiFe_2O_4$ –Cu based anodes

Z Tian , Y Lai, , Z Gang, Q Qing-Wei, W Jian-feng, L Jie, LYe-xiang[9], prepared a cermet alloy of two phases, $NiFe_2O_4$ being ceramic and Cu being the metal. The copper metal was added to enhance the electrical conductivity and maintain mechanical stability. Two different compositions of anodes were made, $NiFe_2O_4$ –5 wt.% Cu and $NiFe_2O_4$ –20 wt.% Cu. The effects of type of sintering and sintering temperature on the physical structure, properties of the anode were studied. They illustrated that the desired phase composition can be achieved by controlling the partial oxygen pressure between the decomposition oxygen pressures of Cu_2O and NiO. The high relative density of the anode can be achieved by increasing the sintering temperature and sintering time. But it was difficult to carry this process due to the low melting point and poor wetting characteristics of the copper when it is alloyed with $NiFe_2O_4$. The sintering temperature of anode with 20 % Cu was 1000 ℃ which is less that the anode with 5%Cu which can be sintered at 1250 ℃. Increase in the metal composition in the anode decreases the sintering temperature, but at the same time low metal composition leads to high electrical resistance. By adding metals such as nickel and cobalt which has good wetting characteristics and high melting point to the $NiFe_2O_4$ – Cu alloy resulting in good relative density of the mixture, the sintering temperature can be increases and also porosity can be reduced.

Cu-Ni- $NiFe_2O_4$ −NiO based anodes

J. Liu, Z. Li,Y. Tao, D. Zhang, K. Zhou[10] tested a cermet anode of composition 15.3 wt.%Cu, 1.7 wt.%Ni, 74.7 wt.% $NiFe_2O_4$ and 8.3 wt.% NiO. The alloy was prepared by cold pressing and sintering the powdered form of all the composite materials. The aluminium electrolysis was performed at 960℃. It was observed that only $NiFe_2O_4$ layer was observed on the outer surface whereas the layer of NiO was expected to be the outer layer of the anode. It was also observed that as the electrolysis time progressed the $NiFe_2O_4$ layer tend to become thicker which was the reason for the disappearance of NiO layer. The electrolyte and the produced aluminium's purity was checked to know the corrosion rate of the cermet anode. It was observed that the Cu was dissolved rapidly in the electrolyte whereas no traces of Ni and Fe were observed in the electrolyte. Elimination of Cu can reduce the corrosion rate but at the same time increases the electrical resistance. Further research has to be done to improve the acquired results.

Metals

Since many years, metals have been regarded as one of the prominent material for the fabrication. Because it is easy to fabricate and has high mechanical strength than ceramics and cermets. Some of the advantages are excellent electrical conductivity, good mechanical strength, low porosity, good thermal shock resistance, easy fabrication into acquired shapes and sizes, easy connection to electrical supply. While the disadvantages are poor resistance to corrosion, tendency to directly dissolve in the electrolyte at higher operational temperature, relatively expensive than ceramics and cermets.

Aluminium Bronze

In a laboratory scale testing, Glucina and Hyland [11] have investigated on two CuAl alloys which they believed were potential anodes for aluminium electrolysis. The first anode(AB1) was binary alloy with a composition of 90.25 wt.% Cu, 9.39 wt.% Al and a mere amount of 0.02 wt.% Ni, 0.10 wt.% Fe and impurities of 0.24 wt%. The Second anode(AB2) was an alloy with 77.81wt.% Cu, 10.50 wt.% Al, 5.10 wt.% Ni, 4.95 wt.% Fe and impurities being 1.64. The anodes AB1 and AB2 were tested twice, with and without Al-based oxide scale. It was observed that in AB1(no oxide layer or no pre-treated) 2 oxide layers were formed, the first layer consisting of alumina with a thickness of 500 μm and the outer layer being the Copper oxide with a thickness of 200 μm. Also high polarization voltage was observed in this case. Unlike AB1(no oxide layer), AB2(no oxide layer) was stable and had only one layer formation which is Copper oxide. Both the alloys, AB1 and AB2 performed adequately as an anode with steady voltage which were operated at a potential of 2.1 V. It was also observed that the anodic polarisation was 0.15 to 0.2 V which is a lot lower than the carbon anode. But there was a huge mass loss of the anode at the later stage of electrolysis which would lead to anode loss and contamination of produced aluminium.

de Nora Metallic Inert Anode

Nguyen and de Nora[12], developed a metallic anode with Nickel-Iron based alloy with outer coating of semi-conductor Nickel-cobalt mixed oxide coating. Usually Nickel-Iron based alloy anode is stable towards oxygen due to the formation of nickel ferrite scale as outer layer but nickel is sensitive towards fluoridation reaction with gaseous aluminium fluoride when it is part of an alloy. In the metal-oxide interface, nickel fluoride layer can be formed which is basically non-conductive. If iron content is increased to avoid the fluoridation of nickel, the decrease in oxidation resistance takes place. To avoid this situation, a coating of nickel-cobalt can be performed on Nickel-Iron anode. The coating acts as a barrier between the anode and the aluminium fluoride gas, which will avoid the formation of nickel fluoride layer. The CoO layer is created on the Ni-Fe anode which is stable towards the fluoridation and protects the Nickel from forming nickel fluoride. Coming to the experimental details, the anode was tested at 100- 300 A cell at different durations. At stable conditions the anode metal core dissolution rate is only 2 mm/year, whereas the CoO layers dissolution rate is 3 mm/year. Estimated life time was 1 year with very less metal contamination rate of 995 ppm at industrial scale and 1340 ppm at laboratory scale as the anode surface factor is 2.3 for industrial anode with is 0.9 less than the laboratory anode. Due to the presence of Co-Ni coating, there is a thermodynamic penalty of 620 mV verses the carbon anode, but it can be compensated by increasing the anode active surface. Over all the anode was promising with good electrical conductivity and corrosion resistance.

Cu-Ni-Fe based anodes

Metallic anodes have the disadvantage of being corrosive but the Cu-Ni-Fe alloy have been showing some good results being less corrosive than the rest of the metal anodes[12, 14-15]. When it comes to Cu-Ni-Fe anode, it has the ability to generate a protective surface layer of $NiFe_2O_4$. $NiFe_2O_4$ layer has a tendency of dissolving slowly in molten cryolite which reduced the anode's corrosion rate. Cu-Ni-Fe metallic anode was doped with oxygen[16], at a composition of 65 wt.% Cu, 20 wt.% and 15 wt.%Fe and tested with KF-AlF_3 electrolyte at low temperature (700 °C). Good corrosion resistance was shown with a wear rate of 0.8 cm/year and purity of the aluminium metal produced was 99.8 %. Cu metal wt.% in the alloy places a crucial role in the formation of $NiFe_2O_4$ protective layer and low percentage of Cu can cause instability for anode in the electrolysis process. Usually, CuO layer is formed at the initial stages of electrolysis which acts as a protective layer for $NiFe_2O_4$ which forms as inner layer of the anode[17]. In the later stages, the CuO layer depletion takes place, which leads to the produced aluminium impurities in the form of Cu particles. A study was conducted to overcome this situation, where 5wt% Cu was replaced by (M = Sn, Ag, V, Nb, Ir, Ru), where CuO can be replaced by MO, each sample was tested for their respective oxide scale thickness, solubility and homogeneity, and concluded that Nb was showing promising results with its homogeneity and thick oxide scale[18].

Unconventional inert anode (Solid Oxide Fuel Cell)

Most of the research on inert anodes was conventional, nevertheless there was also some attempts made towards unconventional anode. In the patent, R.A.Rapp [13] came up with a non-consumable solid oxide fuel cell-type anode for the aluminium electrolysis cell. The anode consists of nickel tube (conductor), into which the combustible fuel is supplied. The surface of the anode is covered with the zirconia based O^{2-} conducting electrolysis. With the supply of electricity, oxidation of combustible fuel takes place which results in the evolution of oxygen as a preliminary anodic process. Figure 1 shows the working principle of SOFC anode.

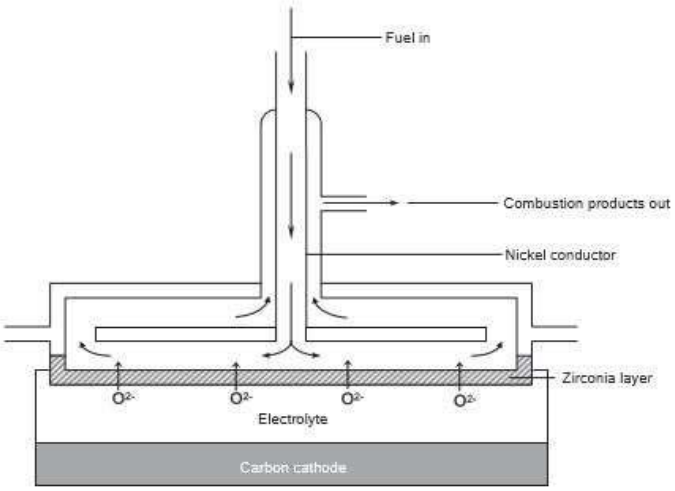


Fig. 1. Schematic diagram of Solid Oxide Fuel Cell.

R.A.Rapp also claimed that the SOFC type anode can be retrofitted without any changes in the cell geometry and claimed that the cell possess all the required anodic properties. Further research revealed that the zirconia layer in the anode is highly soluble the high temperature cryolite melt which eventually leads to zirconia layer depletion.

Future Scope

In the past, many companies claimed that the inert anodes can be used in industrial cells by 2020, but still the struggle of finding the inert anode is continued. Many researchers are considering to come-up with advanced cell prototype which can retrofit the inert anodes without any problem. La Camera[21] proposed a vertical bipolar inert anode and wettable cathode. A lot of laboratory scale anodes have shown promising performance and effects have to be made to convert them into industrial scale cells. Polyakov et al [22] have been investigating on new electrolysis process for aluminium production, which involve slurry as an electrolyte, where electrodes are vertical and interelectrode space is minimal which results in low electrical resistance in comparison with presently developed inert anodes technologies. The research is in initial stage and is expecting to see some developments in the near future.

Conclusion

A lot of research work has been conducted till date and is still continued. Oxidation behaviour, electrical conductivity of all three types of anodes were studied. Companies like Alcoa and MolTech have achieved success and are claimed to use an inert anode. Alcoa has completely stopped the research on inert anodes. De Nora anode by MolTech showed some promising performance and MolTech states that the anode has a life time of nearly 2 years. Also few anodes showed good results with Fluoride electrolyte when the operational temperature was low(700 °C). Alcoa came up with cermet anodes which should good electrical conductivity and high oxidation resistance but had a problem of low thermal shock resistance and electrical connections between the anode and the busbar was complicated. It was observed that, by increasing the sintering time and temperature, the corrosion rate can be decreased [4]. Researchers like R.A. Rapp came up with novel oxygen evolving anode, but the unconventional anode wasn't promising enough. H. Kvande and W. Haupin [19] and D. R. Sadoway [20] argue that even when the inert anode will be invented, it would be highly impossible to retrofit the anode into traditional cell and who need to redesign the cell. Also, the researchers are working to invent new aluminium electrolysis process which is still in initial stage. The use inert anodes not only eliminates the greenhouse gases but also increases the current efficiency. Nevertheless, many industries still believe that an inert anode can be made and can be retrofitted onto the cell.

REFERENCES

1. V. de Nora, "Inert anodes are knocking at the door of aluminium producers", CRU annual meeting, London, 26 June 2001
2. Jinjing Du, Bin Wang, Yihan Liu, Guang chunYao,Zhao Fang,Ping Hu, "Study on the bubble behaviour and anodic overvoltage of $NiFe_2O_4$ ceramic based inert anode", Light Metals, 2015, 1193-1197
3. C. O. Augustin and U. Sen, "A green anode for aluminium production", Incal'98. International Conference on Aluminium, New Delhi, 11-13 Feb. 1998, Vol. 2,173-176
4. Yu. P. Zaikov et al, "Ceramic properties of electrodes based on Ni0-Li20 and their solubility in cryolite alumina melts", Vill. AI Sympozium, 25-27 Sept. 1995, Slovakia, Ziar nad Hronom-Donovaly, 239-241
5. Hanspeter Alder, United States Patent, US3960678, 1976
6. G. M. Haarberg , "The interaction between tin oxide and cryolite-alumina melts", 9th Int. Symp. on Molten Salts. San Francisco, USA, 22-27 May 1994, Molten salts, Electrochemical Society, Inc (1994), 568-577
7. S.P. Ray and R.A. Rapp, United States Patent, US4454015, 1984.
8. S.P. Ray and R.A. Rapp, United States Patent, US4584172, 1986.
9. Tian Zhong-Liang, Lai Yan-Qing, Zhang Gang, Qin Qing-Wei, Wang Jian-feng, Li Jie, Liu Ye-xiang, " Preparation of $NiFe_2O_4$ –Cu based cermet inert anodes in aluminium electrolysis " , The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003-06.
10. Jian-yuan LIU, Zhi-you Li, Yu-qiang Tao, Dou Zhang. Ke-chao Zhou, " Phase evolution of 17(Cu-10Ni)-($NiFe_2O_4 - 10NiO$) cerment inert anode during aluminium electrolysis". Transaction of Non-ferrous metals in China, 2011, 566-572.
11. Mark Glucina & Margaret Hyland, "Laboratory scale testing of Aluminium Bronze as an Inert anode for Aluminium Electrolysis", Light Metals, 2005, 523-528
12. Thin Nguyen & V. de Nora, " de Nora Oxygen evolving inert metallic anode" , Light Metals, 2006, 385-390
13. R.A. Rapp, United States Patent, US6039862, 2000
14. D.A. Simakov et al. " Progress in the development of reduction technology with inert anodes". Proc. Non Ferrous Metals(2012) 363.
15. S. Helle, M. Pedron, B. Assouli, B. Davis, D. Guay, L. Roue, "Structure and high-temperature oxidation behaviour of Cu-Ni-Fe based alloys prepared by high energy ball milling for application as inert anodes for aluminium electrolysis". Corrosion Science, 2010.
16. S. Helle, M. Tresse, D.Guay, L. Roue, " Mechanically alloyed Cu-Ni-Fe-O based materials as oxygen evolving anodes for aluminium electrolysis" , Journal of Electrochemical society,2012.
17. S.V. Divinshi, C.Herzig, F. Hisker,R. Filipek, M.Danielewski, " Self and interdiffusion in Ternary Cu-Fe-Ni alloys", Defects and Diffusion forum,2005, 237-240.
18. E. Gavrilova, G. Goupil, B. Davis, D. Guay, L. Roue, " Influence of Partial substitution of Cu by various elements in Cu-Ni-Fe alloys on their high temperature oxidation behaviour", Light Metals, 2015, 1187-1191.
19. H. Kvande and W. Haupin, "Inert anodes for aluminium smelting: energy balances and environmental impact", JOM 53 (5) (2001), 29-33
20. D. R. Sadoway, "Inert anodes for the Hall-Heroult cell: the ultimate materials challenge", JOM 53 (5) (2001), 34-35
21. A. F. Lacamera et al, "Process and apparatus for low temperature electrolysis of oxides", US patent 5,415,742 , (1993).
22. Polyakov P.V., Klyuchantsev A.B., Yasinskiy A.S. Popov Y.N. Conception of “Dream Cell” in aluminium electrolysis. Light Metals 2016, pp. 283-288

ПОВЕДЕНИЕ ГЛИНОЗЕМА ПРИ РАСТВОРЕНИИ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА АЛЮМИНИЯ

Bingliang Gao, Zhaowen Wang, Youjian Yang, Yipeng Huang, Zhongning Shi, Xianwei Hu

School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, China

Введение

На современном этапе электролиз глинозема в расплаве криолита, известный также как процесс Эру-Холла, является единственным промышленным способом производства первичного алюминия. Обычная температура процесса находится в диапазоне 940-970 °C. Катодный продукт – жидкий алюминий, а анодный продукт – смесь газов CO/CO_2. Расход энергии составляет около 13500 кВт·ч/ т Al.

В 2016 г. мировое производство первичного алюминия составило по оценкам примерно 58.17 млн. т. В Китае произведено 31.645 млн. т, что составляет 54.4% от мирового производства [1]. Крупнейший электролизер с обожженными анодами и силой тока 660 kA был пущен в эксплуатацию в Китае в 2016 г. [2]. Эти значимые результаты достигнуты за счет совершенствования основных параметров электролиза алюминия, включая химический состав электролита, магнитогидродинамическую (МГД) стабильность электролизера, энергетический и массовый баланс, конструкцию крупногабаритного анода, выбор материала и инженерные расчеты.

В течение нескольких лет в Северо-восточном университете проводили фундаментальные исследования физических и химических явлений, происходящих в криолитовом расплаве, например, растворение металлов в расплаве солей; растворение оксида в расплаве солей и поведение пузырьков на анодах при электролизе алюминия. Для исследования этих явлений была разработана особая установка – высокотемпературный прозрачный электролизер [3-13].

В этой работе обсуждается растворение глинозема в криолитовом электролите. Также рассматривается механизм растворения глинозема по влиянием содержания влаги, ППП, площади поверхности, химического состава и температуры.

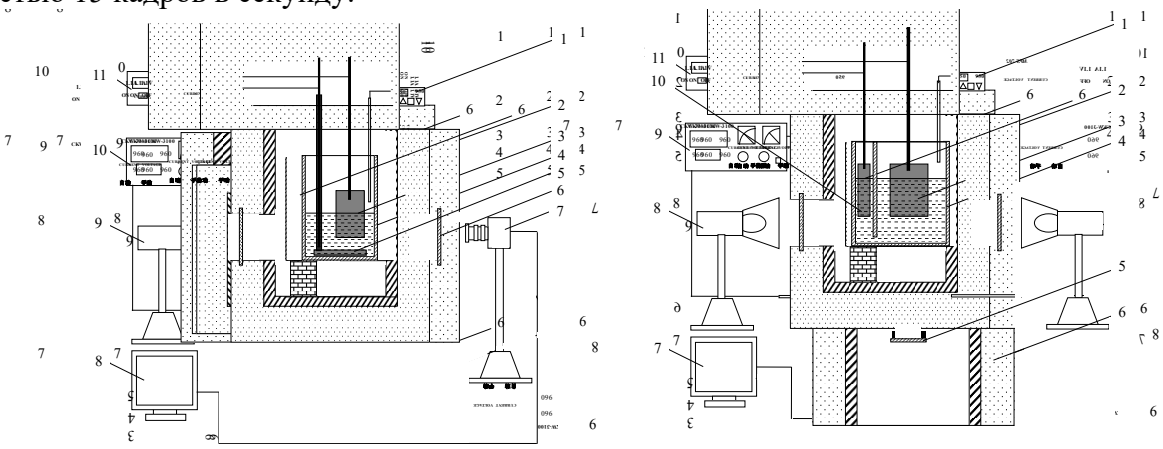
Описание высокотемпературного прозрачного электролизера

Из-за наличия высоких температур и жесткого коррозийного окружения расплава солей исследования промышленных алюминиевых электролизеров весьма сложны и затратны, особенно при изучении динамики пузырьков и процесса растворения глинозема.

Haupin изобрел прозрачный электролизёр первого поколения, который применяли для наблюдения электролиза расплава солей [14]. Этот ученый использовал сапфировые окна в графитовом тигле для наблюдения процесса электролиза. Такой электролизер имел ограниченное применение из-за высокой стоимости и небольших смотровых окон. Для улучшения обзора Zhuxian Qiu [3-5] использовал квадратные кварцевые тигли при исследовании металлического тумана, анодного anode и прочих явлений электролиза, например, растворения глинозема. Такой электролизёр предоставляет возможность наблюдать изучаемые явления через боковое окно, см. рис. 1(a). Такая конструкция электролизера работает при ограничениях времени и плотности тока, поскольку металлический туман быстро поднимается и создает непрозрачный электролит. В работе Qiu [4] конструкция прозрачного электролизера была улучшена за счет тиглей с двойной камерой, квадратная кварцевая трубка была помещена внутрь кварцевого тигля. Gao [5] усовершенствовал эту конструкцию, применив две камеры в одном кварцевом тигле с пазом на дне средней стенки, соединяющей две камеры. Такой электролизер улучшает возможности работы.

Недавно в Северо-восточном университете был разработан новый прозрачный электролизер с обзором снизу, Рис. 1(b) [6]. Для наблюдения поведения пузырьков в межполюсном пространстве (МПР) в донной части печи открывали новое смотровое окно. Все наблюдения

записывают на промышленную камеру (MV-VS078FC) через нижнее смотровое окно со скоростью 15 кадров в секунду.



(a) Боковое смотровое окном (b) Нижнее смотровое окно

Рис. 1. Схематическое изображение прозрачного электролизера [7].

Растворение глинозема в криолитовом электролите

Исходным сырьем для производства алюминия является глинозем. Растворение глинозема в криолитовом расплаве всегда вызывало повышенный интерес. Для наблюдения растворения глинозема использовали высокотемпературный прозрачный электролизер, при этом проводили сравнение растворения вторичного и первичного глинозема, исследовали влияние физико-химических свойств глинозема на скорость растворения, динамику растворения корки [7-10].

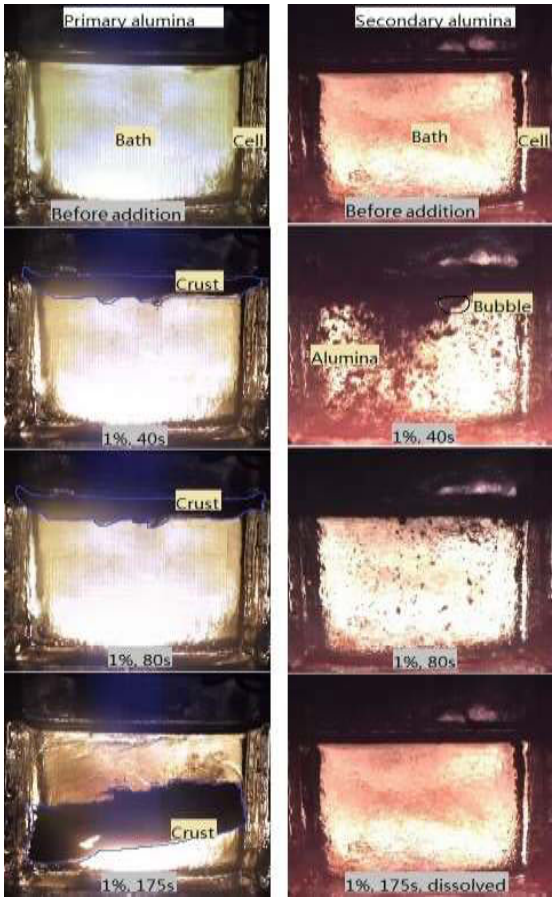


Рис. 2. Сравнение дисперсии первичного и вторичного глинозема в криолитовом электролите при 1228K.

На Рис. 2 показаны снимки растворения первичного и вторичного глинозема. Вторичный глинозем вначале плавает на поверхности расплава, а затем постепенно диспергирует в расплав в виде частиц и мелких фрагментов. Через 175 секунд растворение вторичного глинозёма завершается. Отмечалось, что при растворении вторичного глинозема не происходит образование корки. Более того, на границе раздела жидкого расплава и плавающих частиц выделялись пузырьки газа.

В течение первых 20 с после добавления первичного глинозема некоторая его часть диспергировала через электролит и быстро растворялась. Однако нерастворившиеся частицы глинозема образовывали слой белой корки размерами 55 мм × 55 мм × 0.5 мм, который плавал на поверхности электролита в течение более 2 минут. Затем эта корка опускалась на дно тигля и полностью растворялась через 600 с, на 425 с медленнее, чем вторичный глинозем.

Истинной причиной исчезновения агломератов является нарушение связи, образованной на поверхности расплава криолита между частицами глинозема. Угольная пыль, захваченная вторичным глиноземом, сгорает по мере достижения поверхности расплава электролита, за счет теплоты сгорания происходит нагрев глинозема и снижение градиента температуры между холодным глиноземом и расплавом солей; мгновенно образовавшийся диоксид углерода создает перемешивание, эти факторы способствуют растворению глинозема. Пузырьки газа, образованные между частицами глинозема, разрушают связи между этими частицами. Небольшие скопления глинозема приводят к ускорению смачивания расплавом электролита и увеличению времени плавучести в электролите. После опускания в расплав увеличенная площадь контакта с расплавам повышает скорость растворения.

На основании полученных нами результатов китайские алюминиевые заводы начали использовать вторичный глинозем вместо первичного для улучшения растворения в электролизерах. Поскольку вторичный глинозем получают за счет абсорбции фторидов с помощью первичного глинозема в системе газоочистки, появляется стимул восстанавливать фториды в газоходах, хотя процедура газоочистки расходует до 3% энергии, затрачиваемой на производство алюминия.

Влияние физико-химических свойств и химического состава электролита на растворение глинозема

Результаты опытов по растворению глинозема, проводившихся на прозрачном электролизере, а также соответствующие составы электролита приведены в Таблице 1. Химический состав электролита подбирали соответственно промышленным электролитам.

Таблица 1.

Эксперименты по растворению в электролитах с различным химическим составом

Образец глинозема	Электролит	Рабочая температура / K	Начальный перегрев / °C
1#, 2#, 3#, 4#,16#	2.45$NaF \cdot AlF_3$-3%MgF_2-2%LiF-2%KF-5%CaF_2 (Электролит 1)	1233(960°C)	5
	2.7$NaF \cdot AlF_3$-2%MgF_2-1.5%LiF-1.5%KF-4.5%CaF_2 (Электролит 2)	1248(975°C)	4
6#, 7#, 9#	2.5$NaF \cdot AlF_3$-0.8%MgF_2-3%LiF-3%KF-6%CaF_2 (Электролит 3)	1228(955°C)	4
6#	2.3$NaF \cdot AlF_3$-5%CaF_2 (Электролит 4)	1258(985°C)	3
12#, 13#, 14#, 15#, 16#	2.4$NaF \cdot AlF_3$-5%LiF-4%CaF_2 (Электролит 5)	1228(955°C)	4

Примечание: Перегрев соответствует рабочей температуре за вычетом температуры ликвидуса, рассчитанной по эмпирической формуле Solheim [15].

Время растворения разовой добавки (1%) образца глинозема № 4 в электролитах 1 и 2 проиллюстрировано на Рис. 3. Для определенного химического состава электролита и образца глинозема ровный участок времени растворения разовой 1% добавки глинозема присутствует на обеих кривых при концентрации глинозема ниже 3%, при этом время растворения линейно возрастает при увеличении концентрации глинозема Al_2O_3>3%. На этом основании можно предположить различные этапы регулирования скорости растворения при дробной концентрации глинозема. При концентрации глинозема ниже 3% скорость растворения не зависит от концентрации, что говорит о том, что порядок реакции был нулевым, и процесс растворения контролировался химической реакцией. При концентрации глинозема выше 3% структура существующего расплава становится эффективной и скорость растворения зависит от скорости диффузии.

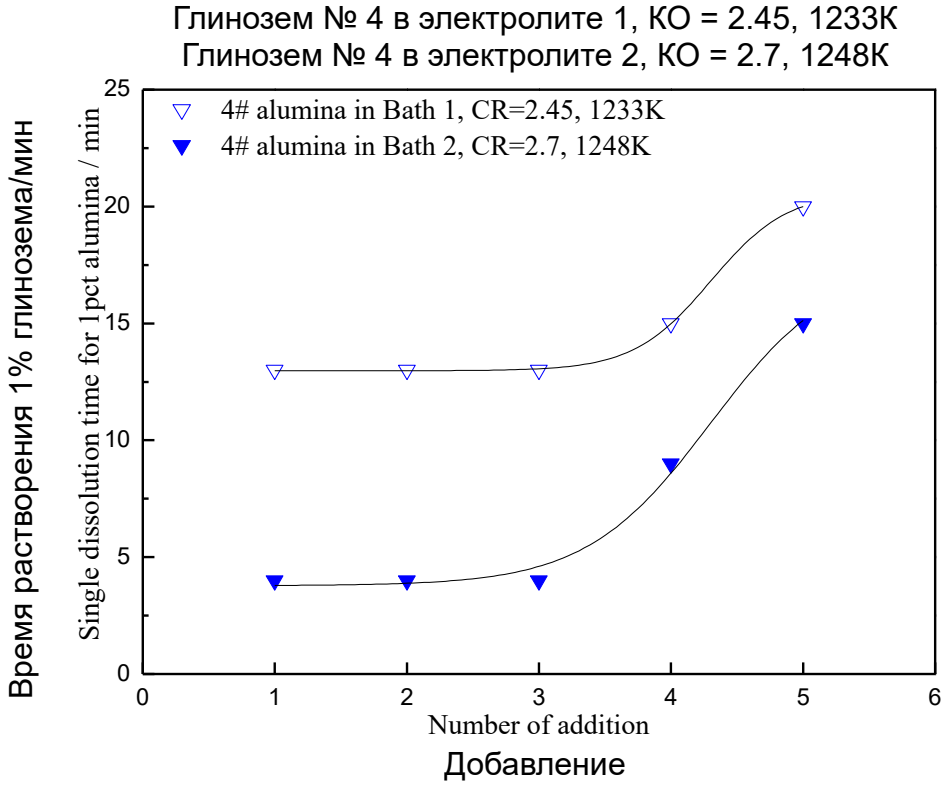


Рис. 3. Время растворения образцов глинозема № 4 в электролитах 1 и 2.

Влияние ППП и BET удельной площади поверхности на растворение глинозема

В этой части обсуждается влияния ППП (300-1000) и BET удельной площади поверхности на скорость растворения глинозема. На Рис. 4 показана зависимость общего времени растворения образцов лабораторного прокаленного глинозема №№ 12-16 в электролите 5 от соответствующего показателя ППП (300-1000) и BET удельной площади поверхности. Обычно показатели t-3%, t-4%, и t-5% (t-x% на Рис. 4 означает общее время для x раз полных добавления) линейно уменьшаются при уменьшении ППП и BET удельной площади поверхности за исключением ППП = 0.154% (16#, 1100 °C, 1 ч, высокое содержание альфа-фазы). Это вызвано внезапным ростом содержания альфа-фазы при нагреве 1373K(1100 °C), что выше критической температуры перехода для альфа-фазы [16].

ППП (300-1000) глинозема SG предполагает более высокую температуру прокаливания для гиббсита, что приводит рост содержания альфа-фазы и уменьшение удельной площади поверхности. Глинозем с низким ППП обычно имеет низкую удельную площадь поверхности. Поскольку удельная площадь поверхности отражает морфологию частиц глинозема, влияние

удельной площади поверхности на скорость растворения глиноезма можно объяснить эффективной/начальной площади поверхности загруженного глинозема. Для реакции, контролируемой диффузией, частицы глинозема частицы с более высоким наличием полостей и пор на поверхности обеспечивают более быстрое проникновение расплава и, соответственно, более высокую скорость растворения.

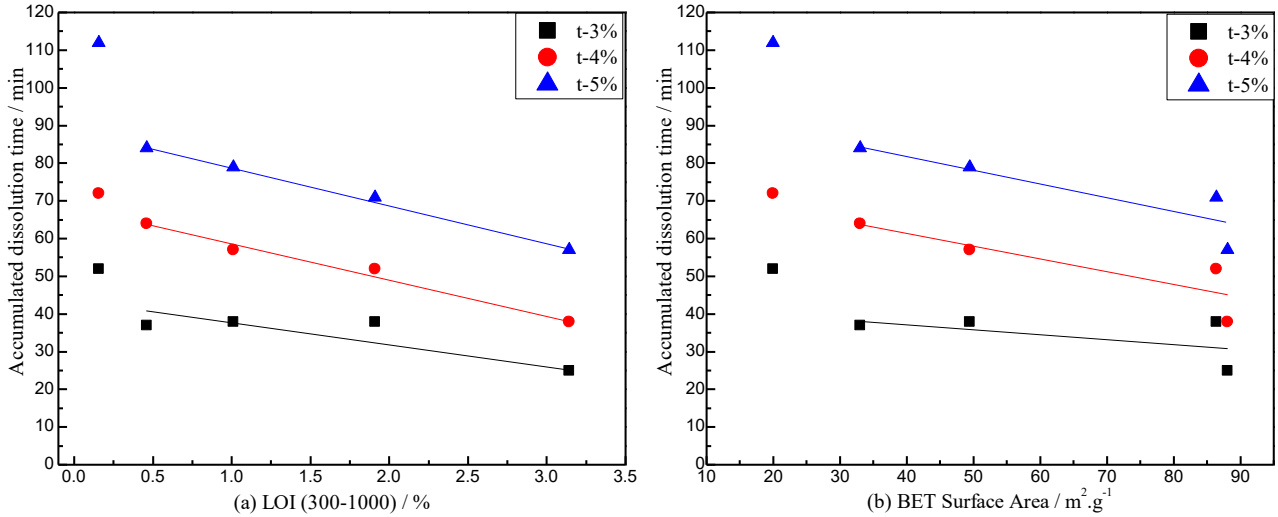


Рис. 4. Зависимость общего времени растворения образцов лабораторного прокаленного глинозема №№ 12-16 в электролите 5 от ППП/BET удельной площади поверхности, t-x% на Рис. 4 обозначает общее время для x раз полных добавлений. Через $\sum_{i=1}^{x} t_i$ минут концентрация глинозема в электролите достигает x %
(t_i означает время растворения i^{th} добавления)

Влияние концентрации глинозема и перегрева на растворение глинозема

Как и при непрерывном добавлении глинозема в одном эксперименте, возрастающая концентрация глинозема в электролите приводит к росту перегрева. Растворение каждого 1 % глинозема соответствует уменьшения температуры ликвидуса на 4-6K(4-6°C) [17]. Перегрев электролита меняется по мере растворения глинозема. Время растворения 1% образцов глинозема №№ 1-4 в электролите 2 при 1228 K(955°C) суммировали, результат проиллюстрирован вместе с перегревом и концентрацией глинозема на Рис. 5.

Как показано на Рис. 5, время растворения относительно не зависит от концентрации глинозема при содержании глинозема ниже 3%, после этого значения время растворения возрастало линейно при имеющейся концентрации глинозема в электролите.

Перегрев электролита является разностью между температурой ликвидуса и рабочей температурой. Эта разность важна для создания ведущей силы стабильного теплопереноса алюминиевого электролизера. Перегрев также важен для процесса растворения глинозема, препятствуя серьезному замедлению в результате локального охлаждения и улучшая теплоперенос при эндотермическом растворении. В работах Less [18] и Johnson [19] сделан вывод, что имеется критическая точка перегрева электролита. Результаты этих работ говорят о том, что после того, как перегрев превысил 10 K(10 °C), влияние на скорость растворения становится пренебрежимо малым. На графиках Рис.5 показан тот же принцип, положительное влияние перегрева на скорость растворения полностью перекрывается отрицательным влиянием возрастающей концентрации глинозема, который сдерживает растворение вновь добавленного глинозема.

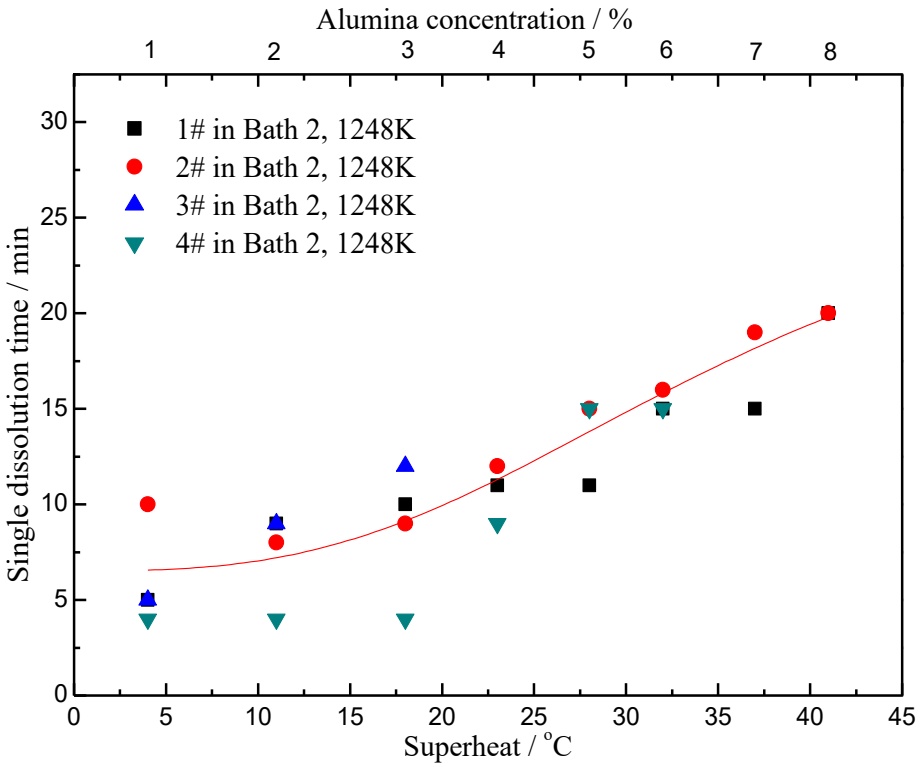


Рис. 5. Зависимость времени растворения 1% глинозема от перегрева электролита и концентрации глинозема в расплавах с КО = 2.7.

Влияние температуры и растворимости глинозема на растворение глинозема

Растворимость глинозема в криолитовых расплавах в большой степени зависит от рабочей температуры. Значения рабочей температуры и соответствующей растворимости приведены в Таблице 2 и на Рис. 6. Растворимость имеет тенденцию к росту при увеличении температуры независимо от изменений составов электролита, из чего следует, что небольшое количество добавления не может оказать существенного влияния на растворимость в сравнении с влиянием температуры.

Таблица 5.

Перечень рабочих температур и растворимости глинозема

Состав электролита (см. Таблицу 1)	Рабочая температура / K	Растворимость из работы Skybakmoen[15] / %	Скорректированные значения растворимости по данным Robert[20] / %
Электролит 1	1233(960°C)	7.099	7.215
Электролит 2	1248(975°C)	8.366	8.469
Электролит 3	1228(955°C)	6.900	7.070
Электролит 3	1218(945°C, предположительно)	6.526	6.687
Электролит 3	1209(936°C, предположительно)	6.200	6.353
Электролит 4	1258(985°C)	9.306	9.306
Электролит 5	1228(955°C)	6.625	6.625

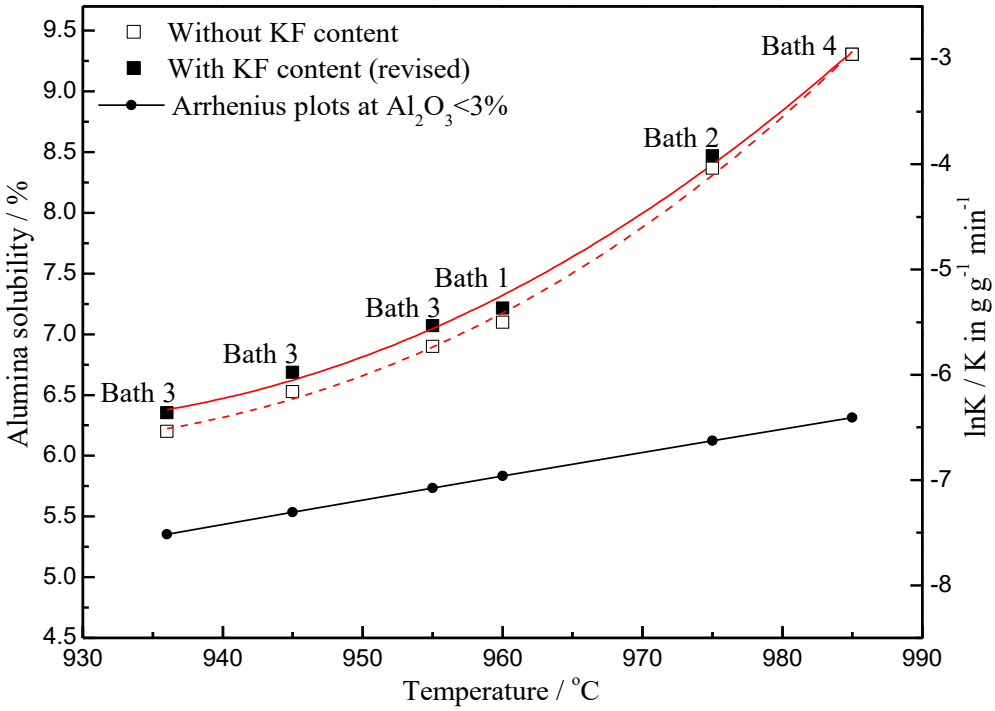


Рис. 6. Зависимость растворимости глинозема от температуры электролитов 1, 2, 3, 4 и графики Аррениуса при различной концентрации глинозема, K – константа скорости.

Как показано на Рис. 6, влияние температуры на скорость растворения можно описать уравнением Аррениуса, в котором энергия активации незначительно зависит от температуры или энтальпии растворения, тогда как число и тепловые перемещения активированных ионов возрастают при высоких температурах. Таким образом, скорость растворения находится в прямой зависимости от температуры электролита. Энергию активации обычно определяют по наклону зависимости логарифма константы скорости (K) от обратной абсолютной температуры. Кажущиеся энергии активации Аррениуса в размере примерно 287 кДж моль$^{-1}$ (69 ккал·моль$^{-1}$) возникают при Al_2O_3% ниже 3%. И опять, поскольку эксперименты по растворению в этой работе проводились без физического перемешивания, расчетные кажущиеся энергии активации выше, чем данные из других работ [21]: 20-44 ккал моль$^{-1}$ при 1020-1120 °C с физическим перемешиванием. Относительно высокая энергия активации указывает на то, что контролирующим фактором растворения является химическая реакция.

Хотя эксперименты по растворению образцов №№ 1–9 проводили в электролитах различного состава, как показано в Таблице 1, влияние рабочей температуры должно быть существенно больше, как показано на Рис. 6. Зависимость t-3% и t-5% образцов №№ 1-9 от рабочей температуры показана на Рис. 7. Данные на Рис. 7 приведены без учета химического состава электролита. Тем не менее, по-прежнему видна тенденция изменения рабочей температуры, на основании чего можно предположить ведущую роль рабочей температуры для скорости растворения глинозёма.

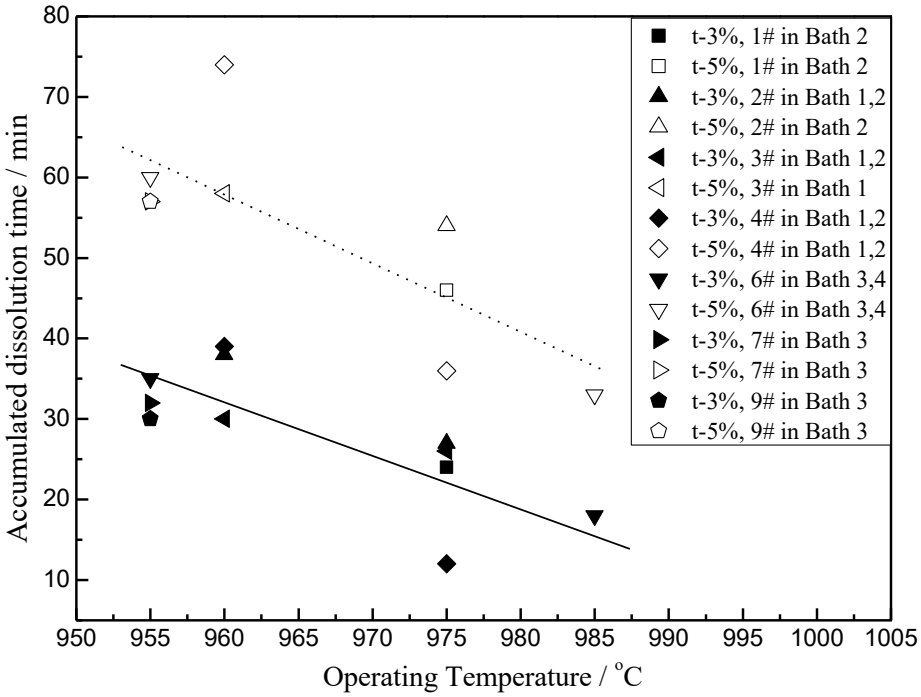


Рис. 7. Общее время растворения - t-3% и t-5% образцов №№ 1–9.

Выводы

С помощью высокотемпературного прозрачного электролизера мы продемонстрировали сущность некоторых важных явлений в расплавах солей. Этот электролизер предоставил нам большой объем информации для понимания поведения глинозема при растворении в криолитовых электролитах.

Благодарности

Работа проводилась при финансовой поддержке гранта Фонда естественных наук Китая, проекты №№ 51434005, 51529401 и 51474060.

ЛИТЕРАТУРА

1. The website of the International Aluminum Institute, http://www.world-aluminum.org/statistics/
2. Alton Tabereaux. Light Metal Age, Vol. 75, 2017(1):26-29.
3. Qiu Zhuxian, Fan Liman, K. Grjotheim, H. Kvande. Journal of Applied Eclectrochemistry, Vol. 17, 1987(4):707-714.
4. K,Grjotheim, H. Kvande, Qiu Zhuxian, Fan Liman. Aluminum, 1989(2):157-162.
5. B. Gao, X. Hu, J. Xu, Z. Shi, Z. Wang and Z. Qiu, *Light Metals 2006*, ed. T. J. Galloway (Warrendale, PA: TMS, 2006), pp. 467-470.
6. Z. Zhao, Z. Wang, B. Gao, Y. Feng, Z. Shi and X. Hu, *Light Metals 2015*, ed. M. Hyland (Warrendale, PA: TMS, 2015), pp. 801-806.
7. Y. J. Yang, B. L. Gao, Z. W. Wang, Z. N. Shi, X. W. Hu. Metall. Mater. Trans. B, 2013, 44(5): 1296-1303.
8. Y. J. Yang, B. L. Gao, Z. W. Wang, Z. N. Shi, X. W. Hu, J. Y. Yu. Metall. Mater. Trans. B, 2014, 45(3):1150-1156.
9. Y. J. Yang, B. L. Gao, Z. W. Wang, Z. N. Shi, X. W. Hu. JOM, 2015, 67(5): 973-983.

10. Y. J. Yang, B. L. Gao, Z. W. Wang, Z. N. Shi, X. W. Hu. JOM, 2015, 67(9): 2170-2180.
11. Z. B. Zhao, Z. W. Wang, B. L. Gao, Y. Q. Feng, Z. N. Shi, X. W. Hu. Metall. Mater. Trans. B, 2016, 47(3):1962-1975.
12. Z. B. Zhao, B. L. Gao, Y. Q. Feng, Y. P. Huang, Z. W. Wang, Z. N. Shi, X. W. Hu. JOM, 2016, 69(2): 281-291.
13. Y. J. Yang, B. L. Gao, Z. W. Wang, Z. N. Shi, X. W. Hu. Metall. Mater. Trans. B, 2016, 47(1): 621-629.
14. W. E. Haupin and W. C. McGrew,: *Aluminium*, 51, 273 (1975).
15. E. Skybakmoen, A. Solheim and Å. Sterten: *Metall. Mater. Trans. B*, 1997, vol. 28, no. 1, p. 81-86.
16. B. Whittington and D. Ilievski: *Chem. Eng. J.*, 2004, vol. 98, no. 1, p. 89-97.
17. P. Chartrand and A. D. Pelton: *Light Metals*, TMS, Warrendale, PA, 2002, p. 245-252.
18. L. Less: *Light Metals*, TMS, New York, NY, 1976. vol. 1, p. 315-331.
19. A. R. Johnson: *Light Metals*, TMS, Warrendale, PA, 1981, p. 373-387.
20. E. Robert, J. E. Olsen, V. Danek, E. Tixhon, T. Østvold and B. Gilbert: J. Phys. Chem. B., 1997, vol. 101, p. 9447-9457.
21. J. Thonstad, F. Nordmo and J. B. Paulsen: Metall. Trans., 1972, vol. 3, p. 403-408.

THE DISSOLUTION BEHAVIOR OF ALUMINA IN ALUMINUM ELECTROLYSIS

Bingliang Gao, Zhaowen Wang, Youjian Yang, Yipeng Huang, Zhongning Shi, Xianwei Hu

School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, China

Introduction

At the present the electrolysis of cryolite-alumina molten salts, also known as Hall-Heroult process, is the only industrial process for the primary aluminum production. The temperature of electrolysis is usually in the temperature range 940 to 970 ºC. The cathodic product is liquid aluminum and the anodic product is a mixture of CO/CO_2 gas. The energy consumption is about 13500 kWh/ t Al.

In the year of 2016, the global primary aluminum production is estimated to be around 58.17 million tons. China produced 31.645 million tons accounting for 54.4% of global production [1]. Currently, the largest prebake cell operating at 660 kA was started in China in the year of 2016 [2]. Such great achievements were based on the development of fundamentals on aluminum electrolysis, including bath chemistry, cell's magnetohydrodynamics (MHD) stability of the aluminum metal, energy balance and mass balance, electrodics of super large anode, materials selection and engineering.

In decades, fundamental researches in understanding physical chemical phenomena existed in the cryolitic melt were carried out in Northeastern University, such as dissolution of metals in molten salts; dissolution of oxide in molten salts and anodic bubble behaviors during aluminum electrolysis. A special instrument, called high temperature transparent cell was used to investigate these phenomena [3-13].

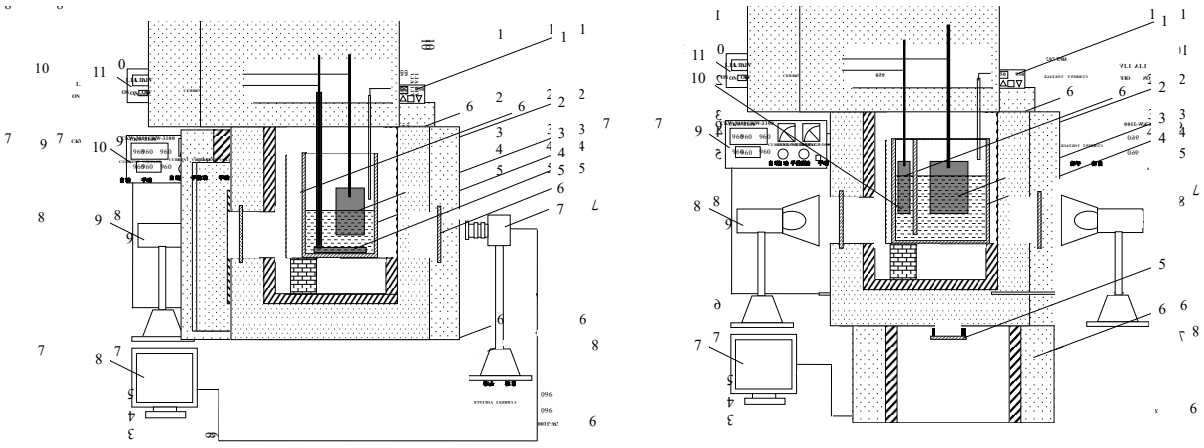
In this paper, the dissolution behavior of alumina in cryolite electrolyte was presented. The mechanism for alumina dissolution under the influences of MOI, LOI, surface area, bath chemistry and temperature were also discussed.

Introduction of the high temperature transparent cell.

Restricted by the high temperature and heavily corrosive environment of the molten salt, studies of industrial aluminum electrolytic cells are very difficult and expensive, particularly for detailed bubble dynamics and alumina dissolution process.

Haupin invented the first generation of transparent cell used for observation of molten salts electrolysis [14]. He employed sapphire windows held in a graphite crucible to 'see' the electrolysis process. This kind transparent cell was limited in high cost and small viewing window. For better viewing, Zhuxian Qiu [3-5] applied square-shaped quartz crucibles to study the metal fog, anode effect and other electrolysis phenomena, e.g. alumina dissolution. The cell enable us to observe experimental phenomena through side window, therefore it is called side-view transparent cell, as shown in figure 1(a). This design of cell was limited in time and current density as metal fog rapidly arose and led an opaque electrolyte. Qiu [4] improved the transparent cell design using double-chamber crucibles by positioning a square-shaped quartz tube inside the quartz crucible. Gao [5] further improved the cell design by implementing two chambers in one quartz crucible with a slot at the bottom of the middle wall connecting the two chambers. The cell can be operated more conveniently.

Recently, a new transparent cell with a bottom viewing window was developed at Northeastern University, as is shown in figure 1(b) [6]. To observe the bubble behavior in the Anode-Cathode Distance (ACD), a new viewing window at the bottom of furnace was opened. The experimental situations are recorded by an Industrial Camera (MV-VS078FC) with 15 frames per second (FPS) from bottom viewing window.



Side-view transparent cell (b) Bottom-view transparent cell

Fig. 1 The schematic diagram of side-view transparent cell and bottom-view transparent cell [7]

Dissolution of Alumina in Cryolite Electrolyte

Industrial aluminum smelters use alumina as the raw material for electrolysis. The dissolution of alumina in molten cryolite bath has been a long and challenging topic. The high temperature transparent cell was used for observing the dissolution behavior of alumina, including comparison of dissolution behavior between the secondary alumina and the primary alumina, physical-chemical properties of alumina on dissolution rate, crust dissolution dynamics [7-10].

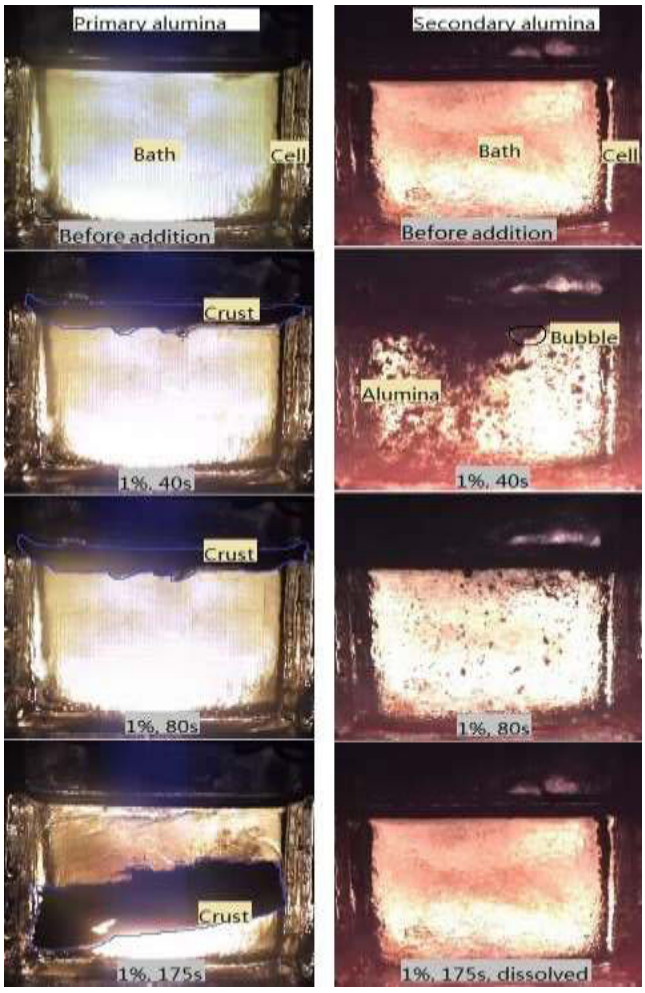


Fig. 2. Comparison of the dispersion of primary alumina and secondary alumina in cryolite-electrolyte at 1228K

Figure 2 shows snapshots of the dissolution of primary alumina and secondary alumina. The secondary alumina floated on the surface of the melt first, and then dispersed into the melt gradually in the forms of particles and fine fragments. After 175 seconds, the dissolution of secondary alumina was completed. It was noticed that there was no crust formed during the dissolution process of secondary alumina. Moreover, gas bubbles released at the interface of the liquid melt and floating particles.

During the first 20s after addition of primary alumina, some of the alumina dispersed through the electrolyte and dissolved quickly in 20 seconds. The undissolved alumina particles, however, formed a layer of boat-like white crust with a dimension of 55mm x55mm x 0.5 mm and floated on the surface of the electrolyte for over 2 minutes. Then the crust sank to the bottom of the crucible and dissolved completely after 600 seconds, 425 seconds slower than the secondary alumina

The real reason for disappearance of agglomerate is the damage of connection formed on the surface of molten cryolite between alumina particles. Carbon dust trapped in the secondary alumina burned as soon as it reached the surface of molten electrolyte, the heat of combustion preheated the alumina and then reduced the temperature gradient between the cold alumina and molten salts; the instantly generated carbon dioxide played a role of agitation, both of which give active help to alumina dissolution. The gas bubbles generated between alumina particles break up the connections between alumina particles. Small pieces of alumina result in faster wetting by the molten electrolyte and longer floating time in electrolyte. After sinking through the melt, much bigger contact area with the melt makes it easier to dissolve.

Our findings encouraged the Chinese aluminum smelters to use the secondary alumina instead of primary alumina for getting better dissolution in the reduction cells. Because the secondary alumina is obtained by absorbing fluorides in the duct gas using primary alumina in the Gas Treatment Center, the smelters have greater motivation to recover the fluorides in the duct gas even the gas scrubbing procedure consumes a lot of energy accounting for 3 % of energy consumption for aluminum smelting.

Effect of physiochemical properties and bath chemistry on alumina dissolution

Alumina dissolution tests were conducted by using transparent electrolysis cell, and the corresponding bath compositions are listed in Table 1. The bath chemistry was chosen with respect to the industrial aluminum bath.

Table 1.

Dissolution experiments conducted in different bath chemistry

Alumina Sample	Electrolyte	Operating Temperature / K	Initial Superheat / ºC
1#, 2#, 3#, 4#,16#	2.45NaF·AlF_3-3%MgF_2-2%LiF-2%KF-5%CaF_2 (Bath 1)	1233(960ºC)	5
	2.7NaF·AlF_3-2%MgF_2-1.5%LiF-1.5%KF-4.5%CaF_2 (Bath 2)	1248(975ºC)	4
6#, 7#, 9#	2.5NaF·AlF_3-0.8%MgF_2-3%LiF-3%KF-6%CaF_2 (Bath 3)	1228(955ºC)	4
6#	2.3NaF·AlF_3-5%CaF_2 (Bath 4)	1258(985ºC)	3
12#, 13#, 14#, 15#, 16#	2.4NaF·AlF_3-5%LiF-4%CaF_2 (Bath 5)	1228(955ºC)	4

Note: Superheat equals to operating temperature minus the liquidus temperature which was calculated from Solheim's empirical expression [15].

The dissolution times of one single feeding (1 pct) of 4# alumina sample in Bath 1 and Bath 2 are shown in Figure 3. For a certain bath chemistry and alumina sample, a plateau for single dissolution time of 1pct alumina appeared for both of the curves at alumina concentration below 3 %, while the single dissolution time increases linearly with increasing alumina concentration at Al_2O_3 > 3 %. This suggests different rate-controlling steps at segmented alumina concentrations. For alumina concentration below 3 %, the dissolution rate was independent of the alumina concentration, which indicates that the order of the reaction was zero and the rate controlling step of the dissolution process was a chemical reaction. While for alumina concentration above 3 %, the structure of the existing melt became effective and the dissolution rate was in the control of diffusion rate.

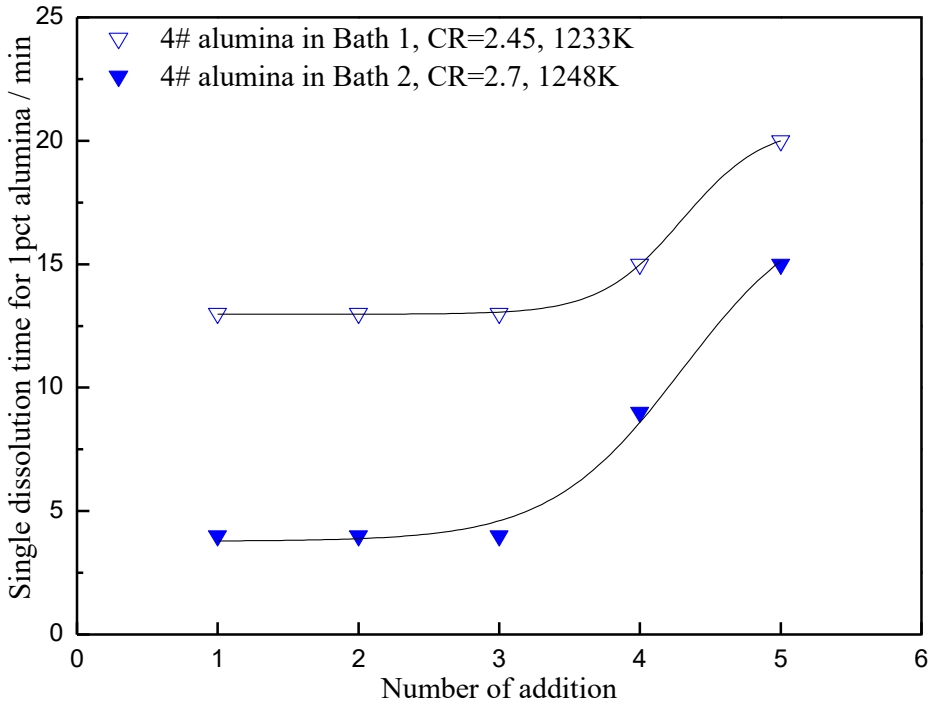


Fig. 3. Single dissolution time of 4# alumina samples in Bath 1 and 2

Influence of LOI and BET surface area on alumina dissolution

In this part, the effects of LOI(300-1000) and BET surface area on alumina dissolution rate were discussed. Figure 4 shows the accumulated dissolution times of 12#-16# lab-calcined alumina samples in Bath 5 with the dependence on the corresponding LOI(300-1000) and BET surface area. Generally, the t-3%, t-4%, and t-5% （t-x% in Figure 4 stands for the accumulated time for x times of complete additions), showed a linearly decrease with increasing LOI and BET surface area except the LOI = 0.154 % condition (16#, 1100 ºC, 1h, high alpha phase). This is because the sudden increase of alpha content at 1373K(1100 ºC) preheating which is above the critical transition temperature for alpha phase [16].

LOI (300-1000) of SG alumina intuitively suggests higher calcination temperature for gibbsite, leading to the increase of Alpha% and decrease in BET surface area. Alumina with low LOI usually showed low BET surface area at the same time. As the BET surface area reflects the morphology of alumina particles, the influence of BET surface area on alumina dissolution rate could be attributed to the effective/initial surface area of the fed alumina. For a diffusion controlled reaction, alumina particles with more ravines and pores on the surface allow faster penetration of the melts and faster dissolution rate correspondingly.

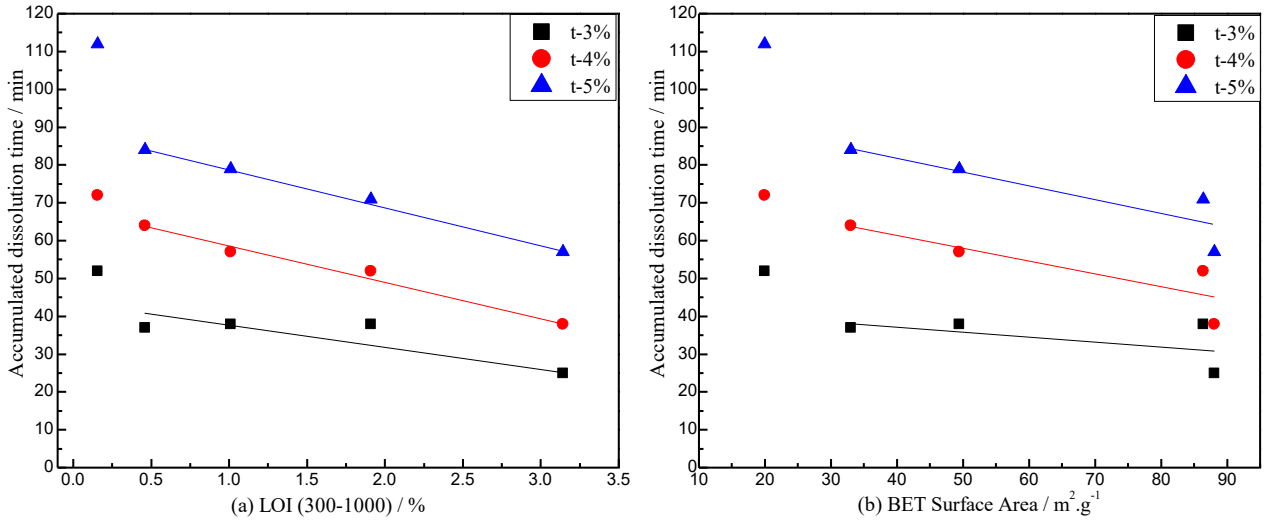


Fig. 4. Accumulated dissolution time of lab-calcined alumina 12#-16# in Bath 5 vs. LOI/BET surface area, t-x% in Figure 4 stands for the accumulated time for x times of complete additions. After $\sum_{i=1}^{x} t_i$ minutes, the alumina concentration in the electrolyte reached up to x % (t_i stands for the dissolution time of i^{th} addition)

Effect of Alumina concentration and Superheat on alumina dissolution

Along with the continuous feeding of alumina samples in one experiment, the increasing alumina concentration in the electrolyte led to an increase of superheat. Every 1 pct of alumina dissolution corresponds to 4-6K(4-6 ºC) decrease of the liquidus temperature [17]. The superheat of the electrolyte varies as alumina dissolves. The dissolution times for 1 pct 1#-4# alumina in Bath 2 at 1228 K (955 ºC) was summarized and drawn with superheat and alumina concentration in Figure 5.

As shown in Figure 5, the dissolution time was relatively independent of alumina concentration at alumina content below 3 %, beyond which point, the dissolution time increased linearly with existing alumina concentration in the electrolyte.

Bath superheat is the difference between the bath liquidus temperature and the operating temperature. This difference is important for providing a driving force for the stable heat transfer of the aluminum reduction cell. The superheat is also important for the alumina dissolution process, which prevents the serious retardation caused by localized cooling and enhances the heat transfer during the endothermic dissolution process. Less [18] and Johnson [19] have concluded that there is also a critical point for the bath superheat. In their research, once the superheat goes above 10 K (10 ºC), the effect on the dissolution rate is negligible. Plots in Figure 5 showed the same principle, the positive influence of superheat on dissolution rate was completely covered up by the negative influence of increasing alumina concentration which inhibits the dissolution of new added alumina.

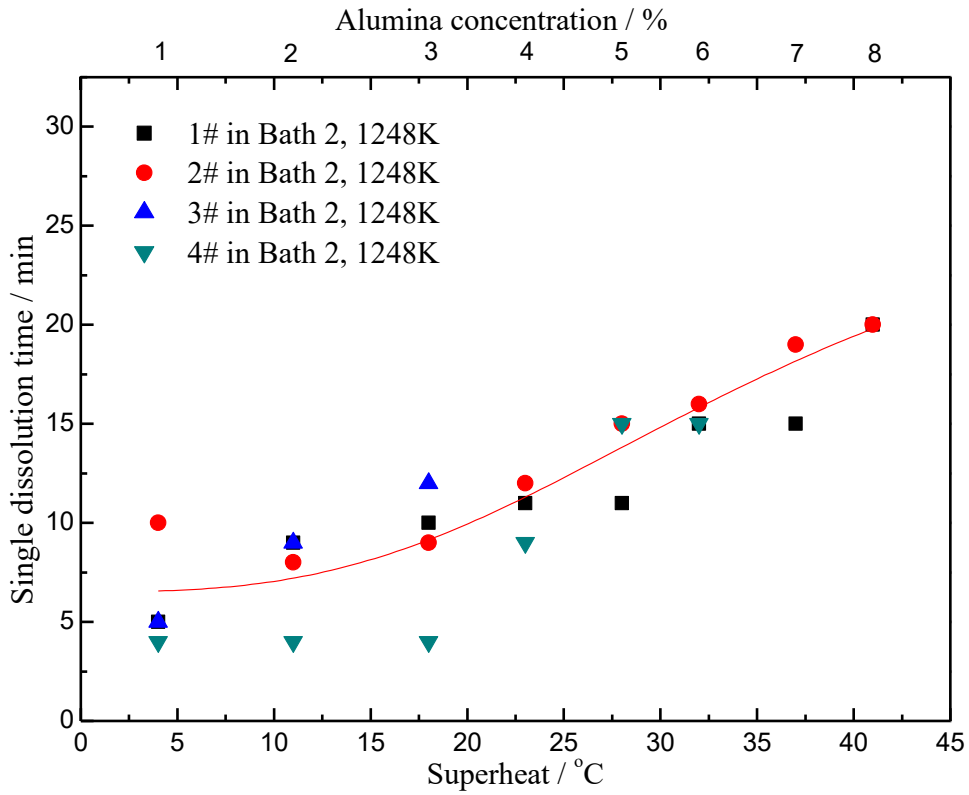


Fig. 5. Dissolution time for 1pct alumina samples vs. bath superheat and alumina concentration in the melts with CR=2.7

Effect of Temperature and Alumina Solubility on alumina dissolution

Alumina solubility in cryolitic melts is strongly influenced by operating temperature. The operating temperatures and corresponding solubility are shown in Table 2 and Figure 6. The solubility shows a dominant increase trend with increasing temperature ignoring the variation of bath compositions, which suggests a small quantity of additives could not cause significant influence on the solubility comparing to the influence of temperatures.

Table 5.

List of operating temperatures and alumina solubility

Bath Compositions (refer to Table 1)	Operating Temperature / K	Solubility from Skybakmoen [15] / %	Solubility revised with Robert's Data [20] / %
Bath 1	1233(960 °C)	7.099	7.215
Bath 2	1248(975 °C)	8.366	8.469
Bath 3	1228(955 °C)	6.900	7.070
Bath 3	1218(945 °C, assumed)	6.526	6.687
Bath 3	1209(936 °C, assumed)	6.200	6.353
Bath 4	1258(985 °C)	9.306	9.306
Bath 5	1228(955 °C)	6.625	6.625

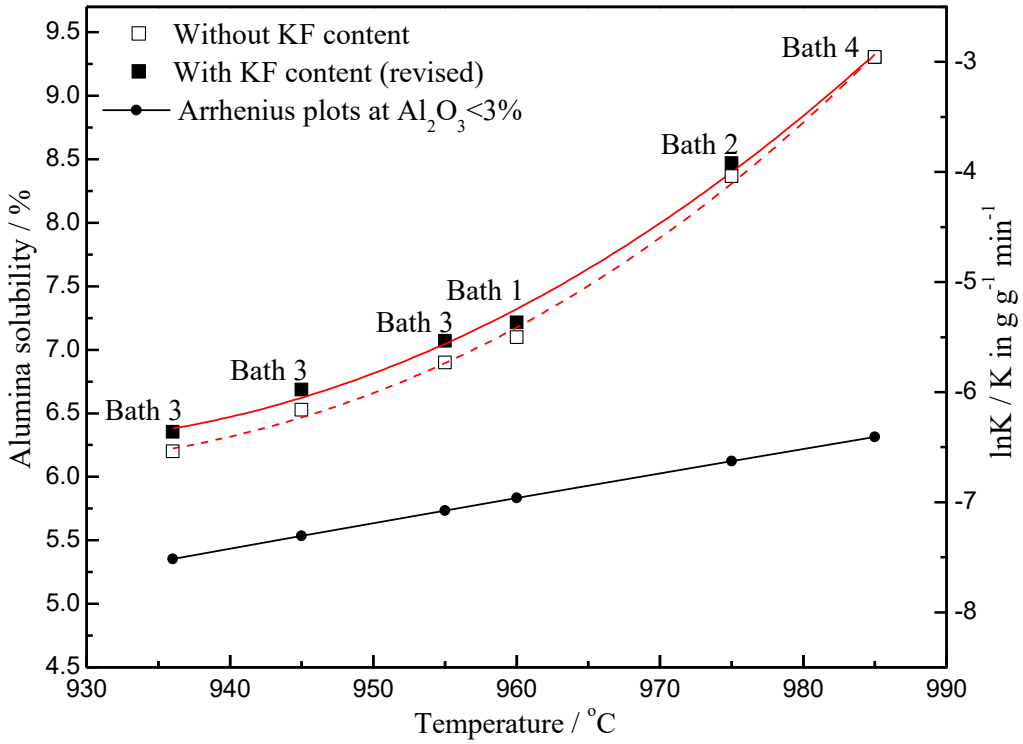


Fig. 6. Relationship between alumina solubility and temperatures in Bath 1, 2, 3, 4 and the Arrhenius plots at various alumina concentration, K is the rate constant

As described in Figure 6, the effect of temperature on dissolution rate could be explained by Arrhenius equation in which the activation energy barely changes with temperature or dissolution enthalpy while the number and thermal motion of the activated ions are enhanced at higher temperature. Therefore, the dissolution rate of alumina is in positive correlation with electrolyte temperature. The activation energy of a process is usually determined from the slope of a plot of the logarithm of the rate constant (K) vs. the inverse absolute temperature. The apparent Arrhenius activation energies emerged as approximately 287kJ mol^{-1} (69 kcal mol^{-1}) at Al_2O_3% below 3%. Again, since the dissolution experiments in this work was conducted without physical agitation, the apparent activation energy calculated here was greater than that reported by other researcher [21] as 20-44 kcal mol^{-1} at 1020-1120 ºC with physical agitation. The relatively high value for the activation energy indicates that the rate controlling step of the dissolution process is a chemical reaction.

Although the dissolution experiments of samples 1# to 9# were conducted in different bath compositions as listed in Table 1, the influence from operating temperatures should be much greater as Figure 6 shows. The t-3% and t-5% of samples 1# to 9# were plotted with operating temperatures in Figure 7. The data in Figure 7 was shown without indicating the specific bath compositions. Nevertheless, the changing trend of dissolution time with operating temperature was still clearly visible, suggesting the leading role of operating temperature on alumina dissolution rate.

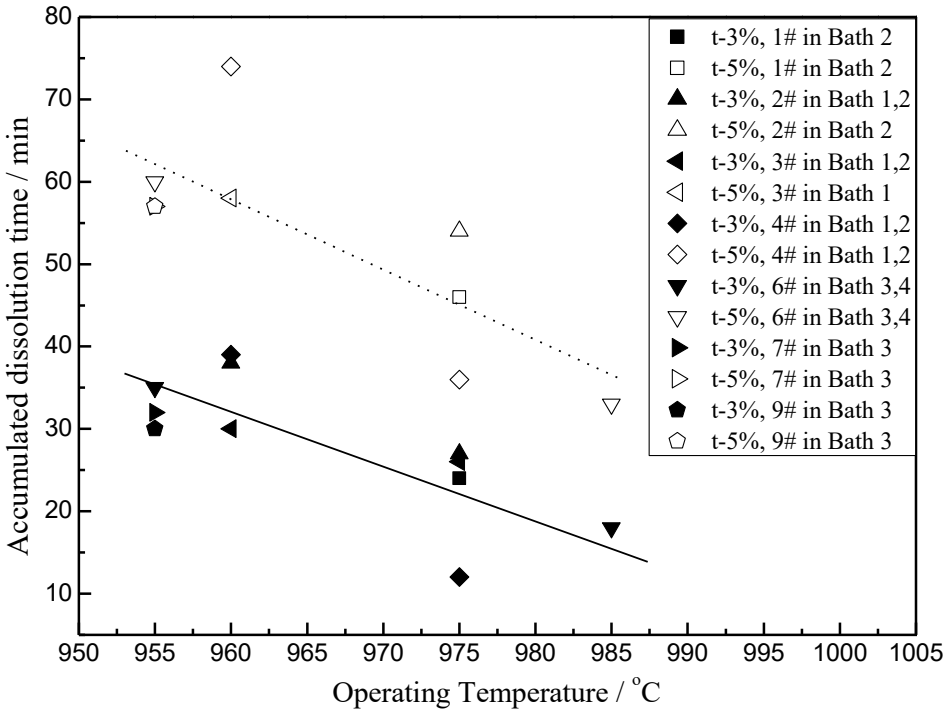


Fig. 7. The accumulated dissolution time - t-3% and t-5% of samples 1# to 9#

Conclusions

Using the high temperature transparent electrolytic cell, we have showed the nature of some important phenomena in the high temperature molten salts. The cell provided us a lot of information for understanding the dissolution behavior of alumina in cryolite electrolytes.

Acknowledgements

The work is financially supported by the China Nature Science Foundation Grant under grant No: 51434005, 51529401 and 51474060.

REFERENCES

1. The website of the International Aluminum Institute, http://www.world-aluminum.org/statistics/
2. Alton Tabereaux. Light Metal Age, Vol. 75, 2017(1):26-29.
3. Qiu Zhuxian, Fan Liman, K. Grjotheim, H. Kvande. Journal of Applied Eclectrochemistry, Vol. 17, 1987(4):707-714.
4. K,Grjotheim, H. Kvande, Qiu Zhuxian, Fan Liman. Aluminum, 1989(2):157-162.
5. B. Gao, X. Hu, J. Xu, Z. Shi, Z. Wang and Z. Qiu, *Light Metals 2006*, ed. T. J. Galloway (Warrendale, PA: TMS, 2006), pp. 467-470.
6. Z. Zhao, Z. Wang, B. Gao, Y. Feng, Z. Shi and X. Hu, *Light Metals 2015*, ed. M. Hyland (Warrendale, PA: TMS, 2015), pp. 801-806.
7. Y. J. Yang, B. L. Gao, Z. W. Wang, Z. N. Shi, X. W. Hu. Metall. Mater. Trans. B, 2013, 44(5): 1296-1303.
8. Y. J. Yang, B. L. Gao, Z. W. Wang, Z. N. Shi, X. W. Hu, J. Y. Yu. Metall. Mater. Trans. B, 2014, 45(3):1150-1156.
9. Y. J. Yang, B. L. Gao, Z. W. Wang, Z. N. Shi, X. W. Hu. JOM, 2015, 67(5): 973-983.
10. Y. J. Yang, B. L. Gao, Z. W. Wang, Z. N. Shi, X. W. Hu. JOM, 2015, 67(9): 2170-2180.
11. Z. B. Zhao, Z. W. Wang, B. L. Gao, Y. Q. Feng, Z. N. Shi, X. W. Hu. Metall. Mater. Trans. B, 2016, 47(3):1962-1975.

12. Z. B. Zhao, B. L. Gao, Y. Q. Feng, Y. P. Huang, Z. W. Wang, Z. N. Shi, X. W. Hu. JOM, 2016, 69(2): 281-291.
13. Y. J. Yang, B. L. Gao, Z. W. Wang, Z. N. Shi, X. W. Hu. Metall. Mater. Trans. B, 2016, 47(1): 621-629.
14. W. E. Haupin and W. C. McGrew,: *Aluminium*, 51, 273 (1975).
15. E. Skybakmoen, A. Solheim and Å. Sterten: *Metall. Mater. Trans. B*, 1997, vol. 28, no. 1, p. 81-86.
16. B. Whittington and D. Ilievski: *Chem. Eng. J.*, 2004, vol. 98, no. 1, p. 89-97.
17. P. Chartrand and A. D. Pelton: *Light Metals*, TMS, Warrendale, PA, 2002, p. 245-252.
18. L. Less: *Light Metals*, TMS, New York, NY, 1976. vol. 1, p. 315-331.
19. A. R. Johnson: *Light Metals*, TMS, Warrendale, PA, 1981, p. 373-387.
20. E. Robert, J. E. Olsen, V. Danek, E. Tixhon, T. Østvold and B. Gilbert: J. Phys. Chem. B., 1997, vol. 101, p. 9447-9457.
21. J. Thonstad, F. Nordmo and J. B. Paulsen: Metall. Trans., 1972, vol. 3, p. 403-408.

ПОСЛЕДСТВИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕКАЧЕСТВЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ФУТЕРОВКИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ

Richard Jeltsch

Jeltsch Consulting, Spokane, WA, США

Введение

Футеровка электролизеров является одной из самых важных статей переменных расходов завода и основной частью во время проведения пуско-наладочных работ нового завода. Существует широкий выбор подходящей для применения в электролизерах продукции различного качества и по различным ценам, предлагаемой на рынке. При выборе данной продукции важно оценивать долгосрочные затраты для завода, а не просто учитывать сиюминутную стоимость материалов.

Расходы на футеровку электролизеров должны оцениваться, не только исходя из работ по укладке материала, но из суточных затрат срока службы футеровки. То есть, если стоимость повторной футеровки составляет 200 000 долларов США за электролизер, который проработает 2000 дней, то срок службы электролизера обойдется в 100 долл. США в день. Любая замена, которая снижают срок службы электролизера на 100 дней, приводит к расходам в размере 10 000 долл. США за электролизер.

Затраты на капитальный ремонт катодов

При оценке материальных расходов важным является понимание общих «затрат на капитальный ремонт». При выходе электролизера из строя и необходимости его повторной футеровки появляется много дополнительных расходов, помимо простой замены материалов. Если мы покупаем бракованный или некачественный вилочный погрузчик, то мы просто заменяем его и работаем дальше. В случае повторной футеровки электролизера выход из строя одного материала приводит также к потере всех остальных материалов. Кроме того, при оценке расходов на капитальный ремонт необходимо учитывать трудозатраты, утилизацию отходов и даже производственные потери. Это проиллюстрировано на рисунке 1, где видно, что несмотря на то, что материальные расходы являются значительными (около половины от общих затрат на капитальный ремонт в данном примере), доля расходов на любой из материалов, кроме катодных блоков, гораздо ниже 10% от общих затрат на капитальный ремонт. Справа на рисунке мы видим доли расходов на материалы по отдельности, обозначенные цветом.

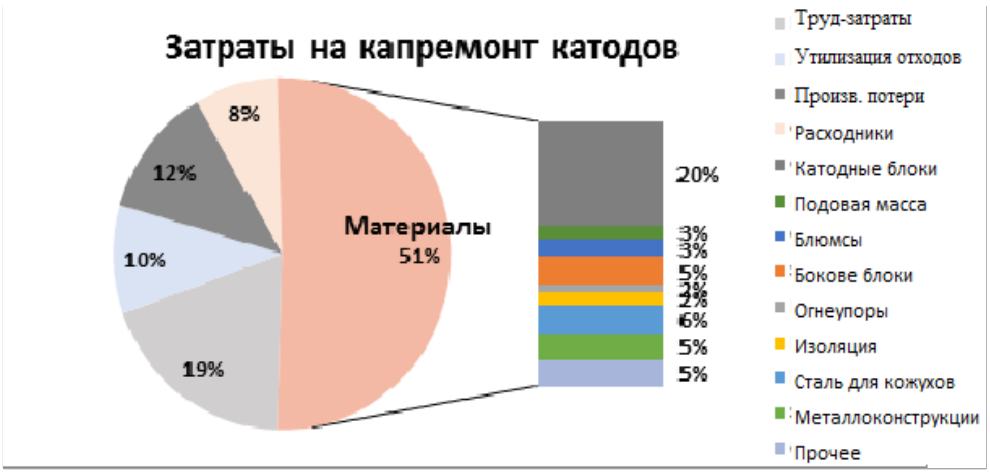


Рис. 1. Разбивка затрат на капитальный ремонт катодов для обычного завода

Катодные блоки

Катодные блоки – самый дорогостоящий материал, используемый в электролизерах, поэтому тут очевидно есть большой потенциал экономии расходов. Однако блоки склонны к различным видам разрушений, связанных с качеством сырья, из которого они изготавливаются, и нарушением технологий работы. Замена низкокачественных материалов приводит к тому, что блоки становятся подвержены горизонтальному растрескиванию и расслоению. Состав некоторых блоков проявляет низкую прочность па изгиб или низкую устойчивость к тепловому удару. И то, и другое может привести к вертикальному растрескиванию. Неравномерный или неполный обжиг также может привести к разрушению блока.

Случай 1: Вследствие горизонтально растрескивания катодные блоки, как показано на рисунке 1, расширились на 20 см (70 %). Как оказалось, это произошло после замены нефтяного кокса на некоторое количество антрацита. Электролизер, изображенный на фото, вышел из строя после 7 месяцев работы. Примерно 180 электролизеров было перефутеровано такими блоками. Средняя потеря срока службы электролизера этой группы по сравнению с другими поставщиками составила приблизительно 1000 дней. Дополнительные затраты на перефутеровку составили более 13 млн. Долл. США [1].

Рис. 2. Катодный блок со следами горизонтального растрескивания
и попадания металла внутрь. Вышел из строя примерно через 180 дней.

Случай 2: На рисунке 3 мы видим расслоение катодных блоков, полученных от поставщика, на которого было оказано давление со стороны заказчика в целях снижения цены за товар. Были использованы более дешевые материалы низкого качества, что привело к растрескиванию и проблемам расслаивания. В результате проведенной оценки ущерб составил по меньше мере 2 года срока службы электролизера.

Рис. 3 Катодные углеродные блоки, расслоившиеся
из-за применения низкокачественного сырья [2]

Случай 3: Аналогичный результат виден на фото 4, сделанном во время вскрытия трехлетнего электролизера в Китае [3]. Сильное расслоение блоков привело к разрушению из-за высокого содержания железа в металле. В этом случае основная причина расслоения не была определена. Пройдет еще несколько лет прежде, чем окончательная стоимость затрат станет известна в этом случае.

Рис. 4. Расслоение катодных блоков в трехлетнем электролизере, повлекшее разрушение из-за высокого содержания железа

Случай 4: На фото 5 мы видим блоки, на которых образовались десятки поперечных трещин даже несмотря на то, что блоки не подвергались никаким вертикальным перемещениям или изгибам. Некоторые трещины превратились в воронки, которые привели к выходу из строя нескольких электролизеров менее, чем через 500 дней эксплуатации. В этой новой серии электролизеров, где были использованы блоки от трех поставщиков, случаи преждевременного разрушения ограничивались одним поставщиком.

Рис. 5. Чрезмерное растрескивание (a) катодных блоков, ведущее к образованию воронок (b)

Давайте посмотрим на финансовые последствия от применения более дешевых катодных блоков.

Пример: Экономия 20% от стоимости катодных блоков, самой большой статьи материальных затрат

Общая стоимость блоков	(200000) ∗ 0.20 = 40000
Экономия	40000 ∗ 0.20 = 8000
Точка безубыточности срока службы электролизера	8000/100 = 80 days
Таким образом если срок службы электролизера снижается более, чем на 80 дней, то дешевые блоки нельзя использовать.	

В данном примере приемлемая разница в сроке службы электролизера столь мала, что мы едва можем обнаружить её. Для огнеупорных материалов, таких как сухая барьерная смесь, которая составляет всего 2% от общих затрат на капремонт, эффективная точка безубыточности может быть всего 5-10 дней. Таким образом, мы должны сказать, что как правило, если срок службы электролизера снижается из-за применения дешевого материала, общие затраты для завода увеличиваются, а это должно быть неприемлемо.

Сухой барьерный материал

Огнеупорные материалы включены в конструкцию футеровки для защиты изоляционных материалов от проникновения в них криолитовых частиц, которые всегда проникают сквозь катодные блоки. Три вида огнеупорных материалов обычно широко используются в различных областях футеровки: обожжённые огнеупорные кирпичи высокой плотности, литые огнеупоры и сухие барьерные материалы. Сухие барьеры очень широко используются в китайских технологиях, где они носят название «сухие непроницаемые материалы» (СНМ), а продукция надлежащего состава весьма эффективна для предотвращения проникновения электролита [4].

Становится все более очевидным, что состав СНМ имеет решающее значение для их эффективности в качестве защиты от проникновения электролита. На фото 6 мы видим, что материал, поставленный компанией, которая разработала соответствующую технологию, сформировал необходимый барьер, и изоляционные материалы под ним находятся в своем первоначальном состоянии.

Рис. 6. Сухой непроницаемый материал, сформировавший барьер (а), и ниже материал, не вступивший в реакцию.

Случай 5. Успех данного продукта породил подражателей, работа которых не увенчалась успехом. На рисунке 7 видно подовый огнеупор и изоляционную конструкцию трехлетнего электролизера, где СНМ не смог сформировать барьер, и как следствие, изоляционный материал, находящийся под ним, был разрушен электролитом [3]. Справа на фото мы видим, что небольшая область изоляционного материала силиката кальция (белого цвета) и диатомита (коричневого цвета) сохранилась в первоначальном состоянии. Слева мы видим, что электролит проник в изоляцию (различные оттенки серого), преобладая в большей части днища электролизера.

Рис.7. Огнеупор и изоляция под блоком в центре электролизера:
a) СНМ, пропитанный электролитом; b) CaSi пропитанный электролитом;
c) в центре осталось еще 8 см непропитанного электролитом CaSi

На рисунке 8 показана температура, замеренная на днище кожуха электролизера с рисунка 7. Когда изоляционный материал был цел, температура все время составляла ниже 100 ºС, в среднем 65. По мере того, как изоляция частично разрушилась, температура поднялась почти до 200 ºС. Это представляло теплопотери, которые должны были быть компенсированы 200 милливольтами дополнительного напряжения на электролизере. Кроме того, вполне вероятно, что разрушение изоляции продолжилось бы по мере износа электролизера, приведя в итоге к том, что потребовалось бы еще больше напряжения для компенсации теплопотерь. В результате в электролизерах с разрушенной изоляцией днище катода имеет особенность вспучиваться, что приводит к их преждевременному выходу из строя. Продолжительность работы электролизера, потерянная в результате данного механизма, может составлять от двух до трех сроков службы.

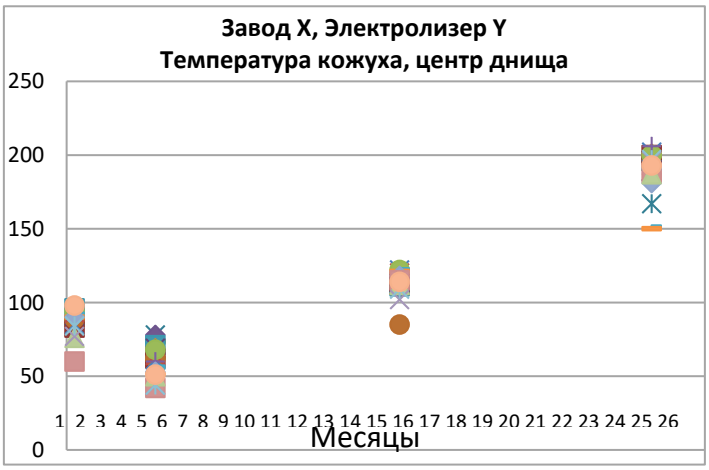


Рис. 8. Значения температур днища кожуха для электролизера с рис. 7.

Бортовые стенки из карбида кремния

Ключ к долгоживущим бортовым блокам заключается не в шихте SiC, а в связующей системе, удерживающей компоненты вместе. Силикатные связки, как показывает применение традиционных огнеупоров и связующих на основе смолы, эффективно противостоят воздействию криолита. Нитрид кремния стал стандартом в своей отрасли благодаря тому, что данное соединение является лучшим среди связующих систем, противостоящих криолиту, который предлагается по разумной цене.

Случай 6: На рисунке 9 показан параллельный тест высококачественного кирпича с нитридокремниевой связкой (справа) и кирпича с «запатентованной» связующей системой слева[1]. Электролизер был отключен через 400 дней. Тестируемые кирпичи уже начинают разрушаться в то время, как кирпичи с нитридной связкой остаются невредимы.

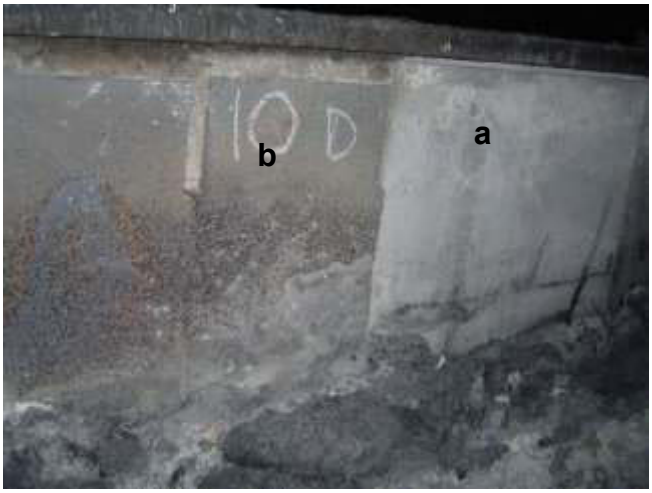


Рис. 9. Параллельный тест SiC в течение 400 дней.
Кирпич с нитридной связкой (a) невредим,
«запатентованная» связующая система (b) разрушилась.

Катодная набивная подовая масса

Усадка подовой массы является общей проблемой. Некоторые виды подовой массы на рынке чрезмерно усаживаются во время обжига; самые лучшие составы подовых масс приводят к сетевому расширению.

Случай 7: Усадка подовой масса, особенно по периметру шва, может вызвать течь и попадание металла на футеровку через несколько часов после запуска электролизера, ка показано на рисунке 10. В данном электролизере использовалась масса, имеющая «альтернативную» связующую систему, которая в ходе лабораторных испытаний показала более высокую степень усадки. В данном электролизере металл не только вытек из отверстий блюмса, но и попал под катодные блоки и на огнеупорный материал [1]. В некоторых случаях протекающий электролизер можно отключить, провести ремонт и запустить снова, но в представленном случае было заявлено о полной потере электролизера всего через 28 дней работы, так что расходы на полную перефутеровку составили 200 000 долл. США.

Рис. 10. Протечка металла (a) в районе периметра шва.
Металл вытек из блюмса и попал под катодные блоки (b)

Как проводить отбор поставщиков

Основополагающий принцип отбора материалов прост: всегда покупать материалы, которые позволят снизить долгосрочные расходы на футеровку электролизеров. В действительности это не всегда просто сделать из-за горизонтов прогнозирования, связанных с футеровкой электролизеров. Необходимо вести учет данных, чтобы была возможность по прошествии нескольких лет (10 лет или более в некоторых случаях) достать и проанализировать эти данные. Процесс, описанный ниже, показал свою эффективность.

1. Все решения по закупке должны приниматься совместно техническим управлением и представителями управления закупками. Закупаемые материалы должны быть разрешены к применению. В случае запуска новой линии электролиза список материалов обычно предоставляет поставщик технологии. В большинстве случаев также должен быть список «неразрешенных» материалов, который, к примеру, будет включать в себя все материалы, приведенные в данной статье.
   a. Контракты с компаниями-посредниками должны указывать то, что разрешения распространяются на конкретные марки конкретных заводов.
   b. Контракты должны указывать на уведомления, требуемые в случае серьезных изменений технологического процесса, а также изменений источника получения сырья.
   c. Основные материалы, используемые в футеровке электролизеров, не должны поставляться из «одного источника». Даже у вполне квалифицированного поставщика могут быть проблемы, которые могут нанести серьезный ущерб заводу. У завода всегда должно быть два или более поставщика огнеупорных материалов, бортовых блоков и подовой массы, и три или более поставщика катодных блоков.
2. Процедура утверждения неизвестных материалов.
   a. Лабораторные испытания предлагаемых для использования в электролизере материалов в независимой лаборатории. Результаты, полученные в собственной лаборатории поставщика или в лаборатории, имя которой не называется, принимать нельзя.
      i Испытания углеродных материалов (блоков и подовой массы) должны включать в себя тест на расширение натрия, а также стандартные испытания физических свойств. На рисунке 11 показаны результаты испытаний блоков восьми разных поставщиков из Европы и Китая, проведенных в одной и той же лаборатории. Красные линии на графике показывают диапазон значений, измеряемых в ходе испытаний. Высокое расширение у поставщиков Китай 1 и Китай 3 означает, что их продукция уступает, и вполне вероятно, что это приведет к подобным результатам, что и в случаях 1-3.

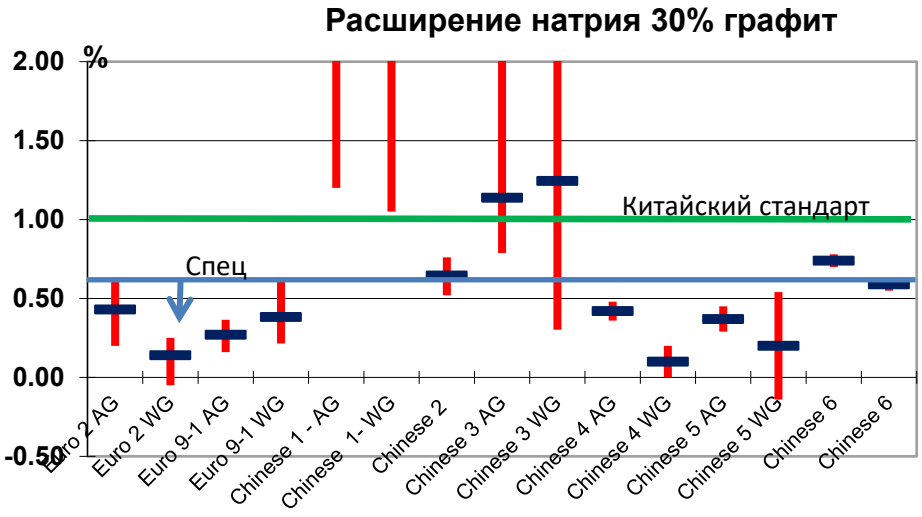
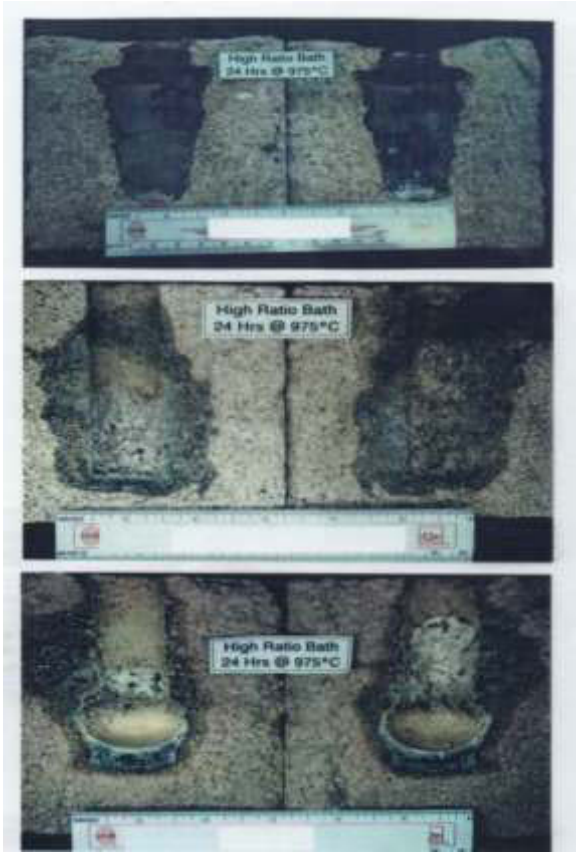


Рис. 11. Расширение натрия 30% графит

Примечание: Euro – Европа, Chinese – Китай

ii Огнеупоры необходимо испытывать на предмет сопротивления криолиту. На рисунке 12 мы видим различия в производительности двух имеющихся в продаже СНМ материалов и материала, который пытались воспроизвести самостоятельно, используя лом огнеупорного кирпича. Из трех материалов только стандартный СНМ даль удовлетворительный результат.



Стандартный СНМ, используемый в большинстве электролизеров Китая

Барьер на основе анортита, разработанный в Норвегии

“Имитация” СНМ, изготовлено из лома огнеупорного кирпича

Рис. 12. Взятие пробы ложкой из сухого барьерного материала [4]

iii Для материалов SiC предлагалось много видов тестов, но ни один из них не был принят и стандартизирован для использования в промышленности, поэтому процедура утверждения материала ограничивается заводскими испытаниями.

b. Вторая стадия процедуры утверждения должна заключаться во взятии ограниченного количества материала, который должен пройти лабораторную проверку в рамках заводских испытаний. Данные испытания обычно проводятся на небольшой группе электролизеров, работу которых можно отслеживать на протяжении длительного времени. Должна быть программа испытаний, также должна осуществляться последующая ежегодная проверка их проведения. Для катодных блоков падение напряжения на катоде должно отслеживаться как минимальное. На рисунке 13 видно данные отслеживания с одного завода, где вертикальная ось показывает сопротивление катода (эквивалентное перепаду напряжения на катоде). Линии, простирающиеся на протяжение всех 1000 дней, представляют стандартные блоки. Очевидно, что одна из них имеет значительно лучшую производительность, чем другая. Более короткие линии представляют тестовые группы; одна из них явно уступает двум другим. На некоторых заводах также отслеживаются и другие технологические параметры. Для огнеупоров придонную температуру нужно отслеживать в течение долгого времени.

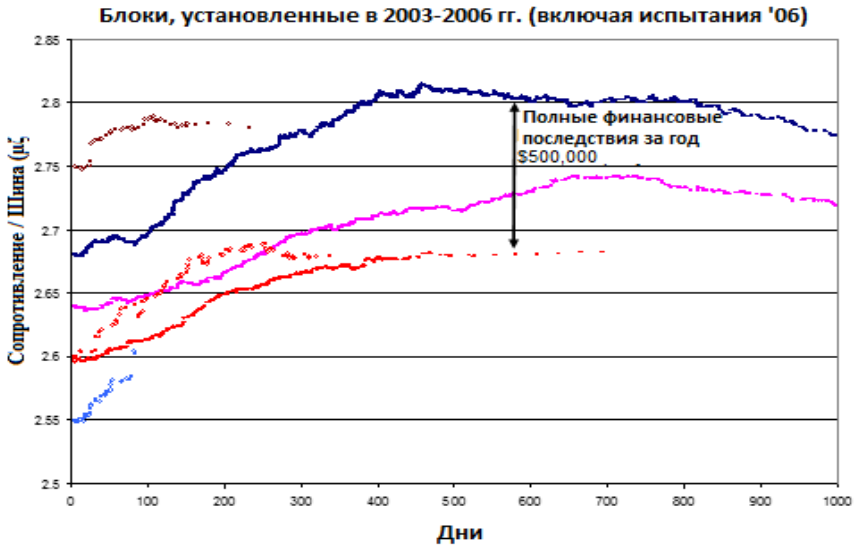


Рис. 13. Сравнение сопротивления катодных блоков от разных поставщиков

c. После двух лет испытаний, если данные показывают хорошую производительность, испытания можно расширить.
d. Вскрытие электролизеров может чрезвычайно полезными для проверки производительности материалов. Фото, приведенные в данной статье, были взяты во время вскрытия.

3. Контроль как минимум раз в год производительности разрешенных к применению материалов, а также тестовых групп. Данная работа должна включать в себя прогнозы срока службы электролизеров с использованием частичных данных по мере того, как электролизеры, пройдя перефутеровку в конкретный год, начинаю выходить из строя.

Заключение

Выбор материалов для футеровки электролизеров всегда имеет последствия, выходящие далеко за пределы первоначальной стоимости материалов. Материалы нужно выбирать, исходя из долгосрочных затрат. Процесс квалификации поставщика должен включать в себя лабораторные испытания в независимых лабораториях, а также испытания небольших партий материала прежде, чем давать окончательное разрешение на общее пользование. Вскрытие электролизеров иногда дает самые лучшие свидетельства эффективности. Заводы должны вести базы данных материалов, используемых в каждом электролизере, а также иметь возможность отслеживать данные на протяжение всего срока эксплуатации электролизера, до 10 лет.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jeltsch, “Use of Cell Autopsy to Diagnose Potlining Problems”, Light Metals, 2009, p. 1080.
2. Yurkov, “Refractories for Aluminium Electrolysis and the Cast House”, Springer, 2015, ISBN 978-3-319-11441-5, p. 89
3. Jeltsch, Liuming, Zhou, Liu, “Pot Autopsy and Material Selection in Cathode Linings”, Light Metals (in Chinese), 2015 (10), p. 23
4. Jeltsch and Chen, “Dry Barrier Mix in Reduction Cell Cathodes”, Light Metals, 2012, p. 1259

CONSEQUENCES OF POOR MATERIAL CHOICES IN POTLININGS

Richard Jeltsch

Jeltsch Consulting, Spokane, WA, USA

Introduction

Pot lining is one of the most significant of the variable costs of smelter operation and a major part of the initial set up of a new smelter. There is a wide range of products of varying quality and price that are offered on the market as suitable for use in the pots. When choosing these products it is important to evaluate the long term costs to the plant, not just the immediate pricing of the materials.

Potlining costs should be measured not just in terms of cost to construct the lining but in cost per day of life. Therefore if it costs $200,000 to reline a pot which will last 2000 days, potlife is worth $100 per day. Any change which reduces potlife by 100 days imposes a cost of $10000 per pot.

Cathode Turnaround Cost

An important concept when evaluating material costs is an understanding of total "turnaround cost". When a pot fails and must be relined there are many costs in addition to the simple replacement of the materials. If we buy a defective or low-quality forklift, we simply replace it and move on. In the case of a potlining assembly, the failure of one material will result in the waste of all the other materials as well. In addition, labor, waste disposal and even lost production must be taken into account when we establish the "turnaround cost". This is illustrated in figure 1 where we see that although material costs are significant, about half the turnaround cost in this example, the contribution of any single material other than the cathode blocks is far less than 10% of the total turnaround cost. To the right we see the contributions of the individual materials designated by color.

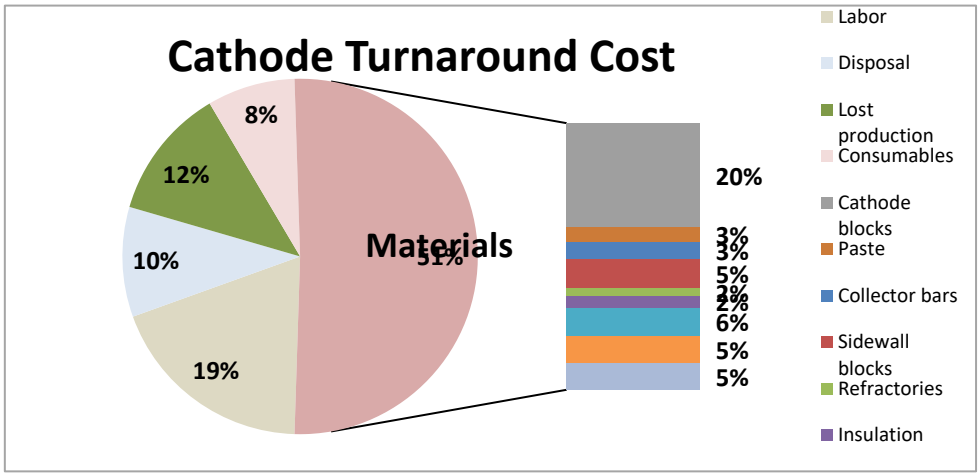


Fig. 1. Cathode Turnaround cost breakdown for a typical smelter

Cathode Blocks.

Cathode blocks are the most costly materials used in the pots, so there seems to be a large potential for cost savings. The blocks, however, are prone to a number of failure modes related to raw material quality and poor manufacturing processes. Substitution of low quality materials tends to make the blocks susceptible to horizontal cracking or lamination. Some block formulations exhibit low flexural strength or low resistance to thermal shock, both of which can result in vertical cracking. Uneven or incomplete baking can result in block failure as well

Case 1: The cathode blocks shown in Fig. 2 were expanded by 20 cm. (70%) due to the horizontal cracking shown. This was traced to substitution of petroleum coke for a portion of the anthracite in the aggregate. The pot pictured failed after 7 months. About 180 pots were relined with these blocks. The average loss of potlife for this group compared to other vendors was about 1000 days. The extra relining cost amounted to more than 13 million USD [1].

Fig. 2. Cathode block with severe horizontal cracking and penetration of metal. Failed at about 180 days

Case 2: In figure 3 we see delamination of the cathode blocks from a supplier who was pressured by the customer to cut prices. Cheaper, low quality materials were substituted and resulted in the cracking and delamination problem. It was estimated that at least 2 years' potlife was sacrificed.

Fig. 3 Delaminated cathode carbon blocks caused by substitution of low quality raw materials [2]

Case 3: A similar result is seen in figure 4 taken during an autopsy of a three-year-old cell in China [3]. Severe delamination of the blocks led to failure due to high iron in the metal. In this case the underlying cause of the delamination has not been determined. It will be several years before the final cost is known in this case.

Fig. 4. Delamination of cathode blocks in 3 year old cell causing failure due to high iron

Case 4: In figure 5 we see blocks that developed dozens of transverse cracks even though there was no heaving or upward bending of any kind. Some of the cracks developed into potholes that caused failure of several pots in less than 500 days. In this new potline where blocks from three suppliers were used, the early failures were limited to one supplier.

Fig. 5. Excessive cracking (a) of cathode blocks, leading to development of potholes (b)

Let's look at the financial impact of substituting cheaper cathode blocks.
Example: Save 20% on the price of cathode blocks, the biggest material cost

Total cost of blocks	(200000) ∗ .20 = 40000
Savings	40000 ∗.20 =8000
Potlife breakeven point	8000/100 = 80 days
Therefore if potlife is diminished by more than 80 days, the cheaper blocks should not be used.	

In the example the acceptable difference in potlife is so small that we are unlikely to be able to detect it. For refractories such as the dry barrier mix which accounts for only 2% of the turnaround

cost, the effective break-even point may be as low as 5-10 days. Therefore, we should say that as a general rule, if potlife decreases due to the substitution of a cheaper material, total cost to the plant will be increased and this should not be acceptable

Dry barrier material.

Refractory materials are incorporated into the lining design to protect the insulating materials from penetration by cryolytic species that always penetrate through the cathode blocks. Three different types of refractory materials are commonly used in different areas of the lining: high density fired refractory bricks, high density castables and dry barriers. Dry barriers are extensively used in Chinese technology where they are termed “dry impervious material” (DIM), and the products with the proper formulations are quite effective in stopping the bath penetration [4].

It has become increasingly clear that the formulation of DIM is critical to its performance as a protection against bath penetration. In figure 6 we can see that the material from the company that developed the technology has formed the barrier and the insulating materials below are in original condition.

Fig. 6. DIM with properly formed barrier (a) and unreacted material below

Case 5. The success of this product has spawned imitators which have not been successful. Figure 7 shows the bottom refractory and insulation structure of a three-year-old pot where the DIM failed to form a barrier, and the underlying insulation materials were destroyed by bath [3]. At the right of the photo we see a small area of calcium silicate (white) and diatomite (brown) insulation as originally installed. To the left we see the bath penetrated insulation (various shades of gray) that predominated through most of the pot bottom.

Fig.7. Refractory and insulation beneath block at center of pot:
a) Penetrated DIM; b) Penetrated CaSi; c) CaSi still 8 cm at center

Figure 8 shows the temperature measured at the shell bottom of the pot shown in figure 7. When the insulation was intact the temperatures were all below 100C, averaging 65. As the insulation was partially destroyed, the temperature increased to nearly 200. This represented heat lost which had to be compensated by 200mv. of extra pot voltage. It is likely, furthermore, that the insulation destruction would have continued as the pot aged, resulting in even more voltage needed to compensate. Finally, in pots with destroyed insulation the cathode bottom tends to heave upward resulting in early failure. The extent of the potlife lost due to this mechanism can be as much as two to three years lifetime.

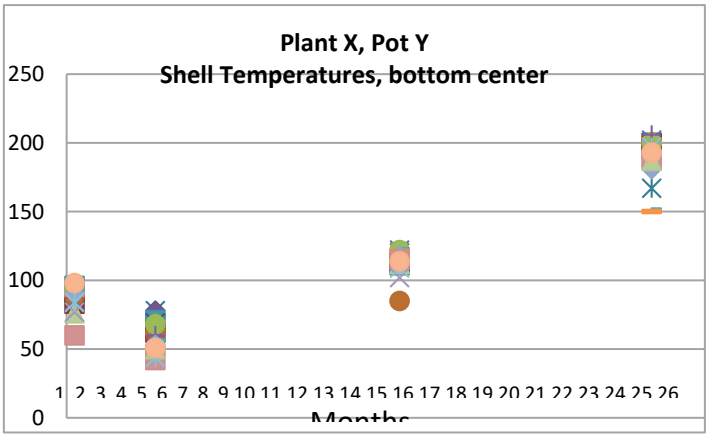


Fig. 8. Bottom Shell temperatures for pot pictured in Fig. 7.

Silicon Carbide Sidewalls.

The key to long-lived sidewall blocks is not the SiC aggregate, but the bonding system holding them together. Silicate bonds as found in conventional refractories and tar based bonds are ineffective in resisting cryolite. The silicon nitride bond has become standard in the industry because it is the best of the reasonably priced bonding systems against cryolite.

Case 6: Figure 9 shows a side-by-side test of a high-quality silicon nitride bonded brick (on the right) and a brick with a "proprietary" bonding system on the left[1]. The pot was cut out after 400 days. The test bricks are already starting to deteriorate while the nitride bonded bricks are unscathed.

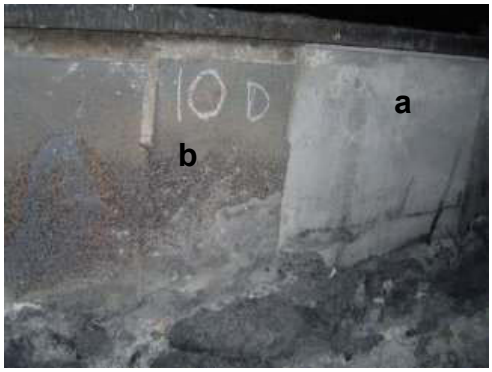


Fig. 9. SiC side-by-side test after 400 days. Nitride bonded brick (a) is unaffected, "proprietary' bonding system (b) is deteriorated

Cathode Ramming Paste.

Shrinkage of ramming paste is a common problem. Some pastes on the market shrink excessively during baking; the best formulations result in net expansion.

Case 7: Shrinkage of ramming paste, especially at the perimeter seam, can cause leakage of metal into the lining within hours of startup of the cell as shown in fig 10. This cell used paste with an "alternative" binder system which was shown by laboratory tests to have high shrinkage. In this

cell metal not only leaked from the collector bar holes but ran beneath the cathode blocks and into the refractories [1]. In some cases, a leaking pot can be shut down, patched and restarted, but in the illustrated case, the pot was declared a total loss after only 28 days so the cost was for a full relining totaling $200000.

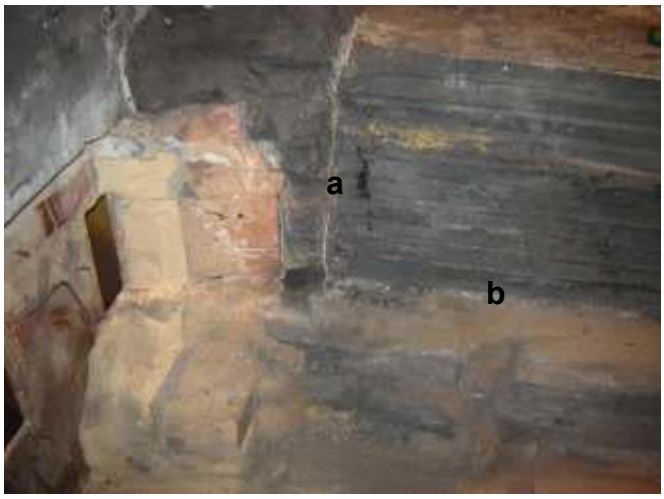


Fig. 10. Leakage of metal (a) at perimeter seam. Metal leaked from collector bar and also ran under the cathode blocks (b)

How to Screen and Qualify Suppliers

The simple guiding principle for selecting materials is: always buy materials that will minimize long term potlining costs. In reality, this is not always easy to do because of the time horizons involved with potlining. Records must be kept in a system where they can be retrieved and analyzed over a period of several years (10 or more in some cases). The process described below has been proven successful.

4. All purchasing decisions must be made jointly by purchasing and technical management with only approved materials to be used. In the case of a new potline, the list would normally be supplied by the technology supplier. In most cases there should also be a "non-approved" list which, for example, would contain any of the materials shown in the case studies of this paper.
    a. Contracts with brokers should specify that approvals apply to specific grades from specific factories.
    b. Contracts should specify notification required for major process changes and raw material source changes
    c. Major materials used in potlining should not be "sole sourced". Even a properly qualified supplier may have problems which cause severe harm to the smelter. A smelter should always have two or more suppliers of refractories, sidewall blocks and ramming paste and three or more suppliers of cathode blocks.
5. An approval process for unknown materials
    a. Lab testing, in an independent lab, of materials that are proposed to be suitable for use in reduction cells. Results from the vendor's in-house lab or where the lab is not named should not be accepted.
        i. Testing of carbon materials (blocks and paste) must include the sodium expansion test as well as the standard physical tests. Figure 11 shows the results of testing in the same lab of blocks from eight different suppliers based in Europe and China. The red lines in the chart represent the range of values measured in the tests. The high expansion for suppliers Chinese 1 and Chinese 3 means they are inferior products and likely to give the kind of results seen in cases 1-3.

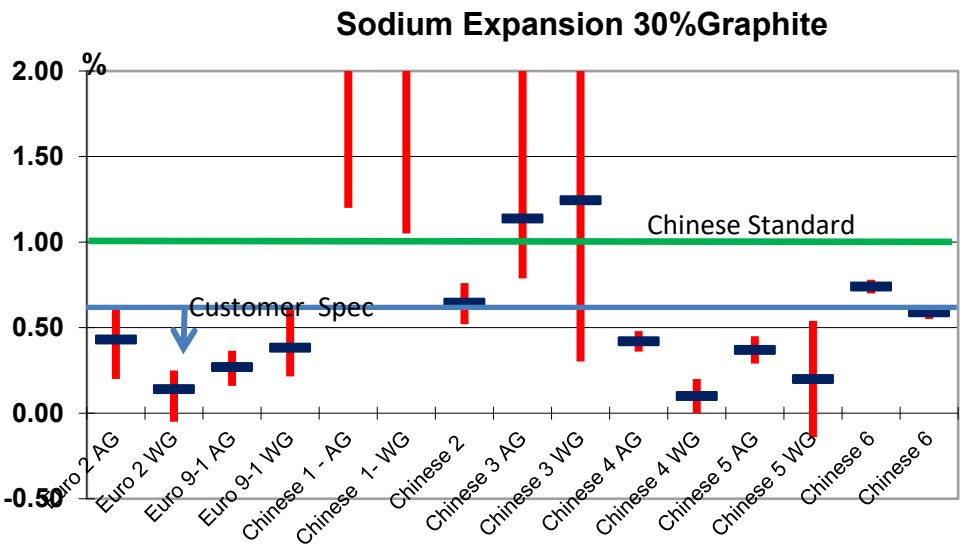


Fig. 11. Sodium Expansion 30%Graphite

ii. Refractories must be tested for cryolite resistance. In figure 12 we see the differences in performance of two commercially available DIM materials and a homemade attempt to duplicate using scrap refractory brick. Of these three, only the standard DIM gave a satisfactory result

Standard DIM used in most Chinese pots

Anorthite based barrier developed in Norway

“Imitation” DIM made from scrap refractory brick

Fig 12. Cup test for Dry Barrier Materials [4]

iii. For SiC materials many tests have been proposed, but none have emerged to be accepted and standardized for industry use, so the approval process is limited to plant testing.

b. The second phase of the approval process should be to try a limited quantity of a material which passes the lab screen in a plant test. This will usually be a small group of pots that can be tracked over time. There should be a test plan and annual follow-up on progress. For cathode blocks, cathode voltage drop should be tracked as a minimum. Figure 13 shows the tracking from one plant where the vertical axis shows cathode resistance (equivalent to cathode voltage drop). The lines extending the full 1000 days are the standard blocks. Obviously one of these performs significantly better than the other. The shorter lines represent test groups; one of these is clearly inferior to the other two. Some plants also track other operational parameters. For refractories, bottom temperature should be tracked over time.

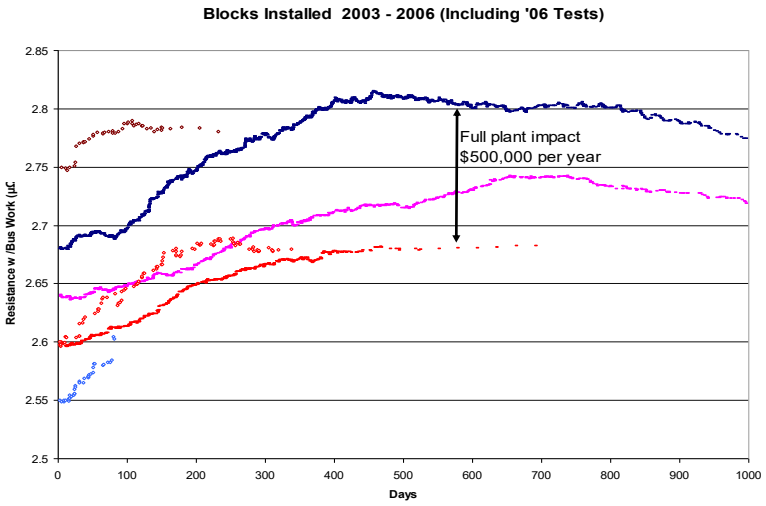


Fig. 13. Comparison of Resistance of Cathode Blocks by Supplier

c. After two years, if the data show good performance, the test can be expanded in size.
d. Cell autopsies can be extremely useful to verify the performance of materials. The photos in this paper were all taken during cell autopsies.

6. Follow up at least annually on the performance of approved materials as well as the test groups. This should include potlife predictions using partial data as pots relined in a particular year begin to fail.

Conclusion

The choice of materials for use in potlinings always has consequences far beyond the initial cost of the materials. Materials should be selected on the basis of total long term costs. The supplier qualification process should include laboratory testing in an independent laboratory as well as testing of small batches of material prior to final approval for general use. Cell autopsies sometimes provide the best evidence of performance. Smelters must maintain a database of the materials in each pot as well as the capability to track data over the entire pot life cycle, up to 10 years.

REFERENCES

1. Jeltsch, “Use of Cell Autopsy to Diagnose Potlining Problems”, Light Metals, 2009, p. 1080.
2. Yurkov, “Refractories for Aluminium Electrolysis and the Cast House”, Springer, 2015, ISBN 978-3-319-11441-5, p. 89
3. Jeltsch, Liuming, Zhou, Liu, “Pot Autopsy and Material Selection in Cathode Linings”, Light Metals (in Chinese), 2015 (10), p. 23
4. Jeltsch and Chen, “Dry Barrier Mix in Reduction Cell Cathodes”, Light Metals, 2012, p. 1259.

РЕАКЦИЯ КРИОЛИТОВОГО РАСПЛАВА НА ИЗМЕНЕНИЯ ТЕПЛОВОГО БАЛАНСА АЛЮМИНИЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА

Jingjing Liu [1], *Mark Taylor* [1, 2], *Mark Dorreen* [3]

[1] Department of Chemical and Materials Engineering, the University of Auckland, Новая Зеландия

[2] NZ Product Accelerator, the University of Auckland, Auckland, Новая Зеландия

[3] Light Metals Research Centre, the University of Auckland, Auckland, Новая Зеландия

Глобальные рынки электричества и алюминия подвержены динамическим изменениям, воздействуя на экономику производства алюминия. Технология гибкого управления силой тока электролизной серии представляет собой конкурентоспособное преимущество для технологии производства алюминия, обеспечивая соответствие между технологическими операциями и текущими потребностями рынка:

- Краткосрочное изменение силы тока за счет наличия электричества/изменения цен;
- Долгосрочное корректировка силы тока (например, сезонная или исходя из поставок) за счет наличия электросетей;
- Гибкое производство алюминия как отклик на поставки и спрос на металл вне баланса.

Существенное изменение силы тока или частые колебания могут привести к серьезным нарушениям теплового баланса электролизера, поскольку при этом образование тепла в рабочем пространстве ванны может существенно измениться. Ряд ученых рекомендуют установку кожухотрубных теплообменников (SHEs) на борта ванны для корректировки различий образования тепла. Таким образом, в этой работе предлагается новая технология (“Сдвиг теплового баланса”), направленная на сдвиг каждого электролизера в серии на величину одновременных регулировок тепловых потерь через теплообменники и подвод энергии, определяемый силой тока.

В этой работе “Сдвиг теплового баланса” и влияние на массу электролита и бортовую настыли изучают на лабораторном аналоге промышленного алюминиевого электролизера, в котором получение тепла из системы (за счет специального "холодного пальца") и подвод энергии (из печи) могут меняться независимым образом. В этой работе впервые проводятся такие измерения сдвига теплового баланса в традиционном электролите (криолит − AlF_3 − CaF_2 − Al_2O_3). Выяснено, что перегрев электролита и настыль, наблюдаемые в лабораторном электролизере, зависят от применяемых сдвигов теплового баланса и их взаимодействия. Микроструктуру и морфологию настыли на футеровке исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) и электроннозондового микроанализа (EPMA), наблюдали слоистую структуру настыли. Состав различных слоев определяли рентгеновской дифракцией (XRD). Предложен механизм образования настыли, основанный на этих микроструктурных анализах и термодинамических прогнозах, полученных с помощью программы FactSage. Образцы промышленной бортовой настыли изучали в микроскоп, наблюдали схожую микроструктуру с лабораторной настылью на аналоге. Наши экспериментальные образцы могут быть использованы на промышленном уровне для изучения образования бортовой настыли и определения технического обслуживания при сдвигах теплового баланса.

RESPONSE OF CRYOLITIC BATH TO FLEXIBLE POTLINE POWER SHIFTS AND INFLUENCE ON THE SIDE LEDGE

Jingjing Liu [1], *Mark Taylor* [1, 2], *Mark Dorreen* [3]

[1] Department of Chemical and Materials Engineering, the University of Auckland, New Zealand.

[2] NZ Product Accelerator, the University of Auckland, Auckland, New Zealand.

[3] Light Metals Research Centre, the University of Auckland, Auckland, New Zealand

Global electricity and aluminium markets are driving dynamically varying economics for aluminium production. A technology for flexible potline amperage control is now recognised as a competitive advantage for the aluminium smelting industry, in order to align smelting operations with the current market demands, as follows:

- Short term amperage modulation, due to electricity availability/price change
- Long term (e.g. seasonal or supply driven) amperage adjustment, due to the availability on electricity grid
- Flexible aluminium production as a response to supply and demand for metal being out of balance

The large amperage shifts or frequent modulations may cause severe disturbances to cell heat balance, because the heat generation in the cell cavity may vary significantly as a result. The installation of Shell Heat Exchangers (SHEs) on cell sidewalls has been recommended by other researchers to correct the variation of heat generation. In this way, a new technology (i.e. “Heat Balance Shift” technology) is proposed in this work, aiming to shift each cell in the potline by simultaneous adjustments of heat loss through SHEs and power input determined by amperage.

In the present research, the “Heat Balance Shifts” and the influence on bulk bath and side ledge are investigated in a laboratory analogue to an industrial aluminium smelting cell, where both the heat extraction from the system (by a designed ‘cold finger’) and the power input (from the furnace) can be altered independently. The first such measurements of heat balance shifts in a conventional bath system (Cryolite − AlF_3 − CaF_2 − Al_2O_3) are reported in this work. It is found that the bath superheat and frozen ledge, observed in the lab ‘cell’, have shown a function of applied heat balance shifts and interact with each other. The microstructure and morphology of freeze linings were observed under Scanning Electron Microscope (SEM) and Electron Probe X-ray Microanalyses (EPMA), showing a layered structure of the freeze lining. The compositions of various layers were measured by X-ray Diffraction (XRD). A freeze formation mechanism is proposed based on these microstructural investigations and thermodynamic predictions by the FactSage software. An industrial side ledge sample was also observed at the microscopic level, showing its similar microstructure to the laboratory freeze linings obtained in the analogue. It appears that our experimental freeze linings can provide the smelter with insights into the side ledge formation and maintenance during heat balance shifts.

ТЕХНИЧЕСКИЕ МЕРЫ ПО УВЕЛИЧЕНИЮ СРОКА СЛУЖБЫ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ НА ЗАВОДЕ ALRO SLATINA

Gheorghe Dobra, Marian Cilianu, Gilbert Ciobanu, Laurentiu Mircescu

ALRO, Slatina, Румыния

История развития завода Alro

Созданный в 1965 г. с использованием технологии Pechiney, завод Alro начал свою деятельность в составе двух электролизных цехов производительностью 50 000 т/г. Производительность повысили за счет добавления новых цехов, в результате чего в 1980-ые годы компания достигла максимальной производительности в 263 500 т. На тот момент компания Alro осуществляла эксплуатацию 4 электролизных цехов в составе 176 электролизеров в каждом с силой тока 65 кА и 6 электролизных цехов по 128 электролизеров в каждом на силу тока 83 кА, поперечное расположение, 16 анодов, торцевой стояк, электролизеры с боковым токоподводом и обожженными анодами.

В 1990-1991 гг., после румынской революции 1989 г., в результате изменения национальных приоритетов, нехватки энергии и низких цен на металл производительность снизилась до 110 000 т/г. Часть законсервированных мощностей была повторно запущена в 1994 г., а в 1995 г. руководство Alro приняло решение о модернизации всех шести цехов с высокой силой тока за счет перевода управления электролизерами на компьютерную технологию с точечным питанием, укрытиями и сухой газоочисткой. Процесс модернизации завершился во второй половине 2002 г., когда был осуществлен двух последних электролизеров и запущена в эксплуатацию вторая система сухой газоочистки.

30 апреля 2002 г. компания Alro стала частной компанией после того, как компания Vimetco (прежнее название Marco International) приобрела основную долю акций. С помощью консультативной группы было принято решение, о том, что после некоторых конструктивных изменений электролизеры Alro смогут работать при большей силе тока, 120 кА, в сравнении с исходным показателем 83 кА, за счет чего производительность компании Alro возрастет до 265 000 т/г, такой показатель достигался при работе всех 10 электролизных корпусов.

В 2008-2011 гг. в результате неблагоприятных рыночных условий компания ALRO была вынуждена остановить 2 электролизных цеха (№№9 и 10), позднее в 2011 г. электролизный цех № 9 был вновь пущен в эксплуатацию, большинство электролизеров начало работу с восстановленными катодами, **Рис. 1.**

Рис. 1. Электролизер со снятым кожухом

На данный момент компания ALRO является частной компанией, крупнейшим производителем первичного алюминия в Восточной Европе. Компания производит слитки, слябы, катанку, плиты, листы и полосы.

Увеличение срока службы

Увеличение срока службы электролизера проходило в течение длительного периода.

- Весь процесс включал следующие этапы:
- Испытание и использование наиболее эффективных материалов для создания электролизеров;
- Совершенствование ремонтных операций;
- Улучшение операции нагрева электролизера для запуска;
- Улучшение процедуры "отсутствие анодного эффекта" при запуске;
- Внедрение передовой практики для строгого контроля температуры электролизера до добавления металла в ванну;
- Строгое соблюдение и дополнительный контроль теплового состояния электролизера в первые месяцы эксплуатации;
- Сопоставление возраста электролизера с высотой слоя металла;
- Строгий контроль температуры электролизера в течение всего срока службы электролизера;
- Внедрение необходимых мер для снижения числа анодных эффектов до 0.02 АЭ/электролизер*день;
- Улучшение процедуры теплоизоляции электролизера (включая использование оптимальной смеси укрытия анода);
- Также была внедрена база данных по материалам электролизера (это позволило проведение оценки различных материалов для повторной футеровки электролизеров);
- Определение ответственности операторов за организацию работ таким образом, чтобы каждый оператор отвечал за показатели электролизеров, на которых такой оператор проводит основные работы (замена анодов, теплоизоляция и пр.);
- Периодическое обучение операторов, внедрение передовой практики.

Внедрение перечисленных мер в 2004-2016 гг. привело к увеличению срока службы электролизеров с 1440 до 2860 дней, как показано на **Рис. 2.**

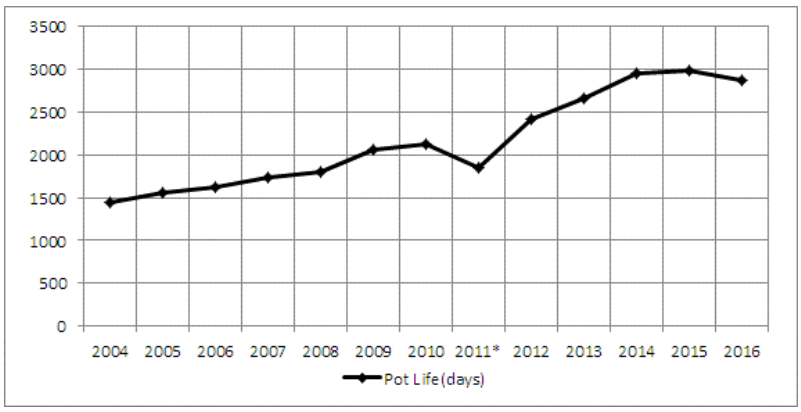


Рис. 2. История развития срока службы электролизера

Средний срок службы электролизеров, остановленных в 2011 г, зависит от среднего срока службы электролизеров, работавших в цехе № 10, который был остановлен в 2011 г. по экономическим причинам.

В 2016 г. снижение среднего срока службы было вызвано в основном остановом некоторых электролизеров в цехе № 9, после восстановление катода был осуществлен их повторный запуск.

Описание электролизера ALRO

Ниже на **Рис. 3** показана упрощенная схема электролизера. В состав инфраструктуры электролизера входит ошиновка, металлический кожух, огнеупорная футеровка, угольные катоды и угольная футеровка (изготовленная из силикатно-углеродистых слябов и подовой массы). На металлоконструкции установлены смонтированные аноды с угольными анодами, фиксированная анодная балка с бункерами глинозема, фторидом алюминия и измельченной коркой, а также дозирующие системы и пневмоприводы, подвижные анодные балки и фонари, улавливающие газовые выбросы в цехе.

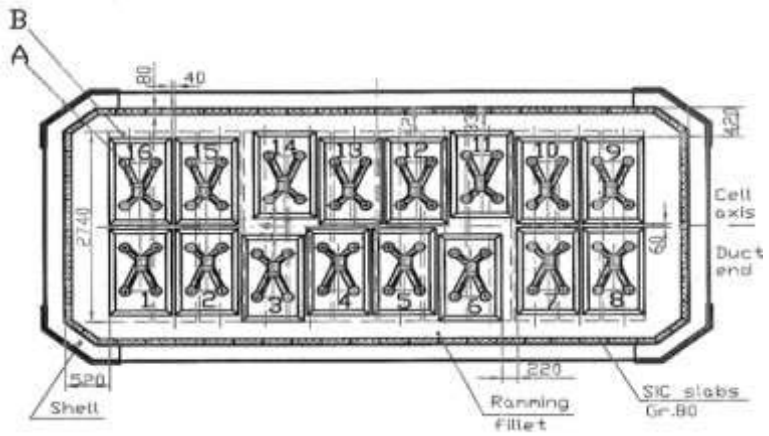


Рис. 3. Упрощенная схема электролизера: А – аноды со штырями: 1250 х 750 х 620 мм; В – катодные блоки: 2740 х 500 х 450 мм

Кожух без металлического днища устанавливают непосредственно на основание и крепят анкерными болтами. Кожух электролизера является несущей конструкцией и оборудован системой продольных и поперечных металлических балок, чтобы выдерживать без деформации вес встроенной конструкции, жидкого алюминия и электролита. Основание заливается бетоном, на который помещают 2 слоя диатомовых кирпичей и 3 слоя шамотовых кирпичей по всей поверхности кожуха. На этих 5 слоях кирпичей размещают предварительно смонтированные катодные

боки с катодными шинами, которые выходят из бортовых стенок кожуха, концы катодных шин соединяют с ошиновкой биметаллическими пластинами гибкими алюминиевыми пластинами. На нижних частях кожуха установлены карбидо-кремниевые бортовые слябы, соединенные друг с другом для создания рабочего пространства электролизера. Свободное пространство между катодными блоками, а также между катодными блоками и бортовыми слябами заполнено набивной массой. Весь внутренний узел образует часть.

Эксперименты

В течение представительного периода перед отказом проводили анализ электролизеров, подвергаемых сухой выбивке, на предмет качества электролизного металла в пересчете на %Fe и %Si (эти показатели должны быть по возможности низкими, ниже 0.08% Fe и ниже 0.06% Si для корректной работы электролизера и нормального срока службы), на предмет уровня нестабильности, температуры электролита, а также показателей силы тока.

Сухую выбивку проводят на рабочей площадке в электролизном цехе. Удаляют весь электролит и металл для проведения осмотра и измерений на поверхности катодных блоков и бортовых стенок. Если потребуется, после этого удаляют один или несколько катодных блоков вместе с кирпичами под ними, таким образом получая поперечный разрез для каждого электролизера. Проводят анализ поперечного разреза, делают фотографии.

Цели оценки конструкции катодного блока на электролизерах компании ALRO

Определение стандартных условий в электролизерах ALRO для сравнения с экспериментальными и существующими электролизерами при увеличении силы тока.

Основная часть этих мероприятий заключалась в проведении полной сухой выбивки для нескольких электролизерах на разных этапах повышения силы тока.

В любом варианте сухой выбивки ставятся следующие цели оценки электролизера:

1. Режим отказа (в некоторых случаях сухая выбивка проводится на исправных электролизерах), включая определение всех возможных режимов отказа;
2. Полный тепловой баланс, зависящий от конструкции катодной системы и развития показателей электролизера.

   Этот этап состоит из трех частей:
   a) сохранение исходного изолирующего слоя;
   b) корректное нахождение изотермы застывания–плавления в электролизере;
   c) защита бортовых стенок наклоном.
3. Качество и характеристики материалов, используемых для создания электролизера;
4. Процедуры для создания электролизера, например, набивка, установка кирпичей и пр.

Кроме того, сухая выбивка электролизера выявляет следующее:

- корреляцию между качеством материалов, используемых при создании электролизера, и рабочими показателями электролизера, такая корреляция может подтверждать или не подтверждать качество;
- качество проведения процедур при работе электролизера, на основании чего могут быть утверждены или не утверждены процедуры нагрева, запуска и дальнейшая эксплуатация.

Начиная с этого момента статистические данные и интерпретация, приведенные в базе данных, обеспечивают хороший прогноз срока службы электролизёров с помощью методов Вейбулла.

Режим отказа

Цеха электролиза ALRO входили в состав программы модернизации по контракту с компанией Aluminium Pechiney наряду с укрытием электролизёров, центральным питанием, автоматизацией процесса и газоочисткой.

После завершения перевода на центральное питание характер отказов электролизеров изменился: отказы стали возникать не на подине, а на бортах. Диаграмма распределения отказов приведена ниже на **Рис. 4**.

Этот тип отказов (на бортовых стенках) будет основным в дальнейшем при увеличении силы тока. Измерения эрозии на бортовых SiC слябах, проведенные в ходе сухой выбивки, совпадают со статистическими данными, что говорит о большем числе отказов на смещенных анодах 3 и 11.

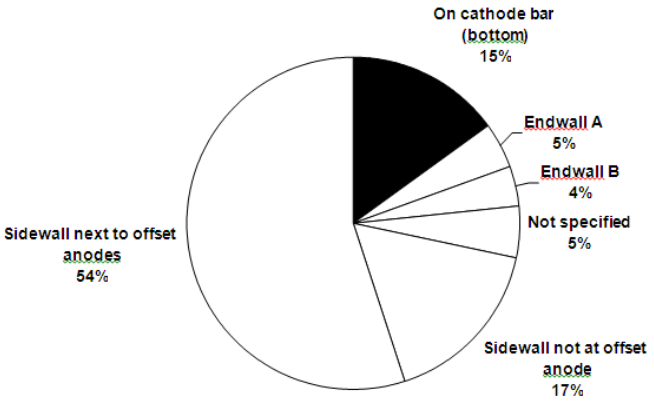


Рис. 4. Распределение причин отказа на электролизёрах ALRO с центральным питанием

В результате изучения отказов были внесены некоторые незначительные модификации в конструкцию катодов (увеличена длина катодных блоков и бортовой стенки с повышенной теплопроводностью) одновременно с проведением модернизации и повышением силы тока.

Сохранение исходного изолирующего слоя

Огнеупорные материалы на подине и изоляция устанавливаются непосредственно на бетонное основание, предотвращая доступ воздуха под них.

При проведении сухой выбивки было выяснено, что пять слоев кирпичной кладки были необратимо повреждены из-за проникновения электролита и образования монолита из огнеупоров и электролита. Образование такого монолита вызвано конструкцией электролизера, при которой изоляционный слой размещается непосредственно на полу, который выступает в качестве бесконечной теплопоглощающей среды. Электролит в меньшей степени проникает в кирпичи нижней части стенки, что указывает на то, что это зона холоднее относительно центра электролизера.

Корректное размещение изотермы застывания–плавления электролита

При проведении сухой выбивки было выяснено, что изотерам застывания–плавления находилась вне катодного блока, глубоко в огнеупорных слоях.

Защита бортовой стенки наклоном

Проведённые измерения наклона показали, что хотя кромка слегка эродирована на границе раздела металл–электролит, образован соответствующий наклон на поверхности кромки и карбид-кремниевых слябов.

Качества и характеристики материалов, используемых для создания электролизеров

Катодные блоки

Проведенные сухие выбивки выявили, что катодные блоки, произведенные в Румынии из 80 % газового обожженного антрацита и 20 % графита (марка GCA), подвержены образованию горизонтальных трещин, **Рис. 5**, и не выдержат силу тока в 120 кА. Долгосрочной целью компании Alro было использование качественных катодов, полностью соответствующих стандартам алюминиевой промышленности. На первом этапе сертификации предполагалось отправить образцы отечественных катодных блоков на анализ в международной лаборатории для сравнения с результатами для других типов боков от других производителей.

Рис. 5. Инфильтрация металла в горизонтальные трещины отечественных катодов

Проводили петрографический анализ двух образцов катодов (взятых перпендикулярно по направлению образования катодных блоков), результаты приведены в **Таблице 1.**

Таблица 1.

Анализ петрографического состава отечественных катодов

Катод №	**224-02**	**224-08**
Антрацит	об. %	об. %
+ 300 мкм	35.2	29.5
300 - 100 мкм	7.5	4.0
100 - 10 мкм	6.2	8.4
итого	**48.9**	**41.9**
Нефтяной кокс		
+ 300 мкм	0	0.1
300 - 100 мкм	2.3	4.3
100 - 10 мкм	10.7	16.1
итого	**13.0**	**20.5**
Связующее (антрацит и нефтяной кокс, размер зерна < 10 мкм,смесь с пековым коксом)	**22.2**	**19.7**
Мягкий графитовый материал		
+ 300 мкм	0.1	2.5
300 - 100 мкм	0.9	0.7
100 - 10 мкм	4.9	2.3
итого	**5.9**	**5.5**
Поры	**9.1**	**11.2**
Минерал	**0.9**	**1.2**
ВСЕГО	**100**	**100**
Medium-max. oil reflexion, (25 пунктов)	**10.83%**	**9.52%**

Результаты интерпретации

a. Петрографический анализ выявил различные типы антрацита в каждом образце, как и ожидалось, поскольку образец 224-02 был марки GCA, а образец 224-08 – марки ECA.

b. Наличие графитового нефтяного кокса было выявлено как частичная замена электрографита. Оба образца катодов содержали существенную долю графитового нефтяного кокса.

c. Образцы марок ECA и GCA были схожи, особенно в отношении плотности, теплопроводности, содержания золы, стойкости к сжатию.

d. Показатели натриевого расширения в некоторых отечественных катодах выше показателей, полученных при испытании боков других производителей в той же лаборатории.

e. Отечественные блоки имеют один из самых высоких показателей удельного сопротивления, полученных в этой лаборатории.

f. Прочие показатели находятся в нормальных диапазонах.

Принятые меры

Были пересмотрены спецификации катодных блоков относительно механических и химических свойств.

Была проведена проверка и классификация импортных блоков.

Отечественные катодные блоки больше не использовали, вместо них стали применять импортные катодные блоки на этапе повышения силы тока и до настоящего времени.

II. Подовая масса

В ходе проведения сухой выбивки было выявлено, что горячая подовая масса, производимая на заводе ALRO, подвержена образованию трещин, а следовательно, и инфильтрации металла и электролита.

Выполнили проверку четырех образцов подовой массы в сертифицированной лаборатории, результаты приведены в **Таблице 2.**

Таблица 2.

Лабораторные испытания горячей подовой массы Alro

Образец №.	**03-262 01A**	**03-262 01B**	**03-262 02A**	**03-262 02A**
Плотность зеленой массы, г/см^3	1.540	1.554	1.563	1.587
Плотность высушенной массы, г/см^3	1.296	1.308	1.316	1.336
Весовые потери, %	4.3	4.2	4.5	4.4
Средние изменения размеров %	-0.95	-0.59	-0.72	-0.34
Изменения объема, %	-2.82	-1.76	-2.15	-1.02
Коксовое число в электролизере, %	72.8	73.3	71.8	72.2
Плотность спеченной массы, г/см^3	1.516	1.515	1.526	1.533
Электросопротивление, мкОм	63.5	64.1	56.2	58.6
Воздухопроницаемость, nPm	4.49	3.21	3.73	3.27
Содержание золы, %	3.14	3.14	3.17	3.18
Металлы, %:				
Ca	0.154	0.154	0.154	0.154
Fe	0.436	0.431	0.451	0.448
Na	0.039	0.038	0.037	0.037
Ni	0.004	0.006	0.004	0.004
S	0.53	0.51	0.50	0.51
Si	0.536	0.569	0.518	0.534
V	0.006	0.006	0.006	0.006
Истинная плотность, г/см^3 - He	1.987		1.997	
Теплопроводность, Вт/мК	2.85	3.20	3.54	3.24
Коэффициент теплового расширения, промилле/ºС	4.97	5.15	5.09	5.11
Стойкость к холодному сжатию, кг/см^2	131	155	203	218
Модуль Юнга, N/m^2 x 10^8	10.8	14.9	18.6	21.0
Стойкость к изгибу, кг/см^2	27	39	51	38
Натриевое расширение, %	2.20	1.86	1.21	1.57
Поглощение натрия, г/см^3	0.47	0.44	0.46	0.44

Интерпретация результатов

a. Натриевое расширение: Показатели горячей подовой массы ALRO с содержанием графитового кокса высоки, значит, этот типа подовой массы непригоден. Показатели по возможности не должны превышать 1.0 %.

b. Низкое содержание золы говорит о том, что антрацит или графит в определенной степени замещены другими углеродными материалами, однако в массе содержится также нефтяной или металлургический кокс, принимая во внимание высокие показатели при натриевом расширении.

c. Прочие показатели находятся в обычных диапазонах.

Принятые меры

Были пересмотрены спецификации холодной подовой массы, применяемой при температуре окружающей среды.

Были проверены и классифицированы различныые типы импортной холодной подовой массы.

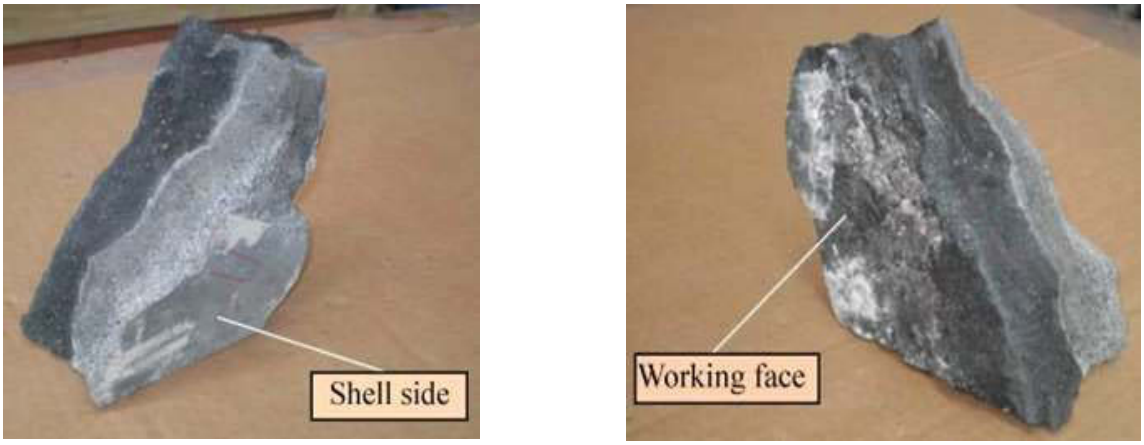
Горячая подовая масса, производимая на ALRO, больше не используется, вместо нее стали применять холодную подовую массу на этапе повышения силы тока и до настоящего времени.

III. Азотированные карбид-кремневые слябы

Проводили анализ использованных и восстановленных азотированных карбид-кремневых слябов (Si_3N_4-SiC) из остановленных электролизеров в отношении:

- описания общего внешнего вида и поперечного разреза;
- минеральный состав в различных точках;
- анализ микроструктуры электронным микроскопом и элементного состава энергодисперсионным рентгеновским методом.

Восстановлены карбид-кремниевый сляб показан на Рис. 6. Более темная зона со следами электролита показывает внутреннюю рабочую сторону, противоположная сторона, слегка покрытая осадком, представляет сторону кожуха.



а) б)

Рис. 6. Внешний вид образца:
a – вид кожуха; b – вид рабочей стороны (сторона, контактирующая с электролитом)

Описание поперечного разреза

Образец разделили на 5 слоев, **Рис. 7**, начиная с внутренней рабочей стороны и до внешней стороны у кожуха.

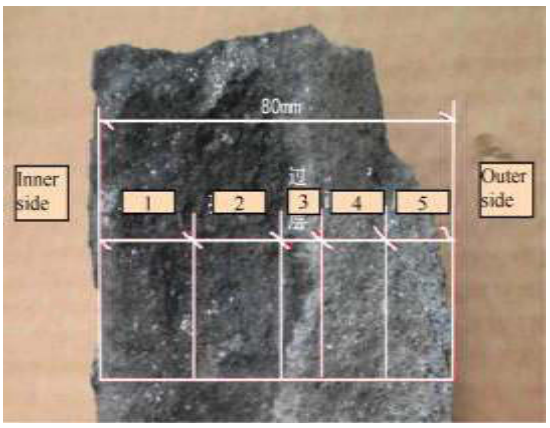


Рис. 7. Разграничение слоев

1. Черный пековый слой: участок до 20 мм от рабочей стороны;

2. Блестящий черный слой: участок между 20-40 мм от рабочей стороны;

3. Переходный слой: участок между 40- 50 мм от рабочей стороны. Этот участок кажется белым и тонким, соединяя внутренние черные слои и внешние слои;

4. Рыхлый слой: участок между 50- 65 мм от рабочей стороны. Это рыхлый участок, его можно разрушить рукой;

5. Исходный слой: участок между 65 мм у внешней стороны, зона до 15 мм от внешней стороны. Визуально он обычно имеет исходную форму/внешний вид.

Рентгеновский дифракционный анализ

Рентгеновский дифракционный анализ проводят на образцах, взятых с каждого слоя, и с электролита, осажденного на рабочей стороне. Результаты приведены на **Рис. 8,** где видно, что SiC остается основной фазой.

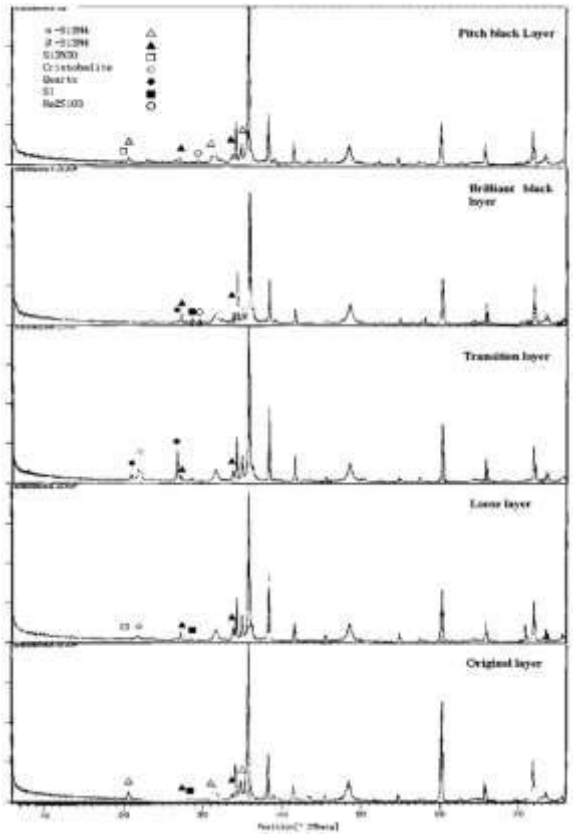


Рис. 8. Рентгеновский дифракционный спектр 5 слоев

Рентгеновский дифракционный количественный анализ приведен ниже в **Таблице 3**.

Таблица 3.

Рентгеновский дифракционный анализ , %

№ п/п	**α-Si_3N_4**	**β-Si_3N_4**	**Si**	**Кристобалит**	**Кварц**	**Si_2N_2O**	**Na_2SiO_3**
Черный пековый слой	6	4	-	-	-	< 1	1 - 3
Блестящий черный слой	-	9	1	-	< 1	-	3
Переходный слой	-	7	-	3 - 5	5	-	-
Рыхлый слой	-	10	< 1	3		< 3	-
Исходный слой	14	1 - 3	< 0.5	-	-	-	-

Как показывают результаты анализа, α-Si_3N_4 существует в слябе только в черном пековом слое и в исходном слое, его содержание в черном пековом слое ниже, чем в исходном слое.

В ходе эксплуатации SiC слябы в электролизере подвергаются воздействию окисляющей среды (CO, CO_2, O_2). Обычно стойкость Si_3N_4 к окислению ниже, чем стойкость SiC, а стойкость α-Si_3N_4 ниже, чем стойкость β-Si_3N_4. Таким образом, за исключением черного пекового слоя и исходного слоя α-Si_3N_4 в других слоях уже окислен. Поскольку β-Si_3N_4 проявляет более высокую стойкость в сравнении α-Si_3N_4, его можно определить во всех слоях.

Интерпретация результатов

a. Азотированные SiC слябы не вызывали проблем с качеством, результаты анализа слябов рентгеновской дифракцией и электронной микроскопией со стороны кожуха практически такие же, как и для исходного сляба.

b. На рабочем слябе с рабочей стороны относительно кожуха образуются хлопья (при контакте с электролитом), результаты анализа рентгеновской дифракцией, электронной микроскопией и энергодисперсионным рентгеновским методом заметно различаются для разных слоев.

Принятые меры

Азотированные SiC слябы продолжают использовать при перефутеровке электролизеров ALRO.

Огнеупорные кирпичи

Была поставлена цель оценить прочность отечественных огнеупорных кирпичей по отношению к эрозии электролитом, поскольку это имеет место в электролизёрах. В **Таблице 4** представлены результаты лабораторных экспериментов.

Таблица 4.

Результаты лабораторных анализов огнеупорных кирпичей от двух румынских производителей

Описание	**Отечественный проивзодитель 1**				**Отечественный проивзодитель 2**			
Образцы	**1**	**2**	**3**	**Среднее**	**1**	**2**	**3**	**Среднее**
Исходные размеры отверстия								
- Высота, см	8.831	8.959	8.832		8.834	8.854	8.864	
- Диаметр, см	2.668	2.661	2.655		2.665	2.665	2.627	
- Площадь, $см^2$	23.56	23.84	23.46		23.43	23.60	23.29	
Вес электролита, г	91.0	89.5	87.3		87.3	85.7	85.5	
Конечные размеры отверстия								
- Высота, см	9.143	9.234	9.175		8.840	8.889	8.952	
- Диаметр, см	3.790	2.782	3.999		2.699	2.716	2.813	
- Площадь, $см^2$	34.65	25.69	36.69		23.86	24.14	25.18	
Расстояние в эродированной зоне, см	2.598	7.374	2.184		N/A	N/A	N/A	

Разность исходного и конечного вариантов								
- Высота, см	0.312	0.275	0.337	**0.308**	0.006	0.035	0.088	**0.043**
- Диаметр, см	1.122	0.121	1.344	**0.862**	0.047	0.051	0.186	**0.095**
- Площадь, $см^2$	11.09	1.85	13.23	**8.72**	0.43	0.55	1.90	**0.96**

Интерпретация результатов

a. Кирпичи от производителя #2 имели самые плохие показатели во всех проведенных испытаниях. Все три кирпича вышли из строя, электролит вышел через образовавшиеся поры практически сразу же после плавления.

b. Кирпичи от производителя #1 также имели плохие показатели, однако два из трех кирпичей выдерживали воздействие расплава электролита в течение достаточного времени до завершения экспериментов по коррозии.

c. Слабая стойкость к выщелачиванию электролитом является причиной, сопутствующей образованию монолита из расплава огнеупоров и электролита в электролизёрах Alro. Влияние образования монолита на срок службы электролизера по-прежнему неясно (наши электролизеры по-прежнему установлены на земле).

Принятые меры

Были пересмотрены спецификации огнеупорных кирпичей относительно механических и химических свойств.

Была проведена проверка и классификация огнеупорных кирпичей от других румынских и зураубежных производителей.

Отечественные огнеупорные кирпичи от упомянутых отечественных производителей больше не использовали, вместо них стали применять кирпичи от другого отечественного производителя и импортные изделия на этапе повышения силы тока и до настоящего времени.

Создание и эксплуатация электролизера

Оценивали технологии кирпичной кладки, чтобы определить, можно ли использовать их на экспериментальных электролизёрах и на остальных электролизёрах, работающих с повышенной силой тока. В этот процесс входило следующее:

- Качество подовой массы и процедуры набивки;
- Прочие процедуры кирпичной кладки, например, укладка кирпичей, установка ошиновки;
- Оценка системы регистрации материалов кирпичной кладки. Для этого была создана база данных, включающая все материалы, используемые для повторной футеровки электролизеров с соответствующими комментариями.

В некоторых случаях сухой выбивки были выявлены наслоения подовой массы, что говорит о чрезмерной набивке подовой массы (горячая подовая масса, производимая на Alro).

На небольшом количестве исследуемых электролизеров имелись отверстия через поверхность катода. Эти отверстия иногда образуются областями перегрева на этапе предварительного нагрева.

Процедура запуска электролизера была изменена с целью достижения стабильного состояния за возможно короткое время.

Процедура установки катодных блоков была изменена для предотвращения образования трещин.

Выводы

В результате интенсивной работы и внедрения ряда передовых решений были достигнуты следующие результаты:

- Увеличение срока службы электролизера с 1440 до 2860 дней;
- Уменьшение расхода реактивной мощности постоянного тока с 14.18 МВт·ч/т до 13.28 МВт·ч/т;
- Эффективность использования энергии возросла с 92.3% до 95.5%;
- В результате изменений конструкции электролизера рабочая сила тока была существенно повышена и сейчас составляет 120 кА.

Материалы, входящие в состав катодного устройства, были характеризованы относительно механических и химических свойств. Все компоненты катодов влияют на тепловой баланс. Режим отказа представляет нам важную информацию для подбора технических характеристик материалов.

На основании результатов лабораторных испытаний были пересмотрены технические спецификации материалов, входящих в состав катода, также были проведены испытания и классификация отечественных и импортных материалов.

В результате проведенной работы был сделан вывод, что увеличение срока службы электролизеров должно быть хорошо сбалансировано относительно конструкции, качества материалов, создания, запуска и эксплуатации. Особые благодарности выражаем Richard Jeltsch, который информировал нас о сухой выбивке электролизеров, интерпретации результатов, а также предоставлял нам прочее содействие, что позволило нам существенно улучшить качество наших результатов.

Один из основных выводов, который можно сделать после повышения силы тока и производительности: за счет селективного применения модернизации и увеличения силы тока 50-летний завод сохраняет свою конкурентоспособность на рынке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gh. Dobra, C. Stanescu et al., „Cell capacity increase program at Alro", *Light Metals 2005, 311-316.*
2. Gh. Dobra, C Stanescu et al, „Production Boost at ALRO" *Light Metals 2007*
3. M. Cilianu, Gh. Dobra et al., „Changes in operating practice and vertical integration boosts ALRO performance" : ALRO paper Krasnoyarsk 2015 page 359-370.

TECHNICAL MEASURES FOR INCREASING THE LIFE OF POTS IN ALRO SLATINA

Gheorghe Dobra, Marian Cilianu, Gilbert Ciobanu, Laurentiu Mircescu

ALRO ,Slatina, Romania

History of Alro

Established in 1965 based on Pechiney technology, Alro started its venture with two potrooms producing 50,000 tons per year. Production capacity increased with the addition of new potrooms and as a result, during the '80s, the company reached its maximum capacity of 263,500 tons. At the time, Alro had in operation 4 potrooms with 176 pots each of 65 kA and 6 potrooms with 128 pots each of 83 kA, side by side, 16 anodes, end riser, side worked prebaked pots.

During the period 1990-1991, following the 1989 Romanian revolution, a change in national priorities, shortage of power and low metal prices led to a capacity reduction to 110,000 tons/year. Part of the shutdown capacity was reinstated during 1994 and in 1995 the Alro management decided to modernize all six higher amperage potrooms by converting the pots to computer controlled point feeding, hooding and dry scrubbing. The retrofitting process was completed in the second half of 2002 when the last two potrooms were converted and second dry scrubbing unit was commissioned.

On April 30, 2002 Alro became a private company as Vimetco (former Marco International) purchased the main stock of shares. With the help of a consultant team it was decided that, by certain design changes, Alro pot would be able to perform at much higher amperage, namely 120 kA, compared to the original value of 83 kA, offering Alro an output of 265,000 tons/year electrolytic aluminium, the same value achieved when all 10 potrooms were in operation.

During 2008-2011, due to the unfavourable market conditions, ALRO was forced to shutdown 2 potrooms (Potrooms no. 9 and no. 10), the Potroom no. 9 was afterwards restarted in 2011, most of the pots being started-up with recovered cathode, **Figure 1.**

Fig. 1. Electrolysis pot with recovered cathode

At present, ALRO is a private-owned company, the largest primary aluminum smelter in the Eastern Europe.

Its products are billets, slabs, wire rod, plates, sheets and strips.

Increasing Potlife

Increasing the potlife was a continuous long-term process. Such processes consisted of:

- Test and use the most efficient pot construction materials;
- Improve the execution of pot repair works;
- Improve pot heating process for start-up purposes;
- Improve the procedure of "no anode effect" pot start-up;
- Promote best practices for strict control of pot temperature until the metal inventory is added to the pot;
- Strict observance and additional control of the pot thermal condition during the first months of operation;
- Correlate pot age with pot metal level;
- Strict control of pot temperature during its entire operating life;
- Implement necessary measures to reduce the number of anode effects to 0.02 EA/pot∗day;
- Improve the pot heat insulation procedure (including the use of an optimum anode cover mixture);
- A pot materials database was also implemented (this facilitated evaluation of different materials used to reline the pots);
- Establish responsibility of operators by organizing works in such a matter that each operator should be responsible for the performances of the pots where such operator performs all basic works (anode change, heat insulation, etc);
- Periodic operator training and promotion of best practices.

Implementation of the above measures has led, during 2004-2016, to the increase of the pot life from 1440 days to 2860 days, as shown in **Figure 2.**

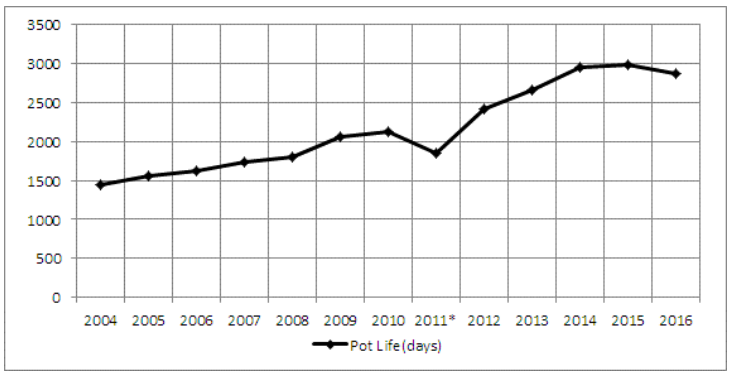


Fig. 2. Pot Life evolution

The average life of pots stopped in 2011 is influenced by the average lifespan of pots in operation from the Potroom no. 10, which was shutdown in 2011 for economic reasons.
In the year 2016 the decrease of the average lifespan is mainly due to the shutdown of some pots in the Potroom no. 9 which had been started-up with cathode recovery.

Description of the ALRO's electrolysis pot

Figure 3 below presents a simplified drawing of an electrolysis pot. The electrolysis pot's infrastructure comprises busbars, metallic shell, refractory lining, carbon cathodes and carbon lining (made of silicon carbide slabs and ramming paste). On the pot's superstructure, we find rodded anodes with carbon anodes, a fixed anode beam on which the hoppers for alumina, aluminium fluoride and grinded crust feeding are placed as well as the dosing systems and the dosing pneumatic actuators, mobile anode beam and hoods, which keep the gas emissions from the potroom's working environment.

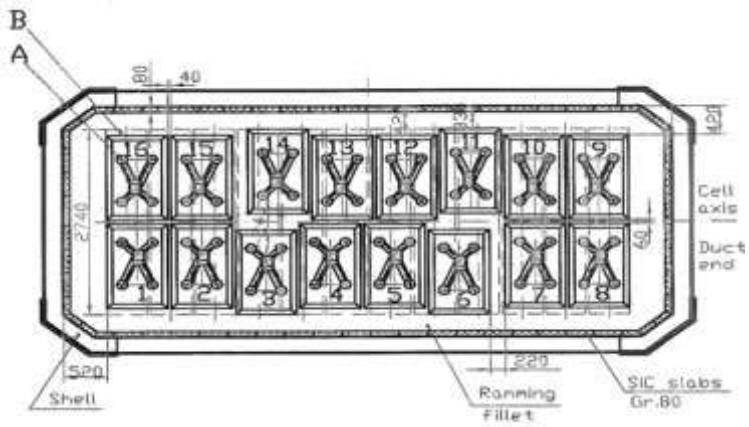


Fig. 3. Electrolysis pot simplified drawing: A – rodded anodes: 1250 x 750 x 620 mm;
B – cathode blocks: 2740 x 500 x 450 mm

The shell, without metallic bottom, is placed directly on the ground and attached to it with anchorage bolts. The pot shell is made in a self-supporting construction, is provided with a system of longitudinal and transversal metallic beams in order to sustain, without deformations, the weight of the shell build-in, of the liquid aluminium and electrolyte. At its foundation, a concrete finish is cast, on which 2 layers of diatomite bricks and 3 layers of chamotte bricks are placed all over the shell surface. On these 5 layers of bricks, the cathode blocks are placed, (side-by-side) pre-assembled with cathode bars, which come out through the shell sidewalls, the cathode bars ends being connected to the busbars by bimetallic plates and aluminium flexible plates. On the shell's lower parts the silicon carbide side slabs are placed and fixed one after the other to achieve the pot crucible. The free spaces between the cathode blocks as well as between the cathode blocks and side slabs are filled with ramming paste. This entire inner assembly forms the infrastructure part, respectively the pot crucible.

Experimental procedure

On a representative period before failure, the pots subject to autopsy are analyzed with regard to the quality of the electrolytic metal from the point of view of %Fe and %Si (these should be as low as possible, below 0.08% Fe respectively below 0.06% Si, for a proper operation and a normal pot-life), of instability level, electrolyte temperature as well as amperage history.

The autopsies are conducted on pots on the production site, in the potroom. The entire bath and metal are removed to make possible to observe and measure the cathode blocks' and sidewalls' surface. After that, if necessary, one or more cathode blocks together with bricks beneath them are removed, thus exposing cross sections for every pot. The cross sections are studied, drawn and pictures are taken.

Goal and objectives of cathode block assembly design evaluation at ALRO's pots

Determination of reference conditions found at ALRO's pots in order to compare them with the ones of the test pots and existing pots as the amperage is increased.

The main part of this activity consisted in full autopsy of several electrolysis pots, in various stages of power amperage increase.

In any pot autopsy, the objectives consist in pot evaluation with regard to:

1. failure mode (in some cases the autopsies are conducted on non-failed pots), including identification of any possible mode of failure;
2. complete thermal balance, which depends on cathode system design and pot performance history.

   This comprises three parts:

   a) conservation of original insulating layer;

   b) proper location of bath solidification- melting isotherm;

   c) sidewall protection by slope.
3. quality and performance of materials used for pot construction;
4. operations for pot construction, such as ramming, bricks setting etc.

In conclusion, the autopsy of an electrolysis pot highlights:

- correlation between the quality of materials used in construction and the pot's operational parameters, which validate or not the quality;
- quality of operations during pot operation, validating or not the procedures of heating, start-up and further operation.

From this point foreward, the statiscs and interpretation gave by databases analisys show good prediction of pots lifespan with Weibul methods .

Failure mode

ALRO's Potrooms were part of an upgrading program in a contract with Aluminium Pechiney, which also included pot hooding, central feeding, process flow automation and gas scrubbing.

Once the conversion to central feeding was finalized, the main mode of pot failure has changed from failure on pot bottom to sidewall failure. Chart of failures distribution is shown in **Figure 4** below.

This type of failure (sidewall failure) shall further prevail during the power amperage increase. Measurements of sidewall erosion in SiC slabs pots during autopsy coincides with statistical data, which indicated a higher failure, rate at the offset anodes 3 and 11.

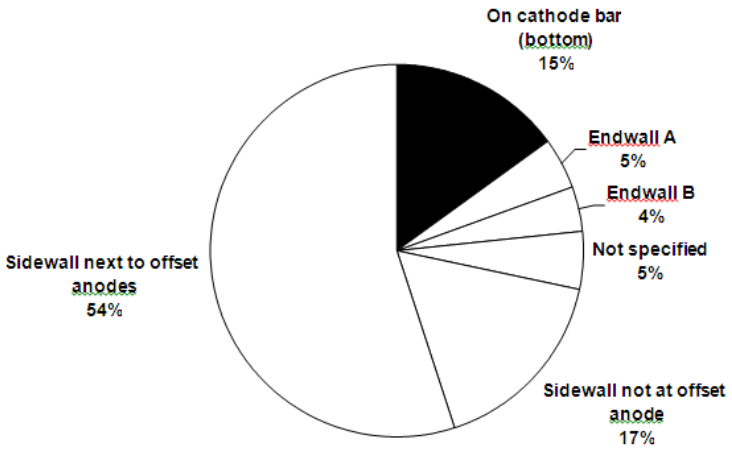


Fig. 4. Failure distribution at ALRO's pots with central feeding

As a result of failure investigations, certain incremental modifications have been made on the cathode design (longer cathode blocks and a side wall with a higher thermal conductivity), in the same time with the retrofitting progress and increase of the current amperage.

Preservation of the original insulating layer

The refractory materials on the bottom and the insulating structure are built directly on a concrete flooring without permitting the air circulation under it.

At the performed autopsies it was found that the five layers of bricks ware irreversibly damaged because of the bath penetration and creation of a monolith of refractory materials and bath. Formation of the refractory materials and bath monolith is related to the pot design that places the insulating layers directly on the floor that act like an infinite heat absorbing medium. The bricks on the bottom area of the wall are less penetrated by the bath indicating the fact that this area is colder compared to the bottom from the center of the pot.

Appropriate location of the bath solidification-melting isotherm

At the performed autopsies it was found that the bath solidification-melting isotherm was located outside the cathode block, deeply inside the refractory layers.

Sidewall protection through a slope

The performed slope measurements showed that, although the fillet was slightly eroded at metal-bath interface, an adequate slope was created on the surface of the fillet and of the silicon carbide slabs.

Quality and performance of the materials used for pot construction

Cathode blocks

The performed autopsies revealed that the cathode blocks produced in Romania having 80% gas calcined anthracite and 20% graphite (GCA type) are prone to horizontal cracking, **Figure 5**, and will not withstand the 120 kA amperage. The purpose on the long term was for Alro to use high quality cathodes that were fully qualified in compliance with the aluminium industry standards. First step of the qualification process was to send the samples taken from the domestic cathode blocks to be analyzed in an international certified laboratory and to compare the results with the results achieved for other types of blocks from other producers.

Fig. 5. Metal infiltrations in the horizontal cracks of a domestic cathode.

Two cathode samples were analyzed (taken perpendicularly on the forming direction of the cathode blocks) for petroghaphycal analysis and the results are presented in the **Table 1.**

Table 1.

Petrographycal composition analysis of the domestic cathode samples

Cathode no.	**224-02**	**224-08**
Anthracite	%, of the volume	%, of the volume
+ 300 μm	35.2	29.5
300 - 100 μm	7.5	4.0
100 - 10 μm	6.2	8.4
total	**48.9**	**41.9**
Petroleum coke		
+ 300 μm	0	0.1
300 - 100 μm	2.3	4.3
100 - 10 μm	10.7	16.1
total	**13.0**	**20.5**
Binding material phase (anthracite and petroleum coke, fine size grain < 10 μm, mixed with pitch coke)	**22.2**	**19.7**
Soft Graphite Material		
+ 300 μm	0.1	2.5
300 - 100 μm	0.9	0.7
100 - 10 μm	4.9	2.3
total	**5.9**	**5.5**
Pores	**9.1**	**11.2**
Minerals	**0.9**	**1.2**
TOTAL	**100**	**100**
Medium-max. oil reflexion, (25 points)	**10.83%**	**9.52%**

Results interpretation

a. The petrographycal analysis revealed different types of anthracite in each sample, as it was expected, because the sample 224-02 was a GCA type and the sample 224-08 was a ECA type.

b. The presence of the plumbaginous petroleum coke was revealed as partial replacement for the electrographite. The usage of the plumbaginous petroleum coke increases the cathode blocks distructive process in the electrolysis pots. Both cathode samples had a significant percentage of plumbaginous petroleum coke.

c. The ECA and GCA type samples were similar, especially in terms of density, thermal conductivity, ash content, compression resistance.

d. The values of the expansion to sodium attack in certain domestic cathodes samples are higher than the values obtained when testing blocks of other producer, performed in the same laboratory.
e. The domestic blocks have one of the highest resistivities ever measured by the laboratory where they were tested.
f. Other properties ranged within the normal values.

Actions taken

The cathode blocks technical specification has been revised in terms of values and the mechanical- chemical properties.

Import blocks have been tested and qualified.

The domestic cathode blocks have no longer been used, instead imported cathode blocks have been used during the amperage increase period and at present.

II. Ramming paste

The performed autopsies revealed that the hot ramming paste produced in ALRO is prone to cracking and therefore to metal and electrolyte infiltrations.

Four samples of hot ramming paste were tested in a worldwide certified laboratory and the results are presented in **Table 2.**

Table 2.

Laboratory results achieved for Alro hot ramming paste

Sample no.	**03-262 01A**	**03-262 01B**	**03-262 02A**	**03-262 02A**
Green paste density , g/cm^3	1.540	1.554	1.563	1.587
Dried green paste density, g/cm^3	1.296	1.308	1.316	1.336
Weight loss , %	4.3	4.2	4.5	4.4
Medium dimensional change %	-0.95	-0.59	-0.72	-0.34
Volume change , %	-2.82	-1.76	-2.15	-1.02
Coking value in the pot, %	72.8	73.3	71.8	72.2
Baked paste density, g/cm^3	1.516	1.515	1.526	1.533
Electrical resistivity , μΩm	63.5	64.1	56.2	58.6
Air permeability, nPm	4.49	3.21	3.73	3.27
Ash content, %	3.14	3.14	3.17	3.18
Metals, %:				
Ca	0.154	0.154	0.154	0.154
Fe	0.436	0.431	0.451	0.448
Na	0.039	0.038	0.037	0.037
Ni	0.004	0.006	0.004	0.004
S	0.53	0.51	0.50	0.51
Si	0.536	0.569	0.518	0.534
V	0.006	0.006	0.006	0.006
Real density, g/cm^3 - He	1.987		1.997	
Thermal conductivity, W/mK	2.85	3.20	3.54	3.24
Thermal dilatation coefficient, ppm/^{o}C	4.97	5.15	5.09	5.11
Cold compression resistance, kg/cm^2	131	155	203	218
Young module, N/m^2 x 10^8	10.8	14.9	18.6	21.0
Bending resistance, kg/cm^2	27	39	51	38
Expansion at sodium, %	2.20	1.86	1.21	1.57
Absorption of sodium, g/cm^3	0.47	0.44	0.46	0.44

Results interpretation

a. Expansion to sodium attack: The values of ALRO hot paste containing plumbaginous coke are high, and conclusively, this kind of paste is not viable. The values must be less than 1.0%, as the lowest possible level.
b. The low ash level shows that the anthracite or graphite have replaced to a certain extent other carbon materials, but the paste contains also petroleum coke or metallurgical coke, taking into account the high values obtained for the expansion to sodium attack.
c. Other properties ranged within the normal values.

Actions taken

The technical specification for the cold ramming paste applied at ambient temperature was drafted.

Different types of imported cold ramming paste have been tested and qualified.

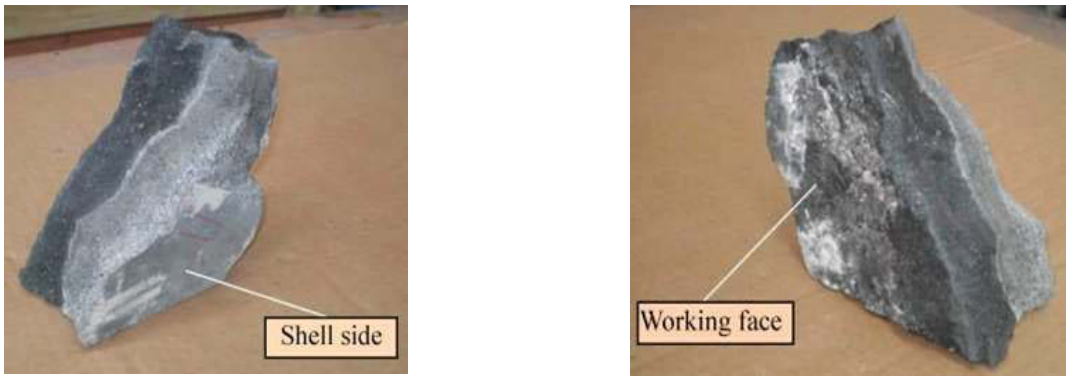
The hot ramming paste produced in ALRO has no longer been used, instead imported cold ramming paste has been used during the amperage increase period and at present.

Nitrided silicon carbide slabs

The nitrided silicon carbide slab (Si_3N_4-SiC) used and recovered from a stopped electrolysis pot was analyzed in terms of:

- description of the general appearance and of the cross section;
- mineral composition in different positions;
- microstructure analysis by SEM and elements composition by EDAX.

The recovered silicon carbide slab is shown in **Figure 6.** The darker area with electrolyte deposit represents the inner work side and the opposite side slightly covered by grout represents the shell side.



a) b)

Fig. 6. Appearance of the sample: a – shell view; b – work side view (the side contacting the bath)

Description of the cross section

The sample was split into 5 layers, as seen in **Figure 7**, starting from the inner work side towards the outer shell side.

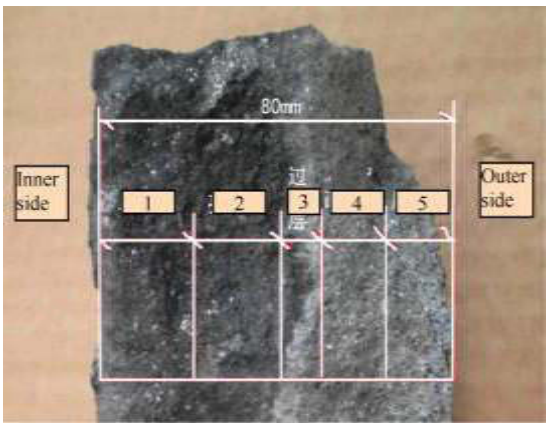


Fig. 7. Layer delimitation

1. Black- pitch colour layer: section up to 20 mm from the work side;
2. Brilliant black colour layer: section between 20-40 mm from the work side;
3. Transition layer: section between 40 – 50 mm from the work side. This section seems to be white and thin, connecting the inner black layers and the outer layers;
4. Loose layer: section between 50-65 mm from the work side. This section is loose and can be crushed by hand;
5. Original layer: section from 65 mm at the outer side, namely the area of up to 15 mm from the outer side. Visually, it generally continues to have the original shape/ appearance.

XRD Analysis

XRD test is made on the specimens taken from each layer and from the electrolyte deposited on the work side.

The results are indicated in **Figure 8** which shows that SiC remains the main phase.

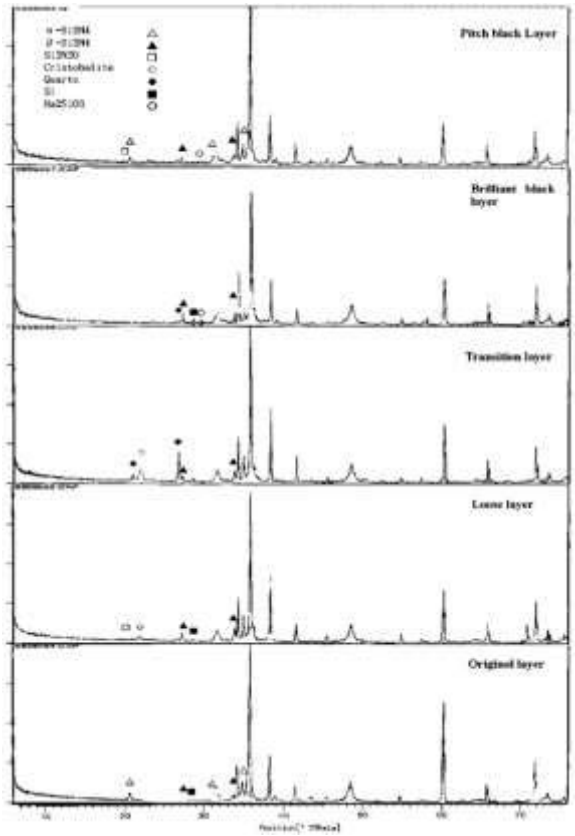


Fig. 8**.** XRD Spectrum of the 5 layers

The XRD quantitative analysis is illustrated in **Table 3** below.

Table 3.

XRD analysis results, %

Item	α-Si_3N_4	β-Si_3N_4	Si	Cristobalite	Quartz	Si_2N_2O	Na_2SiO_3
Black- pitch layer	6	4	-	-	-	< 1	1 - 3
Brilliant black layer	-	9	1	-	< 1	-	3
Transition layer	-	7	-	3 - 5	5	-	-
Loose layer	-	10	< 1	3		< 3	-
Original layer	14	1 - 3	< 0.5	-	-	-	-

As shown in the XRD analysis result, α-Si_3N_4 exists in the slab only in the pitch black layer and in the original layer, and its content is lower in the pitch black layer than it is in the original layer.

During the operation, SiC slab in the pot is exposed to an oxidising environment (CO, CO_2, O_2). Normally, the resistance of Si_3N_4 to oxidation is lower than the resistance of SiC, and the resistance of α-Si_3N_4 is lower than that of β-Si_3N_4. Thus, except for the pitch-black layer and the original layer, the α-Si_3N_4 in the other layers has already oxidised. Since β-Si_3N_4 shows a better oxidation resistance capacity as compared to α-Si_3N_4, it can be detected in all the layers.

Results interpretation

a. The nitrided SiC slabs show no quality problems considering that the results of the XRD and SEM analysis for the slab side towards the shell are almost the same with those of the original slab.

b. The consumed slab forms flakes from the work side (coming in contact with the bath) towards the shell side and the XRD, SEM and EDAX results of different layers differentiate distinctly one from the other.

Actions taken

The nitrided SiC slabs continue to be used for the electrolysis pots relining in ALRO.

Refractory bricks

The purpose was to assess the strength of the domestic refractory bricks, using the CUP test, to bath erosion as it takes place in the electrolysis pots.

Table 4 presents the results achieved in the laboratory tests.

Table 4.

Laboratory analysis results for refractory bricks delivered by 2 Romanian producers

Description	**Domestic producer 1**				**Domestic producer 2**			
Samples	**1**	**2**	**3**	**Average**	**1**	**2**	**3**	**Average**
Original hole dimensions								
- Height, cm	8.831	8.959	8.832		8.834	8.854	8.864	
- Diameter, cm	2.668	2.661	2.655		2.665	2.665	2.627	
- Area, cm^2	23.56	23.84	23.46		23.43	23.60	23.29	
Bath weight, g	91.0	89.5	87.3		87.3	85.7	85.5	
Final hole dimensions								
- Height, cm	9.143	9.234	9.175		8.840	8.889	8.952	
- Diameter, cm	3.790	2.782	3.999		2.699	2.716	2.813	
- Area, cm^2	34.65	25.69	36.69		23.86	24.14	25.18	
Distance in the erosian area, cm	2.598	7.374	2.184		N/A	N/A	N/A	
Difference final vs. original								
- Height, cm	0.312	0.275	0.337	**0.308**	0.006	0.035	0.088	**0.043**
- Diameter, cm	1.122	0.121	1.344	**0.862**	0.047	0.051	0.186	**0.095**
- Area, cm^2	11.09	1.85	13.23	**8.72**	0.43	0.55	1.90	**0.96**

Results interpretation

a. The bricks delivered by the producer #2 have had the most unsatisfactory performance of all the tests ever performed. All three bricks failed and the bath came out of the open pores almost immediately after the melting.

b. The bricks from the producer #1 also had a poor performance, however, two of the three bricks have sufficiently held the molten bath such that the corrosion test can be completed.

c. the weak strength to the bath etching is the cause concurring to the formation of molten refractory material and bath monolith in Alro pots. The impact of the monolith formation over the pot lifetime is still unclear (our pot are still placed on the earth)

Actions taken

The technical specification for the refractory bricks was revised in terms of values and mechanical-chemical properties.

Refractory bricks from other Romanian producers and external producers have also been tested and qualified.

The refractory bricks from the two domestic producers have no longer been used, instead refractory bricks from another domestic producer and imported bricks have been used during the amperage increase period and at present.

Pot construction and operation

The brickwork techniques have been evaluated to determine whether they can be used on the test pots and on the remaining pots that are to operate with increased amperage. This involves the following:

- Quality of the ramming paste and the ramming operations;
- Other brickwork operations such as bricks setting, bus bar embedding;
- Assessing the brickwork materials recording system. In this respect, a database was created where all the materials used for the pot relining, together with related comments, are input.

Some pot autopsies revealed a bedding of the ramming paste layers, which indicated that he paste (hot paste produced in Alro) was over-rammed.

A small number of the analysed pots had holes over the cathode surface. These holes are sometimes produced by the areas which are overheated during the heating period.

The port start-up procedure was changed in order to have the pot brought to the steady state as soon as possible.

The cathode blocks embedding procedure was changed in order to prevent their cracking.

Conclusions

By a hard team working and following the implementation of a number of innovating solutions, the following performances have been achieved:

- Increase the pots lifetime from 1440 to 2860 days;
- Decrease the consumption of direct current reactive electric power from 14.18 MW·h/ t to 13.28 MW·h/t;
- The power efficiency increased from 92.3% to over 95.5%;
- Following the pot design change, the electric power amperage was significantly increased such that currently the work amperage is 120 kA.

The materials included in the cathode unit have been characterized in terms of mechanical-chemical properties. Everything in the cathodes affect thermal balance. Failure mode give us important clues in designing of technical specs of the materials.

Based on the laboratory test results, the technical specifications for the materials included in the cathode unit have been revised and other, both domestic and imported materials have also been tested and qualified.

After all this work coming together another conclusion was that the increasing lifespan of the pots need to be well balanced between design, material quality, construction, start-up and operation. Special thanks to Richard Jeltsch, from were we learned about pots autopsy, interpretations of result and other hints that help us to improve continously our results.

One major conclusion can be drawn from the amperage and production increase experience: by a selective use of retrofit technology and by amperage increase, a 50 year-old smelter can remain competitive on the market.

REFERENCES

1. Gh. Dobra, C. Stanescu et al., „Cell capacity increase program at Alro", *Light Metals 2005, 311-316.*
2, Gh. Dobra, C Stanescu et al, „Production Boost at ALRO" *Light Metals 2007*
3. M. Cilianu, Gh. Dobra et al., „Changes in operating practice and vertical integration boosts ALRO performance" : ALRO paper Krasnoyarsk 2015 page 359-370.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ДИБОРИДА ТИТАНА

Е. С. Горланов, В.Ю. Бажин, С.Н. Федоров

Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

Введение

В системе *Ti-B-C-O* образуется ряд соединений, имеющих большое значение для народнохозяйственного развития. В частности, TiB_2, TiC и B_4C, обладая в компактном виде высокими прочностью, теплопроводностью, стойкостью против износа, агрессивных сред и нейтронного облучения, применяются в качестве огнеупоров, износостойких и термостойких покрытий и изделий, компонентов брони, а также в качестве поглощающего материала для регулирующих стержней ядерных реакторов [1]. Такие соединения, как TiO, $TiBO_3$ и TiC_xO_{1-x}, являясь термостабильными полупроводниками и имея хорошие термоэлектрические свойства, применяются в качестве полупроводниковых и термоэлектрических изделий в автономных устройствах.

Однако сложность высокотемпературного (1500÷2000 °С) производства порошков этих материалов обуславливает их высокую стоимость и накладывает серьезные ограничения на использование в народнохозяйственных отраслях общего назначения. К примеру, более 50-ти лет известны полезные свойства оксидных полупроводников TiO для термоэлектрических устройств [2] или диборида титана TiB_2 как металлоподобного проводника и огнеупора [3]. Эти материалы имеют потенциал для революционных инноваций в металлургии и в утилизации «бросового» тепла от горячих источников (поверхности металлургических агрегатов, отходящие газы и др.). Однако высокая стоимость (от 100 до 1000 $/кг порошка) и отсутствие технологий синтеза в промышленных объемах сдерживают их широкое применение. И это объективное ограничение, поскольку столь высокая стоимость в сравнении, например, с углеродными изделиями не сможет окупить затрат на новые материалы даже за весь срок службы металлургических агрегатов.

В этой связи, передовые научные организации, мировые производители огнеупоров и металлов в последние 10-15 лет ведут интенсивные поисковые исследования способов синтеза тугоплавких материалов на основе оксидов и боридов титана с целью снижения их стоимости [4-9]. Достигнуты определенные успехи, но о коммерческих технологиях получения и применения этих материалов в широких масштабах не сообщалось.

Обоснование и подготовка карботермического синтеза

Настоящие исследования особенностей и перспектив синтеза тугоплавких соединений в системе Ti-B-O-C предприняты для снятия экономических ограничений широкого применения боридов, оксидов и оксикарбидов титана в металлургической промышленности. Предполагается, что использование доступных и дешевых исходных компонентов для их получения в низкотемпературных условиях до 1070 °С на простом стандартном оборудовании позволит значительно снизить стоимость этих порошков до уровня коммерческого использования. Такими соединениями являются оксиды титана и бора в гидратированной форме метатитановой ($H_2TiO_3 = TiO_2 \bullet H_2O$) и борной ($H_3BO_3 = 1/2B_2O_3 \bullet 3/2H_2O$) кислот, позволяющих применять растворные методы смешивания реагентов для увеличения реакционной поверхности, в частности золь-гель технологии.

Но и в этом случае реакции карботермического восстановления с участием трех исходных реагентов при 1030÷1070°С имеют эндотермический характер, что требует значительных энергетических затрат для активирования синтеза оксикарбоборидов.

$$TiO_2 + B_2O_3 + 5C \leftrightarrow TiB_2 + 5CO \quad \Delta G^0_{1300} = 210 \text{ кДж/моль} \qquad (1)$$

По данным [10-12], реакция (1) при атмосферном давлении становится термодинамически возможной ($\Delta G_R < 0$) только при 1327 °С и при 1027 °С, если снизить давление в системе в

100 раз. К тому же в практике карботермического восстановления существует необходимость увеличения энергетических затрат на 20-25% относительно термодинамически обоснованных.

Преодолеть эти ограничения предполагается использованием известной особенностью оксида титана – изменением энергетического состояния при фазовом переходе анатаза в рутил $a\text{-}TiO_2 \rightarrow r\text{-}TiO_2$. В этот период происходит перестройка порядка кристаллической решетки, увеличивается подвижность ее составных частей и, таким образом, стимулируется реакционная способность оксида титана. Но *анатаз-рутил трансформация* (*ART*) происходит в интервале температур 600÷800 °С [13], энергетики которых недостаточно для фазообразования целевых продуктов в системе $TiO_2\text{-}B_2O_3\text{-}C$. В этом случае, восстановление стабильного неактивного рутила $r\text{-}TiO_2$ углеродом становится возможным только в интервале 1350÷1550 °С [11].

Наиболее надежным способом стабилизировать анатаз является внесение в его решетку примесных элементов. В частности, допированием анатаза фтором в определенных условиях можно значительно повысить его стабильность [14, 15] до температурного и энергетического интервалов, в которых возможны карботермические реакции синтеза оксикарбоборидов титана в системе *Ti-B-O-C*. Для их осуществления в приложении к низкотемпературным условиям разработана и реализована золь-гель технология подготовки оксида титана в исходной форме метатитановой кислоты H_2TiO_3.

Процесс её модифицирования (допирования) фтор-ионом проводили с использованием гидролиза по схеме:

$$TiO_2 \cdot xH_2O + NH_4OH + xHF \rightarrow TiO(OH)_{2-x}F_{x\downarrow} + xH_2O + NH_3 \qquad x \leq 1 \qquad (2),$$

который в присутствии фтористоводородной кислоты (источник фтор-иона) и гидроксида аммония (активатор гидролиза и регулятор pH) протекает с образованием комплексного осадка метатитановой кислоты. С разогревом аморфной допированной смеси в атмосфере воздуха при 300÷400 °С в период кристаллизации анатаза из осадка происходит удаление воды

$$TiO(OH)_{2-x}F_x \rightarrow a\text{-}TiO_{2-x}F_x + H_2O\uparrow \qquad (3)$$

с получением допированного анатаза.

Для определения интервалов *ART* модифицированный фтором оксид титана последовательно подвергался нагреву до 1100 °С в различных атмосферах (рис.1). Каждая из полученных точек на графике отражает количество рутильной фазы после нагрева и выдержки не модифицированных (TiO_2) и допированных ($TiO_{2-x}F_x$) образцов при фиксированной температуре в течение 15 минут.

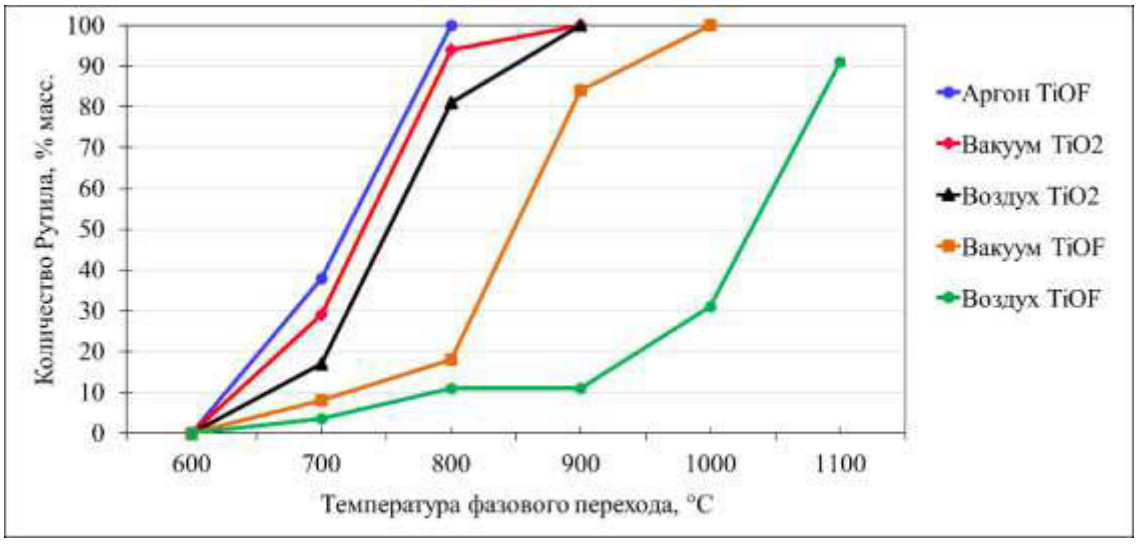


Рис. 1. Динамика рутилизации оксида титана

Как следует из полученных данных, нагрев аморфного оксида титана в вакууме и особенно в аргоне стимулирует *ART* переход. Повышенная реакционная способность анатаза *a-$TiO_{2-x}F_x$* при 800÷1000 °С наиболее длительный период поддерживаться в присутствии кислорода. Поэтому активирование *a-$TiO_{2-x}F_x$* в составе реакционной смеси *TiO_2-B_2O_3-C* предполагает его восстановление с образованием гомологического ряда оксидов *Ti_nO_{2n-1}* одновременно с процессом *ART* в установленных температурных и атмосферных условиях. Одновременно – ключевое определение процессов восстановления модифицированного оксида титана. Это означает, что с углеродом взаимодействует не конечная рутильная фаза *r-TiO_2*, а промежуточная анатазная с находящейся в процессе перестройки кристаллической решеткой:

$$a\text{-}TiO_{2-x}F_x + C \rightarrow Ti_nO_{2n-1} + xF\uparrow \quad (x = 0 \div 1,\ n = 1 \div 4) \qquad (4).$$

Таким образом, предполагается, что в текущем интервале температур 800÷1000 °С, несмотря на незначительный эндотермический барьер реакции (4), активированный оксид титана будет последовательно восстанавливаться углеродом до карбида титана по схеме *$TiO_2 \rightarrow Ti_4O_7 \rightarrow Ti_3O_5 \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiO \rightarrow TiC$*. Важно также учитывать, что последняя стадия процесса *$TiO \rightarrow TiC$* осложняется образованием непрерывного ряда твердых растворов. В результате, получаемые монооксид и карбид с недостатком кислорода и углерода могут рассматриваться как твердый раствор *TiC-TiO* или как карбид титана, в решетке которого часть атомов углерода замещается атомами кислорода *TiC_xO_{1-x}*. Это означает, что эта фаза находится в процессе перестроения кристаллической решетки и является также *активной* для взаимодействия в реакционной смеси *TiO_2-B_2O_3-C*. Поэтому свежеобразованные нестехиометрические оксикарбиды *TiC_xO_{1-x}* при дальнейшем нагреве и выдержке при 1030÷1070 °С термодинамически и кинетически являются лучшими стартовыми фазами для взаимодействия с углерод- и борсодержащими компонентами с последующим образованием диборида титана *TiB_2*.

$$TiC_xO_{1-x} + B_2O_3 + xC \rightarrow TiB_2 + yCO \qquad (5).$$

Таким образом, предполагается экспериментально подтвердить и/или уточнить полный цикл фазообразования в системе *TiO_2-B_2O_3-C*.

Эксперимент

После допирования исходного аморфного оксида титана в его гелеобразный раствор *$TiO(OH)_{2-x}F_x$* последовательно при постоянном перемешивании добавляли остальные компоненты реакционной смеси: борную кислоту и углерод в виде сахарозы до мольного соотношения *$TiO_2 : B_2O_3 : C$* от стехиометрического 1:1:5 до 1:5:10. Готовая смесь сушилась при комнатной температуре, затем – при 80-90 °С в сушильном шкафу. Полученный агломерированный композит *TiO_2-B_2O_3-C* нагревался в водоохлаждаемой герметичной ячейке с возможностью регулировки газовой среды (рис.2).

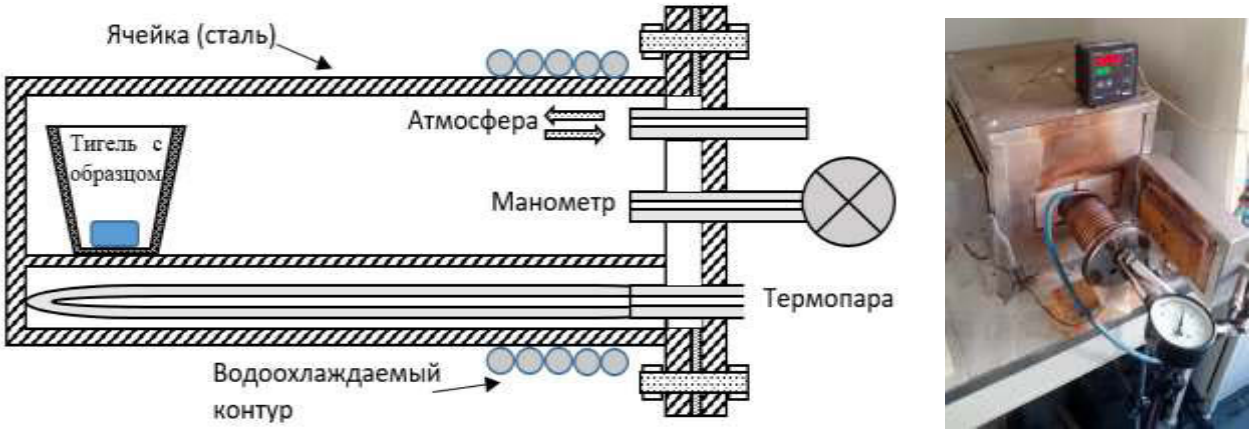


Рис. 2. Схема реакционной ячейки и установка в сборе

Для поддержания оксида титана в активном состоянии разогрев до 800÷1000 °С производили в воздушной атмосфере. По достижении температуры 800÷1000 °С в системе устанавливали динамический вакуум для удаления выделяющихся газов. После нагрева до температуры выдержки системы при 1030÷1070 °С в течение 3-4 часов устанавливался вакуум около 1-3 кПа. В некоторых случаях завершение эксперимента производили в атмосфере аргона.

По окончании выдержки при фиксированной температуре и завершении низкотемпературного синтеза оксикарбоборидных фаз, реакционную ячейку охлаждали до комнатной температуры с последующим демонтажем. Образцы извлекались из реакционной зоны, взвешивались и направлялись на рентгенофазовый анализ РФА (излучение CuK_α).

Результаты эксперимента и их обсуждение

Прежде всего необходимо убедиться в возможности восстановления допированного оксида титана углеродом и определить порядок и глубину фазообразования при нагреве реакционной смеси до 1050 °С. Для этой цели растворным способом готовились композиции с мольным соотношением $a\text{-}TiO_{2-x}F_x : C$ = 1:13. После сушки черный агломерат в атмосфере аргона выдерживали 2 часа при 1050°С.

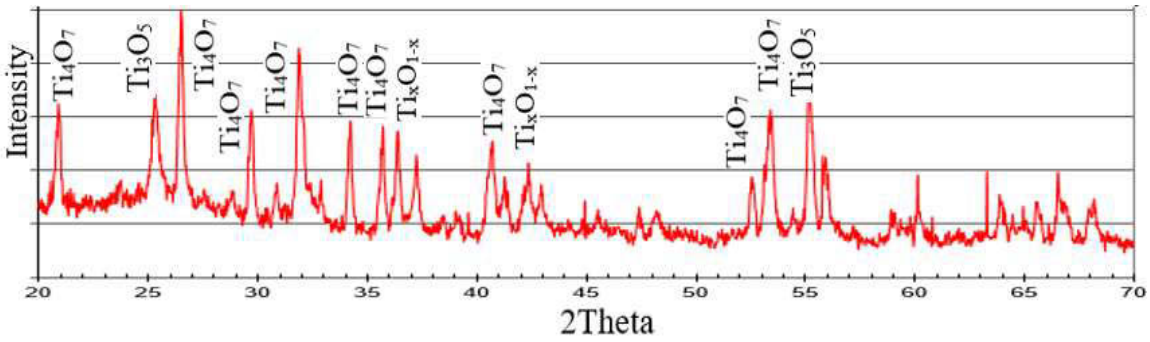


Рис. 3. Результаты РФА образцов $1TiO_2 : 13C$ после выдержки в течение 2 часов при 1050 °С в разряженной атмосфере.

Как следует из представленных результатов РФА продуктов реакции $a\text{-}TiO_{2-x}F_x + C \rightarrow Ti_nO_{2n-1} + xF\uparrow$, фазообразование последовательно развивалось от анатазной фазы $a\text{-}TiO_2 \rightarrow Ti_4O_7 \rightarrow Ti_3O_5 \rightarrow Ti_xO_{1-x}$ до нестехиометрического оксида титана. Это означает, что исключается 2 этапа фазовых превращений:

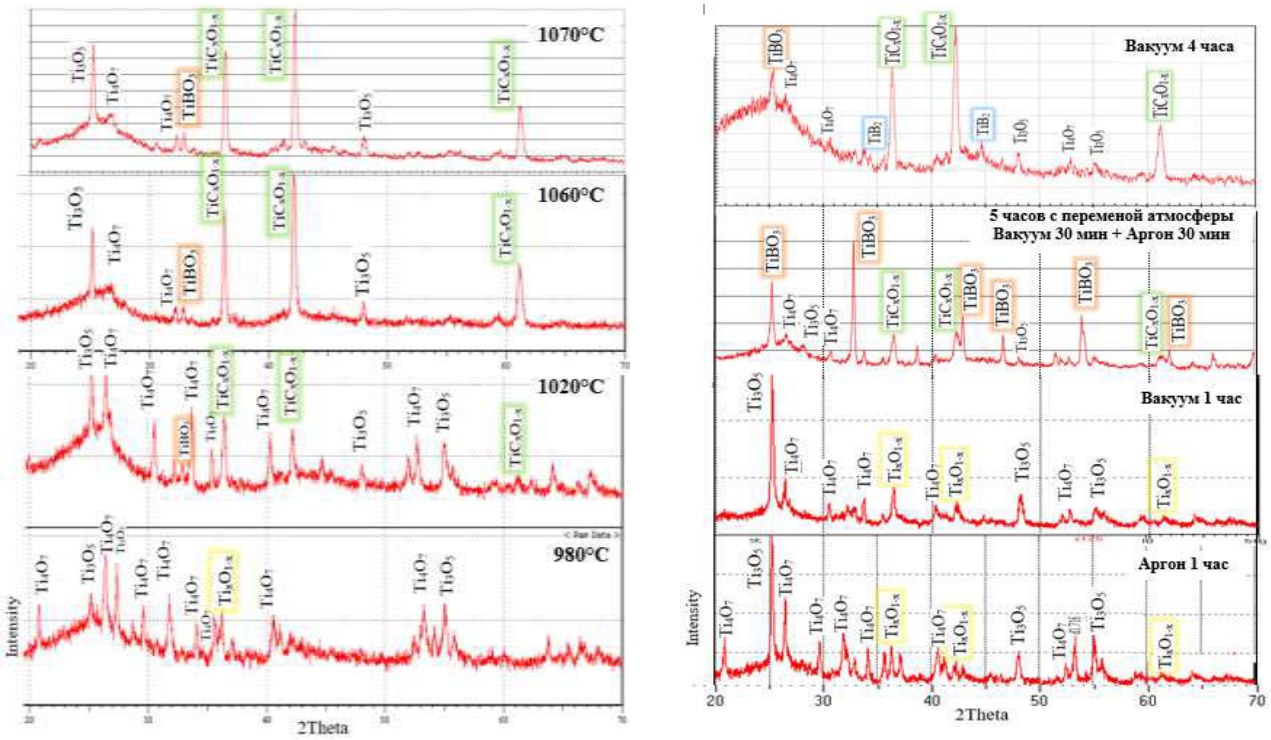
- Рутилизация оксида титана.

Фазообразование развивается непосредственно от анатазной модификации, т.е. в процессе активирования кристаллической решетки и повышения реакционной способности TiO_2.

- Образование фазы Ti_2O_3.

Фазы Ti_2O_3 не обнаружено, но четко выделяются два основных пика фазы Ti_xO_{1-x} (рис. 3), т.е. энергетически и кинетически системе выгоднее от Ti_3O_5 перейти к формированию нестехиометрического монооксида титана: $1/3Ti_3O_5 + C \rightarrow Ti_xO_{1-x} + CO$.

Таким образом, допирование оксида титана фтором позволяет системе экономить энергию на фазообразование гомологического ряда Ti_nO_{2n-1} и осуществлять процесс при температурах ниже 1070 °С. Подтверждением этому служат данные следующей серии экспериментов (рис. 4). При температуре выдержки в разряженной атмосфере до 1000°С развиваются только первые две стадии восстановления оксида титана $TiO_2 \rightarrow Ti_4O_7 \rightarrow Ti_3O_5$ с начальным переходом к выделению монооксида при 980 °С: $Ti_3O_5 \rightarrow Ti_xO_{1-x}$.



а) выдержка 4 часа, вакуум б) выдержка при 1050°C

Рис.4. Результаты РФА образцов *1TiO₂-2B₂O₃-10C*

С увеличением температуры процесс развивается с высокой скоростью. Выдержка в течение 1 часа в атмосферах аргона и вакуума при 1050 °C приводит к интенсификации образования монооксида Ti_xO_{1-x}. С увеличением длительности выдержки в интервале 800÷1070 °C с участием Ti_xO_{1-x} развивается два конкурирующих процесса – карботермическое восстановление эволюционирует до нестехиометрической фазы оксикарбида TiC_xO_{1-x} и в контакте с B_2O_3 развивается фазообразование еще одного промежуточного соединения $TiBO_3$:

$$1/xTi_xO_{1-x} + (1/x + x)C \rightarrow TiC_xO_{1-x} + 1/xCO \quad (6)$$

$$1/xTi_xO_{1-x} + 1/2B_2O_3 \rightarrow TiBO_3 \quad (7)$$

В общем виде и в составе смеси эти два параллельно идущих процесса можно представить следующим образом:

$$Ti_xO_{1-x} + 1/2B_2O_3 + yC \rightarrow TiBO_3 + TiC_xO_{1-x} + zCO. \quad (8)$$

Дальнейшее восстановление этой смеси при 1050 °C требует достаточных количеств оксида бора и углерода:

$$2TiBO_3 + (5+2x)C \rightarrow TiB_2 + TiC_xO_{1-x} + (5+x)CO \qquad 0 \le x \le 1 \quad (9)$$

$$TiC_xO_{1-x} + B_2O_3 + 2(2-x)C \rightarrow TiB_2 + (4-x)CO. \quad (10)$$

При их недостатке в рассматриваемых экспериментах получили продукт оксикарбид титана с примесью диборида титана TiB_2 (рис.4б).

Таким образом, по результатам исследований обнаруживается следующая последовательность карботермического восстановления оксида титана:

$$TiO_2 \rightarrow Ti_nO_{2n-1} \rightarrow TiBO_3 \rightarrow TiC_xO_{1-x} + TiB_2 \rightarrow TiB_2 \quad (11).$$

При корректном составлении исходной реакционной смеси и достаточном количестве исходных компонентов конечной фазой синтеза является диборид титана TiB_2.

С учетом установленных особенностей фазообразования в системе TiO_2-B_2O_3-C и зависимости выхода конечного продукта от исходного состава смеси, атмосферы и температурного режима синтеза, проведена серия экспериментов с повышенным избытком оксида бора. На рис. 5 представлены результаты этих исследований.

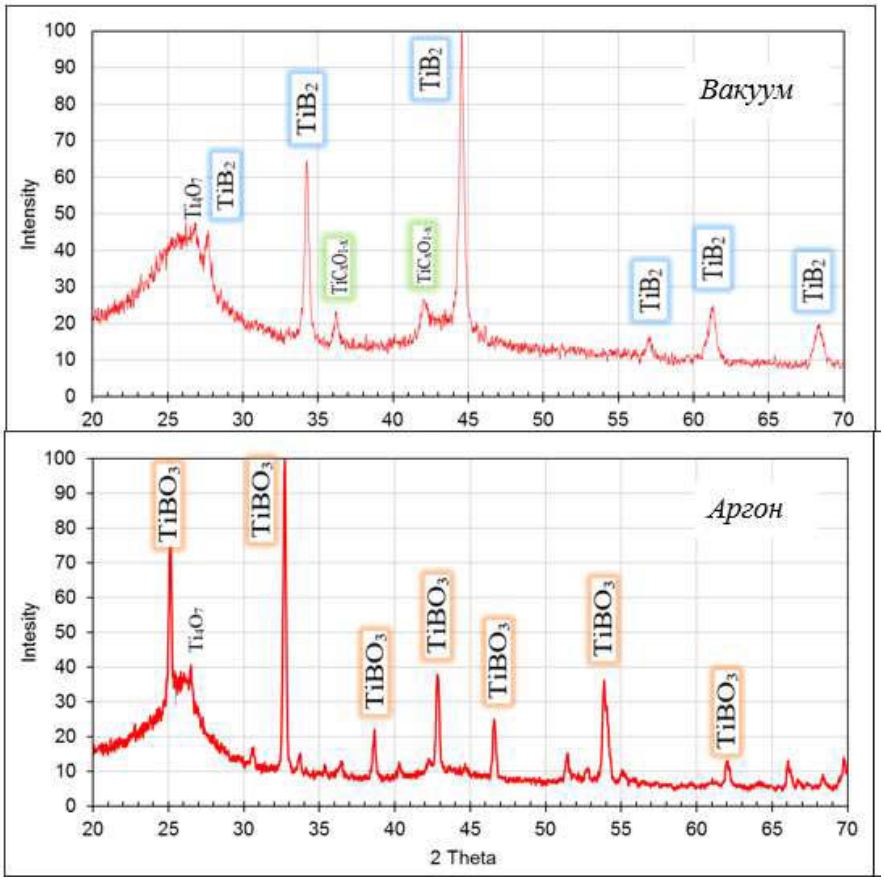


Рис.5. Результаты РФА образцов *1TiO₂-5,4B₂O₃-10C* после выдержки в течение 4 часов при 1050°С

В результате синтеза смеси *1TiO₂-5,4B₂O₃-10C* в атмосфере аргона при 1050 °С получен окисленный диборид титана – борат титана *TiBO₃* со следами оксидов титана, что связано с присутствием кислорода в инертном газе:

$$TiB_2 + 9/4O_2 = TiBO_3 + 1/2B_2O_3\uparrow \quad (12).$$

Проведением эксперимента в вакууме получен диборид титана *TiB₂* со следами недовосстановленного оксикарбида титана:

$$TiC_xO_{1-x} + B_2O_3 + 2(2-x)C \rightarrow TiB_2 + (4-x)CO \quad (13).$$

На следующем этапе осуществлялось моделирование условий приготовления и обжига углеродной смеси Графит/Антрацит (Г/А = 50/50) с оксидами титана и бора. Смешиванием сухой углеродной и гелеобразной оксидной составляющих готовилась композиция (Г/А) : (*1TiO₂-5,5B₂O₃-8C*) = 46 :54 (% мас.) с последующим прессованием при 200 кгс/см^2, сушкой таблетированных «зеленых» заготовок при 60-80 °С и предварительным их обжигом на воздухе при 450°С под слоем нефтяного коксика.

Предварительно подготовленные образцы диаметром 26 мм и высотой 8-10 мм помещались в ячейку (рис.2) под слой коксика с последующим разогревом и выдержкой в умеренном вакууме около 2 кПа при 1050°С в течение 4 часов. Результаты РФА продуктов низкотемпературной обработки представлены на рис. 6.

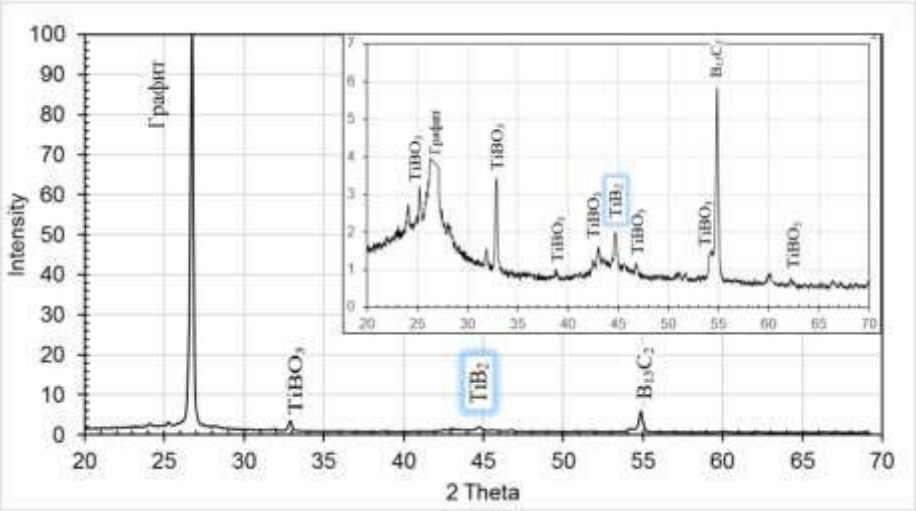


Рис.6. Результаты РФА образцов (Г/А) : (*1TiO₂-5,5B₂O₃-8C*) = 46 : 54
после выдержки в вакууме при 1050°С в течение 4 часов

На фоне основной графитовой составляющей можно выделить только главные пики *TiB₂*, *TiBO₃* и *B₁₃C₂* с очень низкой интенсивностью, что свидетельствует о невысоком содержании этих соединений в конечном продукте низкотемпературной обработки. Способ и условия приготовления исходной смеси позволяют предполагать, что основная их часть находится в межзеренном пространстве, то есть является связующим графитовых зерен обожженных образцов. Для большей информативности об их присутствии пик графита частично удален (поле в углу рентгенограммы).

Полученные данные свидетельствуют о принципиальной возможности синтеза *TiB₂* в условиях, приближенных к условиям обжига катодных углеграфитовых блоков. Присутствие кислорода в составе газовой смеси CO/CO_2 приводит к окислению диборида титана в составе углеродных образцов до бората титана *TiBO₃*. Поэтому дальнейшие исследования будут направлены на увеличение концентрации диборида титана в составе углеродных изделий и уменьшение влияния газовой атмосферы обжиговой ячейки на конечный состав композиции Углерод - *TiB₂*.

Выводы

1. Допирование аморфного оксида титана фтором позволяет в системе *TiO₂–C* осуществлять полный цикл фазообразования в ряду Ti_nO_{2n-1} при температурах ниже 1000°С.
2. В системе *TiO₂-B₂O₃-C* реализовано последовательное фазообразование $TiO_2 \rightarrow Ti_nO_{2n-1} \rightarrow TiBO_3 \rightarrow TiC_xO_{1-x} \rightarrow TiB_2$ в условиях низкотемпературного синтеза при 1030÷1050°С.

В зависимости от исходного состава реакционной смеси и конечных условий синтеза по одной технологии могут быть получены отдельные продукты – *TiBO₃, TiC_xO_{1-x}* и *TiB₂*.

3. Показана принципиальная возможность низкотемпературного синтеза *TiB₂* в составе углеграфитовых изделий в условиях низкого парциального давления кислорода в газовой смеси обжиговых печей.

Реакционная смесь ***TiO₂-B₂O₃-C* в виде геля** может быть использована **в качестве связующего** для изготовления углеродных или других огнеупорных изделий (безпековая связка).

ЛИТЕРАТУРА

1. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справ. изд. Под ред. Косолаповой Т. Я. – М.: Металлургия, 1986, 928 с.
2. Иоффе, А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы / А.Ф. Иоффе; АН СССР, Ин-т полупроводников. – М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1960. – 188 с.

3. 3028324 US. Int. Cl. 204-67. Producing or refining aluminum / Ransley C.E.; The British Aluminium Company. - Appl. No. 660994; Filed: May 23, 1957; Date of Patent: April 3, 1962. – 34 p.
4. Axelbaum, R.L. Wet chemistry and combustion synthesis of nanoparticles of TiB_2 / R.L. Axelbaum et al. // NanoStructured Materials. – 1993. - No.2. – P.139-147.
5. Krishnarao, R.V. Studies on the formation of TiB2 through carbothermal reduction of TiO_2 and B_2O_3 / R.V. Krishnarao, J. Subrahmanyam // Materials Science and Engineering A362. – 2003. – P.145-151.
6. Chen, L. A facile one-step route to nanocrystalline TiB_2 powders / L. Chen et al. // Materials Research Bulletin. – 2004. – No.39. – P.609–613.
7. Ziemnicka-Sylwester, M. TiB_2-Based Composites for Ultra-High-Temperature Devices, Fabricated by SHS, Combining Strong and Weak Exothermic Reactions / M. Ziemnicka-Sylwester // Materials. – 2013. – No. 6. – P.1903-1919. - doi:10.3390/ma6051903.
8. Пат. 2498880 Российская Федерация. МПК B22F, C01B, C04B. Способ получения порошка диборида титана для материала смачиваемого катода алюминиевого электролизера / Иванов В.В. и др.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО "Сибирский федеральный университет". - 2012134603/02; заявл. 13.08.2012; опубл. 20.11.2013, Бюл. № 32. – 2 с.
9. Блохина, И. А. Карботермический синтез и окисление порошков TiB_2: спец. 05.16.06 - порошковая металлургия и композиционные материалы / Дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. – Красноярск, 2015. – 122 с.
10. Bagdavadze, J. Thermodynamic analysis of the Ti-O-C system / J. Bagdavadze, Z. Tsiskaridze и K. Ukleba // Eur. Chem. Bull. – 2015. – No. 4(3). – P.128-129.
11. Ma, Ai-qiong. Reactionary mass transfer mechanism of TiB_2 synthesized by carbothermal reduction method / Ai-qiong Ma, Ming-xue Jiang, Zhihong WU // The Chinese Journal of Nonferrous Metals. – 2013. – Vol.23. - № 6. - P. 1605-1610.
12. Ma, A.-q. Reactionary mass transfer mechanism of TiB_2 synthesized by carbothermal reduction method / A.-q. Ma, M.-x. Jiang, Zh. Wu // The Chinese Journal of Nonferrous Metals. – 2013. – Vol.23. - № 6. – P. 1605-1610.
13. Hanaor, D. A. H. Review of the anatase to rutile phase transformation / D. A. H. Hanaor and Ch. C. Sorrell // J. Mater. Sci. – 2011. - Vol.46. – P. 855-874
14. Yu, J. C. Effects of F^- Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO_2 Powders / J. C. Yu, et al // Chem. Mater. – 2002. – Vol. *14*. – *P.* 3808-3816.
15. Седнева, Т. А. Зависимость фазовых переходов и фотокаталитической активности наноразмерного диоксида титана от допирования фторид-ионами / Т. А. Седнева и др. // Перспективные материалы. – 2007. - №6. – С. 49-55.

LOW-TEMPERATURE SYNTHESIS OF TITANIUM DIBORIDE

E. S. Gorlanov, V.Yu. Bazhin, S.N. Fedorov

Saint Petersburg mining university, Saint Petersburg, Russia

Introduction

In the system *Ti-B-C-O* is formed a series of compounds of great importance for national economic development. In particular, TiB_2, *TiC* and B_4C, possessing in a compact form high strength, thermal conductivity, resistance to wear, aggressive media and neutron irradiation, are used as refractories, wear-resistant and heat-resistant coatings and products, armor components, and as absorbing material for Regulating rods of nuclear reactors [1]. Such compounds as *TiO*, $TiBO_3$ and TiC_xO_{1-x}, being thermally stable semiconductors and having good thermoelectric properties, are used as semiconductor and thermoelectric products in autonomous devices.

However, the complexity of high-temperature (1500÷2000 °C) production of powders of these materials causes their high cost and imposes serious restrictions on use in the national economic branches of general use. For example, for more than 50 years, the useful properties of *TiO* oxide semiconductors for thermoelectric devices [2] or titanium diboride TiB_2 have been known as a metal-like conductor and refractory [3]. These materials have the potential for revolutionary innovations in metallurgy and in the utilization of "waste" heat from hot sources (surfaces of metallurgical aggregates, waste gases, etc.). However, the high cost (from 100 to 1000 $/kg of powder) and the lack of synthesis technologies in industrial volumes hamper their wide application. And this is an objective restriction, because such a high cost in comparison, for example, with carbon products can not recoup the cost of new materials, even for the entire lifetime of metallurgical units.

In this connection, advanced scientific organizations, world manufacturers of refractories and metals in the last 10-15 years are conducting intensive research studies on the methods of synthesis of refractory materials based on oxides and borides of titanium with the aim of reducing their cost [4-9]. Some progress has been made, but commercial technologies for the production and use of these materials on a large scale have not been reported.

Justification and preparation of carbothermic synthesis

The present studies of the features and prospects of the refractory compounds synthesis in the *Ti-B-O-C* system have been undertaken to remove the economic limitations of the widespread use of titanium borides, oxides and oxycarbides in the metallurgical industry. It is assumed that the use of available and inexpensive starting components for their preparation in low-temperature conditions up to 1070 °C using simple standard equipment will significantly reduce the cost of these powders to the level of commercial use. Such compounds are oxides of titanium and boron in the hydrated form of metatitanic ($H_2TiO_3 = TiO_2 \bullet H_2O$) and boric ($H_3BO_3 = 1/2B_2O_3 \bullet 3/2H_2O$) acids, which make it possible to use solution methods for mixing reagents to increase the reaction surface, in particular, sol-gel technology.

But even in this case, the reactions of carbothermic reduction with the participation of three initial reagents at 1030÷1070°C are endothermic, which requires considerable energy spending for activating the synthesis of oxycarboborides.

$$TiO_2 + B_2O_3 + 5C \leftrightarrow TiB_2 + 5CO \qquad \Delta G^0_{1300} = 210 \text{ kJ/mol} \qquad (1)$$

According to the data of [10-12], reaction (1) at atmospheric pressure becomes thermodynamically possible ($\Delta G_R < 0$) only at 1327 °C and at 1027 °C, if the pressure in the system is reduced by 100 times. In addition, in the practice of carbothermic reduction, there is a need to increase energy spending by 20-25% relative to thermodynamically justified.

Overcoming these limitations is assumed using a known feature of titanium oxide - a change in the energy state during the phase transition of anatase to rutile $a\text{-}TiO_2 \rightarrow r\text{-}TiO_2$. During this period,

the order of the crystal lattice is rearranged, the mobility of its constituent parts increases and, thus, the reactivity of titanium oxide is stimulated. But anatase-rutile transformation (*ART*) occurs in the temperature range 600÷800 °C [13], whose energies are insufficient for the phase formation of the target products in the TiO_2-B_2O_3-C system. In this case, the reduction of stable inactive rutile *r*-TiO_2 by carbon becomes possible only in the interval 1350÷1550°C [11].

The most reliable way to stabilize the anatase is to introduce impurity elements into its lattice. In particular, doping of anatase with fluorine under certain conditions can significantly improve its stability [14, 15] up to the temperature and energy intervals, where possible carbothermic reaction synthesis of titanium oxycarbide in the system *Ti-B-O-C*. To implement them in the application to low-temperature conditions, the sol-gel preparation technology for titanium oxide in the initial form of metatitanic acid H_2TiO_3 was developed and implemented.

The process of its modification (doping) with fluorine-ion was carried out using hydrolysis according to the scheme:

$$TiO_2 \cdot xH_2O + NH_4OH + xHF \rightarrow TiO(OH)_{2-x}F_{x\downarrow} + xH_2O + NH_3 \quad x \leq 1 \qquad (2),$$

which in the presence of hydrofluoric acid (fluoride ion source) and ammonium hydroxide (hydrolysis activator and pH regulator) proceeds to form a complex precipitate of metatitanic acid. With the heating of the amorphous doped mixture in an air atmosphere at 300÷400 °C during the crystallization of the anatase from the sediment water is removed

$$TiO(OH)_{2-x}F_x \rightarrow a\text{-}TiO_{2-x}F_x + H_2O\uparrow \qquad (3)$$

to obtain a doped anatase.

To determine the *ART* intervals, the fluorine-modified titanium oxide was successively subjected to heating up to 1100 °C in various atmospheres (Fig. 1). Each of the obtained points in the graph reflects the amount of the rutile phase after heating and holding the unmodified (TiO_2) and doped ($TiO_{2-x}F_x$) samples at a fixed temperature for 15 minutes.

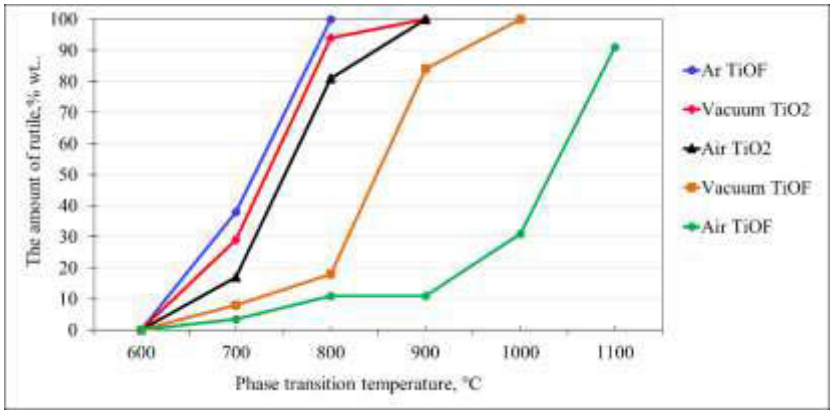


Fig.1. Dynamics of titanium oxide rutilization

As follows from the obtained data, heating of amorphous titanium oxide in vacuum and especially in argon stimulates the *ART* transition. The increased reactivity of anatase *a*-$TiO_{2-x}F_x$ at 800÷1000 °C for the longest period is maintained in the presence of oxygen. Therefore, the activation of *a*-$TiO_{2-x}F_x$ in the TiO_2-B_2O_3-C reaction mixture assumes its reduction with the formation of a homologous series of Ti_nO_{2n-1} oxides simultaneously with the *ART* process in the established temperature and atmospheric conditions. Simultaneously is a key definition of the reduction processes of modified titanium oxide. This means that not the final rutil phase *r*-TiO_2 interacts with the carbon, but the intermediate anatase with the crystal lattice in the process of reorganization:

$$a\text{-}TiO_{2-x}F_x + C \rightarrow Ti_nO_{2n-1} + xF\uparrow \quad (x = 0 \div 1,\ n = 1 \div 4) \qquad (4).$$

Thus, it is assumed that in the current temperature range 800÷1000 °C, despite the insignificant endothermic barrier of reaction (4), the activated titanium oxide will be successively reduced by carbon to titanium carbide according to scheme $TiO_2 \rightarrow Ti_4O_7 \rightarrow Ti_3O_5 \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiO \rightarrow TiC$.

It is also important to take into account that the last stage of the *TiO→TiC* process is complicated by the formation of a continuous series of solid solutions. As a result, the resulting monoxide and carbide with a lack of oxygen and carbon can be considered as a solid solution of *TiC-TiO* or as titanium carbide, in the lattice of which a part of the carbon atoms is replaced by oxygen atoms TiC_xO_{1-x}. This means that this phase is in the process of rebuilding the crystal lattice and is also active for interaction in the reaction mixture TiO_2-B_2O_3-C.

Therefore, freshly formed non-stoichiometric oxycarbides TiC_xO_{1-x} with further heating and aging at 1030÷1070 °C are the best starting phases for the interaction with carbon and boron components with subsequent formation of titanium diboride TiB_2.

$$TiC_xO_{1-x} + B_2O_3 + xC \rightarrow TiB_2 + yCO \quad (5).$$

Thus, it is intended to experimentally confirm and / or clarify the complete cycle of phase formation in the TiO_2-B_2O_3-C system.

Experiment

After doping the original amorphous titanium oxide, into its gel-like solution $TiO(OH)_{2-x}F_x$ the remaining components of the reaction mixture boric acid and carbon in the form of sucrose were added successively with constant stirring to a molar ratio of $TiO_2 : B_2O_3 : C$ from the stoichiometric ratio of 1: 1: 5 to 1: 5: 10. The resulting mixture was dried at room temperature, then at 80-90 °C in a drying cabinet. The obtained agglomerated TiO_2-B_2O_3-C composite was heated in a water-cooled sealed cell with the possibility of adjusting the gaseous medium (Fig. 2).

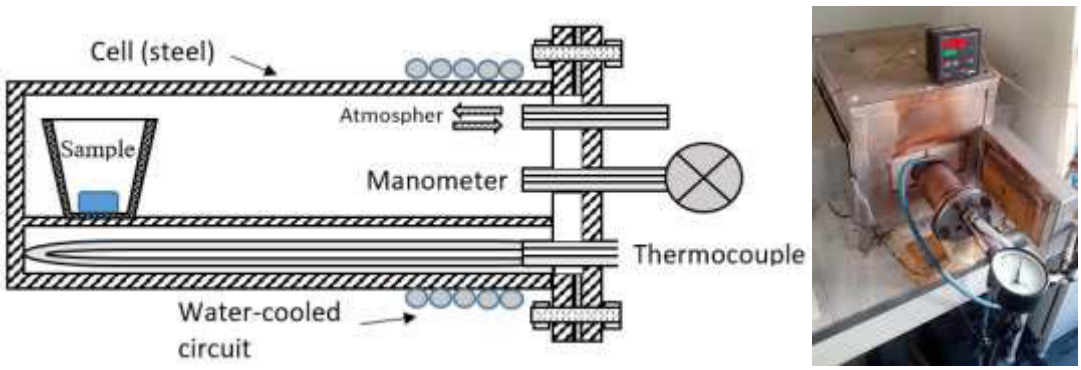


Fig. 2. Reaction cell layout and assembly

To maintain titanium oxide in the active state, heating up to 800÷1000 °C was carried out in an air atmosphere. When the temperature reached 800÷1000 °C, a dynamic vacuum was installed in the system to remove the evolved gases. After heating to the holding temperature of the system at 1030÷1070 °C, a vacuum of about 1-3 kPa was established for 3-4 hours. In some cases, the completion of the experiment was carried out in an argon atmosphere.

After the end of the exposure at a fixed temperature and the completion of the low-temperature synthesis of the oxycarboboride phases, the reaction cell was cooled to room temperature followed by dismantling. Samples were extracted from the reaction zone, weighed and directed to X-ray phase analysis (radiation of CuKα).

The results of the experiment and their discussion

First of all, it is necessary to verify the possibility of reducing the doped titanium oxide with carbon and determine the order and depth of phase formation when the reaction mixture is heated to 1050 °C. For this purpose, compositions with a molar ratio of a-$TiO_{2-x}F_x : C$ = 1:13 were prepared by a solution method. After drying, the black agglomerate was kept under argon atmosphere for 2 hours at 1050 °C.

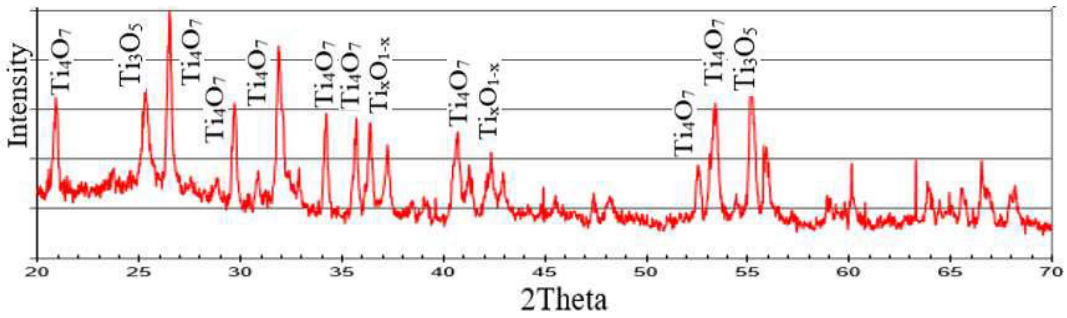


Fig. 3. Results of X-ray phase analysis of *1TiO₂ : 13C* samples after 2 hours at 1050 °C in a discharged atmosphere

As follows from the presented results of the analysis of the reaction products $a\text{-}TiO_{2-x}F_x + C \rightarrow Ti_nO_{2n-1} + xF\uparrow$, the phase formation consistently developed from the anatase phase of $a\text{-}TiO_2 \rightarrow Ti_4O_7 \rightarrow Ti_3O_5 \rightarrow Ti_xO_{1-x}$ to non-stoichiometric titanium oxide. This means that eliminated 2 stages of phase transformations:

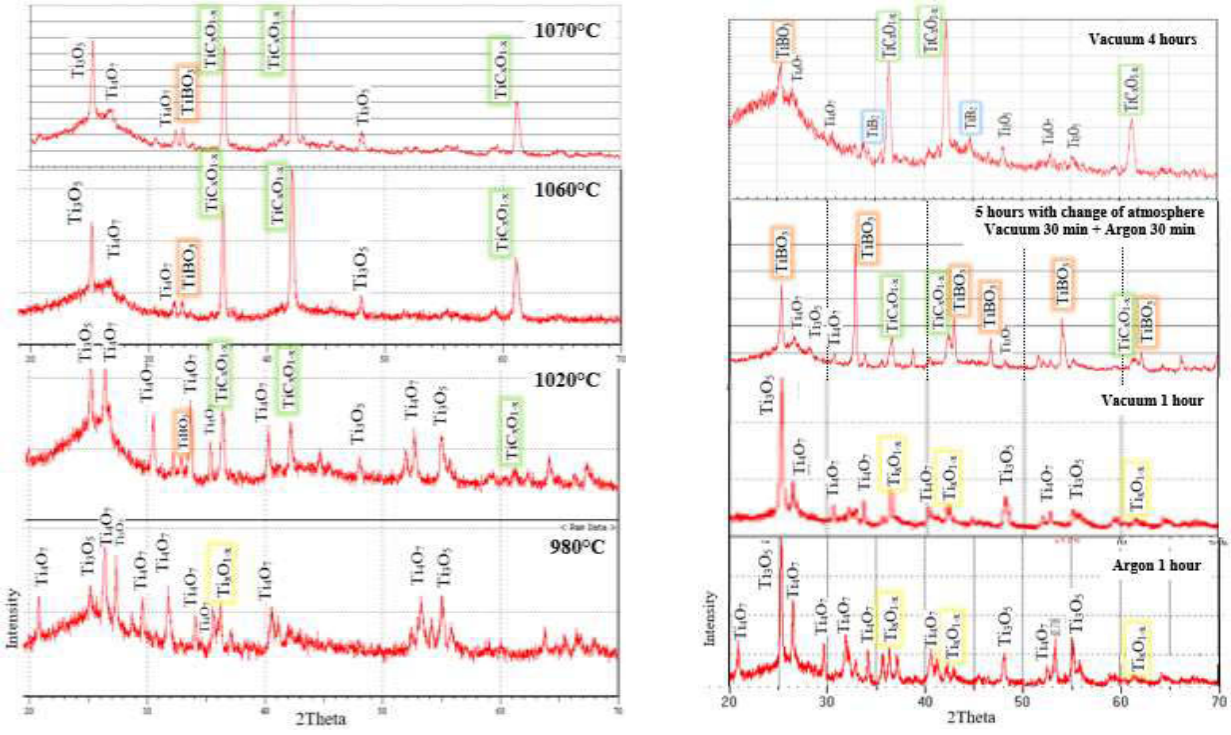
- Rutilization of titanium oxide.

Phase formation develops directly from anatase modification, i.e. in the process of activating the crystal lattice and increasing the reactivity of TiO_2.

- Formation of the Ti_2O_3 phase.

Phase Ti_2O_3 is not detected, but two main peaks of the Ti_xO_{1-x} phase are clearly distinguished (Fig. 3), i.e. energetically and kinetically the system is more profitable from Ti_3O_5 to proceed to the formation of nonstoichiometric titanium monoxide: $1/3Ti_3O_5 + C \rightarrow Ti_xO_{1-x} + CO$.

Thus, the doping of titanium oxide with fluorine allows the system to save energy on phase formation of the homologous series Ti_nO_{2n-1} and carry out the process at temperatures below 1070 °C. This is confirmed by the data of the following series of experiments (Fig. 4). At the soak temperature in a discharged atmosphere of up to 1000 °C, only the first two stages of $TiO_2 \rightarrow Ti_4O_7 \rightarrow Ti_3O_5$ titanium oxide reduction develop with an initial transition to the release of a monoxide at 980 °C: $Ti_3O_5 \rightarrow Ti_xO_{1-x}$.



a) exposure 4 hours, vacuum b) exposure at 1050 °C

Fig.4. Results of X-ray phase analysis of samples *1TiO₂-2B₂O₃-10C*

With increasing temperature, the process develops at a high rate. Holding for 1 hour in argon and vacuum atmospheres at 1050°C leads to an intensification of the formation of Ti_xO_{1-x} monoxide. With increasing duration of the exposure in the interval 800÷1070 °C with the participation of Ti_xO_{1-x}, two competing processes develop - carbothermic reduction evolves to the non-stoichiometric phase of oxycarbide TiC_xO_{1-x} and in the contact with B_2O_3 the phase formation of yet another intermediate $TiBO_3$:

$$1/xTi_xO_{1-x} + (1/x + x)C \rightarrow TiC_xO_{1-x} + 1/xCO \quad (6)$$

$$1/xTi_xO_{1-x} + 1/2B_2O_3 \rightarrow TiBO_3 \quad (7)$$

In general, these two parallel processes can be represented as follows:

$$Ti_xO_{1-x} + 1/2B_2O_3 + yC \rightarrow TiBO_3 + TiC_xO_{1-x} + zCO \quad (8).$$

Further reduction of this mixture at 1050 °C requires sufficient amounts of boron oxide and carbon:

$$2TiBO_3 + (5+2x)C \rightarrow TiB_2 + TiC_xO_{1-x} + (5+x)CO \qquad 0 \le x \le 1 \quad (9)$$

$$TiC_xO_{1-x} + B_2O_3 + 2(2-x)C \rightarrow TiB_2 + (4-x)CO \quad (10).$$

With their shortage, the titanium oxycarbide with an admixture of titanium diboride TiB_2 was obtained in the experiments under consideration (Fig. 4b).

Thus, according to the results of the studies, the following sequence of carbothermic reduction of titanium oxide is detected:

$$TiO_2 \rightarrow Ti_nO_{2n-1} \rightarrow TiBO_3 \rightarrow TiC_xO_{1-x} + TiB_2 \rightarrow TiB_2 \quad (11).$$

With the correct composition of the initial reaction mixture and a sufficient number of initial components, the final phase of the synthesis is titanium diboride TiB_2.

Taking into account the established features of the phase formation in the TiO_2-B_2O_3-C system and the dependence of the yield of the final product on the initial composition of the mixture, atmosphere, and the temperature regime of the synthesis, a series of experiments with an increased excess of boron oxide was carried out. In Fig. 5 presents the results of these studies.

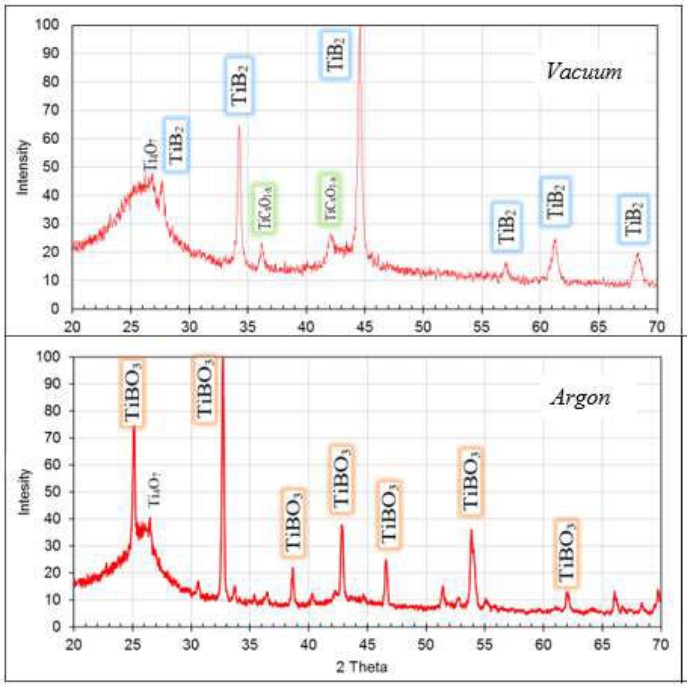


Fig.5. The results of XRD samples of $1TiO_2$-$5{,}4B_2O_3$-$10C$ after holding for 4 hours at 1050 °C

Synthesis of *1TiO₂-5,4B₂O₃-10C* mixture in an argon atmosphere at 1050 °C produced titanium diboride-titanium borate *TiBO₃* with traces of titanium oxides, which is due to the presence of oxygen in an inert gas:

$$TiB_2 + 9/4O_2 = TiBO_3 + 1/2B_2O_3\uparrow \quad (12).$$

The experiment in vacuum produced titanium diboride *TiB₂* with traces of unreduced titanium oxycarbide:

$$TiC_xO_{1-x} + B_2O_3 + 2(2-x)C \rightarrow TiB_2 + (4-x)CO \quad (13).$$

At the next stage, the preparation and calcination conditions of the graphite / anthracite carbon mixture (G/A = 50/50) with titanium and boron oxides were simulated. A composition (G/A) : (*1TiO₂-5,5B₂O₃-8C*) = 46 : 54 (wt%) was prepared by mixing the dry carbon and gelled oxide components, followed by pressing at 200 kgf/cm^2, drying the tableted "green" preforms at 60-80 ° C and pre-firing in air at 450 ° C under a layer of petroleum coke.

Pre-prepared samples with a diameter of 26 mm and a height of 8-10 mm were placed in a cell (Fig. 2) under a layer of coke, followed by heating and holding in a moderate vacuum of about 2 kPa at 1050°C for 4 hours. The results of XRD products of low-temperature processing are shown in Fig. 6.

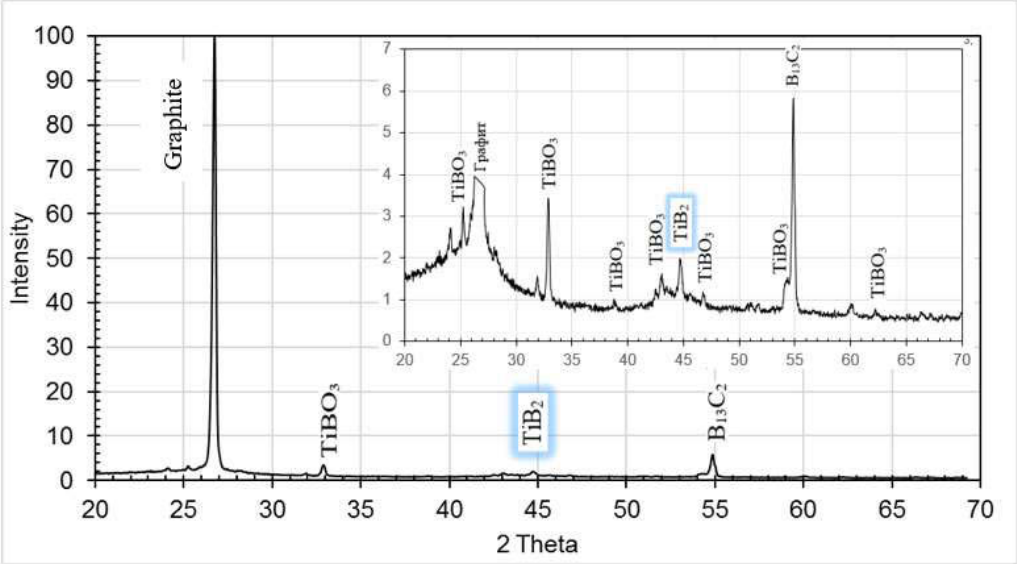


Fig.6. The results of XRD samples (G/A) : (*1TiO₂-5,5B₂O₃-8C*) = 46 : 5 after holding in vacuum at 1050°C for 4 hours

On the background of the main graphite component, only the main peaks of *TiB₂*, *TiBO₃* and *B₁₃C₂* with very low intensity can be identified, which indicates that these compounds are not very high in the final product of low-temperature processing. The method and conditions for the preparation of the initial mixture suggest that the bulk of them are in the intergranular space, that is, the binder of graphite grains of calcined samples. For more information about their presence, the graphite peak is partially removed (the field in the x-ray angle).

The obtained data testify to the principle possibility of synthesis *TiB₂* under conditions close to the conditions for calcination of cathode carbon-graphite blocks. The presence of oxygen in the CO/CO_2 gas mixture leads to oxidation of titanium diboride in the composition of carbon samples to titanium borate *TiBO₃*. Therefore, further studies will be aimed at increasing the concentration of titanium diboride in the composition of carbon products and reducing the effect of the gaseous atmosphere of the calcination cell on the final composition of the composition *Carbon – TiB₂*.

Conclusions

1. Doping of amorphous titanium oxide with fluorine allows in the system TiO_2–C to carry out a full cycle of phase formation in a series of Ti_nO_{2n-1} at temperatures below 1000 °C.
2. The successive phase formation of $TiO_2 \rightarrow Ti_nO_{2n-1} \rightarrow TiBO_3 \rightarrow TiC_xO_{1-x} \rightarrow TiB_2$ is realized in the TiO_2-B_2O_3-C system under low-temperature synthesis conditions at 1030÷1050 °C.

Depending on the initial composition of the reaction mixture and the final synthesis conditions, one can produce individual products – $TiBO_3$, TiC_xO_{1-x} and TiB_2.

3. The principal possibility of low-temperature synthesis of TiB_2 in the composition of carbon graphite products under conditions of low partial pressure of oxygen in the gas mixture of kilns is shown.

The reaction mixture ***TiO_2-B_2O_3-C* in the form of a gel** can be used as a **binder** for making carbon or other refractory products (without a bunch of pitch).

REFERENCES

1. Properties, production and use of refractory compounds. Kosolapova T. Ya. – M.: Metallurgiya, 1986, 928 p.
2. Ioffe A.F. Semiconductor thermoelements. AS SSSR, Thermoelements Institute. – L.: AS SSSR. 1960. – 188 p.
3. Pat. 3028324 US. Int. Cl. 204-67. Producing or refining aluminum / Ransley C.E.; The British Aluminium Company. - Appl. No. 660994; Filed: May 23, 1957; Date of Patent: April 3, 1962. – 34 p.
4. Axelbaum, R.L. Wet chemistry and combustion synthesis of nanoparticles of TiB_2 / R.L. Axelbaum et al. // NanoStructured Materials. – 1993. - No.2. – P.139-147.
5. Krishnarao, R.V. Studies on the formation of TiB2 through carbothermal reduction of TiO_2 and B_2O_3 / R.V. Krishnarao, J. Subrahmanyam // Materials Science and Engineering A362. – 2003. – P.145-151.
6. Chen, L. A facile one-step route to nanocrystalline TiB_2 powders / L. Chen et al. // Materials Research Bulletin. – 2004. – No.39. – P.609–613.
7. Ziemnicka-Sylwester, M. TiB_2-Based Composites for Ultra-High-Temperature Devices, Fabricated by SHS, Combining Strong and Weak Exothermic Reactions / M. Ziemnicka-Sylwester // Materials. – 2013. – No. 6. – P.1903-1919. - doi:10.3390/ma6051903.
8. Patent 2498880 RF. A method for producing a titanium diboride powder for a wettable cathode material of an aluminum electrolysis cell. Ivanov V.V. Appl. No. 2012134603/02; Filed: 13.08.2012; Date of Patent: 20.11.2013. 2 p.
9. Blokhina I.A. Carbothermic synthesis and oxidation of TiB2 powders. Diss. of candidate of tech. sci.. Krasnoyarsk, 2015. – 122 p.
10. Bagdavadze, J. Thermodynamic analysis of the Ti-O-C system / J. Bagdavadze, Z. Tsiskaridze и K. Ukleba // Eur. Chem. Bull. – 2015. – No. 4(3). – P.128-129.
11. Ma, Ai-qiong. Reactionary mass transfer mechanism of TiB_2 synthesized by carbothermal reduction method / Ai-qiong Ma, Ming-xue Jiang, Zhihong WU // The Chinese Journal of Nonferrous Metals. – 2013. – Vol.23. - № 6. - P. 1605-1610.
12. Ma, A.-q. Reactionary mass transfer mechanism of TiB_2 synthesized by carbothermal reduction method / A.-q. Ma, M.-x. Jiang, Zh. Wu // The Chinese Journal of Nonferrous Metals. – 2013. – Vol.23. - № 6. – P. 1605-1610.
13. Hanaor, D. A. H. Review of the anatase to rutile phase transformation / D. A. H. Hanaor and Ch. C. Sorrell // J. Mater. Sci. – 2011. - Vol.46. – P. 855-874
14. Yu, J. C. Effects of F^- Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO_2 Powders / J. C. Yu, et al // Chem. Mater. – 2002. – Vol. *14*. – *P.* 3808-3816.
15. Sedneva T.A. Dependence of phase transitions and photocatalytic activity of nano-sized titanium dioxide on doping with fluoride ions. Perspactive materials. 2007. - №6. – P. 49-55.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО ПЕКА ДЛЯ АНОДНОЙ МАССЫ МЕТОДОМ ТЕРМОРАСТВОРЕНИЯ УГЛЕЙ

Ф.А. Бурюкин[1], С.С.Косицина[1], П.Н. Кузнецов[2], В.К.Фризоргер[3], Е.Н.Маракушина[3], В.В.Пингин[3]

[1] Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

[2] Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

[3] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

Большая часть алюминия в России производится на электролизерах Содерберга с верхним токоподводом [1]. Используемые при этом самообжигающиеся аноды представляют собой композиционный материал, состоящий из наполнителя – нефтяного кокса и связующего – каменноугольного пека (КУП). Объемы добычи нефти и структура ее переработки в РФ полностью покрывает потребности алюминиевых производств в нефтяном коксе. В то же время объемы выработки КУП снижаются за счет сокращения потребности в металлургическом коксе, ведется речь о переводе существующих коксовых батарей на полное сжигание образующейся каменноугольной смолы, перегонкой которой получают КУП [2].

Российские производители пека не могут обеспечить потребности алюминиевой промышленности в этом сырье. Приходится ориентироваться на поставки пека из Украины и Китая [3].

Помимо анодов алюминиевых электролизеров, электродный каменноугольный пек является в настоящее время практически безальтернативным связующим веществом для изготовления различных видов углеродной продукции (электродной продукции, конструкционных материалов, электроугольных изделий и пр.) [4,5].

Таким образом, в России наблюдается существенный дефицит электродного связующего, который в настоящее время компенсируется за счет поставок импортного пека.

Вопрос замещения каменноугольного пека для производства электродов альтернативными видами связующего стоит чрезвычайно остро.

Терморастворение угля для получения связующих материалов

Несмотря на то, что запасы угля в РФ существенно превышают объемы разведанных запасов нефти и природного газа, применение его остается практически полностью топливным.

Программой развития угольной промышленности до 2030 года, утвержденной распоряжением Правительства Российской Федерации от 21.06.2014 № 1099 помимо развития коксохимических предприятий, предусмотрено увеличение к 2030 году объемов угля, направляемого для производства синтетического жидкого топлива и сопутствующих продуктов до 10 млн. тонн в год. На заседании Комиссии при Президенте Российской Федерации по вопросам стратегии развития топливно-энергетического комплекса и экологической безопасности (Кемерово 26.08.2013, № А60-26-5693, пункт «к») Президентом Российской Федерации В.В. Путиным поставлена задача по разработке комплекса мер по развитию углехимической промышленности и увеличению объемов производства продуктов углехимии.

Один из альтернативных методов переработки углей – термическое растворение в водорододонорных растворителях, позволяющий в относительно мягких условиях получать широкую гамму жидких углеводородов. Задача получения продуктов с высокой вязкостью, заменителей каменноугольного пека, ранее не стояла. Пек, получаемый при ожижении угля, считался отходом. Опыта промышленного производства пека терморастворением углей в мире не имеется.

Сущность процесса терморастворения заключается в деполимеризации, растворении и крекинге органической массы угля (ОМУ) под воздействием растворителя при температуре 250-450 ºС и давлении 5-25 атм. Конверсия ОМУ при этом составляет (по различным оценкам) 50-90%, причем большая часть жидких продуктов представляет собой высококипящий высокоароматизированный экстракт [6].

Задача выбора эффективного растворителя при терморастворении угля является принципиальной. При термическом гомолитическом расщеплении ковалентной связи в ОМУ образуются высокореакционные фрагменты, содержащие неспаренные электроны – радикалы [7]. К разряду наиболее эффективных растворителей относятся ароматические соединения разной химической природы: полиароматические (пирен), гидроароматические (аценафтен, тетралин, 9,10-дигидроантрацен) и гетероциклические (карбазол, 1,2,3,4-тетрагидрохинолин, индолин). Эффективность их действия увеличивается с повышением степени конденсированности ароматических колец и наличием в молекуле гидроароматических фрагментов. Активность таких полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) связана с их способностью как легко присоединять, так и отдавать водород, т.е. выступать в качестве переносчика водорода от одних фрагментов к другим и способствовать образованию продуктов с меньшей, чем в угле, молекулярной массой.

В качестве растворителя для терморастворения угля целесообразно использовать жидкие фракции продуктов переработки угля, либо высокоароматизированные нефтяные остатки.

Таким образом, задачей проводимых исследований сопоставление эффективности различных растворителей для терморастворения угля с получением жидких продуктов, пригодных для использования в качестве связующего для анодов алюминиевых электролизеров.

Описание экспериментальных исследований

Для терморастворения использовали газовый жирный уголь Чаданского месторождения ООО «Тувинской горнорудной компании» марки 1ГЖР (ГЖ) (таблица 1). Были испытаны растворители:

– тяжелая смола полукоксования, произведенная на заводе полукоксования в г. Ленинск-Кузнецкий (ТСПК);
– тяжелый каталитический газойль Омского НПЗ (Г);
– каменноугольную смолу коксования АО «Алтай-Кокс», г. Заринск (КУС);
– антраценовую фракцию смолы коксования (АО «Кокс», Кемерово) (АФ).

Таблица 1

Технические характеристики и элементный состав угля

Показатель	Значение	Нормативный документ на метод определения
Влажность W^r_t,%	5,0	11014-01
Зольность A^d, %	5,2	11022-95
Выход летучих веществ V^{daf}, %	36,4	6382-01
C^{daf}, мас.%	84,0	Анализатор Flash^{tm} 1112
H^{daf}, мас.%	5,4	
N^{daf}, мас.%	1,1	
S^{daf}, мас.%	0,6	
O_{dif}, мас.%	8,9	
Толщина пластического слоя, мм	21,0	1186-87

Уголь измельчали до фракции менее 0,25 мм и высушивали до содержания остаточной влаги не более 1,0-1,5 мас.%.

Определение технических показателей полученных пековых продуктов осуществляли по стандартным методиками. Массовую долю веществ, нерастворимых в толуоле (α-фракция), определяли в соответствии с ГОСТ 7847, долю веществ, нерастворимых в хинолине (α_1-фракция) – по ГОСТ 10200, выход коксового остатка – по стандарту ISO 6998, а выход летучих веществ – по ГОСТ 9951. Температуру размягчения определяли по ГОСТ 9950 (метод «Кольцо и стержень»).

Терморастворение проводили при температуре 380±15% и давлении не более 20 атм при перемешивании за счет турбулентного течения жидкой суспензии по длине трубчатого реактора за счет пульсации скорости подачи и газообразования. Дистилляцию проводили в кубовом дистилляторе с перемешиванием до температуры 360 ºС. Типовая схема эксперимента с усредненными значениями материального баланса представлена на рисунке 1.

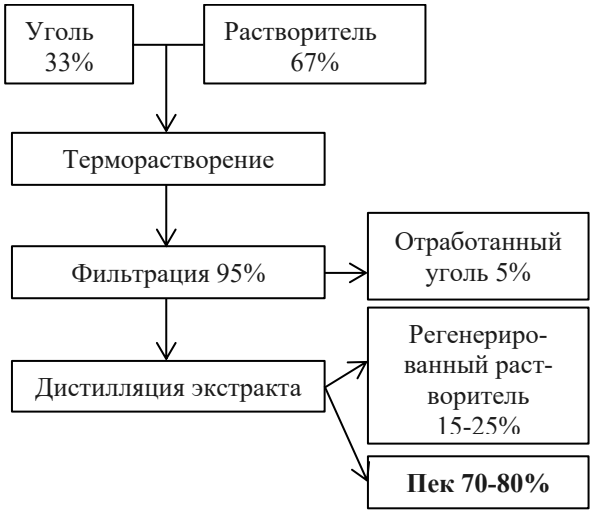


Рис. 1. Схема эксперимента по терморастворению углей

В процессе терморастворения, помимо тяжелого экстракта, образовывалось не более 0,5% масс. газообразных продуктов, в составе которых преобладала двуокись углерода, в меньшем количестве образовывался сероводород, молекулярный водород и лишь в незначительном количестве монооксись углерода.

Степень превращения ОМУ определяли в экстрактах терморастворения по изменению зольности исходного угля и остатка, нерастворимого в хинолине. Для полученного пека определяли групповой химический состав и технические показатели, влияющие на возможность его использования в качестве связующего для анодной массы.

Результаты экспериментов представлены в табл. 2. Использование АФ в качестве растворителя позволило получить экстракт, содержащий 4,4 % нерастворимых в хинолине веществ, в то время как при проведении процесса в ТСПК получен продукт, который состоял на 70 % из нерастворимых в хинолине веществ, в то время как в исходной суспензии уголь/растворитель до реакции их доля составляла всего 33 %. В ходе реакции смола в значительной степени подвергалась поликонденсации с веществами органической массы угля с образованием нерастворимых веществ. В исходном сыром виде она непригодна в качестве растворителя для данного процесса. Содержание хинолиннерастворимых веществ в продукте из исходного газойля составляло 7,8 %, толуолнерастворимых − 23,0 %, однако данный экстракт, в отличие от прочих, представлял собой жидкую вязкую массу. Свойства экстракта, полученного с использованием КУС, наиболее близки к типовому КУП.

По данным элементного анализа, экстракты в среднем имели следующий состав, мас.%: 90% C; 5% H; 5% N+S+O.

Таблица 2

Групповой химический состав экстрактов терморастворения в различных растворителях

Растворитель	Конверсия ОМУ, %	Содержание нерастворимых веществ, мас. %		Содержание фракции, мас. %		Температура размягчения (КИС*, ºС)
		в толуоле (α- фракция)	в хинолине (α_1-фракция)	γ (растворимые в гептане)	β (растворимые в толуоле)	
АФ	85,2	29,1	5,4	16,1	54,8	65
ТСПК	н/опр.	86,0	70,0	2,2	11,8	>130
Г	76,0	23,2	7,8	26,4	50,4	-
КУС	78,5	35,4	7,1	18,8	45,8	55

* по методу «Кольцо и стержень».

Для электродного пека большое значение имеет такой показатель качества, как коксовый остаток, выполняющего роль связующего «мостика» между частицами наполнителя анодной

массы. Выход коксового остатка зависит главным образом от содержания α-фракции. α_1-фракция (вещества, нерастворимые в хинолине), увеличивают выход коксового остатка, способствуют снижению пористости углеродных изделий и улучшают их механическую прочность, но спекающей способностью не обладают. α_2- и β-фракции (растворимые в толуоле) придают пекам необходимые связующие и спекающие свойства. Выход коксового остатка полученных образцов составлял от 28 до 60%, максимальное значение данного показателя характерно для образцов, полученных с использованием КУС в качестве растворителя.

Установлено, что даже после дистилляции полученные пеки имеют повышенный, в сравнении с промышленными стандартами, выход летучих веществ (50-65%). Образование значительного количества летучих веществ может быть связано с повышенным содержанием гетероатомных соединений, в частности, кислородсодержащих, которые отличаются малой термической устойчивостью. Температура размягчения соответствовала верхним значениям типового каменноугольного пека марок Б и В.

Утилизация побочных продуктов и отходов производства имеет большое значение при разработке технологического процесса с перспективой промышленного внедрения.

Отработанный уголь после фильтрации экстракта представлял собой суспензию твердой фазы в остаточном растворителе. Наиболее очевидным является топливное использование данного остатка. Теплотворная способность его по ГОСТ 147-95 (ИСО 1928-76) составила от 7900 до 9000 ккал/кг, для брикетов из каменного угля эта величина составляет в среднем 6000 ккал/кг. Наибольшее значение низшей теплоты сгорания характерно для образца, полученного с использованием тяжелого каталитического газойля, и составляет 8906 ккал/кг. Такое значение, очевидно, определяется составом экстракта – относительно большим содержанием растворителя нефтяной природы и малым – угля, наличием в составе растворителя на промывку фильтра.

Регенерированный растворитель после дистилляции экстрактов представлял собой смесь полициклических ароматических углеводородов, основные идентифицированные соединения представлены антраценом, фенантреном, флуореном, аценафтеном, и прочие, а также рядом гетероатомных соединений (хинолин, 1-и 2-нафтол, карбазол, индол и др.) и может быть использован как в качестве компонента для смешения со свежим растворителем, так и направляться на дальнейшую переработку известными методами для получения компонентов моторных или технологических топлив и других химических продуктов (например, технического углерода).

Выводы

По полученным данным группового состава и техническим показателям сделан вывод о перспективности процесса термического растворения в качестве альтернативного способа получения заменителя каменноугольного пека. Процесс терморастворения характеризуется высокой селективностью в образовании высококипящих углеводородных фракций. Более высокие величины конверсии угля (до 78-85%) и выхода хинолинрастворимых продуктов (до 95%) получены при использовании каменноугольной смолы и ее антраценовой фракции в качестве растворителя.

Показано, что выбор растворителя при терморастворении угля имеет большое значение. Эффективный растворитель и компоненты растворителя должны обладать рядом свойств, такими как способностью сольватировать фрагменты угля, промежуточные реакционноспособные частицы и продукты реакции, отдавать и переносить водород, инициировать деструкцию. Кроме этого, растворитель выполняет важную функцию среды, в которой диспергируются реагенты, растворяются конденсированные и газообразные вещества, осуществляется их транспорт и реагирование. В силу этого он должен иметь, с одной стороны, достаточно высокую вязкость, чтобы обеспечить агрегатную устойчивость угольной пасты и равномерное распределение различных твердых частиц угля в реакционном объеме. С другой стороны, слишком высокая вязкость может вызывать трудности при подаче сырьевой суспензии в реактор, а также замедлять физическую диффузию растворенных веществ в реакционной среде.

Работы по данному направлению проводились при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проекта «Исследования технологии получения наномодифицированного связующего - пека для производства электродов путем терморастворения или ожижения механоактивированного угля, минуя стадию коксования по традиционной технологии » (уникальный идентификатор проекта RFMEFI 57814 X 0005) по Соглашению №14.578.21.0005 от 05.06.2014 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гильдебрандт Э.М., Вершинина Е.П., Фризоргер В.К. Качество анодной массы в технологии электролиза алюминия с анодом Содерберга // Металлургия цветных металлов. – 2014. - № 1. - С.17-20.
2. Кузнецов П.Н., Маракушина Е.Н., Бурюкин Ф.А., Исмагилов З.Р. Получение альтернативных пеков из углей // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. - № 24. – С. 325-333. DOI: 10.15372/KhUR20160307
3. Вершинина Е.П., Гильдебрандт Э.М., Селина Е.А. Тенденции развития производства связующего для анодов алюминиевых электролизеров Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. – 2015. – №5(7)ю – С. 752-759
4. Угапьев А.А., Дошлов О.И. Нефтяной пек дезинтегрированный – альтернативное связующее для анодов нового поколения // Вестник ИрГТУ. – 2013. - №6 (77). - С. 151-156
5. Ю.И. Сторожев, В.В. Леонов, А.К. Абкарян Сокращение выбросов пау и защита анодных штырей от коррозии при формировании вторичного самообжигающегося анода Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies 5 (2012 5) 531-537
6. Сабиров Б.З., Цой А.В., Джапарова Ш., Полотов И.Ж., Коназарова Ч.К. Терморастворение угля // Вестник Ошского государственного университета. – 2017. - №1, С. 155-164
7. Малолетнев А.С., Гюльмалиев А.М. Структура продуктов гидрогенизации угля, полученных в присутствии нефтяного и угольного пастообразователей // Химия твердого топлива. – 2013.- №4. – С. 40-42

DEVELOPMENT OF THE TECHNOLOGY OF OBTAINING THE BINDING PITCH FOR THE ANODE MASS THROUGH THERMAL DISSOLUTION

F. Buryukin[1], S. Kositcyna[1], P. Kuznetsov[2], V. Frizorger[3], E. Marakushina[3]

[1] Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

[2] Institute of Chemistry and Chemical Technology, SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

[3] «RUSAL Engineering and Technology Center» LLC, Krasnoyarsk, Russia

Reducing the production of coal tar in Russia leads to the need to develop a new method for producing coal tar pitch.

The method of obtaining pitch by thermal dissolution of coal was developed. Studied solvents such as resin carbonization, anthracene fraction of coal tar, coal tar pitch and catalytic-cracking heavy gasoil.

Coal was used with a volatile content of 36.4%, an ash content of 5.2% and a carbon content of 84.0, hydrogen – 5.4%, oxygen – 8.9%, nitrogen – 1.1%, sulfur – 0.6%.

The process of thermal dissolution is depolymerization, dissolution and cracking of the organic mass of coal under the influence of an organic solvent at a temperature of 250-450 ºC and a pressure of 5-25 atm. Conversion of the organic mass of coal was 75-85%, with most of the liquid products being a high-boiling highly aromatized extract. The yield of the extract was about 95%, the yield of the pitch was 70-80%. Also, not more than 0.5% gases and an average of 5% of undissolved coal was obtained.

The process of thermal dissolution is characterized by high selectivity in the formation of high-boiling hydrocarbon fractions. Higher values of coal conversion (up to 78-85%) and yield of quinoline-soluble products (up to 95%) were obtained using a coal tar and its anthracene fraction as a solvent. The semi-coking resin is not desirable for use as a solvent, since it has been subjected to polycondensation with substances of the organic mass of coal to form quinoline insoluble substances. Catalytic-cracking heavy gasoil is recommended for use in a mixture with other solvents. The yield of the coke residue and the softening point were significantly different for samples prepared using various solvents.

Undissolved coal is proposed to use as a fuel or a binder for preparing coal briquettes, or for the manufacture of various structural or functional carbon materials. Light fractions after the distillation of the extract are proposed to be used as an additive to the solvent during thermal dissolution of coal, or for the production of motor or technological fuels and other chemical products.

The work in this line of research was carried out with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation under the scope of project «Nanomodified binding pitch production for electrode production by thermal dissolution or liquefaction of mechanically activated coal without traditional coking stage» (unique project identifier RFMEFI 57814 X 0005) under Agreement №14.578.21.0005 of 05.06.2014.

ПОВЫШЕНИЕ РЕСУРСА АЛЮМИНИЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА ЗА СЧЕТ ГОРЯЧЕГО ЛОКАЛЬНОГО РЕМОНТА ПОДИНЫ

Г.Е. Нагибин [1], *И.И. Пузанов* [2], *А.В. Завадяк* [2], *А.В. Прошкин* [2], *С.С. Добросмыслов* [1], *Е.Н. Федорова* [1,3]

[1] Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия
[2] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия
[3] ИВТ СО РАН, СКТБ «Наука», г. Красноярск, Россия

Основным направлением увеличения производительности и повышения эффективности алюминиевых электролизеров является повышение выхода по току, наряду с интенсификацией процесса, т.е. увеличением амперной нагрузки выше проектных значений. Высокие токовые нагрузки приводят к увеличению катодной плотности тока и изменению кинетики физико-химических процессов, соответственно к изменению скорости взаимодействия и уровня пропитки КГР углеграфитовой подины [1].

Большинство алюминиевых электролизеров выходит из строя по причине раскрытия швов подины или разрушения подовых блоков, которые являются основным элементом конструкции катода электролизера, определяющим срок его службы [2, 3]. В процессе эксплуатации электролизеров поверхность катода подвергается непрерывному износу со скоростью от 10 до 30 мм/год и выше [4]. Скорость износа увеличивается с ростом силы тока и уменьшением толщины металла. С повышением степени графитации подовых блоков, снижающих их электрическое сопротивление, скорость износа также растет. Особенность этого процесса заключается в его неравномерности. Наиболее интенсивно процесс протекает в местах с наиболее высокими плотностями тока – у края носка настыли на подине и непосредственно над блюмсами. Механизм износа, вероятнее всего, обусловлен циклическим образованием-растворением карбида алюминия. Профиль износа блока стремится к W-образной форме с меньшим износом в середине подового блока и по торцам, где заканчивается настыль. Для замедления процесса разрушения подины, места максимального износа засыпают ремонтными смесями разного состава [2, 4], в частности, отходами боя SiC блоков или периклазовыми порошками с различным гранулометрическим составом. Однако при этом из-за большого электрического сопротивления происходит перераспределение тока и износ ускоряется в других местах.

Недостатками существующих методов ремонта локальных разрушений с использованием углеродосодержащих материалов являются: необходимость слива металла и электролита, создания временной защиты места ремонта, что усложняет процесс ремонта и снижает его экономическую эффективность [2]; используемый в качестве ремонтной массы углеродосодержащий материал не обеспечивает смачиваемость алюминием, таким образом, не обеспечивает в достаточной мере износостойкость футеровки и повышение срока службы электролизера [2, 5].

Поэтому основная идея предлагаемого технического решения – сделать ремонтный материал электропроводным, но не допускать его износа. Реализация этой идеи возможна при наличии на периклазовых частицах смачиваемых алюминием покрытий. Наиболее перспективным с точки зрения получения смачивающегося алюминием покрытия, работающего при температурах электролиза, является диборид титана – жаропрочный материал, обладающий также высокой твердостью, низким электросопротивлением [6], химической стойкостью в жидком алюминии, а также стойкостью к тепловым ударам [7, 8]. Использование композиционного покрытия TiB_2-C обеспечивает создание многочисленных токопроводящих прожилок алюминия в засыпанном слое ремонтной массы. Это позволяет сохранять токораспределение по блюмсам и предотвратить дальнейший локальный износ подовых блоков.

Таким образом, основной задачей данного исследования является разработка способа горячего ремонта локальных разрушений подины электролизера, обеспечивающего уменьшение износа подины и повышение срока службы электролизера при низкой себестоимости ремонта. В качестве технического решения для горячего ремонта подовых блоков предлагается использовать ремонтную смесь из неформованного оксида магния с композиционным покрытием на основе диборида титана.

В качестве исходных материалов были использованы периклаз (MgO) марки DTMF 90 (ППЛ) производства ООО "Группа "Магнезит и диборид титана (TiB_2) производства ОАО "УНИХИМ с ОЗ". В качестве связующего для композиционного покрытия использованы сульфированные продукты реакции нафталина с формальдегидом с коксовым остатком не менее 15% масс. Связующее смешивали с диборидом титана до получения однородной массы в различных соотношениях: связующее 25-50% масс., TiB_2 50-75% масс. Затем неформованный периклаз покрывали смесью связующего и диборида титана. Далее материал сушили при температуре не менее 150°С и подвергали термообработке в углеродной засыпке при температурах 700-900°С. В результате обжига в восстановительной среде образуется композиционный материал TiB_2-C с концентрацией углерода порядка 15-20 % масс. [9].

Согласно работе [10] небольшая добавка углерода при разложении термопласта, используемого в качестве огнеупорного связующего, позволяет увеличить электропроводность композиционного покрытия на основе диборида титана, однако превышение некоторой критической концентрации связующего приводит к потере смачиваемости материала алюминием. С увеличением концентрации связующего увеличивается также усадка материала, что связано с удалением летучих продуктов разложения. Поэтому, были проведены исследования по подбору составов композиционного покрытия. В качестве базового, был выбран состав 50/50, при этом предполагалось, что после обжига в среде CO должен образоваться композиционный материал TiB_2-C с концентрацией углерода порядка 15-20 масс. %. Необходимо отметить, что данный состав удовлетворяет экономическим требованиям, так как частичная замена наиболее дорогого компонента композита – диборида титана, снижает стоимость материала. В результате исследований установлено, что использование составов покрытий с большой концентрацией связующего (до 70 масс. %) при сушке и дальнейшем обжиге приводит к вспучиванию покрытия, при малых же концентрациях связующего (25-40 масс. %), материал покрытия обладает высокой вязкостью, что затрудняет его нанесение на периклаз.

Для проведения лабораторных испытаний были изготовлены отливки. Алюминий расплавлялся в корундовом тигле при температуре 800ºС, затем в расплавленный алюминий засыпался периклаз с композиционным покрытием на основе TiB_2. Качественная оценка свойств разработанного композиционног покрытия показывает, что после обжига покрытие имеет достаточно высокую твердость, износостойкость, адгезию к основе и электропроводность.

Для проведения опытно-промышленных испытаний было приготовлено 100 кг неформованного (кускового) периклаза покрытого диборидом титана. Ремонтную смесь получали по технологической схеме, аналогичной используемой в лабораторных испытаниях. При заливке ремонтной смеси расплавленным алюминием была получена ремонтная масса в виде плит (рисунок 1). В ходе исследований была апробирована технологическая схема, исключающая стадию высокотемпературного обжига при получении композиционного покрытия, что позволило снизить энерго- и трудозатраты при приготовлении ремонтной массы.

Рис. 1. Ремонтная масса в виде плит

Ремонт подовых блоков электролизеров реализовывался без остановки электролизера по следующей схеме:

1) удаление (снятие) анодного блока;
2) исследование топографии поверхности катодного блока;
3) определение глубины и местоположения участка разрушения;
4) подготовка и заполнение участка разрушения ремонтной массой.

Таким образом, в результате проведенных исследований были разработаны составы и технология получения материала, состоящего из неформованного MgO с композиционным покрытием TiB_2-C, который используется в качестве ремонтной смеси при локальном ремонте подины электролизера. Определены составы и условия обжига, способствующие получению однородного покрытия, характеризующегося хорошей адгезией с поверхностью покрываемых частиц.

При получении покрытий на основе диборида титана рекомендовано использовать огнеупорное связующее, разложение которого при обжиге способствует образованию углерода и получению композиционного материала системы TiB_2-C. Данное решение способствует частичной замене дорогостоящего диборида титана и повышению электропроводности покрытия. Изготовлена опытная партия ремонтной массы Al-TiB_2-C. Проведенные опытно-промышленные испытания показали, что оксид магния с с композиционным покрытием на основе диборида титана может быть использован для горячего ремонта подовых блоков электролизеров.

Работа выполнена в рамках договора с Минобрнауки России №02.G25.31.018 (проект «Разработка сверхмощной, энергоэффективной технологии получения алюминия РА-550»).

ЛИТЕРАТУРА

1. Патрин, Р. К. Повышение эффективности ресурсосбережения при производстве алюминия электролизом на основе использования футеровочных материалов катода: дисс. канд. техн. наук: 05.16.02 / Патрин Роман Константинович. – Санкт-Петербург, 2015. – 117с.
2. Пат. 2270886 Российская Федерация, МКП С 25С3/06. Способ горячего ремонта локальных разрушений углеродистой подины катодного устройства алюминиевого электролизера / С. А. Парамонов, Л. В. Рагозин, А. А. Ефимов, В. И. Горковенко, В.П. Пухнаревич ; заявитель и патентообладатель ОАО «Сибирский научно-исследовательский конструкторский и проектный институт алюминиевой и электродной промышленности. – № 2003137546/02 ; заявл. 20.07.2005 ; опубл. 27.02.2006, Бюл. №6. – 7 с.

3. Юрков, А. Л. Проблема материаловедения углеродных подовых блоков для алюминиевых электролизеров / А. Л. Юрков // Рос. хим. Ж. – 2006. – Т.50(1). – С. 35-42.
4. Сорлье М. Катоды алюминиевого электролизера. Красноярск, Версо. 2013. - 720 с.
5. 2129170 Российская Федерация, МКП С25С3/08. Способ локального ремонта бортовой футеровки алюминиевого электролизера / С. А. Занин, А. Г. Баранцев, Г. М. Сафронов, А. И. Терещенков; заявитель и патентообладатель Братский алюминиевый завод. – № ; заявл. 04.06.1997 ; опубл. 20.04.1999.
6. Devyatkin, S.V. Chemical and Electrochemical Behavior of Titanium Diboride in Cryolite-Alumina Melt and in Molten Aluminum / S.V. Devyatkin, G. Kaptay // Journal of Solid State Chemistry. – 2000. – Vol.154(1), P. 107-109.
7. Novak, B. Fundamentals of aluminium carbide formation / B. Novak, K. Tschope, A.P. Ratvik, T. Grande // Light Metals. TMS The Minerals, Metals & Materials Society. – 2012. – P. 1343-1348
8. Я. Электрометаллургия алюминия : науч. изд. / М. Я. Минцис, П. В. Поляков, Г.А. Сиразутдинов. – Новосибирск: Наука, 2001. – 368 с.
9. Заявка на получение патента № 2016144590 Способ горячего ремонта локальных разрушений подины алюминиевого электролизера / И. И. Пузанов, А. В. Завадяк, А. В. Прошкин, Г. Е. Нагибин, С. С. Добросмыслов, Е. Н. Федорова ; приоритет от 14.11.2016.
10. Li, J. Electrical resistivity of TiB_2/C composite cathode coating for aluminum electrolysis / J. Li, X. Lu, Q. Li, Y. Lai, J. Yang // Journal of Central South University of Technology. – 2006. – Vol.13(3). – P. 209-213.

EXTENSION OF SERVICE LIFE OF ALUMINUM ELECTROLYSIS CELL THROUGH A LOCAL HOT REPAIRING METHOD OF THE CATHOD BOTTOM

G.Nagibin [1], I.Puzanov [2], A.Zavadyak [2], A.Proshkin [2], S. Dobrosmyslov [1], E.Fedorova [1,3]

[1] Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

[2] «RUSAL Engineering and Technology Centre» LLC, Krasnoyarsk, Russia

[3] Institute of Computational Technologies of SB RAS, SKTB «Nauka», Krasnoyarsk, Russia

The principal way to increase the productivity and efficiency of aluminum electrolysis cell is to improve the current efficiency. The high-current loads cause the current density increasing and change of physical and chemical processes kinetics therefore, the change of velocity of interaction of carbon cathode bottom blocks with infiltrated electrolyte [1].

The carbon cathode bottom blocks are the most important part of the cathode construction. The expected service life of reduction cells is calculated on the basis of the bottom wear. The reasons for cathode failure may be the inner cracks and holes in the carbon blocks or the state of joints. The mechanical filling of failed areas with repair mixture of carbon-containing materials is usually used to perform the hot repair of local failures of carbon cathode bottom blocks. The limitations of existing methods are: need to discharge the molten metal and electrolyte; to develop of temporary protection technology of the areas to be repair [2]; coating material is not wettable [2, 3].

The main objective of the present work is to develop the cost-effective method of hot repairing of local damages of the bottom of the aluminum electrolysis cell. It is well known that titanium diboride is the most perspective refractory material to obtain the coating with good wettability by the molten aluminum. TiB_2 has low electrical resistance, high chemical inertness and high thermal shock resistance. The technology of preparation of magnesium oxide with synthesized TiB_2-C composite coating used as a repair mixture was developed. The chemical composition of coating and heat treatment conditions to provide a formation of homogenous coating with a strong adhesion to the MgO particles were experimentally found. It was shown that the presence of a refractory binder which is decomposed during heat treatment promote the formation of composite coating TiB_2-C. This engineering approach provides a great opportunity to partially replace the expensive titanium diboride and to enhance the electrical conductivity of coating [4]. The pilot batch of repair material Al-TiB_2-C was produced and tested under operating conditions. The results of this investigation are very promising for reducing cathode wear and increasing the lifetime of the aluminum electrolysis cell.

REFERENCES

1. Patrin, R.K. Increasing the efficiency of resource-saving technologies in aluminum electrolysis production using the lining materials of cathode: PhD thesis 05.16.02/ St-Petersburg, 2015. –117 p.
2. Pat. RU2270886C2, Method of performing hot repair of local failures of carbon hearth of aluminum electrolyzer cathode unit / S.A. Paramonov, L.V. Ragosin, A.A. Ephimov, V.I. Gorkovenko, V.P. Pukhnarevich; Original Assignee: OAO “SibVAMI”. – Appl.№ RU2003137546A; Publication date: 27.02.2006.
3. Pat. RU 2129170, Method of local repairing of side lining of the aluminum electrolysis cell/S.A. Zanin, A.G. Barantsev, G.M. Saphronov, A.I. Tereschenkov; Original Assignee: Bratsk Aluminium Smelter. – Appl.№ RU97109516/02; Publication date: 20.04.1999.
4. Application for obtaining patent of Russian Federation № 2016144590, Method of hot repairing of local damages of the bottom of aluminum electrolysis cell / I.I. Puzanov, A.V. Zavadyak, A.V. Proshkin, G.E. Nagibin, S.S. Dobrosmyslov, E.N. Fedorova; Priority date: 14.11.2016.

АНАЛИЗ СОСТАВА И СВОЙСТВ АНОДНЫХ КОНУСОВ

Н.В. Белоусова [1], Р.В. Борисов [1,2], М.Ю. Коробова [1]

[1] Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия
[2] Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

Введение

В производственной практике сразу после установки нового анода в электролизер часто имеют место различные технологические расстройства работы анода. Одними из ключевых являются нарушения, связанные с изменением рельефа подошвы анодов. Такие нарушения условно делят на три типа [1]:

– *«Типичный конус»* – образование на подошве анодов цилиндрической или конической формы у основания;
– *«Отставание»* – выступы на подошве анода прямоугольного сечения или неровность, занимающая до 50-60 % площади анода;
– *«Перекал»* – нарушение на подошве анода (шар, гриб и т.п.) возникающее у любой грани анодного блока.

В настоящее время продолжаются дискуссии о причинах возникновения конусов, ведутся исследования и выдвигаются различные гипотезы. По нашему мнению, изучение механизмов образования конусов должно опираться на результаты комплексного анализа их микроструктуры, состава и свойств. Целью данной работы стало исследование химического состава и некоторых свойств новообразований на анодах, относящихся к трем вышеперечисленным типам нарушений.

Для этого был задействован комплекс методов: сканирующая электронная микроскопия с микрорентгеноспектральным анализом, оптическая микроскопия, дифференциальный термический анализ, рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализы, атомно-эмиссионный анализ с индуктивно-связанной плазмой, четырехзондовый метод определения электропроводности, метод газовой адсорбции для исследования текстурных характеристик огарка и конуса (удельной поверхности, размера и объема пор). Кроме того, была определена кажущаяся и насыпная плотность образцов.

Методы исследований

Изучение микроструктуры проводили с использованием низковакуумного сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) ТМ-3000 (Hitachi, Япония) со встроенным энергодисперсионным спектрометром и системой микрорентгеноспектрального анализа Quantax-70 (Bruker), а также оптического микроскопа Carl Zeiss AxioObserver A1.m. Регистрация изотерм адсорбции азота для исследуемых образцов была выполнена с помощью анализатора ASAP-2420 (Micromeritics, USA) при 77 К. Расчет удельной поверхности проводился с использованием модели БЭТ.

Рентгенофлуоресцентный анализ выполняли на спектрометре PANalytical Axios^{mAX} с дисперсией по длине волны последовательного типа. Прибор укомплектован рентгеновской трубкой SST-mAX мощностью 4 кВт (толщина бериллиевого окна 75 мкм, материал анода – молибден). Расчет концентраций проводился с использованием уникального интегрированного модуля Onmian для количественного безэталонного анализа, работающего по методу фундаментальных параметров.

Методика определения реакционной способности углеродных материалов в среде воздуха, предписываемая международным стандартом ISO 12989-2:2004 [2], предусматривает использование термогравиметрического метода, и при этом отмечено, что образцы должны

иметь форму правильных цилиндров высотой (50±1,0) мм и диаметром (50±1,0) мм. Поскольку размеры и формы конусов не позволяют воспользоваться стандартной методикой, исследование поведения образцов конусов и огарка при нагревании в среде воздуха было проведено на синхронном ТГ-ДСК приборе (термогравиметрия с дифференциальной сканирующей калориметрией) SDT Q600, совмещенном с ИК-Фурье спектрометром Nicolet 380. На ИК-Фурье спектрометре изучали состав образующихся газов.

Основные результаты

Установлено, что образцы конусов характеризуются наличием макронеоднородностей, при этом наблюдаются различия в составе не только их периферийных и центральных областей, но внутри центральной части (на рис. 1 показан образец, вырезанный из центральной части: видны включения и крупные поры).

Рис. 1. Образец, вырезанный из конуса для определения удельного электросопротивления

Для образцов первого и третьего типа характерно наличие на поверхности плотной солевой корки, состав которой представлен, в основном, компонентами электролита. В отдельных случаях в ней были обнаружены большие количества оксидов железа, фосфатов кальция, наплывы хлорида кальция.

Сканирование поверхности сечения конуса, проведенное с шагом ~2 мм, показало, что криолит-флюоритовая масса, находящаяся ближе к поверхности, характеризуется наличием прожилок и отдельных частиц углерода, частых неравномерных включений фторида калия. Встречаются редкие частицы оксида железа с примесью до 7% ванадия. Ближе к центру конуса углеродная масса становится плотнее (рис. 2) и более связанной. Изображения можно охарактеризовать как включения электролита в углероде. Отчетливо видны частые включения (прожилки и мелкие кристаллы) фторида калия. Углеродная масса слоистая, межслоевое пространство пропитано электролитом (рис. 3).

Пробы, отобранные ближе к поверхности конуса, характеризуются высокими содержаниями соединений – компонентов электролита (преимущественно – криолита) и уменьшением криолитового отношения по сравнению с более глубокими слоями, что свидетельствует о селективном проникновении соответствующих компонентов в объем конуса. В табл. 1 приведены данные для одного из конусов (обозначенного 9); а – центральная часть конуса, б-в-г – последовательность проб в направлении к поверхности.

Анализ образцов, взятых с “отставания” и анода, на котором оно образовалось, не показал существенных отличий между ними ни в плане микроструктуры, ни по составу.

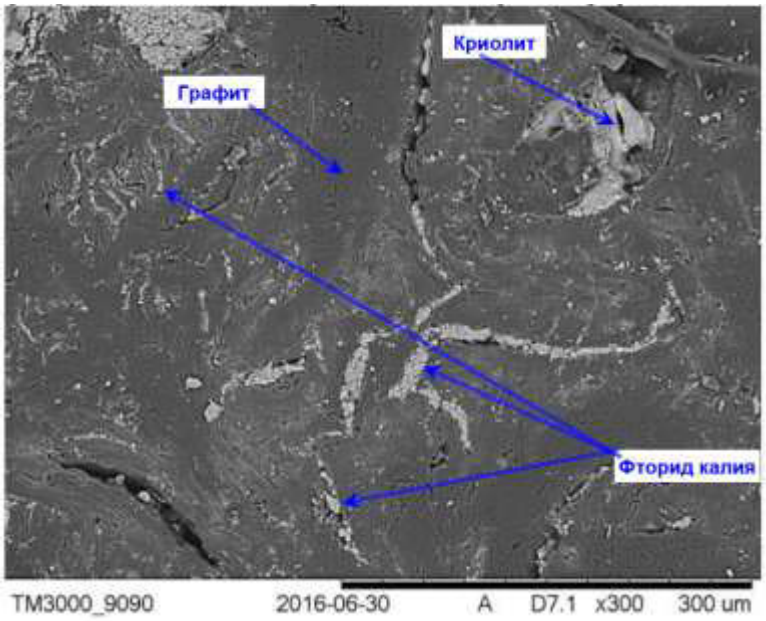


Рис. 2. СЭМ изображение сечения конуса. Углеродная масса (темно-серые участки) с криолит-флюоритовыми включениями (светло-серые). Включения фторида калия (светлые).

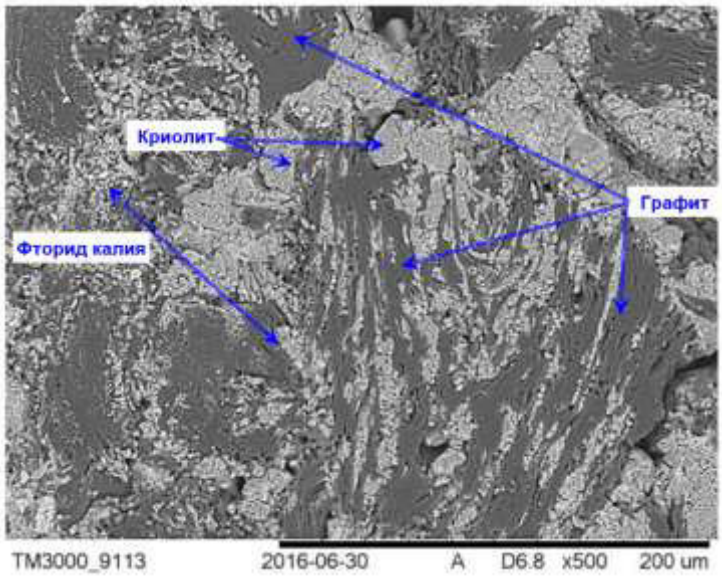


Рис. 3. СЭМ изображение сечения конуса. Слоистая углеродная масса (темно-серые участки) с криолит-флюоритовыми включениями (серые). Включения фторида калия (светлые).

Таблица 1.

Состав проб, отобранных с конуса 9, масс. %

Проба / Компонент	9а	9б	9в	9г
Графит	51,9	16,9	7,63	1,37
Криолит	42,7	55,7	58,9	51,3
Хиолит	4,06	21,1	25,6	39,2
$Na_2Ca_3Al_2F_{14}$	1,22	5,46	7,96	6,37
Флюорит	-	0,73	0,15	1,57
Криолитовое отношение	2,807	2,463	2,400	2,253

Результаты термического анализа, выполненного при нагревании проб конусов и огарков в среде воздуха, свидетельствуют о том, что начало горения углерода различается для разных образцов (534,3-601,2 °С), что, в свою очередь, может говорить о его разной реакционной способности. После сгорания основной части углерода начинает выделяться диоксид серы. Кроме того, на инфракрасных спектрах также обнаружена полоса, отвечающая неизвестному соединению – предположительно оксиду фосфора. Выделение этого соединения наблюдается в том же интервале температур, что и диоксида серы.

Измерения удельного сопротивления на разных участках образцов конусов свидетельствуют о значительном разбросе значений ($6{,}77\cdot10^{-5}$-$1{,}02\cdot10^{-4}$ Ом·м), тогда как в случае “отставания” и анода, на котором оно сформировалось, наоборот, отмечена их близость: $7{,}32\cdot10^{-5}$ и $7{,}40\cdot10^{-4}$ Ом·м, соответственно.

Определение насыпной плотности, зольности и текстурных характеристик показало, что для конусов характерны бóльшие значения плотности, чем для огарка; зольность конусов более чем в 30 раз выше соответствующего показателя у огарка; удельная поверхность огарка больше поверхности конусов примерно в 2 раза (табл. 2). При измельчении всех образцов происходит увеличение объема пор, при этом удельная поверхность конусов увеличивается (особенно в случае центральной части), а огарков немного уменьшается. Это может быть связано с тем, что при измельчении последних открывается доступ к углеродной части, для которой характерна развитая поверхность.

Таблица 2.

Текстурные характеристики конуса и огарка, на котором образовался конус

Образец	$S_{пов.}$, $м^2/г$	Объем пор, $см^2/г$	Размер пор, нм
Огарок измельченный	4,07	0,056	547
Огарок кусочками	4,33	0,03	279
Конус измельченный – край	1,93	0,02	403
Конус измельченный - центр	3,66	0,03	317
Конус кусочками – край	1,27	0,005	153
Конус кусочками – центр	2,02	0,02	363

В заключение можно сказать, что полученные данные не позволяют подтвердить или опровергнуть тот или иной механизм образования конусов – для этого требуется продолжение исследований, в частности, необходим анализ конусов, выращенных на опытных участках для моделирования их роста в определенных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Янко Э.А. Аноды алюминиевых электролизеров. – М.: «Руда и металлы», 2001. – 672 с.
2. ISO 12989-2:2004. Carbonaceous materials used in the production of aluminium – Baked anodes and sidewall blocks – Determination of the reactivity to air – Part 2: Thermogravimetric method – 2004-05-15.

ANALYSIS OF COMPOSITION AND PROPERTIES OF ANODE SPIKES

N.V. Belousova [1], *R.V. Borisov* [1,2], *M.Yu. Korobova* [1]

[1] Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia
[2] Institute of Chemistry and Chemical Technology of SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

The study subjects are anode spikes formed on anode bottoms. The purpose of the present work is to investigate their microstructure, elemental and phase composition as well as some properties (specific resistance, apparent and packed density, porosity, specific surface).

The following complex of methods was used: scanning electron microscopy with electron probe microanalysis, optical microscopy, differential thermal analysis, X-ray phase analysis, inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, X-ray fluorescence method, four-point probe technique for the determination of specific resistance, gas adsorption, and others. Some of the obtained data were given in comparison with the characteristics of butt material.

It was found that the samples of spikes were characterized by the presence of macroinhomogeneities, and there are differences of composition not only between peripheral and central parts, but also within the central part.

The most of spikes has a close-grained surface salt layer, the composition of which includes substantially electrolyte components. In isolated cases, a great deal of iron oxides, calcium phosphates, “buildup” of calcium chloride was revealed. The central parts of spikes could be characterized as inclusions of electrolyte in carbon; frequent veinlets and small crystals of potassium fluoride are clearly defined. Carbon matrix is bedded; the interlayer space is impregnated by electrolyte.

At the same time, the analysis of samples taken from protrusion on the bottom of an anode and from initial anode didn’t show essential distinctions between them nor in regards to microstucture, nor in composition.

The thermal oxidation behavior of samples of spikes and butt material in air was determined by a thermogravimetric analysis/differential scanning calorimetry (TGA/DSC), model SDT Q600. The composition of escaping gases was studied by using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy (model Nicolet 380). The obtained results indicate that different samples vary in temperatures of start of carbon combustion (534.3-601.2 °C), and in turn point to the fact of their different reactivity. Following the combustion of the main part of carbon, sulphur dioxide is evolving. In addition, infrared spectra show also the appearance of unknown compound – hypothetically phosphorus oxide. The liberation of this gas takes place on the same temperature interval as in the case of sulphur dioxide.

The measurements of specific resistance at different sections of spike samples are indicative of considerable spread of values ($6.77 \cdot 10^{-5}$-$1.02 \cdot 10^{-4}$ Ω·m), whereas, for the protrusion and the initial anode, the closeness of their characteristics is noted: $7.32 \cdot 10^{-5}$ and $7.40 \cdot 10^{-4}$ Ω·m, respectively.

The determination of apparent and packed density as well as textural parameters (specific surface, sizes and volume of pores) shows that the spikes have larger values of density than butt material. Ash content in the case of spikes is more than for butt by a factor of 30, while the specific surface of the latter is two fold in comparison with the spikes.

To conclude, the obtained data don’t allow corroborating or contradicting one or another mechanism of the spike formation; to do this would require to continue investigations. Specifically, the analysis of spikes raised in potrooms for modeling their growth under specified condition is in order.

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СЕКЦИОНИРОВАНИЯ САМООБЖИГАЮЩЕГОСЯ АНОДА НА ПАРАМЕТРЫ РАБОТЫ АЛЮМИНИЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА

С.Г. Шахрай [1], А.А. Дектерев [2], П.А. Необъявляющий [1], А.В. Минаков [1], А.П. Скуратов [1], Н.А. Шарыпов [1]

[1] Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия
[2] ИТ СО РАН, г. Новосибирск, Россия

Введение

Известно, что объемы газа, образующегося на подошве анода оказывает заметное влияние на технологический режим и технико-экономические показатели работы ванны. Это обусловлено уменьшением проводящего сечения электролита и увеличением фактической анодной плотности тока, вызывая дополнительное падение напряжения в электролите. В работе рассматривается известная в мире идея разделения самообжигающегося анода на части, что позволит достичь выхода по току в 95-96 %, но отличительной особенностью предлагаемого варианта является использование для разделения самообжигающегося анода не отдельных анодных кожухов, а горизонтальной перегородки, оборудованной отдельными блоками, на границе между коксо-пековой композицией и зоной полукокса.

Анодные газы, образующиеся при коксовании и окислении анода, по зазорам между ячейками движутся к газоотводящим патрубкам, откуда они направляются в систему газоотсоса. Таким образом отпадает потребность в газосборном колоколе. Попадание анодных газов в атмосферу корпуса препятствует криолитоглиноземная корка, укрывающая поверхность между анодным кожухом и катодным узлом электролизера. Таким образом, уменьшение пути движения анодных газов под анодными блоками снижает объем газосодержащего слоя электролита.

Для исследования поведения пузырькового слоя в работе приводится математическое моделирование двух соответствующих вариантов, с моноблочным и секционированным самообжигающимся анодом. Полная математическая модель рассматриваемого процесса состоит в совместном решении уравнений гидродинамики и уравнения свободной границы жидкого электролита. Течение электролита в данной работе описывается осредненными по Рейнольдсу уравнениями Навье-Стокса, включающими в себя уравнение сохранения массы или уравнения неразрывности.

Секционирование самообжигающегося анода

Причиной образования газосодержащего слоя электролита является углекислый газ и оксид углерода, выделяющийся на аноде в результате реакций восстановления оксида глинозема анодным углеродом в соответствии с реакциями:

$$Al_2O_3 + 3C = 2Al + 3CO; \quad (1)$$

$$Al_2O_3 + 1{,}5C = 2Al + 1{,}5CO_2. \quad (2)$$

Значительные объемы газа, образующегося на подошве анода, оказывают заметное влияние на технологический режим и технико-экономические показатели работы электролизеров. Это обусловлено тем, что анодные газы, находящиеся в междуэлектродном пространстве, уменьшают проводящее сечение электролита, увеличивают фактическую анодную плотность тока, вызывая тем самым дополнительное падение напряжения в электролите.

Согласно [1], в результате течения реакций 1; 2, вначале образуются пузырьки диаметром от 0,4 до 0,7 мм. Эти небольшие пузырьки по мере движения под анодом сливаются в крупные, размер которых зависит от следующих факторов: анодной плотности тока, глубины

погружения анода в электролит, геометрических размеров анода, температуры и состава электролита и др.

Объем прианодного газоэлектролитного слоя можно рассчитать по уравнению:

$$V = ABl + 2(A + B)(h - l)l, \quad (3)$$

где A *и* B – длина и ширина анода, м; l – междуполюсного расстояние (МПР), м; h – уровень электролита, м.

Уравнение (3) показывает, что объем газоэлектролитного слоя зависит в основном от габаритов анода, снижение которых заметно сократит расход электроэнергии. Согласно [2], увеличение напряжения, связанное с преодолением сопротивления газовых пузырей, определяется зависимостью:

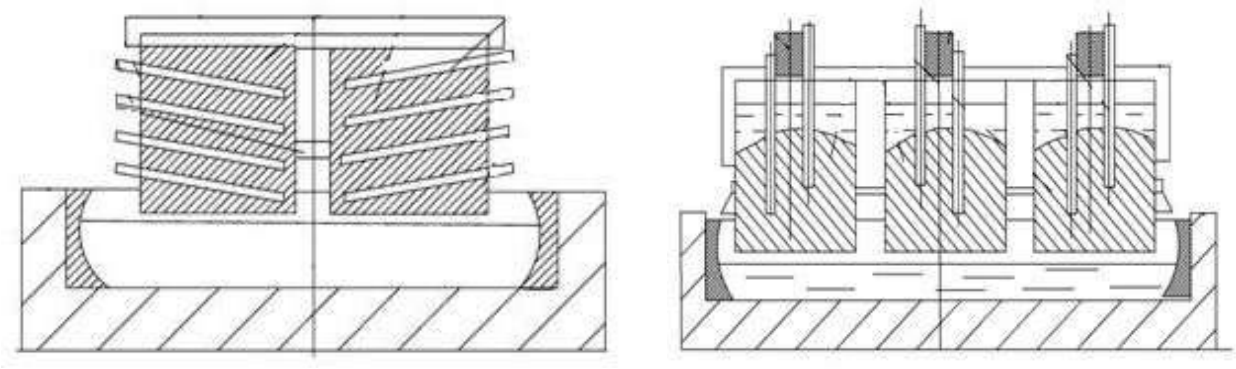
$$U_{bubl} = \frac{i_a}{\chi}\left(\frac{D_B}{1-F_B} - D_B\right), \quad (4)$$

где χ – удельная электропроводимость электролита, См/м; $D_B = \frac{0{,}5517+i_a}{1+2{,}167i_a}$ – толщина пузырькового слоя электролита; F_B – коэффициент затягивания анода, определяется по формуле [2]:

$$F_B = 0{,}509 + 0{,}1823i_a - 0{,}1723i_a^2 + 0{,}05504i_a^3 + \frac{0{,}4322 - 0{,}18905CR}{1 + 0{,}8185CR} \pm \frac{0{,}431-0{,}1437(\%Al_2O_3-CaeOr)}{1+7{,}353(\%Al_2O_3-CaeOr)} \quad (5)$$

где CR – криолитовое отношение; $CaeOr$ - концентрация глинозема, при которой происходит полное затягивание анода газовой пленкой.

Согласно [3-5], уменьшение габаритов анода в электролизерах с самообжигающимся анодом с боковым или верхним токоподводом путем его деления соответственно на две или три равных части (рис. 1а,б) способно увеличить выход по току до 95-96 %, т.е. до уровня, сопоставимого с показателями работы электролизеров с обожженными анодами.

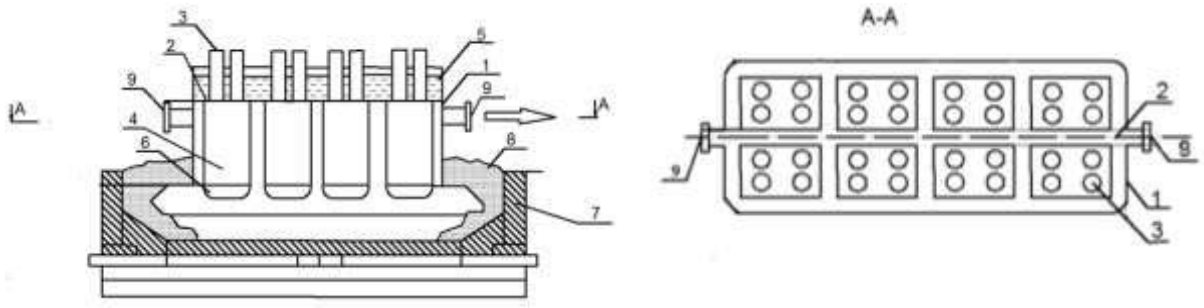


а) б)

Рис. 1. Самообжигающийся анод электролизера: а) с боковым токоподводом, разделенный на две части; б) с верхним токоподводом, разделенный на три части

Однако, общим недостатком представленных решений является размещение частей анода в отдельных анодных кожухах, что затрудняет сбор образующихся анодных газов.

В настоящей работе улучшить такое решение предлагается за счет разделения самообжигающегося анода на границе между коксо-пековой композицией и зоной полукокса горизонтальной перегородкой, оборудованной вертикальными ячейками, в которых анод формируется отдельными блоками, удерживаемыми в ячейке 4÷8 токоподводящими анодными штырями (рис. 2).



а) б)

Рис. 2. Электролизер с секционированным анодом:
а) продольный разрез электролизера; б) продольный разрез анодного узла электролизера:
1 – анодный кожух; 2 – горизонтальная перегородка; 3 – токоподводящие анодные штыри;
4 – ячейки анода; 5 – слой коксопековой композиции; 6 – спекшиеся анодные блоки;
7 – катодный узел электролизера; 8 – криолитоглиноземная корка;
9 – газоотводящий патрубок

Анодные газы, образующиеся при коксовании и окислении анода, по зазорам между ячейками движутся к газоотводящим патрубкам, откуда они направляются в систему газоотсоса. Таким образом отпадает потребность в газосборном колоколе. Выбиванию анодных газов в атмосферу корпуса препятствует криолитглиноземная корка, укрывающая поверхность между анодным кожухом и катодным узлом электролиза. Таким образом, уменьшение пути движения анодных газов под анодными блоками снижает объем газосодержащего слоя электролита.

Математическая модель движения газового слоя под анодом

Полная математическая модель рассматриваемого процесса состоит в совместном решении уравнений гидродинамики и уравнения свободной границы жидкого электролита. Течение электролита в данной работе описывается осредненными по Рейнольдсу уравнениями Навье-Стокса [6], включающими в себя уравнение сохранения массы (уравнения неразрывности) и уравнений движения (сохранения импульса):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \mathbf{v}) = 0; \tag{6}$$

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla\left(\rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}\right) = -\nabla p + \nabla(\boldsymbol{\tau} - \rho\overline{\mathbf{v}' \cdot \mathbf{v}'}) + \mathrm{F}_L + \mathrm{F}_S, \tag{7}$$

где $\mathbf{v}$ – осредненный по Рейнольдсу вектор скорости жидкости, $\boldsymbol{\tau}$ – тензор вязких напряжений, $\mathbf{F}_L$ – вектор силы Лоренца, $\mathbf{F}_S$ – вектор силы поверхностного натяжения, p – статическое давление, ρ – плотность среды; $\rho\overline{\mathbf{v}' \cdot \mathbf{v}'}$ – тензор рейнольдсовых напряжений.

Течение анодных газов в работе моделируется в постановке несжимаемой жидкости с переменной во времени плотностью. Статическое давление определяется с помощью решения уравнения на поправку давления в рамках хорошо известной для несжимаемых течений SIMPLE-C процедуры [7-9].

Составляющие тензора вязких напряжений $\boldsymbol{\tau}_{ij}$ определяются как:

$$\boldsymbol{\tau}_{ij} = \mu\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\frac{\partial u_k}{\partial x_k}\right), \tag{8}$$

где μ – динамическая вязкость, u_i – компоненты вектора скорости, δ_{ij} – символ Кронекера.

Для определения компонент тензора рейнольдсовых напряжений использовалась гипотеза Буссинеска [6]:

$$-\rho\overline{\mathbf{v}'\cdot\mathbf{v}'}=\mu_t\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j}+\frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right)-\frac{2}{3}\left(\rho k+\mu_t\frac{\partial u_i}{\partial x_i}\right)\delta_{ij}, \quad (9)$$

где k – кинетическая энергия турбулентных пульсаций, которая определяется из уравнения (11), μ_t – турбулентная вязкость, определяется из уравнения:

$$\mu_t=\frac{\rho\cdot k}{\omega\cdot\beta}, \quad (10)$$

где β – параметр модели, точное выражение для которого можно найти в [10; 11].

Течение расплава будет являться либо турбулентным, либо переходным, поэтому для моделирования турбулентности выбрана низкорельнольдсовая модель Ментера SST [10]. Модель Ментера записывается путем суперпозиции моделей k-ε и k-ω, основанной на том, что модели типа k-ε лучше описывают свойства свободных сдвиговых течений, а модели k-ω имеют преимущество при моделировании пристеночных течений [10; 11].

Основные транспортные уравнения данной модели имеют вид:

$$\frac{\partial\rho k}{\partial t}+\nabla\left(\rho k v\right)=\nabla\left(\Gamma_k\nabla k\right)+G_k; \quad (11)$$

$$\frac{\partial\rho\omega}{\partial t}+\nabla\left(\rho\omega v\right)=\nabla\left(\Gamma_\omega\nabla\omega\right)+G_\omega, \quad (12)$$

где ω – удельная скорость диссипации, Γ_k и Γ_ω - обобщенные коэффициенты диффузии, G_k и G_ω – источниковые слагаемые. Чтобы излишне не загромождать математическую модель, точные выражения для этих величин мы здесь не приводим, их без труда можно отыскать в соответствующей литературе [10; 11].

Для решения задачи со свободной поверхностью в данной работе использовался предложенный Хиртом и Нихолсом метод жидкости в ячейках [12; 13]. Идея этого метода состоит в том, что жидкость и газ рассматриваются как единая двухкомпонентная среда, и пространственное распределение фаз в пределах расчетной области определяется при помощи специальной функции маркера $F(x,y,z,t)$.

Величина функции F в начальный момент задается следующим образом:

$$F(x,y,z,t)=\begin{cases}0, & \textit{если ячейка пустая};\\ 1, & \textit{если ячейка полная};\\ \textit{объемная доля жидкости}, & \textit{если через ячейку проходит свободная граница}.\end{cases}$$

Поскольку свободная поверхность жидкого электролита движется в пространстве, отслеживание ее перемещения осуществляется путем решения уравнения переноса объемной доли жидкой фазы в ячейке:

$$\frac{\partial F}{\partial t}+\mathbf{v}\cdot\nabla\mathrm{F}=0 \quad (13)$$

где $\mathbf{v}$ – вектор скорости двухфазной среды, найденный из решения уравнений гидродинамики (6, 7). При этом плотность и молекулярная вязкость в этих уравнениях находятся через объемную долю жидкости в ячейке по правилу смеси:

$$\rho = \rho_1 F + (1-F)\rho_2,$$
$$\mu = \mu_1 F + (1-F)\mu_2. \quad (14)$$

Здесь ρ_1, μ_1 – плотность и вязкость электролита; ρ_2 и μ_2 – соответственно плотность и вязкость анодных газов.

Эффекты поверхностного натяжения играют существенную роль для данной задачи, поэтому их рассмотрение является необходимым. Для моделирования поверхностного натяжения в рамках VOF метода использовался CSF (continuum surface force) алгоритм [14], суть которого состоит во введении в уравнения движения (7) дополнительной объемной силы Fs – величина, которой определяется из соотношения:

$$F_S = \sigma \cdot k_R \cdot \nabla F, \quad (15)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения, k_R – кривизна свободной поверхности, которая определяется как дивергенция вектора нормали:

$$k_R = \nabla \cdot \left(\frac{n}{|n|} \right). \quad (16)$$

Нормаль к свободной поверхности вычисляется, в свою очередь, как градиент объемной доли жидкой фазы в ячейке:

$$\cdot\ \mathbf{n} = \nabla \mathrm{F} \quad (17)$$

Разностные операторы градиента и дивергенции аппроксимируются со вторым порядком точности, детальное описание аппроксимации различных разностных операторов можно найти в работе [15].

На твердой стенке величина вектора нормали определяется по краевому углу смачивания θ:

$$\mathbf{n} = \mathbf{n_W} \cos(\theta) + \boldsymbol{\tau}_\mathbf{W} \sin(\theta), \quad (18)$$

где n_w и τ_w – нормальный и тангенциальный к стенке вектора.

Детальное описание алгоритма расчета представлено в [13, 16, 18], здесь же отметим основные моменты, связанные с его численной реализацией.

Разностный аналог конвективно-диффузионных уравнений находится с помощью метода конечного объема для структурированных многоблочных сеток [7-9], при применении которого автоматически выполняется консервативность полученной схемы. Для аппроксимации конвективных членов уравнений гидродинамики (6-8) и сохранения энергии используется противопоточная схема второго порядка QUICK [19]. Для аппроксимации нестационарных слагаемых уравнений гидродинамики используется неявная схема первого порядка. Диффузионные потоки и источниковые члены аппроксимируются со вторым порядком точности. Связь между полями скорости и давления реализуется при помощи SIMPLEC процедуры на совмещенных сетках [7-9, 15]. Для устранения осцилляций поля давления используется подход Рхи-Чоу [20], связанный с введением монотонизатора в уравнения для поправки давления. Полученная система разностных уравнений решается итерационным способом с применением многосеточного решателя [21]. Уравнение переноса доли жидкой фазы в расчетной ячейке (4) решалось явной TVD схемой CICSAM [20]. Временной шаг для решения уравнения переноса доли жидкой фазы определялся из условия Куранта, CFL = 0.6.

На рис. 3 представлено продольное вертикальное сечение расчетной области с типовым (одноблочным) и секционированным самообжигающимся анодом. Расчет выполнялся для области, занятой электролитом. На нижней поверхности анода задавался расход анодного газа. На рис. 4 представлен фрагмент расчетной сетки в области канала секционированного анода.

Рис. 3. Продольное вертикальное сечение расчетной области с типовым (одноблочным) и секционированным самообжигающимся анодом

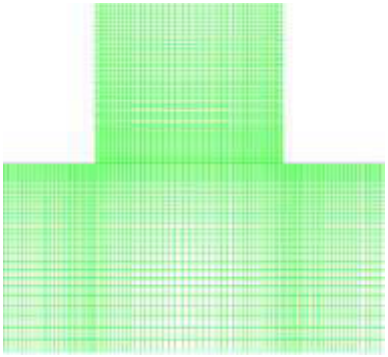


Рис. 4. Фрагмент расчетной сетки

На рис. 5 представлено распределение плотности среды в расчетной области, характеризующее распределение газовой фазы в электролите для варианта расчета исходного моноблочного анода. На рис. 5 представлено векторное поле скорости движения газовых пузырей для варианта расчета исходного моноблочного анода.

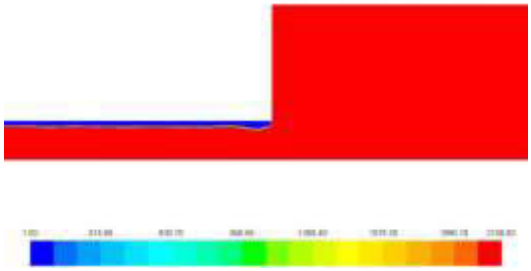


Рис. 5. Толщина газового слоя под моноблочным анодом

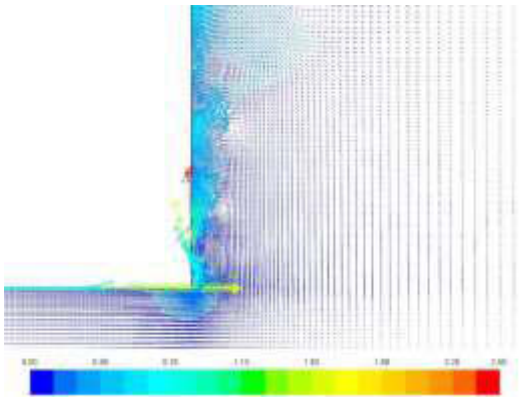


Рис. 6. Векторное поле скорости под моноблочным анодом

На рис. 7 представлено распределение плотности среды в расчетной области, характеризующее распределение газовой фазы в электролите для варианта расчета секционированного анода. На рис. 8 представлено векторное поле скорости движения газовых пузырей для варианта расчета секционированного анода.

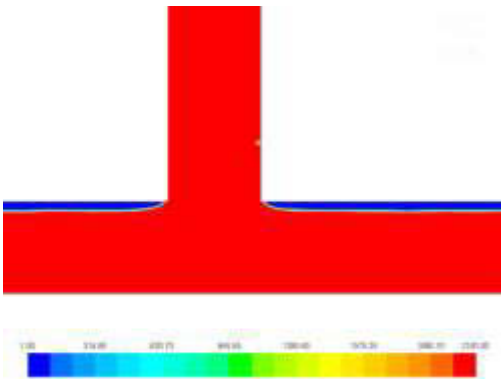


Рис.7. Толщина газового слоя под секционированным анодом

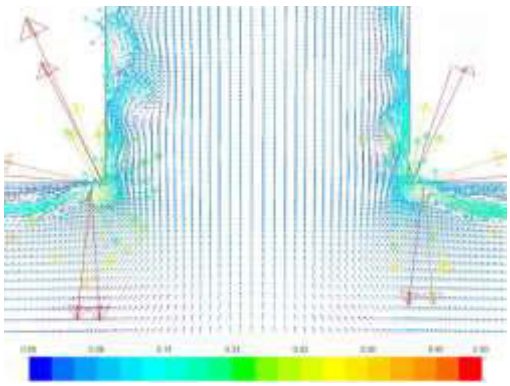


Рис.8. Векторное поле скорости под секционированным анодом

Анализ показывает, что в вариантах с моноблочным и секционированным анодом расчетная толщина газового слоя (пузыря) под подошвой анода составила 7,5 и 5 мм, а скорость их движения 1,5…2,5 и 0,15…0,4 м/с соответственно (см. рис. 5-8).

Заключение

Разработана математическая модель и проведен численный анализ поведения газовых пузырей под моноблочным и секционированным анодом.

Установлено, что в электролизерах с моноблочным анодом толщина газового слоя (пузыря) под подошвой анода в 1,5 раза больше, чем в конструкции с секционированным анодом. При этом скорость газовых пузырей под моноблочным анодом оказалась почти на порядок выше, чем под секционированным анодом.

На разработанную конструкцию секционированного анода оформлена заявка на предполагаемое изобретение.

Статья подготовлена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности в рамках научного проекта №17-48-240595.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ветюков М.М., Цыплаков А.М., Школьников С.Н. Электрометаллургия алюминия и магния. М.: Металлургия, 1987. – 320 с.
2. Haupin, W. Interpreting the Components of Cell Voltage / Light Metals. – 2003. – P. 531-538.
3. Бегунов А.И. Электролизер для получения алюминия с боковым подводом тока /патент РФ №2186881; опубл. 10.08.02.
4. Бегунов А.И. Электролизер для получения алюминия / патент РФ №2187581; опубл. 20.08.02.
5. Кнут Арне Пеулсен. Электролизер с самоспекающимся анодом /патент РФ №2121014; опубл. 27.10.1998 г.
6. J. O. Hinze. Turbulence. McGraw-Hill Publishing Co., New York. 1975. 790 c.
7. Патанкар С. Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости. М.: Энергоатомиздат, 1984. 152 с.
8. Быстров Ю.А., Исаев С.А., Кудрявцев Н.А., Леонтьев А.И. Численное моделирование вихревой интенсификации теплообмена в пакетах труб. СПб.: Судостроение, 2005. 392 с.
9. Ferziger J.H. and Peric M. Computational methods for fluid dynamics. Springer Verlag, Berlin. 2002. P.-423.
10. Menter F.R. Two Equation Eddy Viscosity Turbulence Models for Engineering Applications // AIAA J. – 1994. – 32, № 8. – P. 1598-1605.
11. F. R. Menter. "Review of the SST Turbulence Model Experience from an Industrial Perspective". International Journal of Computational Fluid Dynamics. Volume 23, Issue 4. 2009.
12. Hirt C.W. Volume of fluid (VOF). Method for the dynamics of free boundaries. / C.W. Hirt, B.D. Nichols // Journal of computational physics. 1981. № 39. P.-201-226.
13. A.V. Minakov. Numerical algorithm for moving-boundary fluid dynamics problems and its testing. Computational Mathematics and Mathematical Physics. Volume 54, Issue 10, 2014, P.-1560-1570.
14. Brackbill J.U., Kothe D.B., Zemach C. A Continuum Method for Modeling Surface Tension. J. Comput. Phys.1992, 100. PP.335–354.
15. A. A. Gavrilov, A. V. Minakov, A. A. Dekterev, V. Ya. Rudyak, A numerical algorithm for modeling laminar flows in an annular channel with eccentricity, Sib. Zh. Ind. Mat., 2010, Volume 13, Number 4, 3–14.
16. Цветков Ф.Ф., Григорьев Б.А. Тепломассообмен. М.: Изд-во МЭИ, 2005.

17. Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц. Электродинамика сплошных сред. М. Наука.1982. 620с.
18. Rudyak V.Ya., Minakov A.V., Gavrilov A.A., Dekterev A.A. Application of new numerical algorithm of solving the Navier–Stokes equations for modeling the work of a viscometer of the physical pendulum type. Thermophysics & Aeromechanics.Vol. 15, 2008. P.-333–345.
19. Leonard B.P. A stable and accurate convective modeling procedure based on quadratic upstream interpolation. Comp. Math. Appl. Mech. Eng.Vol. 19. 1979. P.-59–98.
20. Рхи С.М. Численный расчет турбулентного обтекания профиля с отрывом у задней кромки. Пер. с англ. / С.М. Рхи, У.Л. Чоу // Аэрокосмическая техника. 1984. Т. 2. № 7. С.-33-43.
21. Trottenberg U., Cornelis W. Oosterlee, Anton Schüller Multigrid, Academic Press, 2001, P. - 631.

THE EFFECT OF SECTIONING THE SELF-BAKING ANODE ON THE PERFORMANCE OF AN ALUMINUM REDUCTION CELL

S.G. Shahrai [1], A.A. Dekterev [2,1], P.A. Neobyavlyayushchiy [1], A.V. Minakov [1,2], A.P. Skuratov [1], N.A. Sharypov [1]

[1]Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

[2]Institute of Thermophysics, SB RAS, Novosibirsk, Russia

It is known that the volume of gas produced at the base of the anode has a significant influence on the technological regime and the technical and economic performance of the aluminum reduction cell. This is due to a decrease in the conducting section of the electrolyte and an increase in the actual anode current density, causing an additional voltage drop in the electrolyte. The paper discusses the idea of dividing the self-baking anode into parts, which is well-known in the world, which will allow achieving a current efficiency of 95-96 %. A distinctive feature of the proposed option is the use for separation of the self-baking anode not of individual anode casings, but of a horizontal partition equipped with separate blocks at the boundary between the coke-pitch composition and the semi-baked carbon zone.

The anode gases, formed during carbonization and oxidation of the anode, along the gaps between the cells, move to the gas outlets, from where they are sent to the gas suction system. This eliminates the need for a gas skirt. The entry of anode gases into the atmosphere of the hull is impeded by a cryolite alumina crust covering the surface between the anodic casing and the cathode side wall. Thus, the decrease in the path of anode gas movement under the anode blocks reduces the volume of the gas-containing layer of the electrolyte.

To study the behavior of the bubble layer, the paper presents a mathematical simulation of two variants, with a monoblock and partitioned self-baking anode. A complete mathematical model of the process under consideration consists in the joint solution of the equations of hydrodynamics and the equation of the free boundary of a liquid electrolyte. The flow of electrolyte in this paper is described by the Reynolds averaged Navier-Stokes equations, which include the equation of conservation of mass or the equation of continuity.

The resulting distributions of gas bubbles under monoblock and sectioned anodes allow us to draw the following conclusions: the thickness of the gas layer under the sole of the monoblock anode is 1.5 times greater than under the sole with a sectioned anode: 7.5 mm and 5 mm, respectively. The gas bubble velocity under the monoblock anode (Fig. 1) is almost an order of magnitude higher than under the partitioned anode (Fig. 2), 1.5-2.5 and 0.15-0.4 m/s, respectively.

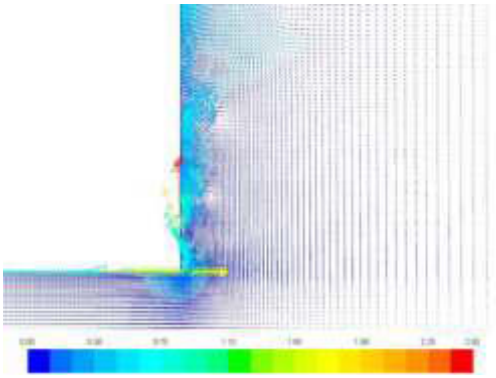


Fig. 1.The velocity vector field under the monoblock anode

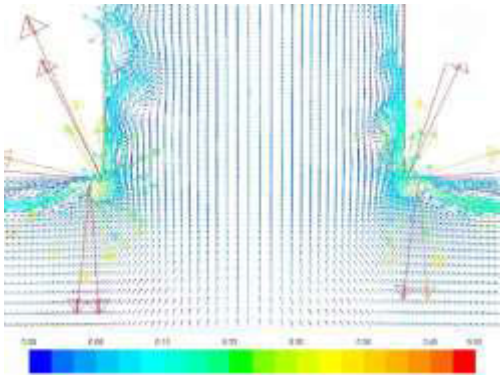


Fig. 2. The velocity vector field under the sectioned anode

МОДЕРНИЗАЦИЯ СИСТЕМ СУХОЙ ГАЗООЧИСТКИ В ПРОИЗВОДСТВЕ АЛЮМИНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ЗА СЧЁТ ПРИМЕНЕНИЯ РУКАВОВ С ДИФФЕРЕНЦИРУЕМОЙ ПЛОЩАДЬЮ ФИЛЬТРАЦИИ

А.С. Жердев, Ю.В. Богданов, С.Ю. Павлов , А.Г. Берняцкий, А.И. Чащин, С.В. Белоусов

ООО «РУСАЛ ИТЦ», Россия

Введение

Производство алюминия является одной из ключевых отраслей в социально-экономическом устройстве современного государства, поскольку ни один современный прибор не обходится без частей, содержащих соединения алюминия. В то же время при всей значимости данной отрасли нельзя не сказать и о негативном влиянии производства алюминия на экосистему в целом и на здоровье населения, в частности. Любое производство связано с вредными факторами, воздействующими на экологию региона, где расположено предприятие. Борьба за снижение данного влияния эволюционирует вместе с развитием государства, ежегодно происходит ужесточение контроля за нарушением экологических законов и требований к уменьшению выбросов загрязняющих веществ.

Наибольший вклад в загрязнение окружающей среды привносится выбросами вредных веществ в воздушный бассейн. Особенно остро данный вопрос стоит в больших городах, где промышленные предприятия интегрированы в инфраструктуру города и являются источниками выбросов вредных веществ, негативно влияющих на здоровье людей.

В рамках рассмотрения данной проблемы особое внимание уделяется оборудованию систем газоочистки. При этом найти оптимальный баланс между эффективностью и экономической целесообразностью для предприятия является крайне сложным процессом, требующим постоянного мониторинга технологий и постоянной модернизации своих систем. Основными загрязняющими веществами алюминиевой промышленности, выбрасываемыми в воздушный бассейн, являются: фтористый водород, диоксид серы, так называемые «смолистые» вещества, представленные в основном полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ) и мелкодисперсной пылью различного генезиса. Рассматривая алюминиевые заводы ОК РУСАЛ необходимо отметить, что на сегодняшний день все основное производство оснащено современными системами очистки пылегазовых смесей.

Обзор технологии «сухой» газоочистки, применимой на ГОУ ОК РУСАЛ и конструкционное устройство фильтровальных рукавов

Современное газоочистное оборудование представляет собой систему, состоящую из нескольких ступеней очистки, в зависимости от назначения, например, электрофильтра и ступени мокрого пылеулавливания. На текущий момент наибольшую популярность в мире приобретают газоочистные установки, оснащённые фильтровальными рукавами различной конструкции. Применительно к алюминиевым заводам важно указать, что «сухие» газоочистные установки (далее – СГОУ) способны очищать от большинства загрязняющих веществ с эффективностью очистки, достигающей 99%.

В данной области стремление к совершенствованию требует постоянного компромисса производительности, качества очистки и затрат на данное улучшение. Эта взаимосвязь является основной проблемой для любого производства, что вызывает потребность в постоянной модернизации газоочистного оборудования.

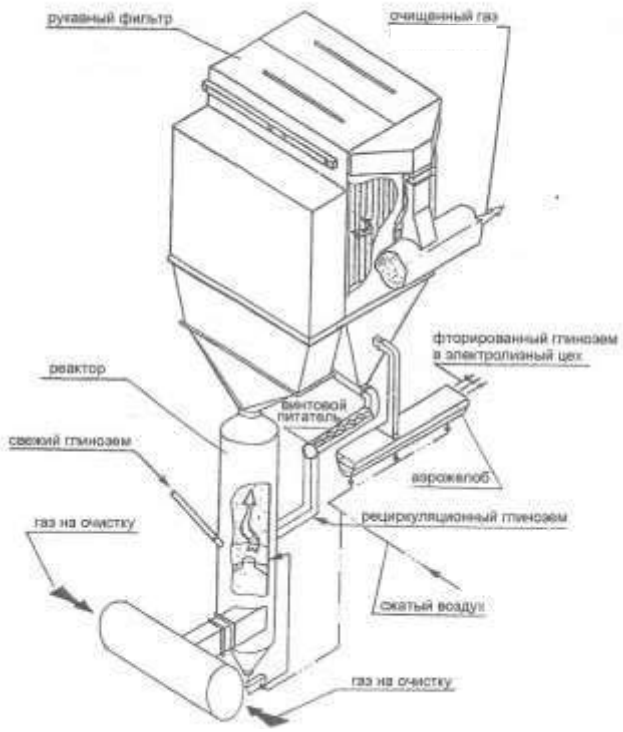


Рис.1 Схема устройства СГОУ

При простоте общей конструкции система «сухой» газоочистки представляет собой достаточно тонкую систему, завязанную на балансе производительности по пропускной способности очищаемого газа и степенью очистки от загрязняющих веществ. Стоит отметить, что очистка электролизных газов производства алюминия отличается по технологии очистки, применяемых в других отраслях. Специфика заключается в необходимости поддержания слоя адсорбента (оксида алюминия) на поверхности фильтрующего элемента. Данная особенность связана с технологическим процессом улавливания газообразного фторида водорода, позволяющим достигнуть параметров очистки по данному загрязняющему веществу более 99 %. Эта же особенность является камнем преткновения для соблюдения баланса технологического процесса очистки. Распределяясь по поверхности фильтровального рукава, слой глинозёма какое-то время присутствует на фильтровальном материале. Накапливаясь, он увеличивает аэродинамическое сопротивление рукавного фильтра, вызывая дополнительную нагрузку на дымососные машины СГОУ. Для снижения сопротивления внутри рукавного фильтра и обновления слоя фторированного глинозёма применяется система регенерации фильтровальных рукавов, выполненная по схеме импульсной продувки сжатым воздухом. Очищенный газ поступает в камеру чистого газа с последующей эвакуацией на ступень очистки №2 или на дымовую трубу с последующим выбросом в атмосферу.

На рисунке 2 приведена схема работы рукавного фильтра

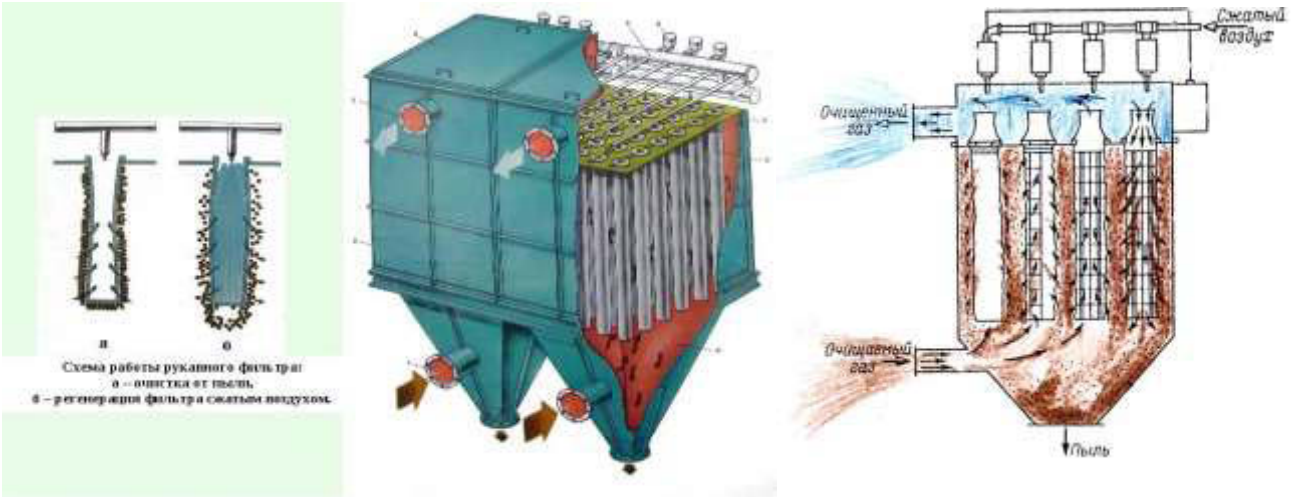


Рис. 2. Схема работы рукавного фильтра

Основные мировые поставщики СГОУ представлены фирмами ALSTOM, FLSmidth, Fives Solios, Danieli Corus, Danterm Inovatherm, China Aluminium, Engineering Corporation Ltd, наибольшее распространение в ОК РУСАЛ получили СГОУ проекта ALSTOM. Согласно разработанным планам природоохранных мероприятий все алюминиевые заводы компании РУСАЛ должны быть оснащены сухими газоочистками на 100 %.

Рис. 3. Пример цилиндрических фильтровальных рукавов

На большинстве существующих СГОУ ОК РУСАЛ применяется классическая схема компоновки газоочистного оборудования с вертикальным расположением фильтровальных рукавов цилиндрической формы. Стандартным фильтровальным материалом для производства фильтровальных рукавов, использующихся в алюминиевой промышленности, является нетканый полиэфир, обладающий хорошим сочетанием термостойкости и устойчивости к износу.

Основным материалом для производства фильтровальных рукавов, использующийся для очистки электролизных газов на алюминиевых заводах ОК РУСАЛ с 1984 года принят материал Needlona ® PE/PE 521 Alusurf компании BWF, показавший высокую эффективность и надежность эксплуатации. За последние 15 лет, были протестированы различные варианты цилиндрических рукавов изготовленных из фильтровального материала других компаний. По итогам данных исследований было выявлено, что новые материалы не улучшают эксплуатационные свойства фильтровальных рукавов, а местами, и уступают по надежности и аэродинамическим показателям, в связи с этим материал компании BWF остается приоритетным при производстве фильтровальных рукавов для СГОУ алюминиевых заводов ОК РУСАЛ.

В ходе развития производства потребность в модернизации систем газоочистки привела к необходимости решения вопроса об увеличении пропускной способности СГОУ без изменения конструкции рукавного фильтра. Для решения данной задачи было необходимо увеличить площадь фильтровальной поверхности фильтрующих элементов, тем самым увеличив объём пропускаемого газа и уменьшив удельную газовую нагрузку на фильтровальные рукава.

В начале 2000-х гг. компания Albany выпустила на рынок новую конструкцию фильтровальных рукавов под маркой StarBag. Данные фильтровальные рукава отличались увеличенной площадью фильтрации в 2,2 раза по сравнению с классическими фильтровальными рукавами. Проведенные промышленные испытания на газоочистных установках алюминиевых заводов подтвердили результативность разработанной конфигурации фильтровального рукава (гофрированного). На текущий момент данный вид фильтровальных рукавов используются практически во всех странах мира, где находится алюминиевое производство.

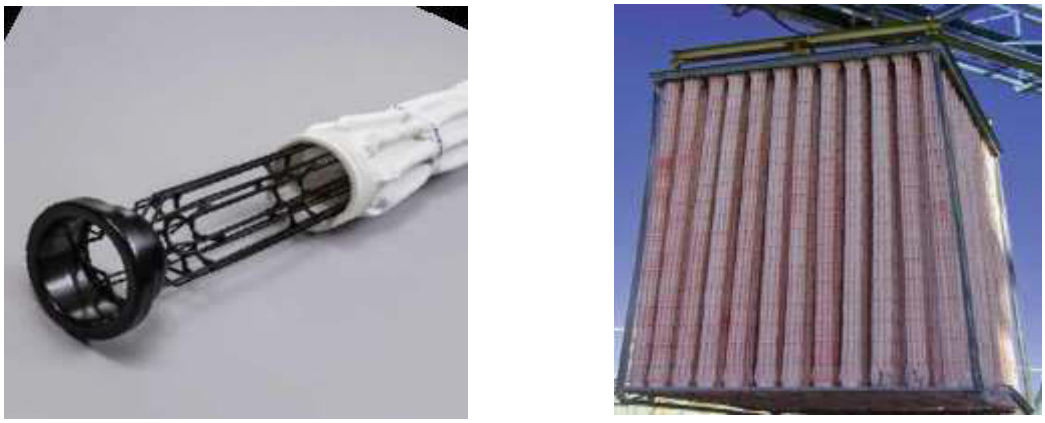


Рис. 4. Конструкция фильтровальных рукавов с увеличенной площадью фильтрации

Опыт применения данного типа фильтровальных рукавов на одном из алюминиевых заводов продемонстрировал эффективность более дорогих гофрированных рукавов, снизив эксплуатационные показатели потребления электроэнергии на 29%. Данный эффект экономии был достигнут за счёт улучшенных аэродинамических показателей новых фильтровальных (гофрированных) рукавов, позволивших снизить аэродинамическое сопротивление в рукавных фильтрах СГОУ.

Лабораторные испытания фильтровальных материалов в специализированной лаборатории

Основное влияние на эксплуатационные качества фильтровальных рукавов оказывает правильный подбор типа фильтровального материала. При правильном выборе, срок службы фильтровальных рукавов до полной замены составляет 3-7 лет, с несущественной потерей аэродинамических показателей. Основной причиной замены рукавов является физический (абразивный) износ фильтровального материала.

Для улучшения понимания процессов протекающих при эксплуатации фильтровальных рукавов различной конструкции при очистке электролизных газов, компания РУСАЛ с весны 2017 году на базе специализированной испытательной лаборатории научно-исследовательского института нетканых материалов (ООО «НИИНМ») проводит исследования фильтровального материала.

Основной целью данных исследований является получение информации об эксплуатационных свойствах различных фильтровальных материалов в результате эксплуатации на действующем производстве и соответствия этих данных технологическим параметрам СГОУ.

Параметры исследований:

- Природа и состав сырья, %;
- Способ и технология производства полотна для фильтровальных рукавов;
- Поверхностная плотность, г/м^2;
- Толщина при сдавливании 2 кПа, мм;
- Воздухопроницаемость, дм^3/(дм^2*мин);
- Разрывная нагрузка полоски 50х100 мм, Н;
- Относительное удлинение при разрыве ,%;
- Термостойкость, -160,180,200^{0}С;
- Прочность продольных швов, Н;
- Прочность манжет верхней части, Н;
- Прочность донной части, Н;
- Начальное и конечное аэродинамическое сопротивление, Па;
- Удельная пылеёмкость, г/м^2;
- Наличие пропиток.

В качестве образцов для изучения были выбраны фильтровальные рукава, проходящие эксплуатационные испытания при разных технологиях получения алюминия:

- Рукав цилиндрический, новый, фильтровальный материал Образец 1;
- Рукав гофрированный, отработавший 6 месяцев, технология Содерберга, фильтровальный материал Образец 2;
- Рукав гофрированный, отработавший 6 месяцев, технология Содерберга, фильтровальный материал Образец 3;
- Рукав цилиндрический, материал с микроволокнами, отработавший 1,5 года, технология обожжённых анодов, Образец 4;
- Рукав цилиндрический, новый, материал с микроволокнами Образец 5;
- Рукав цилиндрический, отработавший 1,5 года, технология обожжённых анодов, материал Образец 6;
- Рукав гофрированный, отработавший 1,5 года, технология обожжённых анодов материал, Образец 7.

Для лучшего восприятия информации введем следующую маркировку:

- Подчеркнуто – негативно влияют на эксплуатационные свойства;
- *Выделено курсивом* – слабо (не) влияют на эксплуатационные свойства;
- **Выделено жирным** – положительно влияют на эксплуатационные свойства.

Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Результаты испытаний фильтровального материала.

	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5	Образец 6	Образец 7
Природа и состав сырья, %	Волокна полиэфирные (ПЭ) - 100						
Фильтровальное полотно	Иглопробивной материал с содержанием каркасной ткани в структуре полотна для увеличения прочности и стабильности с термической обработкой						
Поверхностная плотность, г/м^2	555	579	*662*	592	532	795	*701*
Толщина при сдавливании 2 кПа, мм	**2,1**	*2,4*	*2,6*	*2,1*	**1,7**	**2,1**	*2,5*
Воздухопроницаемость, дм^3/(дм^2*мин) при 200Па	**167**	**140**	80	83	97	32	*109*
Разрывная нагрузка полоски 50х100 мм, Н По длине По ширине	 **1880** **2015**	 *1345* *1540*	 1130 *1295*	 *1300* **2020**	 **1425** **1730**	 **1965** **2150**	 **1400** **1675**
Относительное удлинение при разрыве ,% По длине По ширине	 **35** 71	 **31** **32**	 79 84	 **41** 56	 **39** 63	 **35** **36**	 **40** 56
Термостойкость, ^{0}C >160 >180 >200	 - -3 -5	 - -1 -4	 - -3 -4	 - -1 -2	 - -3 -5	 - -3 -5	 - -3 -5
Прочность продольных швов, Н	**1510**	*615*	*710*	**1205**	**1200**	**1140**	**1205**
Прочность манжет верхней части, Н	-	**2900**	**2450**	**3700**	-	-	-
Прочность донной части, Н	100	**800**	210	**850**	-	-	-
Начальное и конечное аэродинамическое сопротивление, Па	**600\2800**	**500\2000**	800**2700**	900**2800**	800**2800**	1700**2800**	**600\2800**
Удельная пылеёмкость, г/м^2	**420**	**160**	**316**	**283**	**232**	150	**400**
Наличие пропиток	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет

Проанализировав полученные данные можно сделать следующие выводы:

1. Основные аэродинамические показатели свидетельствуют о падении воздухопроницаемости и росту аэродинамического сопротивления материала с течением времени. На данный параметр влияют как внутреннее устройство фильтровального материала (особенно наличие в составе микроволокон), так и качество сырья, для изготовления полиэфирного полотна. Скорость ухудшения данных параметров является основным маркером для оценки работоспособности фильтровального материала и является определяющим фактором для выбора оптимального рукава для работы в требуемых условиях. Особое внимание стоит обратить на показатель начального аэродинамического сопротивления, он характеризует сопротивление создаваемое условно «чистым» полотном. Идеальным было бы условие, при котором материал после продолжительного срока эксплуатации сохраняет свое первоначальное сопротивление, тем самым способствует хорошей работе рукавного фильтра в целом. Из полученных результатов видно, что образцы 4,5,6 –имеют высокие показатели начального аэродинамического сопротивления. Для образца 6 данная ситуация вызвана попаданием влаги внутри рукавного пространства, вызвав слипание и спекание мелкодисперсной глинозёмной пыли, что привело к закупориванию пор материала. Образец 4 и 5 имеют в своем составе микроволокно, сужающее диаметр пор материала, что способствует улучшению очистки от мелкодисперсных включений, но негативно влияет на аэродинамическое сопротивление фильтровального рукава в условиях очистки электролизного газа.
2. Отклонения по прочностным характеристикам у всех образцов, кроме образца 3, находится на одном уровне. При этом стоить отметить параметр удлинения материала до разрыва, этот параметр свидетельствует о возможности материала деформироваться под действием внешних факторов, для нетканых полиэфирных материалов оптимальным диапазоном являются значения от 30 до 50%. Отклонения от данного интервала могут свидетельствовать о рисках хрупкости волокон или подверженности полотна к неупругим деформациям, что так же снижает прочностные характеристики фильтровальных рукавов.
3. Для полноценного анализа работоспособности фильтровальных рукавов необходима организация входного контроля показателей фильтровального материала и дальнейшего лабораторного контроля в процессе эксплуатации. Данные, полученные в ходе такого контроля, позволят лучше понимать процессы, протекающие при очистке промышленного газа от загрязняющих веществ и своевременно реагировать на отклонения рабочих параметров систем газоочистки, за счёт отслеживания динамических изменений в характеристиках фильтровального материала.

Анализ полученных данных в ходе лабораторных исследований показывает, что при всём разнообразии фильтровальных материалов, применяемых для очистки электролизных газов, большое значение имеют факторы производства материала, при равноценных показателях один и тот же полиэфирный материал может иметь разные эксплуатационные свойства, на которые влияют такие факторы, как качество полиэфирного сырья и технология укладки волокна.

Опыт ОК РУСАЛ по использованию фильтровальных рукавов с увеличенной площадью фильтрации, в рамках модернизации СГОУ

Опыт АО «РУСАЛ Саяногорск»

Опираясь на мировой опыт использования фильтровальных рукавов с дифференцируемой площадью фильтрации, ОК РУСАЛ с 2015 г. начала серию опытной эксплуатации данной конструкции фильтровальных рукавов, оснастив первый рукавный фильтр на СГОУ №7 АО «РУСАЛ Саяногорск». В качестве первопроходца была выбрана компания, являющаяся одним из крупнейших производителей фильтровальных рукавов с увеличенной площадью фильтрации. На сегодняшний день СГОУ №7 оснащена 384 гофрированными фильтровальными рукавами, обладающими увеличенной площадью фильтрации оснащенные фирменным фильтровальным материалом (характеристики материала приведены в таблице 2).

Таблица 2.

Характеристики фильтровального материала гофрированных рукавов

Состав материала	Полиэстер (полиэфир) материал (смесь из волокон различных размеров) обработанный иглопробивным способом, опаленная , с водоотталкивающей и огнезащитной обработкой
Температурный режим работы, (C^0)	Рабочий: 132 (в сухом газе) 94 (во влажных газах) Пиковый: 150 (в сухом газе)
Воздухопроницаемость ($л/дм^2$ мин, при давлении 200кПа)	*121-170*
Поверхностная плотность материала ($г/м^2$)	*600*

Согласно данным, полученным опытной эксплуатацией (таблица 3), за счёт замены цилиндрических фильтровальных рукавов, удалось достичь увеличения пропускной способности рукавного фильтра на 19% при сохранении остальных технологических параметров, при этом стоит отметить, что установленные фильтровальные рукава имеют меньшую длину по сравнению со стандартными рукавами на 1 метр.

Таблица 3.

Эксплуатационные показатели СГОУ

	Фильтр №5 (гофрированные)	Фильтр №6 (цилиндрические)
Температура, (C^0)	92	92
Скорость, (м/с)	16,3	13,7
Объёмный расход, ($м^3/ч$)	63309,6	53084

В рамках данного этапа опытной эксплуатации можно судить об улучшении характеристик одного из 14 фильтров СГОУ, но для получения результата, позволяющего делать однозначные выводы об улучшениях работы СГОУ, необходима расширенная программа испытаний, с оснащение гофрированными рукавами всех рукавных фильтров.

Опыт АО «РУСАЛ Красноярск»

Продолжая развитие в данном направлении, ОК РУСАЛ расширила область исследования, установив на один из трех модуль-фильтров СГОУ 19-1 гофрированными фильтровальными рукавами отечественной компании, оснащенные фильтровальным материалом импортного производителя и российского завода, одного из лидера по производству в РФ нетканого материала. Ниже приведены характеристики фильтровального материала (таблица 4).

Таблица 4.

Характеристики фильтровального материала установленного в рукавный фильтр СГОУ 19-1

	Зарубежный фильтровальный материал	Отечественный фильтровальный материал
Состав материала	Полиэстер (полиэфир) материал (смесь из волокон различных размеров) обработанный иглопробивным способом, опаленная, с водоотталкивающей и огнезащитной обработкой	
Температурный режим работы, (C^0)	*Рабочий 150* *Пиковый 160*	*Рабочий 150* *Пиковый 160*
Воздухопроницаемость ($л/дм^2$ мин, при давлении 200кПа)	*200*	*120*
Поверхностная плотность материала ($г/м^2$)	*500*	*550*

По итогам 6-ти месячных испытаний пропускная способность СГОУ увеличилась на 20% при уменьшении токовой нагрузки на дымососные установки, что выразилось в сокращении эксплуатационных затрат за счёт уменьшения потребления электроэнергии. (таблица 5).

Таблица 5.

Сравнительные данные по эксплуатации СГОУ 19-1

	Фильтр №1	Фильтр №2	Фильтр №3 (гофрированные)	Фильтр №3 (цилиндрические)
Температура, C^0	57	55	58	54
Скорость, м/с	18,2	15,6	22,4	18,9
Объёмный расход, $нм^3/ч$	50280	43490	61610	53220

Поскольку данные гофрированные фильтровальные рукава проходят эксплуатационные испытания, то делать окончательные выводы по работоспособности фильтровальных рукавов преждевременно. Так же как и в случае с опытной эксплуатацией на АО «РУСАЛ Саяногорск», требуется расширение программы испытания, с оснащением всех рукавных фильтров на СГОУ 19-1.

Заключение

На текущий момент фильтровальные рукава с увеличенной площадью фильтрации (гофрированные) являются действенным методом для оптимальной модернизации системы «сухой» газоочистки алюминиевых заводов, поскольку не требуют внесения конструкционных изменений в устройство самой газоочистки и позволяют увеличить объём очищаемого газа. Это способствует улучшению состава атмосферы внутри корпусов и благотворно влияет на окружающую среду территории завода.

Однако фактором, ограничивающим возможность максимального использования фильтровальных рукавов, является их стоимость и импортное происхождение фильтровального материала. Так, сравнительный анализ цен на гофрированные и цилиндрические фильтровальные рукава свидетельствует о том, что стоимость первых более чем в 2 раза превышает стоимость вторых. При этом отечественный фильтровальный материал в параметрах соотношения цена/качество пока уступает зарубежным аналогам, что затрудняет внедрение данного новшества при модернизации производства.

Постоянное стремление к совершенству, которым и характеризуется процесс модернизации, способствует развитию культуры производства больших промышленных предприятий. При этом существенным вкладом в такое развитие является соблюдение равновесия между необходимостью увеличения производства и решением экологических проблем, вызванных этим производством.

ОК РУСАЛ в своем развитии имеет большой потенциал к созданию экологически чистых технологий, позволяющих установить баланс между техносферой и живой природой, сохраняя экологию планеты и будущее всего человечества.

ЛИТЕРАТУРА

1. «Сокращение выбросов в атмосферу при производстве алюминия» В.С. Буркат, В.А.Друкарев Санкт-Петербург 2005г.;
2. «Технологические решения по охране окружающей среды при производстве алюминия» Э.П. Ржечицкий, В.В. Кондратьев, А.Ю. Тенигин ИЗДАТЕЛЬСТВО ИрГТУ 2013г.

BAGS WITH DIFFERENTIABLE FILTERING AREA TO UPGRADE DRY GAS SCRUBBING SYSTEMS FOR ELECTROLYTIC PRODUCTION OF ALUMINUM

A.S. Zherdev, Yu.V. Bogdanov, S.Yu. Pavlov, A.G. Bernyatsky, A.I. Chashchin, S.V. Belousov

RUSAL Engineering and Technology Center, Krasnoyarsk, Russia

Introduction

Melting of aluminum is among key industries of social-economic order of a modern state, as any modern instrument is not without parts containing aluminum compounds. At the same time, all significance of the industry considered, negative impact of aluminum smelting on the ecosystem on the whole and the health of population, in particular, should not go unspoken. Any production involves adverse factors causing environmental impact in the region around the enterprise. Efforts to reduce these impacts evolve concurrently with the development of the state, environmental non-compliance control and pollutant reduction requirements are strengthening from year to year.

Emissions of hazardous substances into the air basin contribute most into environment pollution. The problem is particularly acute in large cities, where industrial enterprises are integrated into the urban infrastructure and are the sources of pollutant emissions with negative impact on human health.

From the viewpoint of this problem gas scrubbing equipment deserves special attention. To find optimum trade-off between the efficiency and economic expediency is an extremely complicated process for the enterprise, this requires permanent monitoring of processes and permanent upgrading of its systems. In Aluminum industry priority pollutants emitted into the air, are: hydrogen fluoride, sulfur dioxide, the so called "tars" represented mostly by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and fine dust of different origin. As for aluminum plants of UK RUSAL we should note that as of today all primary production is equipped with up-to-date systems scrubbing the dust-gas-air mixture.

Review of "dry" scrubbing process employed at fume treatment centers in UK RUSAL and structural design of bag filters

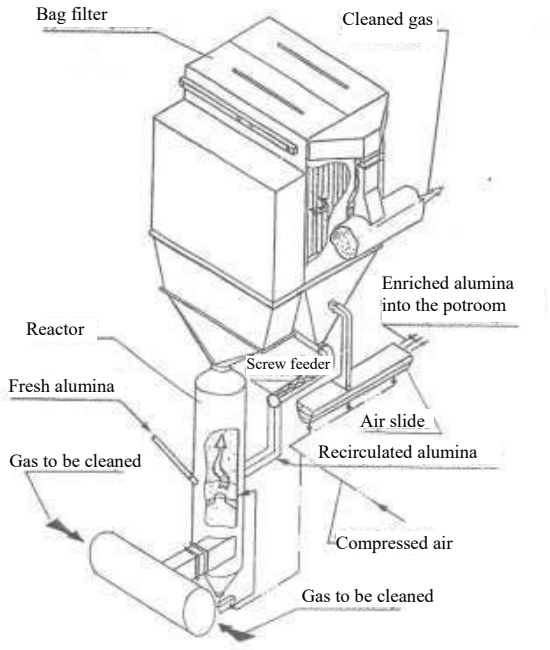


Fig.1 DGSC design

Modern gas treatment equipment is a system consisting depending on the purpose of several cleaning steps, e.g. electric filter and wet dust control. By now gas scrubbing centers equipped with bag filters of different design have gained most popularity. As applied to the aluminum smelters it is important to bear in mind, that the efficiency of "dry" gas scrubbing centers (hereinafter – DGSC) to clean most pollutants is up to 99 %.

Commitment to improvement in this field calls for permanent trade-off of productivity, scrubbing quality and expenses for this improvement. This interrelation is the main problem for any production calling for permanent upgrading of gas scrubbing equipment.

Simplicity of general design considered the "dry" scrubbing system is a fairly delicate system, closely related to the productivity balance in terms of cleaned gas throughput and efficiency of gas cleaning from pollutants. It should be noted that the cell off gas scrubbing process differs from the

cleaning processes employed in other industries. It is specific in the necessity to maintain the adsorbent layer (aluminum oxide) on the surface of the filtering element. This specificity is associated with the process of capturing gaseous hydrogen fluoride providing for the 99 % scrubbing efficiency for the given pollutant. This peculiarity is the stumbling block on the way to maintain the scrubbing process balance. Distributed over the bag filter surface the alumina layer is present on the filtering material. As it builds up it increases aerodynamic resistance of the bag filter and additionally loads the smoke extractors of the dry gas scrubbers. Resistance inside the bag filters is reduced and the enriched alumina layer is renewed by the bag filter regeneration system with compressed air pulse purging. The scrubbed gas is fed into the clean air chamber to be removed to scrubbing step №2 or to the smoke stack to be emitted into the atmosphere.

Figure 2 shows the bag filter operation diagram

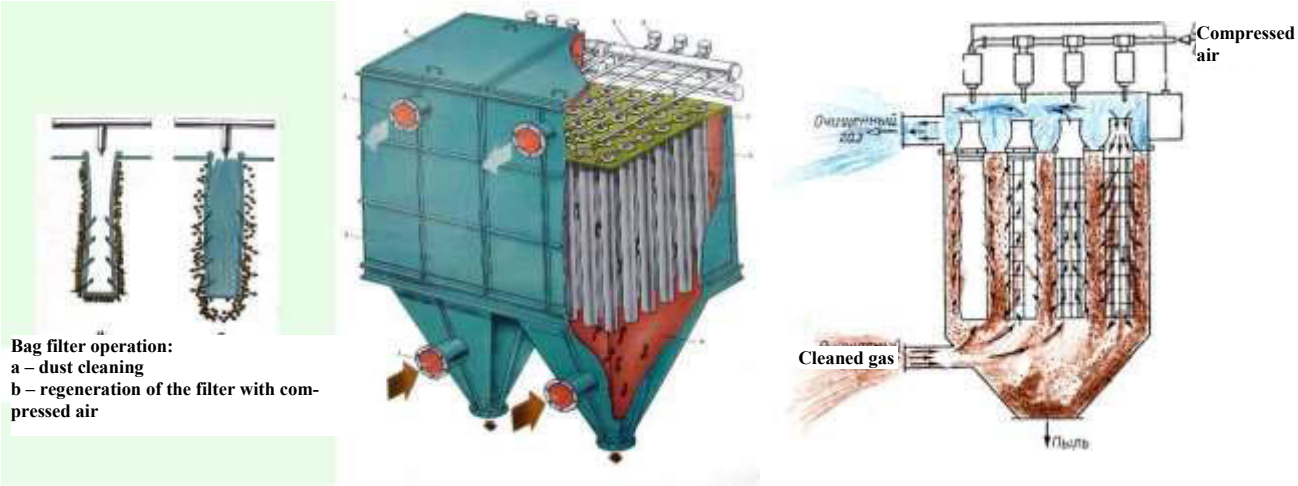


Fig. 2. Bag filter operation diagram

Among main global suppliers of DGSCs are ALSTOM, FLSmidth, Fives Solios, Danieli Corus, Danterm Inovatherm, China Aluminium, Engineering Corporation Ltd, most common in UK RUSAL are ALSTOM DGSCs. According to the environmental protection plans all RUSAL aluminum smelters should be 100 % equipped with dry gas scrubbers.

Fig. 3. Example of cylinder bag filters.

Most existing UK RUSAL DGSCs employ classical gas scrubbing equipment layout with vertical cylinder bag filters. Standard filtering material in bag filters used in aluminum industry is nonwoven polyester fabric featuring good combination of thermal and wear resistance.

Since 1984 basic material used at UK RUSAL aluminum smelters in gas scrubbing filter bags is Needlona ® PE/PE 521 Alusurf made by BWF, which exhibits high efficiency and operating reliability. In recent 15 years different versions of cylinder bags made from filtering material of other companies have been tested. These studies showed that new materials do not improve operating properties of filter bags and sometimes rank below in reliability and aerodynamic parameters; in this connection BWF material remains priority in production of bag filters for DGSCs in UK RUSAL aluminum smelters.

In the course of production development the increasing demand for gas scrubbing upgrade necessitated a decision to increase DGSC throughput capacity without changes in the bag filter design. To solve this problem required increasing the filtering surface area of the filtering elements to increase the passing gas volume and decrease specific gas load on the filter bags.

In the early 2000s Albany put on the market bag filters of new design named StarBag. These filter bags exhibited filtering area 2.2 times bigger as compared to classical filter bags. Industrial tests carried out at gas scrubbing units of aluminum smelters proved the effectiveness of the developed configuration of the filter bag (corrugated). Currently this type of filter bags is used all over the world, in every country with aluminum production.

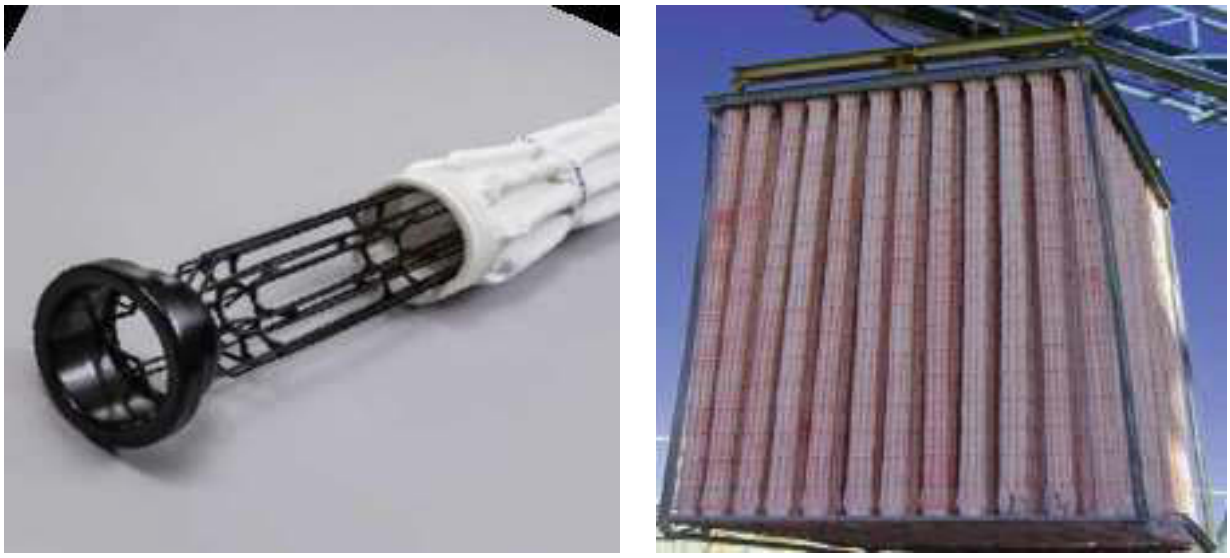


Fig.4. Design of filter bags with increased filtering area.

Experience in use of this type of filter bags at one of aluminum smelters showed efficiency of more expensive corrugated bags and reduction of electric energy consumption by 29 %. This saving effect was due to improved aerodynamic parameters of new filter (corrugated) bags which reduced aerodynamic resistance in DGSC bag filters.

Part 2. Laboratory tests of filtering materials in a designated laboratory.

Operating performance of filter bags is mostly determined by correct selection of filtering material. With correct selection the replacement age of filter bags is 3-7 years with slight loss of aerodynamic parameters. The main reason for replacement is physical (abrasive) wear of the filtering material.

To better understand the processes running in operation of bag filters designed to scrub cell gases since spring 2017 RUSAL has been studying filtering materials in cooperation with scientific research institute for nonwoven materials.

This research is to acquire information about operating properties of various filtering materials in existing industry and compliance of these data to DGSC process parameters.

Test items:

- Nature and composition of raw materials % ;
- Method and process of filter bag cloth production;
- Surface weight, g/m^2;
- Crushing thickness at 2 kPa, mm;
- Air permeability, dm^3/(dm^2*min);
- Breaking strength of 50x100 mm strip, N;
- Relative elongation at rupture,%;
- Thermal resistance, -160, 180, 200 ^{0}C;
- Longitudinal seam strength, N;
- Top lip seal strength, N;
- Bottom strength, N;
- Starting and final aerodynamic resistance, Pa;
- Specific dust holding capacity, g/m^2;
- Impregnating compounds.

Samples for investigation were filter bags selected for performance tests in different aluminum production processes:

- Cylinder bag, new, filtering material, Sample1;
- Corrugated bag, after 6 months of operation, Soderberg technology, filtering material, Sample 2;
- Corrugated bag, after 6 months of operation, Soderberg technology, filtering material, Sample 3;
- Cylinder bag, material with microfibers, after 1.5 years of operation, prebaked anodes, Sample 4;
- Cylinder bag, new, material with microfibers, Sample 5;
- Cylinder bag, after 1.5 years of operation, prebaked anodes, material Sample 6;
- Corrugated bag, after 1.5 years of operation, prebaked anodes, material Sample 7.

To better present the information we use the following marking:

- Red – negative impact on operating performance;
- ***Orange*** – slight (no) impact on operating performance;
- **Green** – positive effect o operating performance.

Results of tests are given in Table 1.

Table 1.

Results of tests of filtering materials

	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5	Sample 6	Sample 7
Nature and composition of raw materials, %	Polyester (PE) fibers - 100						
Filtering cloth	Needled fabric with backing fabric in the cloth structure to increase strength and stability with thermal treatment						
Surface weight,g/m^2	555	579	***662***	592	532	795	***701***
Crushing thickness at 2 kPa, mm	**2,1**	***2,4***	***2,6***	***2,1***	**1,7**	**2,1**	***2,5***
Air permeability, dm^3/(dm^2*min) at 200Pa	**167**	**140**	80	83	97	32	***109***
Breaking strength of 50x100 mm strip, N Over length Over width	 **1880** **2015**	 ***1345*** ***1540***	 1130 ***1295***	 ***1300*** **2020**	 **1425** **1730**	 **1965** **2150**	 **1400** **1675**
Relative elongation at rupture,% Over length Over width	 **35** 71	 **31** **32**	 79 84	 **41** 56	 **39** 63	 **35** **36**	 **40** 56

Thermal resistance, ^{0}C >160 >180 >200	 - -3 -5	 - -1 -4	 - -3 -4	 - -1 -2	 - -3 -5	 - -3 -5	 - -3 -5
Longitudinal seam strength, N	1510	615	710	1205	1200	1140	1205
Top lip seal strength, N	-	2900	2450	3700	-	-	-
Bottom strength, N	100	800	210	850	-	-	-
Starting and final aerodynamic resistance, Pa	600\2800	500\2000	800\2700	900\2800	800\2800	1700\2800	600\2800
Specific dust holding capacity, g/m^2	420	160	316	283	232	150	400
Impregnating compounds	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет

Analysis of produced data allows to make the following conclusions:

1. Main aerodynamic parameters indicate drop of air permeability and growth of aerodynamic resistance of the material with time. This parameter is affected both by the internal structure of the filtering material (specifically – microfibers in its composition) and the quality of raw materials used for manufacturing the polyester cloth. The deterioration rate of these parameters is the main indicator to assess performance of the filtering material and critical factor to select an optimum bag for required conditions. It's worth paying special attention to starting aerodynamic resistance – it specifies the resistance exhibited by the conditionally «clean» cloth. Condition under which material after prolonged operation maintains its initial resistance to facilitate good performance of the bag filter on the whole would have been ideal. The results produced show that samples 4, 5, and 6 exhibit high starting aerodynamic resistance. For sample 6 this is due to moisture in the bag space that caused aggregation and caking of fine alumina dust and blocked the material pores. Samples 4 and 5 have microfiber in their composition; it narrows down the pore diameter and improves cleaning of fine inclusions but has negative impact on aerodynamic resistance of the cell gas filter bag.
2. Fluctuations of strength characteristics in all samples, excluding sample 3, are at the same level. It's worth paying special attention to rupture elongation of the material, this parameters indicates the capability of the material to deform under the effect of external factors, for the nonwoven polyester material the optimum range is from 30 to 50%. Fluctuations from this range may indicate the risk of fiber embrittlement or susceptibility of the cloth to inelastic deformation which also decreases strength characteristics of the filter bags.
3. To fully analyze performance of filter bags requires organizing acceptance test of filtering material followed by laboratory control while in operation. The data produced in the course of this control will provide better understanding of the processes running in scrubbing of industrial gases from pollutants and swiftly react to deviations of operating parameters of the gas scrubbing systems by tracking dynamic changes in characteristics of filtering material.

Analysis of data produced in laboratory studies shows that notwithstanding the diversity of filtering materials, of great importance are the factors of material production; with equivalent figures one and the same polyester material can exhibit different operating performance affected by such factors as the quality of polyester raw materials and fiber netting process.

Part 3. UK RUSAL experience with filter bags with increased filtering area gained in DGSC upgrading project.

Experience of OJSC «RUSAL Sayanogorsk»

Relying on global experience of employing filter bags with differentiable function filtration area in 2015 UK RUSAL started a series of operational tests on filter bags of this design at OJSC «RUSAL Sayanogorsk» DGSC №7. The pathbreaker was the largest producer of fiter bags with enlarged filtration area. Currently DGSC №7 is equipped with 384 corrugated filter bags featuring increased filtration area and retrofitted with brand filtering material (characteristics of the material are given in Table 2).

Table 2.

Characteristics of filtering material of corrugated bags.

Composition of material	Polyester material (mixture of different size fibers) treated by needle-punched method, gassed, water repellent and fireproof
Operating temperature, (C^0)	Operating: 132 (in dry gas) 94 (in moist gases) Peak: 150 (in dry gas)
Air permeability (l/dm^2 min, under 200kPa)	*121-170*
Surface weight (g/m^2)	*600*

According to the data produced in pilot operation (Table 3), replacement of cylinder filter bags increased throughput of the bag filter by 19%; other process parameters remained the same, it is worth noting that the installed filter bags are 1 m shorter compared to standard bags.

Table 3.

DGSC performance parameters

	Filter №5 (corrugated)	Filter №6 (cylinder)
Temperature, (C^0)	92	92
Rate, (m/s)	16,3	13,7
Volume flow rate, (m^3/h)	63309,6	53084

Within the framework of this stage of pilot operation it can be argued that the characteristics of one of 14 DGSC filters improved; however, to produce results to make unambiguous conclusions about improvement of DGSC performance requires an extended test program including equipment of all bag filters with corrugated bags.

Experience of OJSC «RUSAL Krasnoyarsk»

Developing this line UK RUSAL extended the area of research and installed on one of three DGSC 19-1 filter modules corrugated filter bags of domestic company equipped with foreign-manufactured material and Russian producer – leader of nonwoven material production in the Russian Federation. Below please find characteristics of filtering material (Table 4).

Table 4.

Characteristics of filtering material installed in DGSC 19-1bag filter

	Foreign filtering material	Filtering material made in Russia
Composition of material	Polyester material (mixture of different size fibers) treated by needle-punched method, gassed, water repellent and fireproof.	
Operating temperature, (C^0)	*Operating150* *Peak 160*	*Operating150* *Peak 160*
Air permeability (l/dm^2 min, under 200kPa)	*200*	*120*
Surface weight (g/m^2)	*500*	*550*

Six-months long operational tests showed 20% increase in DGSC throughput with decrease of current load on smoke extractor plants which reflected in reduction of operating costs due to decrease of electric power consumption. (Table 5).

Table 5.

Comparative data on operation of DGSC 19-1

	Filter №1	Filter №2	Filter №3 (corrugated)	Filter №3 (cylinder)
Temperature, (C^0)	57	55	58	54
Rate, (m/s)	18,2	15,6	22,4	18,9
Volume flow rate, nm^3/h	50280	43490	61610	53220

As the operational tests of these filter bags have not been completed it is still premature to draw final conclusions on performance of filter bags. Similar to the pilot operation at OJSC «RUSAL Sayanogorsk» the test program needs to be extended to all DGSC 19-1 bag filters.

Conclusion

Currently the bag filters with increased filtering area (corrugated) are the viable methods for optimum upgrading of «dry» gas scrubbing system at aluminum smelters – they do not need structural modification of the gas scrubbers and make possible to increase the cleaned gas volume. This improves composition of the potroom atmosphere and is beneficial for the plant environment.

However, the factor restricting maximum use of filter bags is their cost and foreign origin of the filtering material. Comparative cost analysis of corrugated and cylinder filter bags shows that the cost of the former is more than double of the latter. By cost/quality considerations domestic filtering material ranks below foreign analogs this makes implementation of this novelty difficult for upgrading.

Permanent commitment to improvement specifying the upgrading process promotes further development of industrial standards at large enterprises. Maintaining equilibrium between the necessity of increasing production and solution of environmental problems caused by this production is a considerable contribution to this development.

UK RUSAL has great potential to develop environmentally clean technologies to maintain equilibrium between the technosphere and the living nature, to preserve the planet environment and future of the mankind.

BIBLIOGRAPHY:

1. «Сокращение выбросов в атмосферу при производстве алюминия» В.С. Буркат, В.А.Друкарев Санкт-Петербург 2005 г.;
   «Reduction of atmospheric emission in aluminum production» V.S. Burkat, V.A. Drukarev Saint-Petersburg 2005;
2. «Технологические решения по охране окружающей среды при производстве алюминия» Э.П. Ржечицкий, В.В. Кондратьев, А.Ю. Тенигин ИЗДАТЕЛЬСТВО ИрГТУ 2013г.
   «Process design solutions for environment protection in aluminum production» E.P. Rzhechitsky, V.V. Kondratiev, ФюНгю Tenigin IZDATELSTVO IrGTU 2013.

УТИЛИЗАЦИЯ СБРОСНОГО ТЕПЛА ЭЛЕКТРОЛИЗНЫХ КОРПУСОВ АЛЮМИНИЕВОГО ЗАВОДА НА ПОДОГРЕВ ПИТАТЕЛЬНОЙ ВОДЫ КОТЕЛЬНОЙ «КРАМЗЭНЕРГО»

Ю.И.Сторожев[1], *А.П.Кравцов*[1], *С.В.Мальчик*[2]

[1] Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

[2]ООО «КраМЗЭнерго», г. Красноярск, Россия

Электролиз алюминия сопровождается большими теплопотерями, составляющими до 60% от исходного количества потребляемого тепла. Значительная часть этого тепла теряется с уходящими анодными газами. Необходимо снижать температуру уходящих газов, что обеспечит благоприятные условия работы очистных рукавных фильтров, изготавливаемых из термостойких тканей. При этом примерно в 1,2 раза снижается объем газов и соответственно энергетические затраты на эксплуатацию газоочистных устройств. Кроме того, отведенную теплоту можно утилизировать на технологические нужды.

Эффективным способом утилизации тепла является применение теплообменных аппаратов. В научно-технической литературе имеется информация о применении теплообменных устройств и их конструкций для электролизеров с обожженными анодами, выбросные газы которых практически не содержат смолистых веществ [1,2]. В этих конструкциях дымовые газы омывают оребренную поверхность теплообменных труб с их внешней стороны. Внутри труб движется охлаждающий агент. Поскольку концентрация смолистых веществ в электролизных газах электролизеров с обожженными анодами незначительна, то засорение труб в течение года изменяет коэффициент теплопередачи не более, чем на 10-15%.

В работе [1] показана конструкция теплообменного устройства поверхностного типа с теплообменными трубами овальной формы, предназначенного для охлаждения электролизных газов электролизеров с обожженными анодами. Овальная форма теплообменных труб считается более предпочтительной в плане меньшего гидравлического сопротивления и более высокого коэффициента теплопередачи.

Теплообменное устройство испытывалось на норвежском алюминиевом заводе в течение года. Электролизные газы отбирали от 5-и электролизеров в количестве 47500 нм^3/ч и направляли в теплообменник перпендикулярно охлаждающему потоку воды или этиленгликоля. Газы омывали оребренные трубы с внешней стороны. Теплообменная поверхность составляла 129 м^2. Температура хладагента повышалась от 50 до 65 ºС. Температура газа уменьшалась от 100 до 80 ºС. По результатам исследований рекомендована чистка теплообменника обдувом сжатым воздухом 2 раза в год и обмывом химическими реагентами 1 раз в 2 года.

ОАО «РУСАЛ-Красноярск» в основном располагает электролизерами с самообжигающимися анодами. Выбросные газы электролизного корпуса содержат значительное количество смолистых веществ. Температура газов в летнее время достигает 130 ºС. Одному корпусу соответствует 80 тыс. кубометров выбросов в час. Это количество теплоты можно утилизировать на подогрев питательной воды котельной «КраМЗЭнерго».

Задача проекта заключается в обосновании схемы энергосбережения ресурсов «КраМЗЭнерго» за счет использования вторичных энергоресурсов КрАЗа. Для этого необходимо выполнить теплотехнический и конструктивный расчет теплообменного аппарата, рассчитать их количество для подогрева необходимого объема воды, спроектировать трассу движения теплоносителя с учетом всех тепловых и гидравлических потерь, рассмотреть вопросы экономической эффективности.

Подвод воды организован из разборного пункта с территории КрАЗа на удалении от котельной на 1,5 км. Подогрев питательной воды котлов БКЗ-75-39ФБ котельной «КраМЗЭнерго» осуществляется паром в сетевых подогревателях ПСВ 315-14-23. Известен также подогрев питательной воды в теплообменниках, обогреваемых производственным

конденсатом. На ОАО «Красфарма» производство возвращает конденсат пара в виде пароводяной смеси. Смесь поступает в межтрубное пространство подключенных параллельно горизонтальных кожухотрубных теплообменников типа ТНГ, где подогревает проходящую по трубкам исходную техническую воду, поступающую с береговой насосной станции, до температуры 40 ºС. Нагретая вода поступает на химводоочистку. Конденсат пара после теплообменников собирается в конденсатный бак, откуда перекачивается конденсатными насосами КН-1 и КН-2 в деаэраторы. Эти способы подогрева питательной воды в конечном итоге увеличивают расход угля.

На основе уравнений конвективного теплообмена и теплопередачи выполнен расчет газоводяного трубчатого теплообменника, позволяющего нагреть питательную воду до 35-40 ºС в количестве 267 т/сут от одной бригады электролизеров. В соответствии с рассчитанной площадью поверхности теплообмена 68,5 м^2 спроектирован 5-и секционный газоводяной теплообменный аппарат типа «труба в трубе» (рис.1).

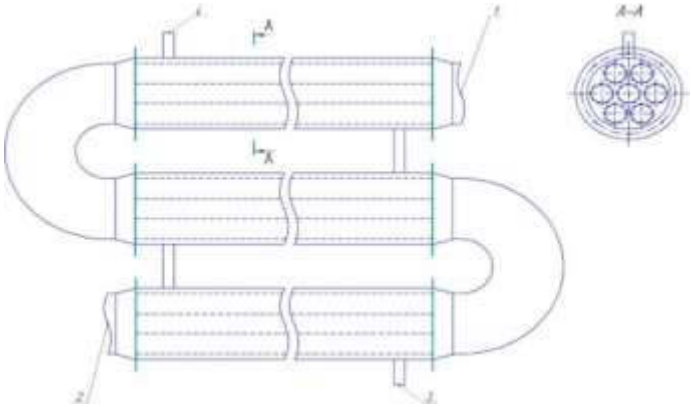


Рис.1. Конструкция газоводяного теплообменного аппарата типа «труба в трубе»:
1 – вход анодных газов, 2 – выход анодных газов, 3 – вход питательной воды,
4 – выход питательной воды

В этом теплообменнике в межтрубное пространство поступает питательная вода, а в трубное – анодные газы из газоотводящей сети бригады электролизеров электролизного корпуса КрАЗа. Исходя из условий монтажа выбраны трубы с диаметрами 630 и 159 мм (рис.2). С целью турбулизации потока воды и борьбы с загрязнениями предпринято незначительное оребрение наружной поверхности труб с высотой ребра 8 мм, которое существенно не повлияло на изменение интенсивности теплообмена и увеличение поверхности теплообмена. Длина одной оребренной секции теплообменника составила 3,9 м.

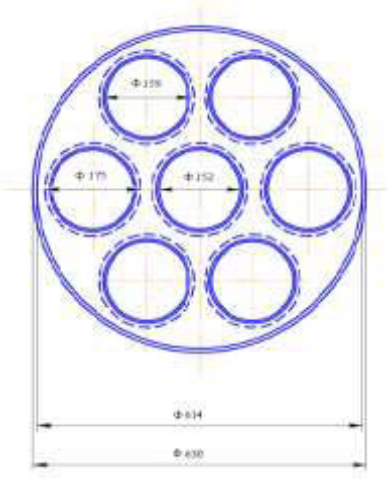


Рис.2. Поперечное сечение оребренного теплообменника
типа «труба в трубе»

Конструкция теплообменного аппарата позволяет осуществлять его чистку от смолистых отложений при снятии торцевых крышек. Для обеспечения непрерывной работы установлено параллельно два теплообменных аппарата, разделяемые шиберами (рис.3), чтобы при чистке или ремонте одного работал второй.

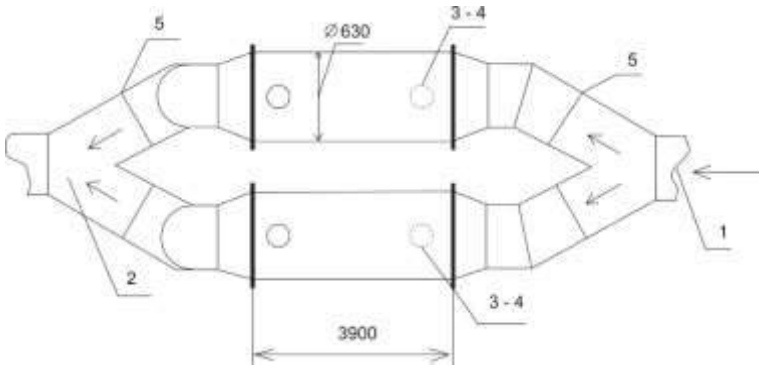


Рис.3. Расположение теплообменных аппаратов на выходе из бригады электролизеров:
1 – вход анодных газов, 2- выход анодных газов, 3-4 – вход, выход питательной воды,
5 – шибер

От отходящих газов одного корпуса электролизеров можно нагреть 1068 тонн воды в сутки. Чтобы нагреть полный объем питательной воды котельной, составляющий по факту 8,5-10,5 тыс. т/сут., необходимо задействовать 8 электролизных корпусов с 64 теплообменными аппаратами.

Для транспортировки теплоносителя к котельной “КраМЗЭнерго” спроектирован трубопровод подземной прокладки, заглубленный на 2 м. Тепловой расчет трассы выполняли на основе уравнения теплопередачи по участкам. Температура подогретой воды была задана равной 35°С. Такая температура обусловлена технологической безопасностью Na-катионитовых заполнителей аппаратов химводоочистки. Расчеты показали, что падение температуры на отрезке трассы с 6 по 9 участок длиной 2390 м (рис.4) составило 0,3 градуса; температура на выходе составила 34,7 градуса, что удовлетворяет ранее заданному технологическому условию.

Гидравлический расчет трассы проводили на основе уравнений потерь напора на трение, местные и геометрические сопротивления. Потери напора на всей трассе длиной 4802 м составили 1029148 Па.

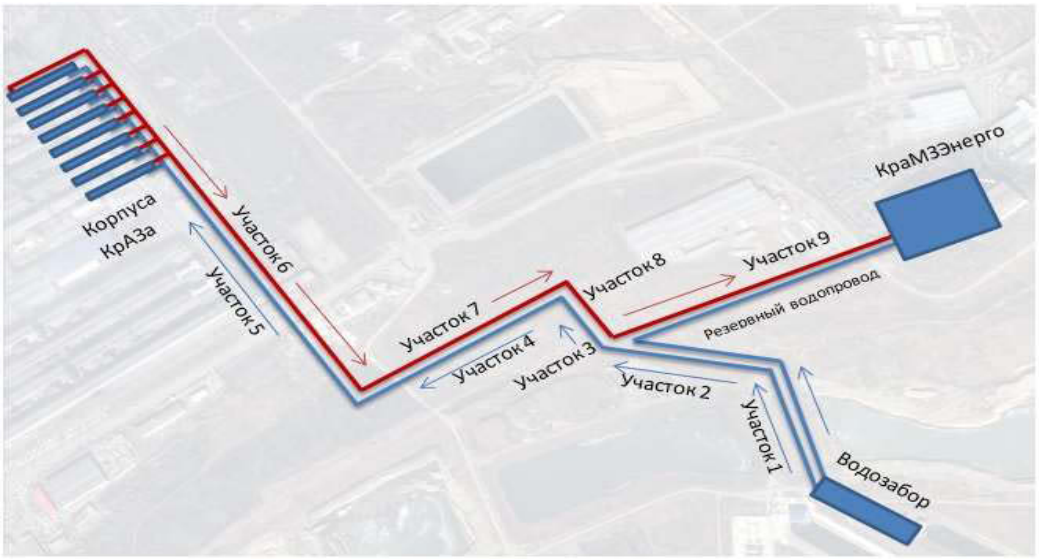


Рис. 4. Трасса подачи воды на котельную КраМЗЭнерго:
синий цвет – холодная вода, красный цвет – подогретая вода

По результатам гидравлического расчета была подобрана насосная станция марки Grundfos 2*HS 350-250-630 мощностью около 160 кВт, которая покроет рассчитанные потери напора и позволит перекачивать необходимый объем воды. При утилизируемой тепловой мощности выбросных газов одного электролизного корпуса КрАЗа, равной 11689 Гкал/год, на угольной котельной за год будет сэкономлено 2923 т угля и предотвращен выброс в атмосферу 4681 т CO_2. В расчете на 8 электролизных корпусов КрАЗа на нагрев воды будет утилизировано 93514 Гкал/год, а на котельной "КраМЗЭнерго" будет сэкономлено 23384 т угля и предотвращен выброс 37448 т CO_2.

Общий годовой экономический эффект проекта по трем показателям в расчете на восемь задействованных электролизных корпусов составит, руб./год:

по утилизированной теплоте	112 217664	73,97%
по сэкономленному углю	15152832	9,99%
по предотвращенным выбросам CO_2	24341200	16,04%
Итого:	151711696	100,00%

С учетом единовременных затрат на оборудование и строительно-монтажные работы по изготовлению теплообменных аппаратов, сооружению трассы и ее обслуживанию, оцениваемые в 55 млн. руб., экономический эффект будет на треть меньше. Срок окупаемости всего проекта оценивается в 1,5 года.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bouhabila E.H., Nass E., Einejord V.K., Kristijansson K. An innovative compact heat exchanger solution for aluminum off-gas cooling and heat recovery. TMS Light Metals, 2013, p. 793-797.
2. Сысоев И.А., Кондратьев В.В., Колмогорцев И.В. и др. Оптимизация теплообменных элементов при проектировании теплообменных устройств. Системы. Методы. Технологии. 2016. №4(32). С.118-124.

WASTE HEAT RECOVERY OF ALUMINUM SMELTER POTROOMS TO HEAT "KRAMZENERGO" BOILER FEED WATER

Yu.I .Storozhev[1], *A.P. Kravtsov*[1], *S.V. Malchik*[2]

[1] Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

[2] «KraMZEnergo», Krasnoyarsk, Russia

Electrolysis of aluminum is accompanied by large heat losses, amounting to 60% of the initial amount of heat consumed. A significant part of this heat is lost with the leaving anode gases. It is necessary to reduce the temperature of the exhaust gases, which will ensure favorable conditions for cleaning bag filters made of heat-resistant fabrics. At the same time, about 1.2 times the volume of gases and, accordingly, the energy costs for the operation of gas cleaning devices are reduced. In addition, the allocated heat can be disposed for technological needs.

An effective method of heat recovery is the use of heat exchangers. In the scientific and technical literature there is information on the use of heat exchangers and their structures for electrolyzers with burned anodes, the exhaust gases of which practically do not contain tarry substances [1,2]. In these designs, flue gases wash the finned surface of the heat exchange tubes from their outer side. A cooling agent moves inside the tubes. Since the concentration of resinous substances in electrolysis gases of electrolyzers with burned anodes is insignificant, the clogging of pipes during the year changes the heat transfer coefficient by no more than 10-15%.

An article [1] shows the construction of a surface-type heat exchanger with heat-exchange tubes of oval shape designed to cool electrolysis gases from electrolyzed cells with burned anodes. The oval shape of the heat exchange tubes is considered more preferable in terms of less hydraulic resistance and a higher heat transfer coefficient.

The heat exchanger was tested at a Norwegian aluminium plant for a year. Electrolysis gases were taken from 5 electrolyzers in an amount of 47500 nm^3 / h and sent to the heat exchanger perpendicularly to the cooling flow of water or ethylene glycol. Gases washed the finned pipes from the outside. The heat exchange surface was 129 m^2. The coolant temperature rises from 50 to 65 °C. The temperature of the gas decreased from 100 to 80 °C. According to the results of the research, it is recommended to clean the heat exchanger by blowing compressed air 2 times a year and washing with chemical reagents once in 2 years.

OJSC "RUSAL-Krasnoyarsk" basically has electrolyzers with self-baking anodes. The exhaust gases of the electrolysis vessel contain a considerable amount of resinous substances. The temperature of the gases in summer is 130 °C. One body corresponds to 80 thousand cubic meters of emissions per hour. This amount of heat can be utilized for heating the feedwater of the boiler plant "KraMZEnergo".

The task of the project is to justify the scheme for energy conservation of "KraMZenergo" resources through the use of KrAZ's secondary energy resources. For this, it is necessary to perform a heat engineering and structural calculation of the heat exchanger, calculate their quantity for heating the required volume of water, design a coolant flow path taking into account all thermal and hydraulic losses, to consider questions of economic efficiency.

The water supply is organized from a collapsible point from the territory of "KrAZ" at a distance from the boiler house for 1.5 km. Heating water for boilers BKZ-75-39FB boiler "KraMZEnergo" is carried out by steam in network heaters PSV 315-14-23. Heating of feed water in heat exchangers heated by industrial condensate is also known. At JSC "Krasfarma", the production returns steam condensate in the form of steam-water mixture. The mixture enters the annular space of parallel-connected horizontal shell-and-tube heat exchangers of the TNG type, where it warms the raw water from the shore pumping station passing through the pipes to a temperature of 40 °C. Heated water comes to the chemical water treatment plant. Condensate vapor after the heat exchangers is collected in a condensate tank, from where it is pumped by condensate pumps KH-1 and KN-2 into deaerators. These methods of heating feed water ultimately increase the consumption of coal.

Based on the equations of convective heat transfer and heat transfer, a gas-water tubular heat exchanger is calculated, which allows heating the feed water to 35-40 ° C in an amount of 267 tons per day from one brigade of electrolyzers. In accordance with the calculated heat exchange surface area 68,5м^2, a 5-section gas-water heat exchanger of the pipe-in-pipe type was designed (Fig. 1).

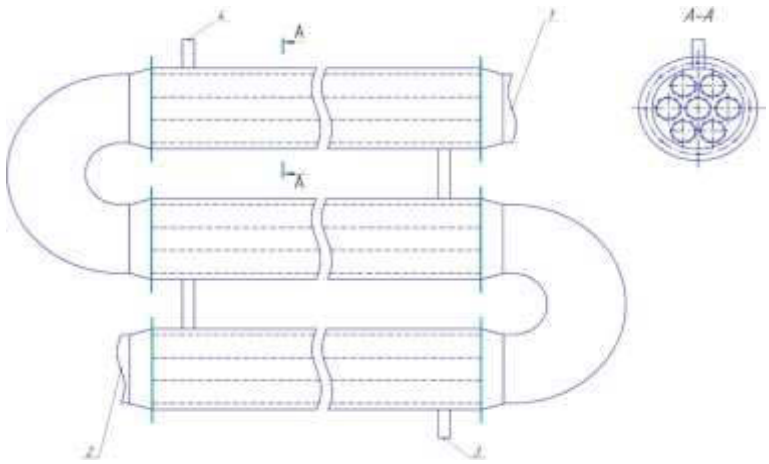


Fig. 1. Construction of a gas-water heat exchanger of the pipe-in-pipe type:
1 – input of anode gases, 2 – output of anode gases,
3 – input of feed water, 4 –output of feed water

In this heat exchanger, feedwater flows into the annular space, and anode gases from the gas supply network of the brigade of electrolytic cells of the “KrAZ” electrolysis building are fed into the tube space. Based on the installation conditions, pipes with dimensions of 630 and 159 mm were selected (Fig. 2). In order to turbulize the flow of water and fight against pollution, an insignificant finning of the outer surface of the pipes with a rib height of 8 mm was undertaken, which did not significantly affect the change in the heat exchange rate and the increase in the heat exchange surface. The length of one finned section of the heat exchanger is 3.9 m.

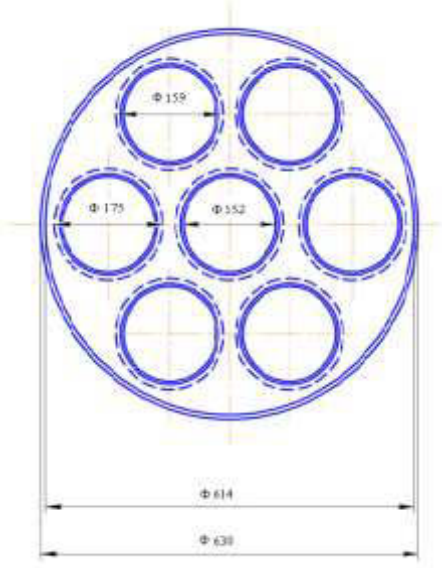


Fig. 2. Cross-section of a finned tube-type heat exchanger

The design of the heat exchanger allows it to be cleaned from tarry deposits when removing end caps. To ensure continuous operation, two heat exchangers are installed in parallel, separated by gates (Fig. 3), so that the second one is used for cleaning or repairing one.

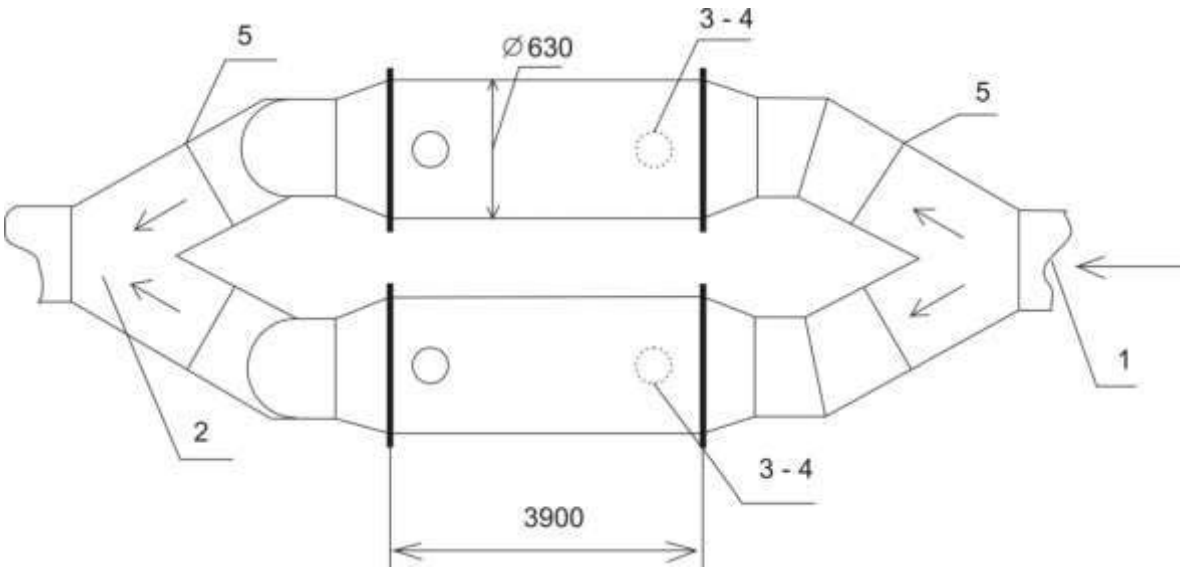


Fig. 3. Location of heat exchangers at the outlet from the electrolyser brigade: 1 – input of anode gases, 2 – output of anode gases, 3- 4 – input, output of feed water, 5 –gate

From the waste gases of one body of electrolyzers it is possible to heat 1068 tons of water per day. In order to heat the full volume of the make-up water of the boiler house, which amounts to 8.5-10.5 thousand tons per day, 8 electrolytic shops with 64 heat exchangers must be used.

For transportation of the coolant to the boiler house "KraMZEnergo", a pipeline of underground gasket, buried at 2 m, was designed. The thermal calculation of the route was carried out on the basis of the heat transfer equation for the sections. The temperature of the heated water was set equal to 35 ° C. This temperature is due to the technological safety of Na-cation exchanger fillers for chemical water treatment plants. Calculations showed that the drop in temperature on the segment of the route from 6 to 9 section of 2390 m in length (Fig. 4) was 0.3 degrees. The outlet temperature was 34.7 degrees, which satisfies the previously specified process condition.

Hydraulic calculation of the route was carried out on the basis of the equations of friction loss, local and geometric resistance. Loss of pressure on the entire length of 4802 meters was 1,029,148 Pa.

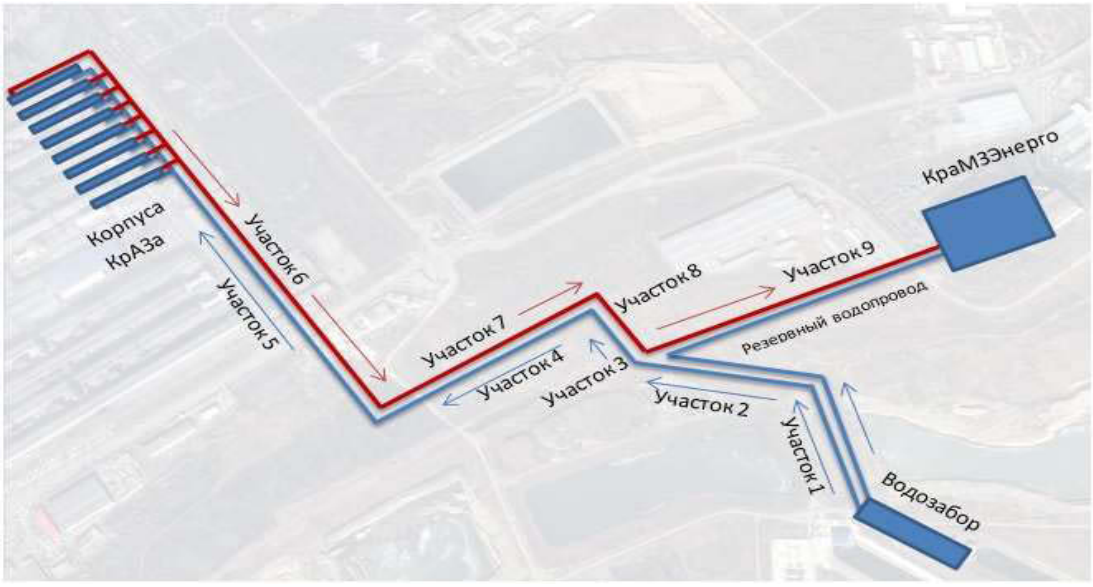


Fig. 4. Route of water supply to the boiler plant “KraMZEnergo:
blue color – cold water, red color – warm water

Based on the results of the hydraulic calculation, a Grundfos 2 * HS 350-250-630 pumping station with a capacity of about 160 kW was selected, which will cover the calculated pressure losses and allow pumping the required volume of water. With the utilized thermal power of the exhaust gases of a single electrolytic building of "KrAZ", equal to 11,689 Gcal / year, 2923 tons of coal will be saved at the coal-fired boiler house over the year and 4681 tons of CO_2 are not released into the atmosphere. Based on 8 electrolytic bodies of "KrAZ", 93514 Gcal / year will be utilized for water heating, and 23,384 tons of coal will be saved at the "KraMZEnergo" boiler station and 37448 tons of CO_2 will be prevented.

The total annual economic effect of the project on three indicators, calculated for the eight electrolysis buildings involved, will be, rubles / year:

On the utilized heat	112 217664	73, 97 %
On the saved coal	15152832	9,99 %
On prevented emissions of CO_2	24341200	16.04 %
Total:	151711696	100.00 %

Taking into account the one-time costs for equipment and construction and installation work on the manufacture of heat exchangers, the construction of the route and its maintenance, estimated at 55 million rubles, the economic effect will be one-third less. The payback period of the entire project is estimated at 1.5 years.

REFERENCES

1. Bouhabila E.H., Nass E., Einejord V.K., Kristijansson K. An innovative compact heat exchanger solution for aluminum off-gas cooling and heat recovery. TMS Light Metals, 2013, p. 793-797.
2. Sysoev I.A., Kondratiev V.V., Kolmogortsev I.V. Optimization of heat exchange elements in the design of heat exchangers. Systems. Methods. Technologies. 2016. № 4 (32). P.118-124.

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ДОБАВЛЕННАЯ СТОИМОСТЬ И ЕЁ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В УПРАВЛЕНИИ БИЗНЕСА ПРЕДПРИЯТИЙ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ В РЕАЛИЯХ ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ

О. М. Зотков, А.В.Коник

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

Положительные тенденции в экономики в 2017г. создают предпосылки долгосрочного прогнозирования и развития с благоприятным трендом для страны, ведущих отраслей и субъектов хозяйствования. По прогнозу ЦБ и Минфина РФ рост составит 1-1,5 процента и более. Цифра 2% ВВП – потолок роста экономики России с выходом цен на нефть до 60-65долларов за баррель марки Brent без изменения своего текущего производственного потенциала страны. Выдвигаемые темпы роста российской экономики к началу 2020 г. по опережению динамики мировых показателей, требуют структурных преобразований, как в области предпринимательской деятельности, так и развития экономической теории, обуславливают актуализацию широкого спектра экономических проблем, требующих практического решения. Его основой выступает анализ финансово-хозяйственной деятельности, направленный на формирование и реализацию направлений развития предприятия, обоснования долгосрочных и краткосрочных финансовых решений, повышение эффективности производства, рост благосостояния собственников на основе капитализации прибыли и стоимости имущества.

Реализация основ рыночной экономики, ее положений обуславливает применение методик финансового анализа, которые дают объективное представление о прогнозе развития предпринимательской деятельности, в том числе и предприятий цветной металлургии, выявляют «сильные» и «слабые» стороны в хозяйственной деятельности, позволяют адекватно оценивать прогнозные и текущие хозяйственные решения [1], экономический суверенитет предприятий – восстанавливать и повышать. Переход к инновационной экономике предполагает изменения сложившейся структуры и состава применяемых методик – сокращения неэффективных, устаревших, ориентированных на отражение в финансово-экономическом анализе многолетних сложившихся условий использования труда, вещественных факторов производства и замену их новыми разработками. Используемые методы хозяйствования должны отражать конкурентоспособность и инвестиционную привлекательность предпринимательской деятельности, рост стоимости бизнеса. Экономика страны, её дальнейшее развитие зависит от предприятий, осуществляющие реальную производственную деятельность.

Определенную новизну в оценку эффективности управления бизнесом вносят предприятия с выходом на мировые рынки, свидетельствующие об интеграции России в мировую экономику. Они используют, с внесенными корректировками, стиль и методы управления, присущие зарубежным компаниям. Конкретный пример заимствования – использование прогрессивных методик при оценке стоимости компаний и их привлеченного собственного и заемного капитала. Появляется возможность постоянно контролировать не только движение стоимости бизнеса, его капитала, но и оценивать текущую работу финансовых менеджеров, принимать стратегические решения по прогнозу развития предприятия. Реализация методического обеспечения дает отечественным Российским организациям и предприятиям определенные конкурентные преимущества и ускоряет их адаптацию к общепринятым мировым тенденциям экономического развития [2-3].

Ведущее место и самым известным, востребованным методом является экономическая добавленная стоимость (EVA – Economic Value Added). Появление данной концепции в США в 80-х годах XX века было обусловлено возникшими противоречиями в формировании стоимости компаний, зафиксированной в бухгалтерской отчётности, и оценкой этой стоимости со стороны инвесторов. По данным американских корпораций за двадцатилетний период с 1973г. по 1993 г. усредненное соотношение между бухгалтерской и рыночной стоимостью выросло с 0,82 до 1,69. За 1992 г., в балансовой отчетности среднестатистической американской

компании не находило отражение примерно 40% ее рыночной стоимости [4]. Акционерам потребовалась более совершенная система экономических показателей, используя которые, эффективно управлять компанией. В основе управления реализуется критерий предпринимательской деятельности – рост стоимости бизнеса. Стоимость капитала, бизнеса должны служить в качестве основной экономической цели для высшего руководства, финансовых менеджеров и использоваться в системе мотивации труда. Следовательно, появление концепции экономической добавленной стоимости [5] было не случайным экономическим событием, определено временем развития технического прогресса, которое обозначило инновационные преобразования в экономике США. Данное положительное обстоятельство должно учитываться и Российской экономикой в её стремлении к структурным преобразованиям, направленным на обеспечение экономического роста экономики страны. Отсутствие теоретического обеспечения в продвижении к техническому и инновационному прогрессу – трудно реализуемо.

Внимание к EVA в зарубежных странах с рыночной экономикой во многом определяется и действующей (сложившейся) системой оценки эффективности функционирования капитала и пополнения инвестиционных затрат в рамках основной организационно правовой формы создания и функционирования компаний – акционерная форма. Эффективность проверяется фондовым рынком, котировкой ценных бумаг и прежде всего акций. Происходит постоянный контроль изменения стоимости капитала бизнеса. Постоянный спрос и рост котировок акций однозначно свидетельствует о эффективности предпринимательской деятельности данной компании. Обозначается рост EVA, превышение достигнутой рентабельности собственного капитала (ROE) по отношению к величине минимально требуемой доходности собственного капитала **(**COE). Собственники реализуют требуемую норму доходности на инвестируемый капитал. Возрастают инвестиционные возможности на основе реинвестирования чистой прибыли в дальнейшее развития компании на основе инновационных решений. В Российской действительности, ввиду недостаточной развитости фондового рынка, «ежовые рукавицы» проходит ограниченный круг субъектов хозяйствования реализующих результаты бизнеса, как на отечественном, так и зарубежном рынке. Подавляющее большинство предприятий отдалены от фондового рынка, не проходят оценку предпринимательской деятельности через «сито» результатов оценки эффективности ценных бумаг. Сложившееся положение сдерживает внедрение в отечественную практику предпринимательства внедрение инновационных положений в области экономической теории многократно апробированных зарубежными компаниями.

Авторы концепции экономической добавленной стоимости Б. Стюарт и Д. Стерн [5], предложили общий метод расчета EVA, которая определяется как результат от привлечения инвестируемого капитала и затратами на его использование. Данное определение позволило обозначить два основных варианта расчета показателя EVA.

Первый вариант, который формирует основную (базовую) формулу для расчета количественной величины экономической добавленной стоимости:

$$\mathbf{EVA = NOPAT – WACC \times CE,} \qquad (1)$$

где EVA – экономическая добавленная стоимость;
NOPAT (Net operating profit after tax) – чистая прибыль, полученная после уплаты налога на прибыль, но до выплаты процентов;
WACC (Weight average cost of capital) – средневзвешенная стоимость капитала, %;
CE (Capital employed) – инвестированный капитал (стоимостная оценка капитала).

Экономическая добавленная стоимость, её рост (EVA>0), возникает в том случае, если величина чистой прибыли превышает затраты на инвестированный капитал.

Второй вариант расчета экономической добавленной стоимости представлен в формуле 2, формируется механизм управления стоимостью капитала компании, основанный на сопоставлении рентабельности собственного капитала и затратами на привлечение капитала (требуемой доходности собственного капитала):

$$\mathbf{EVA = OC\ (ROE - COE)} \quad (2)$$

где OC (Own capital) – собственный капитал предприятия;
ROE (Rate of return) – рентабельность собственного капитала, %;
COE (Cost of equity) – требуемая норма доходности на собственный капитал, %.

В зависимости от принятых организационных решений финансовых менеджеров возможны три варианта эффективности выбранного результата изменения капитала:

1. EVA= 0 при ROE = COE. Рентабельность собственного инвестируемого капитала равна стоимости привлеченного (требуемой доходности собственного) капитала.
2. EVA< 0 при ROE < COE. Цена привлекаемого (затраты на использование) капитала превосходит рентабельность (результат) реализуемого собственного капитала.
3. EVA > 0 при ROE > COE. Рентабельность (результат) реализуемого собственного капитала превышает затраты на его привлечение.

Как показывает практика экономических расчётов, использование формул 1-2 сталкивается с определенными трудностями в использовании балансовых показателей бухгалтерской отчетности. Необходимы корректировки исходных данных. Для этой цели авторы концептуальной модели EVA Б. Стюарт и Д. Стерн определили список поправок данных действующей бухгалтерской отчетности, который насчитывает до 154 статей, но из них предлагается использовать в расчетах 10 – 12.Список поправок и сам расчет коммерческая тайна авторов. К поправкам в ученой среде относятся по-разному. Главный вывод – теряется необходимость их использовать полностью в практической деятельности. Так, в 1997г. Кен Юк, используя приближенный вариант расчета показателя экономической добавленной стоимости 1000 компаний с использованием шести корректировок [6], получил близкий результат к показателю EVA Б. Стюарта и Д. Стерна. Автор работы делает вывод о том, что главной причиной расхождений расчетов экономической добавленной стоимости являются не столько используемые корректировки статей капитала и прибыли, сколько различные оценки средневзвешенных затрат на привлекаемый капитал.

В рамках концепции Б. Стюарта формируется стоимость бизнеса компании (стоимость субъекта хозяйствования). Оценка производится с учетом балансовой стоимости (чистых активов) скорректированной на величину экономической добавленной стоимости по формуле 3. В соответствии с формулой 3 рыночная стоимость компании (предприятия) может быть больше или меньше балансовой стоимости чистых активов в зависимости от результата чистой прибыли в любом отдельно взятом году.

$$\mathbf{VBM = Балансовая\ Стоимость\ Компании +/- EVA} \quad (3)$$

где VBM (Value based management) – стоимость (ценность) компании (предприятия).

Обозначенная формулировка экономической добавленной стоимости авторами [5], определяемая сопоставлением результата работы с затратами на привлечение капитала акцентируют внимание собственников, финансовых менеджеров на достижение не просто результата, а на достигнутый результат определенного экономического уровня ведущими компаниями страны в форме прироста стоимости бизнеса, достигнутой рентабельности собственного капитала компании. Выдвинутый акцент требований полезен, актуален и для Российской экономики, которая обозначила оптимистичные планы дальнейшего развития страны в 2018–2020 гг. Данный подход отражает отечественную практику плановой экономики развития субъектов хозяйствования, с выходом на результативность нормативных значений на уровне народного хозяйства 10-12%, промышленности 12-14%, ведущих отраслей промышленности, например цветной металлургии 17-23%.

Сопоставление достигнутых и прогнозных показателей с нормативными значениями позволяют определить уровень эффективности развития анализируемого субъекта хозяйствования, включая показатели – рентабельности, прибыли, производительности труда, технического прогресса, инновационных достижений. В рыночной экономики нормативные значения эффективности, в основном отсутствуют. Эффективность проверяет рынок, в том числе и сбалансированность управленческих решений.

Вопрос управления капиталом в рамках предпринимательства связан с развитием операционной, инвестиционной и финансовой деятельностью. Необходимо обеспечивать их сбалансированность и прежде всего сбалансированность интересов финансовых менеджеров в вопросе (подходе) максимизации роста стоимости капитала и финансовой устойчивости предприятия. В стремлении за результатом работы капитала, в основе которого реализуется концепция экономической добавленной стоимости, необходимо собственникам не потерять право собственности на созданное имущество, активы субъекта хозяйствования, не переступить грань несостоятельности и банкротства.

Основное внимание при реализации концепции экономической добавленной стоимости авторы акцентируют не на количественном расчете показателей EVA, которые достаточно широко апробированы в научной экономической литературе, статьях и общеизвестны. А на дальнейшем развитии концепции, достижении сбалансированности экономических интересов собственников в рамках предпринимательства, на создании экономико-математического расчетного механизма позволяющего сбалансировать виды операционной, инвестиционной и финансовой деятельности развития субъекта хозяйствования. В публикациях непозволительный пробел – отсутствие расчетного механизма достижения сбалансированности интересов между стремлением собственников, финансовых менеджеров к максимизации роста капитала в ущерб финансовой устойчивости предприятия. Более того, концепция EVA, по мнению авторов исследования, должна реализовываться в рамках действующих нормативных и законодательных актах регламентирующих развитие Российской экономики, субъектов хозяйствования и адаптирована к практическому использованию. Концепция экономической добавленной стоимости должна улучшать динамику количества банкротств юридических лиц в экономике России, что подчеркивает актуальность исследования.

Актуальность данной работы заключается в необходимости разработки новых подходов в методологию управления финансовой деятельностью и стоимостью капитала бизнеса, в оценку финансовой устойчивости предприятия, а также их сбалансированности в благоприятных / неблагоприятных условиях развития внешней среды. Постоянное изменение рыночной ситуации и действие факторов развития экономики требует расширения арсенала аналитических инструментов, при помощи которых возможно не только оценивать стоимость бизнеса, но и управлять процессами сохранения финансовой устойчивости при прогнозировании не только развития, но и выживаемости предприятия, не достигая ситуации с банкротством предпринимательской деятельности.

Использование информационного материала, включая данные бухгалтерской и финансовой отчетности, требуют разработки алгоритмов методических процедур обоснования финансово-экономических решений, которые позволяют экстраполировать тенденции анализируемого периода на плановый период и спрогнозировать наиболее вероятное развитие предпринимательской деятельности, а также оценить экономические последствия различных сценариев ее развития. Различные сценарии развития предпринимательской деятельности оцениваются на основе объективных критериев эффективности. Критерием эффективности предпринимательства выступают - прибыль, добавленная стоимость, экономическая добавленная стоимость, стоимость предприятия, стоимость бизнеса с учетом изменения экономической добавленной стоимости. Именно данные критерии выступают обобщающей характеристикой эффективности развития предпринимательства, субъекта хозяйствования.

Стоимость предприятия (бизнеса) важнейшая стоимостная характеристика экономического и финансового состояния предприятия. Она определяет стоимость прав на владение предприятием, его активов приносящим прибыль, характеризует стабильность менеджмента

хозяйственной деятельности с позиции долгосрочной и краткосрочной перспективы развития. Стоимость предприятия это признак, экономическое суждение, которое определено развитием субъекта хозяйствования, формирует его критерий и показатели. Критерий дает качественную характеристику роста благосостояния собственников, который количественно реализуется в одноименном показателе экономической эффективности, влияет и формирует, определяя количественное значение критерия стоимости предприятия. Определение стоимости бизнеса дает реалистичное представление о потенциальных возможностях предприятия. Процесс оценки бизнеса служит основанием для выработки ее стратегии. Он выявляет альтернативные подходы и определяет выбор конкретного инструмента оценки предприятия, чтобы обеспечить предприятию максимальную эффективность, а, следовательно, и более высокую стоимость.

Выдвинута научная гипотеза – существует определенный уровень эффективности финансово-хозяйственной деятельности, экономической добавленной стоимости формирующей стоимость капитала бизнеса при сохранении финансовой устойчивости предприятия, который обеспечивает собственнику приемлемую норму доходности инвестированного капитала от операционной, финансовой и инвестиционной деятельности и сохранение прав собственности на созданные активы, имущество. Отрицание данного положения, а точнее взаимосвязи между стоимостью капитала бизнеса (предприятия) и финансовой устойчивостью предприятия, при следовании выбранной стратегии развития приведет к отрицательному экономическому эффекту. Возникает дисбаланс и несбалансированность потоков денежных средств по видам деятельности, который неизбежно приведет, с одной стороны, к повышению финансовых рисков, с другой стороны, к неуклонному снижению финансовой устойчивости предприятия вплоть до его банкротства. Методология гипотезы управления развитием предприятием позволяет создать финансово-экономическую систему производственного и финансового менеджмента более эффективного управления и сформировать баланс социально-экономических интересов, которые преследует предприятие - «увеличение стоимости капитала бизнеса – сохранение финансовой устойчивости организации» при реализации концепции экономической добавленной стоимости в развитии предпринимательства.

Методика исследования для воплощения научной гипотезы основана:

- на критерии финансовой устойчивости предприятия сформулированном авторами - сохранение собственником прав собственности на созданные активы [1];
- реализации концепции экономической добавленной стоимости [5] в рамках действующих нормативных и законодательных актах регламентирующих развитие Российской экономики, субъектов хозяйствования и адаптированной к практическому использованию;
- разработанной концептуальной модели управления развитием предприятия по шкале «прибыль - стоимость - финансовая устойчивость предприятия» [9];
- методики расчета величины индикатора финансовой устойчивости [11];
- на использовании методов корреляционно-регрессионного анализа [10];
- на формировании и реализации в практической деятельности механизма экономических расчетов (графического метода) с целью оценки и достижения сбалансированности 3-х видов деятельности, конечных результатов при прогнозировании развития предприятия по шкале «стоимость капитала бизнеса – финансовая устойчивость предприятия» [12].

Экономическая добавленная стоимость (EVA) в Российской экономике, её количественная величина не отражается в бухгалтерской отчетности. Но данная величина «размывается», находит прямое отражение в основных показателях формирующих бухгалтерский баланс и отчет о финансовых результатах – в активах и пассивах, в величинах прибыли от реализации продукции и чистой прибыли, выручки от реализации продукции. Она выступает как экономический «призрак» движения стоимости капитала бизнеса, зависящий от внешней и внутренней среды развития предприятия, который аналитик, финансовый менеджер должен количественно определить в рамках предпринимательства.

В исследовательской работе экономическая добавленная стоимость определяется: EVA – показатель, характеризующий эффективность использования капитала организации и отражающий его прирост или снижение, основанный на разности, полученной в рамках операционной деятельности прибыли и объема инвестированного капитала с учетом его средневзвешенной стоимости [7]. Расчет капитала предприятия производится на основании методики, зафиксированной в нормативном документе Министерства Финансов РФ по оценке стоимости чистых активов [8]. Определение показателя экономической добавленной стоимости выполнено двумя способами. Первый способ расчета по формуле 1 (Табл.1).

Таблица 1.

Расчет показателя EVA предприятия ОАО «А» в двух вариантах

Год	Показатели						
	NOPAT, тыс. руб.	WACC (COE), %	CE, тыс. руб.	EVA вар.1, тыс. руб.	OC, тыс. руб.	ROE, %	EVA вар.2, тыс. руб.
2003	6146	10,74	30263	2896	30212	20,34	2900
2004	20207	9,58	48480	15563	48445	41,71	15565
2005	22597	8,27	70587	16759	70560	32,03	16765
2006	32779	6,88	102730	25711	102693	31,92	25714
2007	33345	6,65	136031	24299	135248	24,65	24345
2008	32817	7,54	160944	20682	159332	20,60	20808
2009	20229	7,54	179817	6671	178373	11,34	6778
2010	31143	7,54	210794	15249	208008	14,97	15454
2011	39770	8,45	236982	19745	233445	17,04	20029
2012	28195	8,07	263440	6935	258992	10,89	7277
2013	10574	7,33	256371	- 8218	253408	4,17	- 6968
2014	- 6396	9,46	248913	- 29943	243208	-2,63	- 29403
2015	- 11276	11,06	235105	- 37278	231400	-4,87	- 36862
2016	- 8545	8.76	221626	- 27959	216740	- 3,94	- 27526

*Расхождение по вариантам величины **EVA** – результат округлений в расчетах двумя способами

Показатель чистой прибыли, полученной после уплаты налога на прибыль, но до выплаты процентов (NOPAT) определяется исходя из бухгалтерской отчетности предприятия. Показатель инвестированного капитала (CE) представляет собой сумму долгосрочного капитала в балансе (активы минус краткосрочные обязательства). Основная сложность расчета показателя EVA для российских предприятий связана с жесткими условиями, задаваемыми показателем средневзвешенной стоимости капитала (WACC). Расчет показателя производится по формуле 4 на основании нормативного документа [8], который определяет значение стоимости собственного и заемного капитала.

$$\mathbf{WACC = Д_{ск} \times Ст_{ск} + Д_{зк} \times Ст_{зк} \times (1 - Т)} \quad (4)$$

где WACC – средневзвешенная стоимость капитала;

$Д_{ск}$ – доля собственного привлеченного капитала, долл. ед.;

$Ст_{ск}$ – стоимость собственного капитала (доходность долгосрочных государственных обязательств), долл. ед.;

$Д_{зк}$ – доля заемного привлеченного капитала, долл. ед.;

$Ст_{зк}$ – стоимость заемного капитала (средняя за 12 месяцев ставка рефинансирования / ключевая ставка ЦБ РФ), долл. ед.;

Т – ставка налога на прибыль, долл. ед.

Показатель WACC – это стоимость заемного и собственного капитала предприятия и их долей в структуре средневзвешенной стоимости. В оценки стоимости собственного капитала

ОАО «А», принимается средневзвешенный показатель доходности долгосрочных государственных обязательств. В качестве стоимости заемного капитала используются средневзвешенные показатели - ставка рефинансирования и ключевая ставка ЦБ РФ.

Второй способ расчета EVA выполнен по формуле 2 и представлен в таблице1.

Собственный капитал (ОС) определяется согласно данным бухгалтерской отчетности предприятия ОАО «А». Показатель рентабельности собственного капитала (ROE) определяется как отношение чистой прибыли к собственному капиталу, отражающий эффективность вложенного и используемого капитала. Требуемая норма доходности на собственный капитал (COE) принимается численно равной показателю средневзвешенной стоимости капитала (WACC) в связи с особенностями функционирования предприятия в условиях российской экономики и развития внешней среды. Таким образом, если значение ROE равно COE, показатель экономической добавленной стоимости численно равен нулю, приращение капитала не наблюдается. В случае превышения происходит увеличение стоимости организации. Если же значение COE превышает ROE – наблюдается снижение стоимости организации. Утверждается, что предприятие может быть прибыльным с точки зрения бухгалтерского учета, являясь при этом неэффективным с позиции концепции оценки показателя экономической добавленной стоимости – EVA.

Полученное значение EVA, характеризующее эффективность использования капитала предприятия, формирует стоимость капитала бизнеса (Рис.1). Расчет производится по формуле 5 на примере экономических данных предприятия ОАО «А» (Табл.2). Приведенные данные достаточно объективно характеризуют развитие предприятия в динамики.

$$\textbf{Капитал Бизнеса} = \textbf{Чистые Активы} +/- \textbf{EVA} \qquad (5)$$

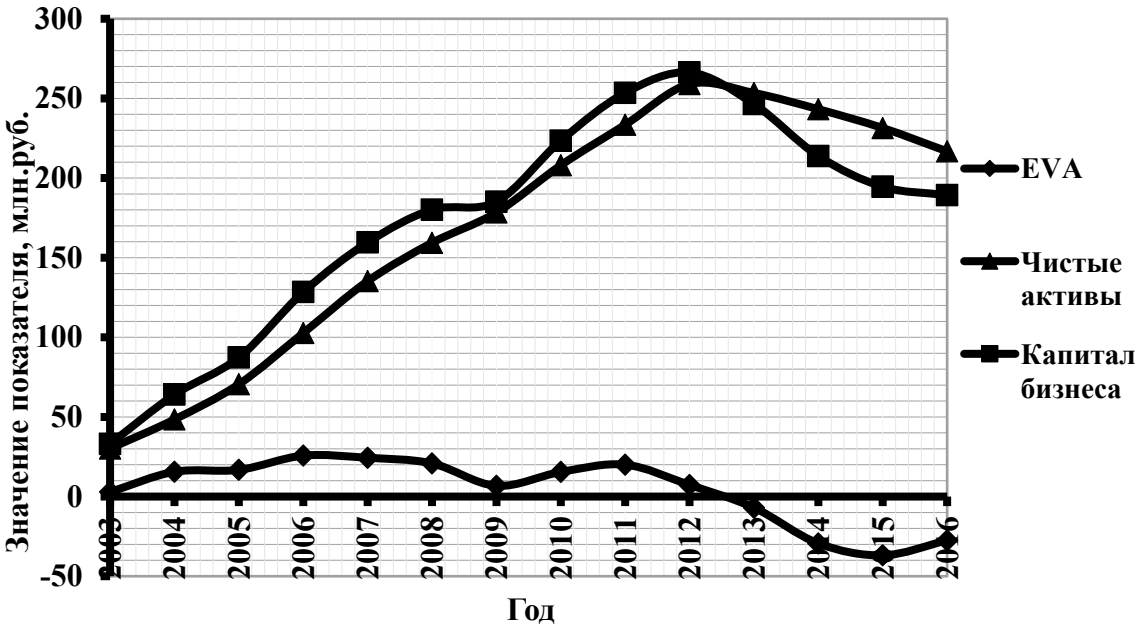


Рис. 1. Зависимость Капитала бизнеса от Чистых активов и Экономической добавленной стоимости (EVA)

Начиная с 2013 г. рост экономической добавленной стоимости предприятия ОАО «А» прекратился, снизилась и величина стоимости капитала бизнеса с 246,44 до189,21 млн. руб. Причины – негативные последствия развития внешней среды и кризисное состояние экономики страны в 2013-2016 гг. Но собственники, несмотря на убыточность операционной деятельности, сохраняют положительную тенденцию финансовой устойчивости предприятия с целью вывода предпринимательской деятельности на положительную траекторию развития, предотвратить банкротство субъекта хозяйствования (Рис.2).

Предлагается методика, основанная на графическом методе реализации концепции экономической добавленной стоимости при прогнозировании развития предприятия. В графическом методе (Рис.2) нашло отражение: концепция экономической добавленной стоимости; критерия предпринимательской деятельности – стоимость капитала бизнеса; сформулированный авторами критерия финансовой устойчивости предприятия – сохранение собственником прав собственности на созданные активы; методика расчета величины индикатора финансовой устойчивости; использования методов корреляционно-регрессионного анализа; данные бухгалтерского баланса и отчета о финансовых результатах.

Таблица 2.

Показатели капитала бизнеса ОАО «А», млн. руб.

Год	EVA	Чистые активы	Капитал бизнеса
2003	**2,9**	**30,21**	**33,11**
2004	**15,57**	**48,45**	**64,02**
2005	**16,77**	**70,56**	**87,33**
2006	**25,71**	**102,69**	**128,4**
2007	**24,35**	**135,25**	**159,6**
2008	**20,81**	**159,33**	**180,14**
2009	**6,79**	**178,37**	**185,16**
2010	**15,46**	**208,01**	**223,47**
2011	**20,03**	**233,45**	**253,48**
2012	**7,28**	**258,99**	**266,27**
2013	**-6,97**	**253,41**	**246,44**
2014	**-29,40**	**243,21**	**213,81**
2015	**-36,86**	**231,40**	**194,54**
2016	**-27,53**	**216,74**	**189,21**

Критерий и методика оценки финансовой устойчивости [1] позволяют устранить недостаток финансово-экономических расчетов выдвигаемый финансовыми специалистами в части определения финансового термина - финансовой устойчивости предприятия, его критерия и основных показателей, реализующих критерий. Механизм расчета обобщающей величины финансовой устойчивости предприятия конкретизируется посредством определения оценочного показателя – индикатора финансовой устойчивости (ИФУ) в стоимостном выражении с использованием данных бухгалтерского баланса. Его расчет потребовал провести структуризацию традиционной формы бухгалтерского баланса [11].

Таблица 3.

Уравнения регрессии

Название корреляционной зависимости	Вид уравнения регрессии	R	R^2
1. Объема реализации продукции и стоимость бизнеса	У = 83,696 +0,6914 Х	0,84	0,69
2.Производительность труда и стоимость бизнеса	У = 273,965 + 3,166 Х	0,98	0,96
3.Имущество в не денежной форме и выручка реализации продукции	$У= 7,94 + 0,0821Х + 0,0018Х^2$	0,91	0,83
4.Чистая прибыль и выручка реализации продукции	$У= -11,069 + 0,278Х - 0,000358Х^2$	0,74	0,55
5.Собственный капитал и выручка реализации продукции	$У= -126,919 + 1,990Х - 0,00229Х^2$	0,98	0,96
6.Дебиторская задолженность и выручка реализации продукции	$У= -2,517 + 0,0994Х + 0,000398Х^2$	0,95	0,90
7.Прибыль от реализации продукции и выручка реализации продукции	$У= -13,836 + 0,348Х - 0,000448Х^2$	0,90	0,81
8. Стоимость предприятия и выручка реализации продукции	У= – 75,756 +1,3728 Х	0,89	0,78

Для графического изображения величины индикатора финансовой устойчивости (ИФУ) применяется метод корреляционно – регрессионного анализа, который позволяет экстраполировать тенденции анализируемого периода на будущее, увидеть наиболее вероятную перспективу развития бизнеса, количественно оценить финансово-экономические последствия сценариев его развития, обосновать и спрогнозировать определенный уровень эффективности, с учетом финансовой устойчивости и стоимости бизнеса.

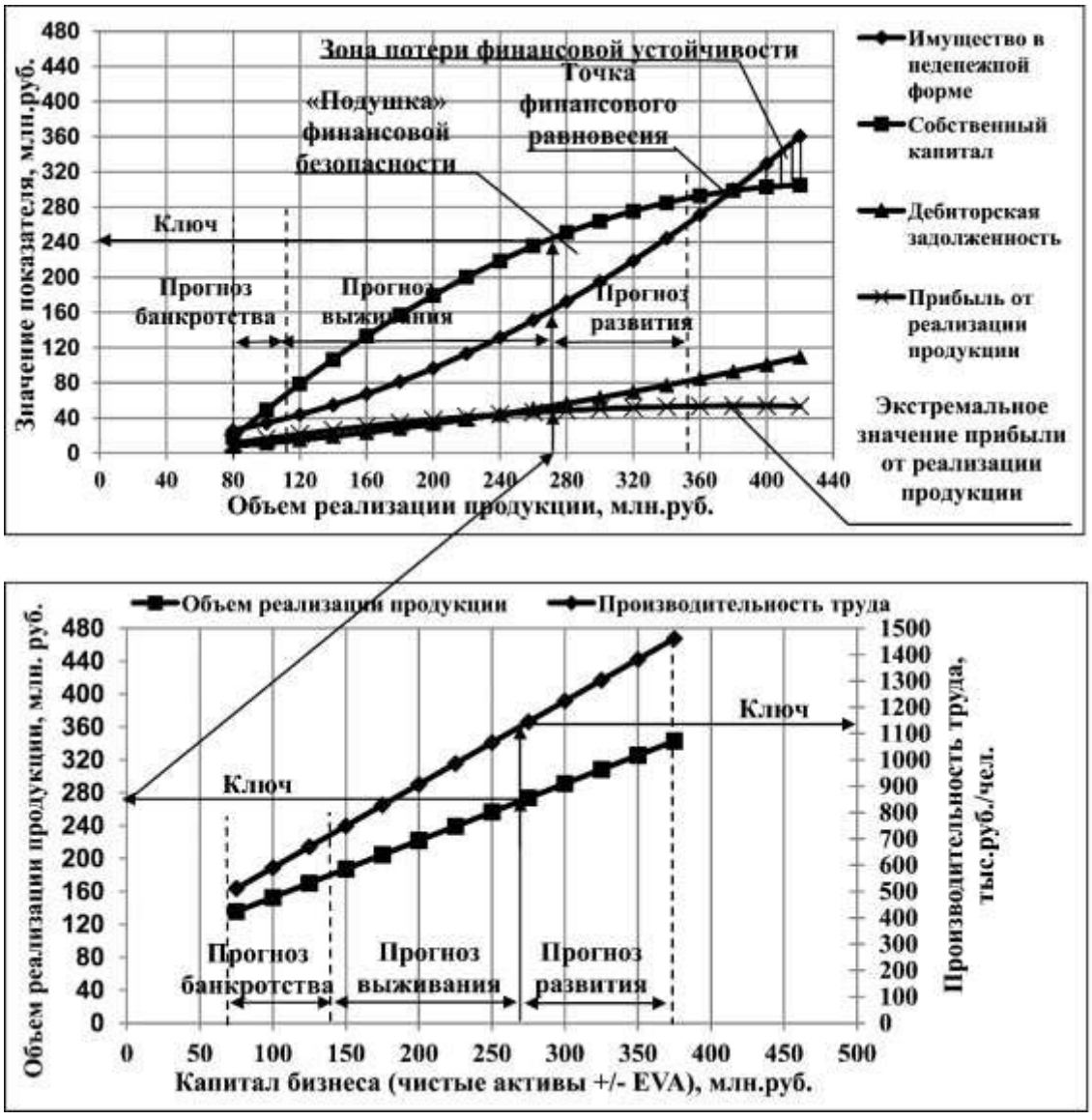


Рис. 2. Графический метод оценки и достижения сбалансированности операционной, финансовой и инвестиционной деятельности при прогнозировании развития, выживания и банкротства предприятия

Рассмотрены сценарии развития (Рис.2). В первом сценарии – происходит благоприятное развитие основных факторов внешней среды с ослаблением экономических санкций против Российской Федерации. Во втором сценарии (прогноз выживания, банкротства) – сохранение негативных тенденций развития внешней среды предприятия в условиях ужесточения режима санкций, снижения цен на нефть, дефицита инвестиций. Предприятие ОАО «А» имеет производственные возможности наращивания капитала бизнеса с 250-270 до 360-380 млн. руб. с увеличением объема реализации продукции с 260-280 до 330-350 млн. руб. и росте производительности труда на 20-25%.

Отрицательные тенденции внешней среды негативно отразились на развитии предприятия ОАО «А». Предприятие вынуждено в данных условиях, чтобы не войти в вариант банкротства, разрабатывать и прогнозировать развитие производственной стратегии выживаемости. Период выживаемости необходим для проведения структурных преобразований предприятия. Обозначены возможные экономические потери собственниками при реализации стратегии выживаемости: снижение объема производства продукции с 240-265 млн. руб. до 90-120 млн. руб., стоимости капитала бизнеса с 230-270 млн. руб. до 130-140 млн. руб. Величина EVA – отрицательный результат. Главное в стратегии, сохраняется производственная структура, хозяйственная ячейка для развития.

Результаты исследования позволяют финансовому менеджменту эффективно управлять, включая мотивацией труда, экономическим потенциалом предприятий цветной отрасли на основе концепции добавленной стоимости с учетом прогноза изменения внешней среды по шкале «стоимость капитала бизнеса – финансовая устойчивость предприятия» во взаимодействии с платежеспособностью и ликвидностью, структурой собственных и заемных источников при реализации вариантов производственной стратегии. Стратегии – основанной на рыночном стремлении собственников обеспечить постоянный рост капитала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зотков О.М. Управление развитием предприятия по шкале «прибыль – финансовая устойчивость» и прогнозирование финансово-экономических показателей предпринимательской деятельности. Proceedings of the V International Congress «Non-ferrous Metals and Minerals» - Krasnoyarsk: 2013. – 668 – 674 p.
2. Соколова О.В. Экономическая добавленная стоимость и ее использование в оценочной деятельности. Российский внешнеэкономический вестник. 2007. – № 4. с. 3 –7.
3. Воронина С.В. Экономическая добавленная стоимость как инструмент управления стоимостью компании. Вестник Южно – Уральского государственного университета. Серия: Экономика и финансы. 2012. № 22. с.6 – 10.
4. Edvinsson L. Malone M. S. Intellectual Capital. Realizing Your Company's True Value by Finding Its Hidden Brainpower. New York, Harper Business. 1997. – p.5.
5. Stewart, G. Bennet. The Quest For Value: the EVA Management Guide / G. Bennet Stewart // Harper Business, New York, 1991. – 781p.
6. Yook, K.Estimating EVA using Compustat PC Plus / K. Yook // Financial Practice and Education Fall-Winter. 2000. – 9 (2) – P. 33–37.
7. Приказ ФСТ РФ от 03.03.2011 N 57-э "Об утверждении методических указаний по расчету средневзвешенной стоимости собственного и заемного капитала»
8. Приказ Минфина РФ N 10н, ФКЦБ РФ N 03-6/пз от 29.01.2003 "Об утверждении Порядка оценки стоимости чистых активов акционерных обществ"
9. Зотков О.М. Концептуальная модель управления развитием предприятия на основе формирования и реализации критерия финансовой устойчивости. Proceedings of the VI International Congress «Non-ferrous Metals and Minerals» - Krasnoyarsk: 2014 – 476-477 p.
10. Зотков О.М., Беляева Е.С. Управление предпринимательской деятельностью на основе сбалансированности стоимости бизнеса и финансовой устойчивости и прогнозирование развития предприятия цветной металлургии. Proceedings of the VII International Congress «Non-ferrous Metals and Minerals» - Krasnoyarsk: 2015. – 476-477 p.
11. Грачев А.В. Финансовая устойчивость предприятия: критерии и методы оценки в рыночной экономике: Учебное пособие.- 3-е изд., переработанное. М.: Издательство «Дело и Сервис», 2010.- 400с.
12. Зотков О.М., Беляева Е.С. Управление развитием и выживаемостью предприятий цветной металлургии в реалиях внешней среды. Book of abstracts of the VIII International Congress «Non-ferrous Metals and Minerals» - Krasnoyarsk: 2016. – 120-121 p.

ECONOMIC VALUE ADDED AND ITS USE IN MANAGEMENT OF NON-FERROUS COMPANIES IN CURRENT ENVIRONMENT

O. M. Zotkov, A. V.Konik

Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

Conversion to innovative economy assumes modification of existing structure and set of applied procedures: reduction of inefficient, deteriorated, oriented at reflection of longstanding conditions of labor application in financial analysis, actual production factors and their substitution with newly developed procedures. The applied methods of business management should reflect competitiveness and investment attractiveness of entrepreneur activity, growth of business value. National economy, its further development depends on enterprises executing actual production.

Certain novelty in efficiency estimation of business management is added by enterprises with access to world markets, evidencing integration of Russia into global economy. They apply, including adjustments, the style and methods of management peculiar to foreign companies. An actual example of borrowing – application of advanced procedures of estimation of company value and their employed own and borrowed capital. It becomes possible to monitor constantly not only flows of business value, its capital, but also to estimate current operation of financial managers, to adopt strategic solutions on forecast of enterprise development. Procedural support provides certain competitive advantages to Russian companies and accelerates their adaptation to common global trends of economic development.

The most well-known method is EVA – Economic Value Added. Appearance of this concept in the US in the 1980-s was stipulated by occurred contradictions in determination of company value mentioned in accounting reports and estimation of this value by investors. Shareholders required more perfect system of economic indices on the basis of which it would be possible to manage company. The management is based on criterion of entrepreneur activity: growth of business value. The cost of capital is the main economic target for top managers and should be applied in labor motivation. This circumstance should be considered by Russian economy in its interests in structural transformations aimed at national economic growth. The lack of theoretical background is an obstacle on the way to engineering development.

The issue of capital management is related with development of operating, investing and financial activities. It is necessary to equalize the interests of financial managers with regard to approach to growth maximization of capital value and financial stability of company. While pursuing results of capital operation, based on the concept of economic value added, the owners should retain their right of ownership of created products, enterprise assets, and not to go into bankruptcy.

The main attention upon applying of EVA concept is focused not on quantitative calculations of EVA indices, which are well-known and sufficiently wide approbated in published works, but rather on further development of the concept, equalization of economic concerns of owners in the frames of business activities, on development of economical and mathematical calculations aiming at equalization of investing and financial activities of business company. The published works do not describe calculations aimed at equalization of interests of owners, financial managers to maximum capital growth to the detriment of financial stability. Moreover, we believe that the EVA concept should be developed according to valid regulations and laws governing the development of the Russian economy, business entities and be adapted to practical use. The EVA concept should improve dynamics of bankruptcies of legal entities.

The importance of this work is in development of new approaches to procedures of business management and value of business capital, to estimation of company financial stability, as well as their balance in favorable/unfavorable conditions of development of external environment. Continuous variations of market situation and action of factors of economic development require for expansion of set of analytical tools on the basis which it is possible not only estimate business value but

also to manage processes of retention of financial stability upon forecasting of development and survival ability of company without going into bankruptcy. Estimation of business is a basis for strategy development. It reveals alternative approaches and determines selection of specific tool of company estimation in order to provide maximum capital value.

Scientific hypothesis states that there exists certain level of efficiency of business activity, economic value added which forms business capital value upon retention of financial stability and provides acceptable rate of return of investment capital with regard to operating, investing and financial activities as well as preservation of right of property of created assets. Denial of this provision, that is, interrelation between business capital value and company financial stability, upon following this strategy of development will result in negative economic effect. Resulting misbalance and non-equalized cash flows in various fields will inevitably lead, on the one hand, to increase in financial risks and, on the other hand, to continuous decrease in financial stability of the company up to its bankruptcy. The hypothesis of company management permits to establish financial system aimed at equalization of social and economic concerns of the company: increase in capital value, retention of financial stability upon application of EVA concept to business activity.

The researching procedure aimed at application of the scientific hypothesis is based on:

– criterion of financial stability given in this work: retention of the right of ownership of created assets;
– application of the EVA concept in the frames of valid regulations and laws governing the development of the Russian economy, business entities and be adapted to practical use;
– developed conceptual model of management of company development according to the following scale; profit–value–financial stability;
– calculation procedure of financial stability index;
– correlation and regression analysis;
– formation and practical application of economic calculations (graphical method) aiming at estimation and achievement of equalization of three types of activity, final results upon forecasting of company development according to the scale: business capital value – company financial stability.

EVA in Russian economy, its quantitative value is not recorded in accounting reports. This property is blurred, it is directly reflected in main figures forming balance sheet, assets and liabilities, trading profit and net profit ,trading revenues. It acts as financial ghost of capital value flow, depending on external and internal environment of company development, which should be quantitatively determined by financial managers upon business activity.

The EVA is defined as follows: a measure of a company's financial performance based on the residual wealth calculated by deducting its cost of capital from its operating profit, adjusted for taxes on a cash basis. Calculation of company capital is based on the procedure referred to in regulations by Ministry of Finances of RF on estimation of net assets. The EVA is determined by two methods: B. Stewart and D. Stern.

The procedure is proposed on the basis of graphical method of application of EVA upon forecasting of company development. This graphical method reflects EVA concept; criterion of entrepreneur activity – business capital value; criterion of company financial stability - retention of the right of ownership of created assets; calculation procedure of financial stability index; correlation and regression analysis; balance sheet and assets/liabilities report.

Graphical illustration of financial stability index is based on correlation and regression analysis which makes it possible to extrapolate trends of the considered period for future terms, to observe the most probable results of business development, to estimate quantitatively financial consequences of its development scenarios, to substantiate and to forecast certain level of efficiency with consideration for financial stability and business value.

The development scenarios are discussed. The first scenario is based on favorable development of main factors of external environment with consideration for relief of sanctions against Russia. The

second scenario (forecast of survival, bankruptcy) is based on retention of negative trends of development of external environment under conditions of more severe sanctions, decrease in oil prices, insufficient investments. Negative trends of external environment were negatively reflected on development of OAO A company. Under such conditions, aiming at prevention of bankruptcy, the company is forced to develop and forecast development of survival strategy. The survival period is necessary to perform structural transformations of the company. Possible economical loss by the owners is highlighted upon implementation of the survival strategy. EVA is negative. The main issue in the strategy is that the business structure is retained required for future development.

On the basis of the obtained result financial management can efficiently manage potentials of nonferrous companies on the basis of EVA concept, including labor motivation, with consideration for variations of external environment according to the scale "business capital value–company financial stability" in combination with solvency and borrowed funds upon implementation of business strategy aiming at constant capital growth.

ФОРМИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ СТРАТЕГИИ РАЗВИТИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ В РЕАЛИЯХ ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ

О. М. Зотков, Е.С. Беляева

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

Развитие внешней среды в 2014-2016 годах по-прежнему обусловливают негативные социально-экономические последствия 2017 г. для населения, хозяйствующих субъектов, которые ищут выхода из сложившейся экономической ситуации. Выявились многочисленные недостатки и экономические просчеты действующей системы планирования и прогнозирования экономического развития страны, субъектов хозяйствования всех форм собственности в рыночных условиях. Многие предприятия, в том числе и цветной отрасли, испытывают серьёзные трудности с производством и сбытом готовой продукции, с сохранением численности трудового персонала, использованием имущества (активов), с поддержанием доходности предпринимательской деятельности, оказались в сложной экономической ситуации. Приоритетным направлением остается стабилизация финансовой ситуации на предприятии, не допустить массового банкротства предприятий. Экономические трудности обусловили актуализацию широкого спектра экономических проблем, требующих практического решения. Его основой выступает анализ финансово-хозяйственной деятельности, направленный на формирование и реализацию направлений развития предприятия, обоснование долгосрочных и краткосрочных финансовых решений, повышение эффективности производства, рост благосостояния собственников на основе капитализации прибыли и стоимости имущества. Реализация рыночной экономики, ее положений требует применение методик финансового анализа, которые дают объективное представление о прогнозе развития предпринимательской деятельности, в том числе и предприятий цветной металлургии, выявляют «сильные» и «слабые» стороны в хозяйственной деятельности, позволяют адекватно оценивать прогнозные и текущие хозяйственные решения [1], экономический суверенитет предприятий – восстанавливать и повышать.

Быстрого выхода из сложной экономической ситуации страны, стабилизации развития внешней среды и ее основных определяющих факторов сегодня не ждут больше россиян, чем год назад. Ухудшение/Улучшение восприятия экономической ситуации в стране, первичных хозяйственных звеньях, а также финансовой ситуации в семье коррелируется с динамикой курса валют (ценой на нефть), девальвацией рубля, ограничением доступа к капиталам на международном рынке, событиями в Донбассе и Сирии. С дальнейшим расслоением работающего населения страны по уровню оплаты труда; чем слабее рубль, тем больше пессимизма. За год (2016 г.) реальные доходы россиян в среднем по стране упали более чем на 4-5%. При среднемесячной номинальной заработной плате одного работника 36746руб. по России более 5млн человек работают с зарплатой ниже прожиточного минимума 10678руб. на уровне МРОТ. Неравенство, помимо социальной проблемы, формирует и экономический аспект. Показатели падения платежеспособного спроса гораздо тревожнее, чем радужные цифры по замедлению инфляции. Тенденция падения спроса устойчива, за последние три года спрос упал на 15-20%. Падение уровня жизни работников диктует свои правила. Неравенство становится реальным препятствием для темпов экономического роста страны и субъектов хозяйствования. Коэффициент Джини, которым измеряют величину и динамику социального расслоения по уровню доходов 10 процентов наиболее обеспеченных и 10 процентами наименее обеспеченных граждан достиг отметки 14,0-14,3 единиц.

Государственный бюджет страны на 2017 г. сформирован из расчета 40 долларов за баррель нефти. Действующие цены на нефть вначале 2017 года колеблются в пределах 50-55долларов. Меняется экономическая ситуация в стране. Обозначился скромный рост ВВП (0,8%), дальнейшее снижение уровня инфляции с 5,4 до 4,4-4,5% в годовом исчислении, удается удержать на приемлемом уровне курс национальной валюты. Валютные прогнозы иностранных

аналитиков все больше напоминают тревожные предсказания. Единодушия в среде иностранных аналитиков нет. По прогнозам иностранных банков в 2017г. стоимость доллара в рублях будет составлять от 55-60 руб. до 70-80 руб. при стоимости нефти от 45-55 долларов. Причина разброса цифр – иностранные аналитики не владеют экономической информацией о перспективах развития стоимости отечественной Российской валюты. Прогноз отечественных экспертов о стоимости отечественной валюты также колеблется в достаточно широких пределах 55-75 руб. за доллар. Прогнозирование в отношении развития экономики страны – текущая экономическая реальность носит долгосрочный характер.

Отмеченная динамика цен перечеркивает все предыдущие расчеты по наполнению бюджета, и заставляют вновь корректировать расходы. Необходимо параллельно искать варианты для увеличения доходов, помимо нефти. В противном случае дисбаланс бюджета покроет население через рост инфляции, это худший вариант развития страны. Падение уровня жизни означает, для бедняков - прямая и грубая забота о пропитании, для среднего класса – сползание в бедняки, для бизнеса и предпринимательской деятельности – балансирование на грани развития и выживаемости, включая вариант - банкротство.

Обозначены ряд законодательных оснований, при наличии которых предприятие на грани краха или «обросший» долгами гражданин должны подать заявление о банкротстве. Для граждан такая обязанность установлена при достижении общего размера задолженности в 500 тыс. руб. Для предприятия порог общего размера просроченных долгов еще меньше. Если предприятие накопила долгов на сумму 300 тыс. руб. и просрочила их оплату более чем на три месяца, то руководитель обязан подать заявление о банкротстве предприятия. В том числе, если это задолженность перед работниками по выплате заработной платы. Отечественная практика показывает тревожный факт – даже если предприятие подает на банкротство, но с задержкой, этого времени хватает, чтобы вывести активы и опустошить денежные бухгалтерские счета. Именно предотвращение банкротства субъектов хозяйствования, включая субъектов малого и среднего бизнеса, и должно стать одним из главных движущих мотивов при разработке производственной стратегии развития и выживания предприятия.

Актуальность данной работы заключается в необходимости разработки новых подходов к оценке финансовой устойчивости, методологии управления финансовой деятельностью и рыночной стоимостью предприятия, а также их сбалансированности в благоприятных/неблагоприятных условиях развития внешней среды. Постоянное изменение рыночной ситуации и действие факторов развития экономики требует расширения арсенала аналитических инструментов, при помощи которых возможно не только оценивать стоимость бизнеса, но и управлять процессами сохранения финансовой устойчивости при прогнозировании не только развития, но и выживаемости предприятия, не достигая ситуации с банкротством предпринимательской деятельности субъекта хозяйствования. Существующие методы управления стоимостью основаны, как правило, на регулярной оценке стоимости бизнеса и принятии на ее основе управленческих решений, но без учета анализа изменения финансовой устойчивости. Немаловажную роль играет не только обобщение современных методов, критериев и показателей оценки финансовой устойчивости, но и формирование и разработка методологии и методики достижения сбалансированности видов деятельности предприятием в рамках различных сценариев развития внешней среды предпринимательства.

Использование информационного материала, включая данные бухгалтерской и финансовой отчетности, требуют разработки алгоритмов методических процедур обоснования финансово-экономических решений, которые позволяют экстраполировать тенденции анализируемого периода на плановый период и спрогнозировать наиболее вероятное развитие предпринимательской деятельности, а также оценить экономические последствия различных сценариев ее развития. Различные сценарии развития предпринимательской деятельности оцениваются на основе объективных критериев эффективности. Критерием эффективности предпринимательства выступают – прибыль, рентабельность, добавленная стоимость, рыночная стоимость предприятия, стоимость бизнеса. Именно данные критерии выступают обобщающей характеристикой эффективности развития предпринимательства субъекта хозяйствования.

Стоимость предприятия (бизнеса) важнейшая стоимостная характеристика экономического и финансового состояния предприятия. Она определяет стоимость прав на владение предприятием, его активов приносящим прибыль, характеризует стабильность менеджмента хозяйственной деятельности с позиции долгосрочной и краткосрочной перспективы развития. Стоимость предприятия это признак, экономическое суждение, которое определено развитием субъекта хозяйствования, формирует его критерий и показатели. Критерий дает качественную характеристику роста благосостояния собственников, который количественно реализуется в одноименном показателе экономической эффективности, влияет и формирует, определяя количественное значение критерия стоимости предприятия.

Определение стоимости предприятия дает реалистичное представление о потенциальных возможностях предприятия. Процесс оценки бизнеса служит основанием для выработки ее стратегии. Он выявляет альтернативные подходы и определяет выбор конкретного инструмента оценки предприятия, чтобы обеспечить предприятию максимальную эффективность, а, следовательно, и более высокую рыночную стоимость.

Отечественные и зарубежные методы оценки стоимости предприятия имеют как положительные стороны, так и недостатки для обоснования количественной величины. Но главное, по нашему мнению, для аналитической деятельности, для анализа и построения корреляционных зависимостей, определяющих взаимосвязь и сбалансированность показателей – стоимость и финансовая устойчивость предприятия, методы необходимо разграничивать по направлению использования и достигаемой цели:

– для совершенствования управления деятельностью предприятия, в результате достигается поставленная цель – улучшение финансово-экономических показателей развития предпринимательской деятельности предприятия;
– для купли-продажи хозяйственного объекта, в результате достигается поставленная цель – получение желаемой нормы прибыли (дохода) на возмещаемый собственнику капитал капитала с учетом стоимости деловой репутации организации.

Для целей совершенствования управления деятельностью предприятия по шкале «стоимость бизнеса – финансовая устойчивость предприятия» в методике исследования стоимость предприятия (бизнеса) определена по формуле [1]:

$$\mathbf{V = P / k}\,, \qquad (1)$$

где V – стоимость предприятия;

P – прибыль до выплаты налогов, процентов по займам и дивидендов;

k – средневзвешенная стоимость капитала, привлеченная предприятием.

В процессе оптимизации развития операционной, финансовой и инвестиционной деятельности предприятие сталкивается с фундаментальным противоречием, дилеммой: либо предпринимательская деятельность в связи с реализации её цели обеспечивает максимальную прибыль, рост рыночной стоимости предприятия, либо нормальную финансовой устойчивость. В такой постановке развитие и прогнозирование результатов предпринимательской деятельности носит многокритериальный характер, что осложняет управление развитием предприятия по школе «рыночная стоимость – финансовая устойчивость». На многих предприятиях «рыночная стоимость» и «финансовая устойчивость» воспринимаются менеджерами как два совершенно независящих друг от друга экономических понятия, что в дальнейшем приводит к дисбалансу в деятельности. Усилия собственника направлены в первую очередь на максимизацию получаемой прибыли в ущерб сохранности созданных активов. Собственник отодвигает на второй план о своем праве собственности, о его сохранении на созданное имущество, активы.

Содержание права собственности составляют принадлежащие собственнику правомочия по владению, пользованию и распоряжению вещью. Когда собственник не в состоянии эти правомочия реально осуществить, он лишается своих гражданских прав, что приводит к

банкротству. Право собственности в субъективном смысле означает юридически обеспеченную возможность для лица, присвоившего имущество, владеть, пользоваться и распоряжаться этим имуществом по своему усмотрению и которые служат реализации целей, предусмотренных законодательством [2]. Такими целями являются сохранность и улучшение использования имущества, использование его по прямому назначению с целью получения от его использования прибыли. В погоне за прибылью менеджеры забывают о главном – финансовой устойчивости, не поддержание которой ведет к пагубным последствиям для всего предприятия и особенно в условиях экономического кризиса страны. Необходимо сбалансировать решения, изменяя прибыльность и стоимость при сохранении финансовой устойчивости предприятия.

Выдвинута научная гипотеза – существует определенный уровень эффективности финансово-хозяйственной деятельности, стоимости бизнеса при сохранении финансовой устойчивости предприятия, который обеспечивает собственнику приемлемую норму доходности от операционной, финансовой и инвестиционной деятельности и сохранение прав собственности на созданные активы, имущество. Отрицание данного положения, а точнее взаимосвязи между стоимостью предприятия (бизнеса) и финансовой устойчивостью предприятия, при следовании выбранной стратегии развития приведет к отрицательному экономическому эффекту. Возникает дисбаланс и несбалансированность потоков денежных средств по видам деятельности, который неизбежно приведет, с одной стороны, к повышению финансовых рисков, с другой стороны, к неуклонному снижению финансовой устойчивости предприятия вплоть до его банкротства. Методология гипотезы управления развитием предприятием позволяет создать систему более эффективного управления и наладить баланс между двумя интересами, которые преследует предприятие – «увеличение стоимости – сохранение финансовой устойчивости организации».

Методика исследования для воплощения научной гипотезы основана:

– на анализе методов оценки и обобщении теоритических подходов к формулированию критерия и показателей финансовой устойчивости предприятия;
– критерии финансовой устойчивости предприятия сформулированном авторами - сохранение собственником прав собственности на созданные активы;
– разработанной концептуальной модели управления развитием предприятия по шкале «прибыль - стоимость - финансовая устойчивость предприятия»;
– методики расчета величины индикатора финансовой устойчивости [4]:;
-– использовании методов корреляционно-регрессионного анализа;
– формировании и реализации в практической деятельности механизма экономических расчетов (графического метода) с целью оценки и достижения сбалансированности 3-х видов деятельности, конечных результатов при прогнозировании развития предприятия по шкале «стоимость бизнеса – финансовая устойчивость предприятия».

Основу содержания разработанной методики авторы считают - научный подход к формированию критерия финансовой устойчивости предприятия; разработка концептуальной модели управления развитием предприятия; обоснование и реализация графического метода оценки и достижения сбалансированности операционной, финансовой и инвестиционной деятельности при прогнозировании развития предприятия. При этом важно подчеркнуть в условиях неблагоприятного развития и влияния внешней среды, формирование критерия финансовой устойчивости и его методологии практического применения для аналитической деятельности оценки финансовых результатов, его правовое, финансово-экономическое и социальное содержание связаны с использованием собственности, имуществом (активами) предприятия. Критерий финансовой устойчивости усиливает экономическую значимость и социальную ответственность предпринимателей за сохранность собственности, созданных активов.

Применение научно-обоснованного критерия в хозяйственной деятельности позволяет обеспечить при любых рисках сохранность имущества (собственности, активов) предприятия, предотвратить банкротство. Предпринимательство в любой организационно – правовой

форме для осуществления его основной цели всегда связано с использованием имущества собственника (собственности), с риском. При самых выверенных расчетах неопределенность и риск остаются. Величина риска должна быть соразмерена с экономическими потерями. С другой стороны, экономические потери должны быть соразмерны меры ответственности управленческих менеджеров за сохранность имущества предприятия. Предпринимательский риск и имущественная ответственность за сохранность активов должны быть сбалансированы, чтобы предотвратить финансовую несостоятельность предприятия. Реализуя экономическую заинтересованность в увеличении стоимости предприятия в условиях предпринимательского риска необходимо учитывать и социальную ответственность, социальные последствия.

Данный критерий определяет и определенные ограничения по развитию операционной (инвестиционной) деятельности направленной на максимизацию прибыли, стоимости предприятия. Ограничение выстраивается не только обозначенным (сформулированным) критерием, но и основным показателем (индикатором финансовой устойчивости), который определяет количественную сторону критерия, в рамках финансовой деятельности. Только сбалансированность развития трех видов – операционной, инвестиционной и финансовой деятельности позволит предприятию в рамках выбранной стратегии обеспечить развития в текущем и прогнозном периодах.

Сочетание и соизмерение критериев и основных показателей операционной и финансовой деятельности в форме прибыли, стоимости предприятия и индикатора финансовой устойчивости реализовано в построении моделей 3-х видов деятельности [2]: Модель операционной деятельности предприятия; Модель инвестиционной деятельности предприятия; Модель финансовой деятельности предприятия. Каждая модель развития рассматривается, прежде всего, с позиции выходных индикаторов операционной, инвестиционной и финансовой деятельности формирующих блок согласования и сбалансированности показателей экономической эффективности и финансовой устойчивости предприятия. На основе разработанных моделей видов деятельности сформирована концептуальная модель управления развитием предприятия по шкале «стоимость бизнеса – финансовая устойчивость предприятия».

Предназначение концептуальной модели управления развитием предприятия [3] в методологическом и методическом плане - обеспечить механизм расчетов основных экономических и финансовых показателей с использованием сформированного критерия финансовой устойчивости, экономико-математических методов для достижения сбалансированности между изменением величины стоимости и финансовой устойчивостью предприятия как в условиях развития, так в условиях выживаемости. Выходные показатели моделей видов деятельности предприятия тесно связаны между собой. Показатели одного вида деятельности служат расчетной основой формирования соответствующих экономических и финансовых показателей в других разделах и видах деятельности. Приоритет отдается выходным параметрам операционной деятельности - выручка, прибыль, стоимость бизнеса. Именно операционная во взаимодействии с инвестиционной и финансовой деятельностью определяют конечный финансово-экономический результат деятельности. Доходность и финансовую устойчивость.

Входные параметры доходность и финансовая устойчивость предприятия формируются под воздействием 2-х критериев - операционной и финансовой деятельности. Вектор данных критериев в ряде выбранных направлений развития предприятия оказывается разнонаправленным. Это стремление менеджеров максимизировать величину стоимости бизнеса в ущерб финансовой устойчивости. С появлением форс - мажорных событий возникают несоразмерные риски, ведущие к банкротству предприятия, потери собственником имущества, которое создавалась годами.

Используя фактические отчетные данные бухгалтерской и финансовой отчетности предприятия ОАО «А», определена форма зависимости Y от X. в виде уравнения регрессии $Y = f(X)$. По рассчитанным корреляционным зависимостям (табл.1) с высокой степенью значимости индексов корреляционного отношения и коэффициента детерминации, выполненных с помощью критерия F – Фишера и критерия Стьюдента, построены совмещенные графики операционной и финансовой деятельности (рис.1-2). Они позволяют экстраполировать (интерполировать)

тенденции анализируемого периода на будущее и увидеть наиболее вероятную перспективу развития (выживания) бизнеса, количественно оценить финансово-экономические последствия многочисленных сценариев его развития, обосновать и спрогнозировать определенный уровень эффективности, с учетом финансовой устойчивости и стоимости предприятия (бизнеса). Для прогнозирования важно установить зону релевантности, т.е. зону, в интервале которой стоимость бизнеса и финансовой устойчивости сбалансированы, доходы изменяются в установленной корреляционной зависимости от затрат. Практика показывает, что в зоне релевантности обеспечивается собственникам сохранность прав собственности (в полном объеме или уменьшенном) на созданные активы предприятия.

Таблица 1.

Уравнения регрессии

Название зависимости	Вид уравнения	R	R^2
1.Имущество в не денежной форме и выручка реализации продукции (1вариант)	$У= 7,94 + 0,0821X + 0,0018X^2$	0,91	0,83
2.Имущество в не денежной форме и выручка реализации продукции (2вариант)	$У= -26,498 + 0,531X + 0,0015X^2$	0,92	0,85
3.Собственный капитал от выручки реализации продукции	$У= -126,919 + 1,990X - 0,00229X^2$	0,98	0,96
4.Дебиторская задолженность и выручка реализации продукции	$У= -2,517 + 0,0994X + 0,000398X^2$	0,95	0,90
5.Прибыль от реализации продукции и выручка реализации продукции	$У= -13,836 + 0,348X - 0,000448X^2$	0,90	0,81
6. Стоимость предприятия и объем реализации продукции	$У= – 75,756 +1,3728 X$	0,89	0,78
7. Объем реализации продукции и стоимости предприятия	$У = 84,811 +0,5718 X$	0,89	0,78
8.Производительность труда и стоимости предприятия	$У = 388,944 + 1,9646 X$	0,87	0,76

На рисунках 1-2 обозначен «ключ» применения графического метода оценки и достижения сбалансированности деятельности предприятия ОАО «А». Графический метод реализован относительно 2-х вариантов формирования и изменения наиболее ликвидной части финансового капитала внеоборотных активов. Обозначены основные области роста экономического потенциала (Ключ 1-2) и область ограничения (Ключ 3) роста стоимости предприятия. Входным показателем управления экономическим потенциалом предприятия является стоимость предприятия. Экономический показатель «стоимость предприятия» рассматривается как основной параметр в управлении и формировании производственной стратегии дальнейшего развития предпринимательской деятельности. С показателем увязываются конечные показатели операционной и финансовой деятельности. Именно «подушка» финансовой безопасности, её положительное или отрицательное значение в конечном итоге должна определять области возможного роста экономического потенциала и области ограничения роста прибыли и стоимости предприятия, становится нормативным финансовым барьером в принятии окончательных решений с позиции сохранения прав собственности на активы.

Исследованы и обозначена эффективность основных направлений развития производственной стратегии предприятия. Первое направление сформировано на устойчивое и благоприятное развитие основных факторов внешней среды предприятия до введения экономических санкции в отношении России. Второе направление сформировано на негативное развитие внешней среды предприятия в условиях введения санкции в отношении России, падение цен на нефть и инфляционных ожиданий.

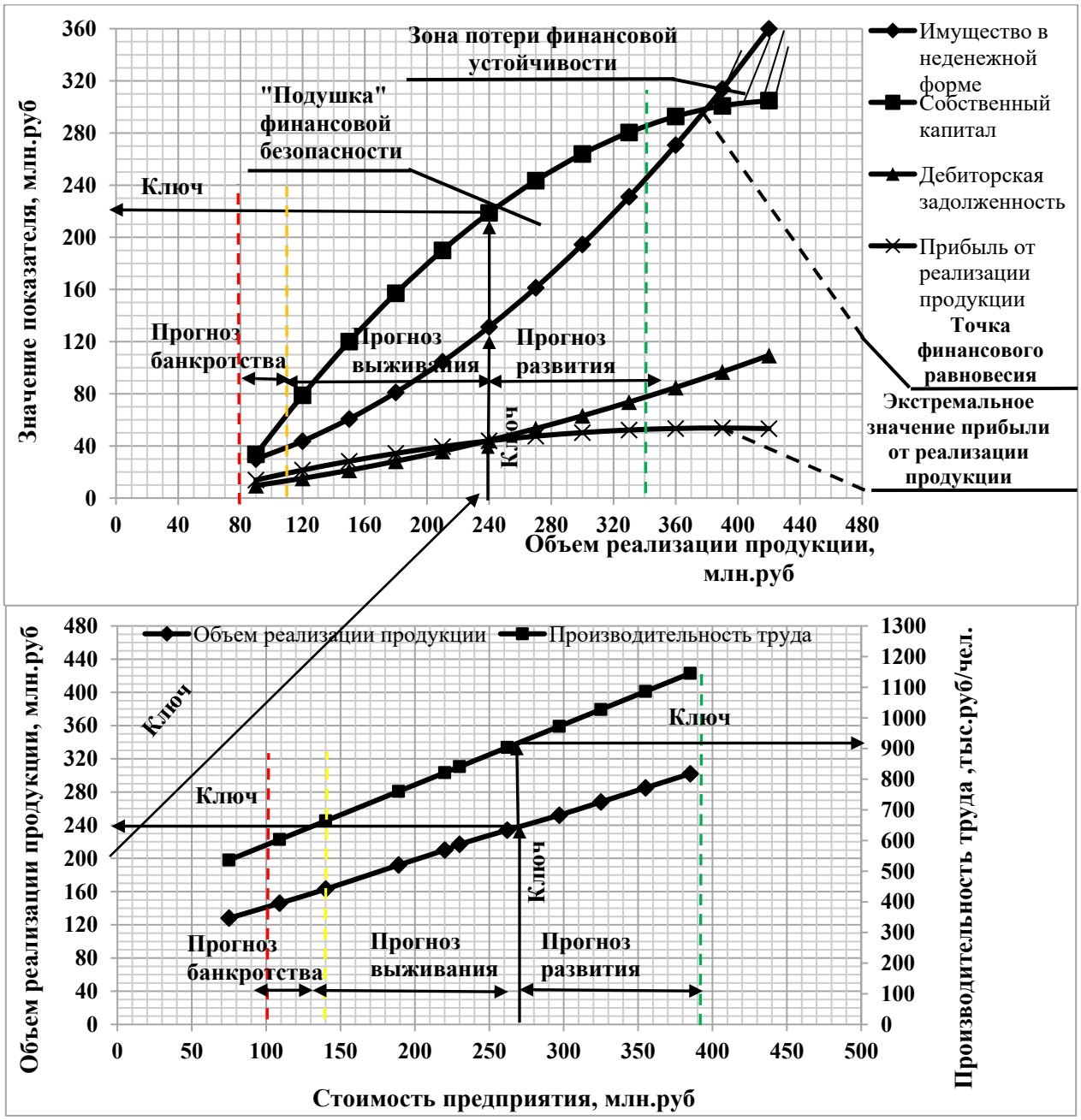


Рис.1. Графический метод оценки и достижения сбалансированности операционной, финансовой и инвестиционной деятельности при прогнозировании развития, выживания и банкротства предприятия
(вариант 1)

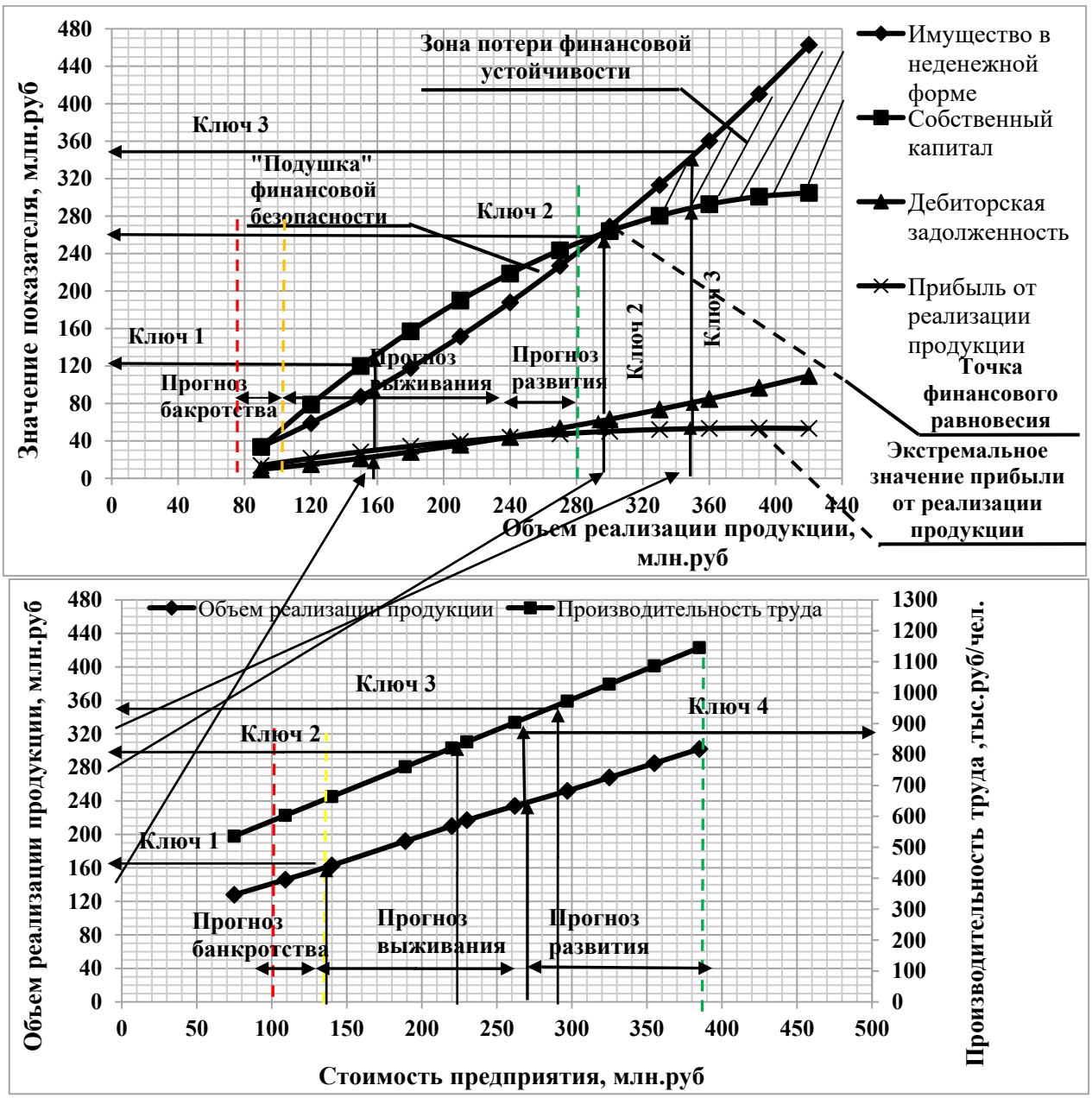


Рис. 2. Графический метод оценки и достижения сбалансированности операционной, финансовой и инвестиционной деятельности при прогнозировании развития, выживания и банкротства предприятия
(вариант 2)

Предприятие ОАО «А» имеет реальные возможности увеличения объема реализации продукции (вариант 1) с 240-265 млн. руб. до 330-350 млн. руб. при обеспечении роста стоимости на 22-25% и финансовой устойчивости предприятия. Изменение структуры только финансовых вложений (вариант 2) в составе имущества предприятия в сторону сокращения высоколиквидной части финансовых вложений резко изменяет прогнозные показатели развития (рис. 2). Финансовое равновесие нарушено. Наблюдается отрицательная динамика величины финансовой устойчивости предприятия.

Резко сокращаются возможности устойчивого развития предприятия с 330-350 млн. руб. до 280-300 млн. руб. Два варианта направлений производственной стратегии в условиях благоприятного развития внешней среды отражают устойчивое развитие предприятия.

Отрицательные тенденции внешней среды негативно отразились на развитии предприятия ОАО «А». Сократился объем производства товарной и реализованной продукции, динамика основных финансовых показателей в течении последних лет из-за падения спроса на производимую продукцию показывает неудовлетворительную тенденцию. Отрицательная тенденция обозначилась и в области производительности труда. Предприятие вынуждено в данных условиях, чтобы не войти в вариант банкротства, разрабатывать и прогнозировать развитие производственной стратегии выживаемости. Период выживаемости необходим для проведения структурных преобразований предприятия. Главные по значению сферы деятельности менеджеров кризисного предприятия – финансы и производственная деятельность.

Основное ограничение, вносимое в развитие стратегии выживаемости – сохранение предприятия, его активов как субъекта хозяйствования, исключение полной утраты собственного капитала. Именно данное ограничение по сохранению прав собственности собственниками на созданные активы и реализовано в графическом методе в интервалах возможных вариантов дальнейшего развития предприятия – интервале развития и банкротства (рис.1-2). Обозначены возможные экономические потери собственниками при реализации стратегии выживаемости: снижение объема производства продукции с 240-265 млн. руб. до 100-120 млн. руб., стоимости бизнеса с 250-270 млн. руб. до 140-150 млн. руб.; сокращаются прибыль от реализации продукции, величина чистой прибыли, численность персонала предприятия, производительность труда. Но, главное, сохраняется производственная структура, хозяйственная ячейка для развития предпринимательства.

Третье направление нежелательного вероятного развития предприятия – прогноз банкротства. Процедуру банкротства в целом необходимо в целом оценивать в первую очередь на предмет их финансовой выгоды, а не имитации процесса, когда в среднем в банкротстве погашаются только 5-15% процентов долговых обязательств кредиторов.

Данные исследования позволяет финансовому менеджменту эффективно управлять развитием предпринимательской деятельностью с учетом прогноза изменения внешней среды по шкале «стоимость – финансовая устойчивость предприятия» во взаимодействии с платежеспособностью и ликвидностью, структурой и величиной собственных и заемных источников при реализации различных вариантов стратегии развития. Укрепить (сохранить) экономический потенциал предприятий цветной отрасли в прогнозном периоде на основе сочетания критерия финансовой устойчивости – сохранение собственниками прав собственности на созданное имущество и критерия предпринимательской деятельности – стоимость предприятия (бизнеса).

ЛИТЕРАТУРА

1. Зотков О.М., Беляева Е.С. Управление предпринимательской деятельностью на основе сбалансированности стоимости бизнеса и финансовой устойчивости и прогнозирование развития предприятия цветной металлургии. Proceedings of the VII International Congress «Non-ferrous Metals and Minerals» - Krasnoyarsk: 2015. – 1439 p.
2. Зотков О.М. Управление развитием предприятия по шкале «прибыль – финансовая устойчивость» и прогнозирование финансово-экономических показателей предпринимательской деятельности. Proceedings of the V International Congress «Non-ferrous Metals and Minerals» - Krasnoyarsk: 2013. – 692 p.
3. Зотков О.М. Концептуальная модель управления развитием предприятия на основе формирования и реализации критерия финансовой устойчивости. Proceedings of the VI International Congress «Non-ferrous Metals and Minerals» - Krasnoyarsk: 2014 – 476-477 p.
4. Грачев А.В. Финансовая устойчивость предприятия: критерии и методы оценки в рыночной экономике: Учебное пособие.- 3-е изд., переработанное. М.: Издательство «Дело и Сервис», 2010.- 400с.
5. Зотков О.М., Беляева Е.С. Управление развитием и выживаемостью предприятий цветной металлургии в реалиях внешней среды. Book of abstracts of the VIII International Congress «Non-ferrous Metals and Minerals» - Krasnoyarsk: 2016. – 120-121 p.

DEVELOPMENT OF PRODUCTION DEVELOPMENT STRATEGY OF NON-FERROUS COMPANIES IN REALITY OF EXTERNAL ENVIRONMENT

O. M. Zotkov, E. S. Belyaeva

Siberian federal university, Krasnoyarsk , Russia

While optimizing production development strategy in the frames of operating, financial and investing activity a company faces basic contradiction, dilemma: either business activity related with achievement of its purpose provides its maximum profit, growth of market value of the company, or its regular financial stability. Thus stated, forecasting of results of business activity has multi-criterion pattern, which complicates company management according to the scale "market value–financial stability". The owner efforts are mainly aimed at obtaining of maximum profit. The owner puts aside his right of ownership of created assets, which leads to negative consequences of overall company, especially under conditions of economic crisis. It is necessary to balance decisions, varying profitability and value with retention of company financial stability.

The developed procedure is based on scientific approach to development of criterion of financial stability; development of conceptual model of company development management; substantiation and application of graphical estimation and achievement of balance of operating, financial and investing activity upon forecasting of company development. It should be mentioned that under conditions of unfavorable development and impact of external environment, development of criterion of financial stability and its application to analysis of results, its legal, economic and social contents are related with the use of property of the company. Criterion of financial stability improves economic significance and social responsibility of entrepreneurs for retention of created assets.

Efficiency of main trends of production development strategy of company is studied and defined. **The first trend** is oriented at steady and favorable development of main factors of company external environment prior to application of economic sanction against Russia. **The second trend** is oriented at negative development of company external environment with the sanctions, decrease in oil prices and inflation expectations. Dynamics of financial indices caused by decrease in demand for marketable products is negative. Negative trend was observed i labor efficiency. Under such conditions the company, in order to avoid bankruptcy, develops production strategy of survival. The main constraint added to development of survival strategy is retention of company as business entity, prevention of complete loss of own capital. **The third trend** of undesired company development – possible bankruptcy. Bankruptcy procedure in general should be firstly estimated in terms of financial profit and not of process imitation, when in average only 5-15% of debt liabilities are compensated during bankruptcy.

On the basis of the obtained results financial management can efficiently manage development of business activity considering the variation of external environment, making it possible to strengthen (retain) economic potential of non-ferrous companies in forecasted period on the basis of combination of criterion of financial stability – retention of ownership right for created asserts, and criterion of business activity – company (business) value .

XXIII КОНФЕРЕНЦИЯ «АЛЮМИНИЙ СИБИРИ»

XXIII CONFERENCE «ALUMINIUM OF SIBERIA»

Раздел III
УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Part III
CARBON MATERIALS

СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АНОДОВ
ANODE RAW MATERIALS

ПЕРСПЕКТИВЫ ВНЕДРЕНИЯ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ АНОДНОЙ МАССЫ

А.А. Пинаев [1], А.М. Надточий [2], Б.И. Зельберг [3], О.И. Дошлов [4]

[1] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

[2] ОК «РУСАЛ», г. Москва, Россия

[3] ООО «Спецстройинвест», г. Иркутск, Россия

[4] Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск, Россия

ОК «РУСАЛ» ведет крупномасштабную модернизацию и перевооружение алюминиевой промышленности России для улучшения экологической безопасности, в том числе, внедрение технологии с применением «сухой» анодной массы на Красноярском, Братском, Иркутском и Новокузнецком заводах.

С целью улучшение качества анодной массы, сокращения количества полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и фенолов, снижения выбросов 3,4 бенз (а) пирена и серы, расширение сырьевой базы, предлагается использование компаундированного связующего, состоящего из смеси каменноугольного пека и нефтесодержащих материалов, таких как нефтяной битум, мазут, гудрон, нефтяной пек и др.

Нефтесодержащие материалы имеют более высокую реакционную и пластифицирующую способность, меньшую зольность и содержание серы, практически в десять раз меньше содержания ПАУ, фенолов и бенз (а) пирена, а также в смеси с каменноугольным пеком могут быть использованы в качестве связующего для получения анодной массы.

Проведённые научно-исследовательские работы показывают возможность значительного снижения содержания каменноугольного пека, что позволяет получать анодную массу без изменения температурных режимов работы оборудования по переделу пекоподготовки и смешивания в цехах анодной массы.

Работы, выполненные группой компаний «Катализ» показывает возможность получения нефтяного пека с заданными физико-химическими свойствами, отвечающим основным требованиям для получения качественной анодной массы; имеется возможность совместного коксования нефтяного сырья с различными добавками, например, пылью электрофильтров цехов анодной массы.

Большой интерес представляют продукты нефтехимической переработки: битум, мазут, крекинг-остатки и др, с повышенным содержанием летучих веществ, которые могут быть снижены не только на нефтеперерабатывающем заводе, но и в условиях формирования самообжигающегося анода при температуре 300-400 °С, когда происходит разложение сложных органических веществ, повышение температуры размягчения и увеличения плотности нефтесодержащего материала.

В дальнейшем имеется возможность проведения работ и отказаться от «сухой» анодной массы, учитывая достаточно серьезные сложности по её внедрению и в дальнейшем работать на традиционной анодной массе с содержанием связующего 28-32 %, повысив долю нефтесодержащего материала со значительным технико-экономическим и экологическим эффектом.

PROSPECTS FOR THE INTRODUCTION OF OIL-CONTAINING MATERIAL IN THE PRODUCTION OF ANODE PASTE

A.A. Pinayev [1], A.M. Nadtochy [2], B.I. Zelberg [3], O.I. Doshlov [4]

[1] «RUSAL Krasnoyarsk», Krasnoyarsk, Russia
[2] UC RUSAL, Moscow, Russia
[3] LLC «Spetsstroyinvest», Irkutsk, Russia
[4] Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia

UC RUSAL conducts large-scale modernization and rearmament of the aluminum industry of Russia, for improvement of ecological safety, including introduction of technology with application of sukhoi anode weight on Krasnoyarsk, Bratsk, Irkutsk and Novokuznetsk the Aluminium plants.

For the Russian aluminum industry importance of decrease in emissions in the atmosphere of pollutants is constantly emphasized. At the aluminum plants work on decrease in emissions of fluoric hydrogen, dioxide of sulfur, carbon dioxide, methane, a geks of fluoride, hydrofluorocarbon, perfluorocarbon, resinous substances, benz (and) pyrene, etc. is successfully conducted. The big contribution to the solution of this problem belongs to the "Transfer of the RUSAL UC Aluminium Plants on Ecologically Acceptable Soderbergh's Technology" project for the purpose of reduction of amount of polycyclic aromatic hydrocarbons and phenols and minimization of allocation toxic benz (and) pyrene.

On purpose improvement of quality of anode weight, reduction of amount of the polycyclic aromatic hydrocarbons and phenols, decrease in emissions 3,4 benz (and) pyrene and sulfur, expansion of a source of raw materials, is offered use of the binding, consisting of mix coal-tar pitch and oil-containing material consisting of oil bitumen, fuel oil, cracking of the rest, etc. compounded.

Oil-containing material has higher reactionary and plasticizing ability, a smaller ash-content and content of sulfur but the maintenance of PAH, phenols and benz (and) pyrene is, especially, almost ten times less, and also in mix with coal-tar pitch conforms to the main requirements of aluminum branch, such as: softening temperature, porosity, viscosity, coke rest, content of volatiles.

The carried-out research works show a possibility of considerable decrease in content of coal-tar pitch that allows to receive anode weight without change of temperature conditions of operation of the equipment on repartition of a pekopodgotovka and mixing in shops of anode weight.

The works performed by Kataliz group of companies are shown by a possibility of receiving oil pitch with the set physical and chemical properties, to the meeting main requirements for obtaining qualitative anode weight; there is a possibility of joint coking of oil raw materials with various additives, for example, dust of electric precipitators of shops of anode weight.

Products of petrochemical processing are of great interest: bitumen, fuel oil, cracking-ostatkok, heavy pitch of pyrolysis, tar ect., with the increased content of volatiles which can be lowered not only at oil refinery, but also in the conditions of formation of the self-burning anode at a temperature of 300-400 °C when there is a decomposition of complex organic substances, temperature increase of a softening and increase in density of oil-containing material.

The purpose of decrease in an adverse effect of polycyclic aromatic hydrocarbons 3.4 benz (and) pyrene use of the compounded coal-tar pitch, binding from mix, and oil-containing material in ratios 80:20, 70:30, 60:40, 50:50 is offered.

Further there is a possibility of work and to refuse Sukhoi of anode weight, considering rather serious difficulties on her introduction and further to work at traditional anode weight with the maintenance of binding 28-32%, having raised a share of oil-containing material with considerable technical and economic and ecological effect.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЛИТИЕВЫМИ ДОБАВКАМИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ АЛЮМИНИЯ

В.Ю.Бажин, А.В.Саитов

Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

Введение

Увеличение срока службы алюминиевого электролизера является стратегической задачей отечественной алюминиевой промышленности, вызванной необходимостью увеличения экономической эффективности электролизного производства. Одной из главных причин низкого срока службы алюминиевого электролизера и разрушения дорогостоящей углеродсодержащей футеровки современного алюминиевого электролизера является диффузия натрия в пограничный с расплавом слой углеграфитовой подины, которая приводит к набуханию, разрыхлению и образованию разрывов с микротрещинами. [1, 2] Все это создает условия для ускоренного проникновения расплавленных фтористых солей, обуславливающих протекание физико-химических превращений и образования трещин с последующим ухудшением свойств футеровки катода, приводящие к преждевременному выходу электролизера из строя, а в некоторых случаях и к аварийной остановке в первые дни после пуска.

В настоящее время в рамках развития ресурсо- энергосберегающих технологий остаются актуальными задачи, направленные на повышение физических и эксплуатационных характеристик катодной футеровки для защиты от диффузии натрия с применением различных покрытий. Для повышения электропроводности подины электролизера до сих пор сохраняется тенденция использования графитированных углеродных материалов. [2] Существуют решения [3, 4], направленные на повышение эксплуатационных характеристик углеграфитовой футеровки и защиты от диффузии натрия при применении различных покрытий, смачивающихся расплавом алюминия, на основе высокотемпературных добавок диборида титана и оксида алюминия. Разрабатываются безуглеродные инертные катодные материалы [5, 6], применение которых позволит существенно снизить затраты и повысить срок эксплуатации футеровки. В качестве покрытий применяются тугоплавкие соединения или инертные материалы [7, 8] из которых наиболее подходящими являются покрытия на основе TiB_2, ZrB_2, BN, TiC, SiC, суспензия из смеси TiB_2 и глинозема, TiB_2 – C, TiB_2 – WSi_2 и именно они в настоящее время привлекают наибольшее внимание у производителей алюминия. В настоящее время смачиваемые алюминием углеграфитовые подины с покрытиями из диборида титана испытываются на электролизерах ОА в американской фирме «Alcoa».

Технология смачиваемого алюминием катода, позволяет вести процесс электролиза алюминия при низком уровне металла в ванне 15-20 мм с сокращением межполюсного зазора (МПР), что обеспечивает снижение влияния электромагнитных сил и стабильную катодную поверхность, при этом увеличивается срок службы электролизеров [9, 10]. Согласно практическим данным сокращение МПР на 1 см – уменьшает расход энергии на 1,8 кВт·ч [11]. Стабилизация поверхности и высоты слоя расплавленного алюминия в электролизной ванне обеспечивается уменьшением турбулентного движения расплава за счет снижения влияния вертикальной компоненты магнитного поля на горизонтальные токи (повышение магнитогидродинамической (МГД)-стабильности), присущего классической технологии [12, 13, 14]. Кроме этого, конструкция смачиваемого катода позволяет минимизировать падение напряжения, которое может достигать 50-60 мВ, так как по классической технологии между угольной подиной и жидким алюминием находится тонкий слой электролита, из-за которого энергопотребление при производстве алюминия снижается на ~ 400 кВт·ч/тAl.

К недостаткам предлагаемых и разработанных композитных материалов относят растворимость и сложность их интегрирования в конструкцию катода. Например, скорость растворения TiB_2 оценивается в пределах 0,25-1,25 мм в год в зависимости от условий процессов изготовления композита и нанесения его на катод, а также от параметров электролиза [10, 15].

Передовыми компаниями, проводящими исследования в области применения смачиваемых катодов, являются фирмы «Chalco», «Rio Tinto Alcan», «Molteck», «Comalco». Низкий срок службы керамических композиционных покрытий, их высокая стоимость, загрязнение металла из-за растворения в электролите после отслоения замедляют широкое промышленное внедрение данного технического решения.

Другим инновационным решением в разработке катодов алюминиевого электролизера является использование рельефной подины – технология «Novel structure of cathode» (NSC) компании «Chalco» (рис. 1) [16-19].

Рис.1. Рельефная подина технологии «Novel structure of cathode» (NSC) компании «Chalco»

Практические результаты, полученные на опытных электролизерах компании «Chalco» показали, что профильная поверхность катода действует как ограничитель волнового движения слоя металла при изменении МГД-ситуации, и позволяет в несколько раз снизить влияние МГД-сил, флуктуацию расплава и значительно уменьшить МПР, а, следовательно, и расход электроэнергии. Кроме этого, у такой конструкции катода сокращается рабочая область, приводящая к потере алюминия при его растворении по обратным реакциям 1 и 2, связанных с его диспергированием и взаимодействием с частицами углерода, содержащимися в электролите. Таким образом, можно создать условия для повышения производительности электролизера, за счет прохождения реакций.

$$AlF_3 + 2Al = 3AlF \quad (1)$$

$$3NaF + Al = 3Na + AlF_3 \quad (2)$$

В работах [17, 18] отмечается, что рабочее напряжение электролизера может быть снижено более чем на 0,3 В, наряду с существенным увеличением выхода по току до 1,5%. Использование катодного устройства с рельефной подиной позволяет снизить расход электроэнергии более чем на 1 кВт·ч/тAl, однако исследователи компании «Chalco» уверены в долгосрочной перспективе развития этой технологии, что обеспечит снижение расхода электроэнергии еще на 0,8-1,2 кВт·ч/тAl путем выхода к целевым показателям МПР, равным 2,0-2,5 см. Ранее в процессе производства алюминия электролизом не предоставлялось возможным снижения энергопотребления до таких значений без нарушений в функционировании агрегата. Единственными недостатками использования такой технологии является необходимость применение дорогих высокоинтеллектуальных систем для контроля технологических параметров и теплового баланса, а также систем автоматизированного питания глиноземом

(АПГ) и автоматизированного питания фтористыми солями (АПФС) с целью предотвращения образования осадков глинозема на подине электролизера.

Проводятся исследования [20, 21], доказывающие значительное увеличение физических свойств и эксплуатационных характеристик катодных блоков за счет интеркаляции лития.

Еще в 1955 году в трудах ВАМИ «Повышение стойкости катодных блоков алюминиевых электролизеров» профессор Горного университета М.Б. Рапопорт [22] подробно исследовал процесс интеркалляции щелочных металлов, и сделал выводы относительно того, что атомы лития могут беспрепятственно внедряться в межслоевые структурные пространства кристаллической решетки углеграфитовых материалов с образованием ламеллярных соединений Li_xC_y. Но данный вывод имел лишь теоретический характер, и не получил дальнейшего развития. На практике впервые были получены результаты на Уральском алюминиевом заводе на 1 серии электролиза в 1992-1994 гг., когда во время массового ввода литиевых добавок в электролит отмечался рост службы электролизеров (до 5000 суток). Особое внимание вызвало упрочнение катодных блоков, которое было зафиксировано во время выбивки подины после отключения электролизеров.

В наиболее известной фундаментальной работе 1967 года М.Б. Рапопорта «Углеграфитовые межслойные соединения и их значение в металлургии алюминия» [23] описан характер поведения лития при его взаимодействии с углеграфитовыми материалами. Исследования автора показали, что при электролизе в литиевом криолите при полном отсутствии в расплаве натрия может протекать реакция образования межслойного продукта внедрения и взаимодействия углерода с литием с существенным снижением деформации углеграфитовых материалов в 9-10 раз в сравнении с деформацией углеграфитовых материалов, выдержанных в обычном натриевом криолите. Поэтому добавка солей лития в электролит алюминиевого электролизера благоприятна, поскольку значительно улучшает свойства электролита, а также сильно снижает деформацию углеграфитовой подины.

В 1986 году в издании «Metall» Д.С. Ньюман, Х. Джастнес и Харальд Ойя опубликовали статью [24], в которой обсуждается то, что они выявили места и микропоры, подвергшиеся интеркаляции в угольных блоках, в составе которых преобладал литий, не натрий. И сделали выводы относительно того, что скорость проникновения натрия в непропитанный литием катод была на несколько порядков выше, чем для пропитанного литием катодного материала. Установлено, что атомы лития при интеркаляции занимают практически все участки, останавливая проникновение и процесс реагирования натрия с углеродом, таким образом, предотвращаются локальные расширения в футеровке и сокращается уровень пропитки фтористыми солями.

В статье 1999 года Тике Нааса и Х. Ойя [25] обсуждается проблема расширения линейных размеров катода при внедрении натрия. Авторы исследовали добавку соли лития LiF и установили, что добавление LiF приводит к снижению расширения катода, что в свою очередь приведет к увеличению срока службы электролизера. Расчеты, основанные на опубликованных данных, показали, что замена NaF на LiF приводит к существенному снижению активности натрия, что и повышает стойкость подины электролизера.

В работе М. Сорлье и Х. Ойя, ведущих профессоров Норвежского технологического университета в Трондхейме в Норвегии, «Катодные устройства алюминиевых электролизеров» [20] описывается положительное влияние добавок солей лития LiF как на свойства электролита, так и на стойкость углеграфитовой подины алюминиевого электролизера. Согласно их исследованиям, по сравнению с другими добавками щелочных металлов, литий с его наименьшим радиусом атома способен занимать позиции между слоями углерода и графита, не нарушая общей структуры катодного блока, тогда как натрий причиняет гораздо больше разрушений, как и калий, который по объему разрушений в целом превышает воздействие натрия на футеровку. Большой ионный радиус калия позволяет ему легко образовывать соединения интеркалятов (с образованием KC_3 в первом состоянии), в результате это приводит к большому направленному расширению кристаллитов и зерен в обожженных углеродных и графитовых блоках, иногда с их полным разрушением.

Необходимо отметить что, данные исследования не нашли своего применения в качестве разработки технологического решения для повышения срока службы подовой углеграфитовой футеровки алюминиевого электролизера. Поэтому представляет научно-практический интерес проведения исследований с литием для разработки рациональных технических решений по модифицированию углеграфитовой подовой футеровки алюминиевого электролизера с целью создания барьерного антидиффузионного слоя, препятствующего проникновению натрия и расплава вглубь катодного устройства, а также разрушению подовой футеровки в поверхностных слоях.

Особенности поведения лития в криолит-глиноземном расплаве при электролитическом производстве алюминия

Литий имеет самый маленький ионный радиус из всех щелочных металлов, который способен поместится (встроиться) между структурными слоями графита, изгибая, скручивая и деформируя их, также как и в дефектных полостях внутри слоев, без разбухания и деградации. Следовательно, литий способен адсорбироваться как на графитовых, так и в аморфных угольных материалах (относительное межплоскостное расстояние от $3{,}34 \cdot 10^{-10}$ м до $3{,}44 \cdot 10^{-10}$ м) без суммы деформации напряжений, способной разрушить углеродный материал. Соединение в виде интеркалята LiC_6 является основным состоянием для литий-графитовых соединений, но некоторые другие аморфные формы углерода способны упаковывать Li внутрь кристаллической решетки, в соединение близкое к Li_2C_2, или согласно [26] в Li_6C_{32}.

Объектом исследования для проведения эксперимента восстановления атомов лития из расплава Li_2CO_3 на углеграфитовом катоде и получения интеркаляционных соединений лития Li_xC_y являлся образец стандартного углеграфитового катодного блока ГК «ЭНЕРГОПРОМ». Для проведения опытов использовали установку в виде электролитической ячейки (рис.2).

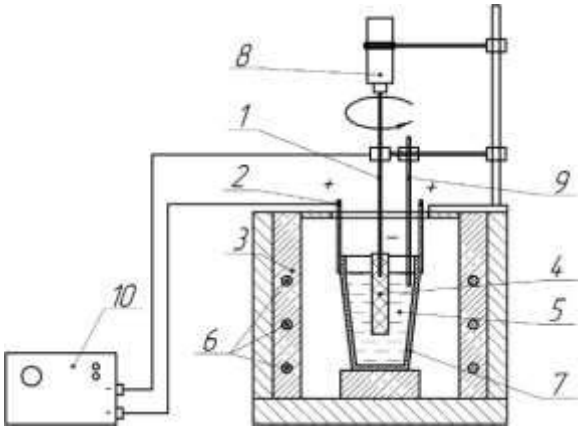


Рис. 2. Лабораторная электролитическая ячейка: 1 – токоотвод в виде стального стержня; 2 – токоподвод; 3 – шахтная печь; 4 – углеграфитовый образец; 5 – электролит; 6 – нагревательные элементы; 7 – графитовый тигель; 8 – электрическая мешалка; 9 – термопара ХА; 10 – источник постоянного тока на 10 А

Во время проведения экспериментов обнаружено, что при нагревании Li_2CO_3 до температуры 750°С происходит образование оксида лития по реакции 3. Во время электролиза расплава Li_2O, а именно при включении источника постоянного тока, в расплаве наблюдается свечение розового цвета. Данное явление объясняется эффектом ионизации (анодным эффектом электролиза), когда пары металлического лития [27, 28] под воздействием постоянного тока величиной 10А переходят ионную форму и под давлением паров внедряются в поверхностные слои графита.

$$Li_2CO_3 = Li_2O + CO_2 \quad (3)$$

Проведенное исследование показало [29], что литий первоначально проникает в более пористые части материала, поэтому более вероятным представляется диффузионный механизм его внедрения в слой углеграфитового образца согласно закону Фика. Глубину проникновения лития можно оценить при разрезании цилиндрического образца после эксперимента, и последующего электронномикроскопического исследования. На отсканированных участках электронного изображения видны (рис. 2) контуры фазы графита с внедренным литием.

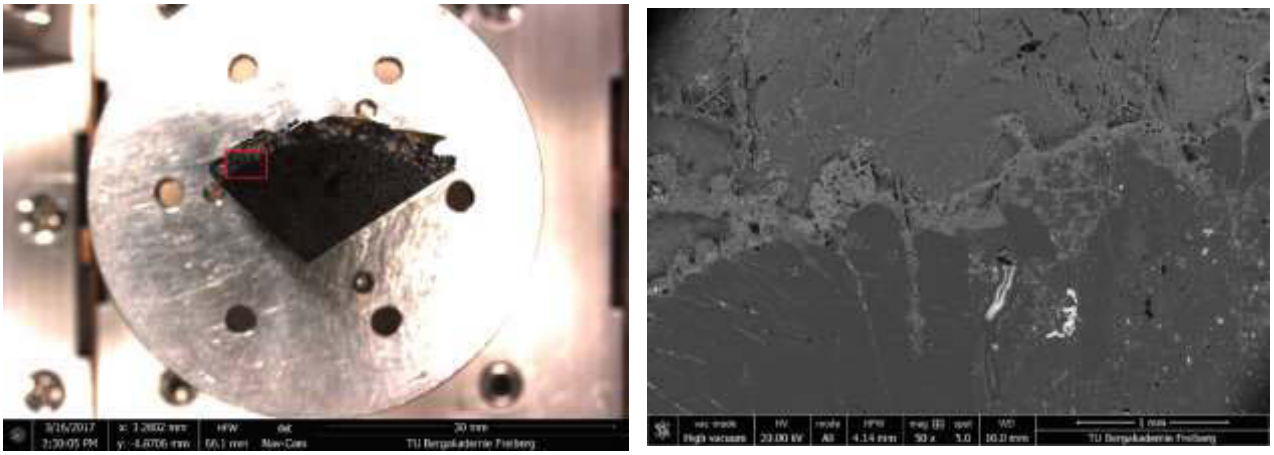


Рис.3. Контуры фазы графита с внедренным литием

Результаты рентгенофазового анализа образцов после выдержки в течение 12 ч. показали, что литий имеет достаточно глубокое внедрение (0,5-1 мм); при этом его атомы не транспортируются по границам зерен. По всей вероятности, это элементарный литий, поскольку эмиссия в рентгеновских лучах не увеличилась по сравнению с исходным материалом. С другой стороны, определенная в рентгеновских лучах эмиссия лития наблюдается во всех частях материала, но ее значительное увеличение обнаружено именно в пористой структуре.

Установлено, что при взаимодействии паров лития происходит последовательное внедрение лития и образование интеркалятов LiC_6, LiC_{12} и LiC_{18} на межфазной границе с проникновением лития в микропоры. По-видимому, адсорбция лития между слоями и в его объеме связана с дефектами кристаллической структуры графита, которые и служат главным источником накопления лития.

Исследования показали, что, несмотря на то, что проникновение лития проходит по всей кристаллической решетке, его миграция ограничена более пористой матрицей связующего компонента. При воздействии паров внедрение лития в поверхностные слои УГМ происходит в несколько этапов: 1-й этап – адсорбция лития на поверхности, в порах и трещинах; 2-й этап – первичное внедрение лития в поверхностный слой с проскакиванием отдельных атомов за счет избыточного давления; 3-й этап – распределение атомов в объеме поверхностного слоя; 4-й этап – процесс интеркаляции лития с углеродом и срастание слоев.

Определено, что энергия активации образования фазы Li_xC_y составляет 12,4-15,7 кДж/моль. Начальная концентрация литиевых дефектов в диапазоне температур 1300-1500 °С составляет 0,005-0,014 моль/см^3, коэффициент диффузии (9,76 ± 0,5) см^2/с.

Исследования после непосредственного контакта электролита с УГМ показали, что при электролитическом взаимодействии УГМ с литием происходит вспучивание материала по границам зерен графита, и образуются небольшие разрывы из-за переизбытка по всей активной площади. Данный эффект от внедрения лития можно объяснить частичным вхождением оксида лития в микропоры УГМ, а внедренные ионы лития создают эффект локальных раковин на поверхности. При этом поверхность в той части исследуемого образца, который находился над расплавом во время электролиза при температуре 960 °С не была подвержена окислению, в отличии от стандартного образца. Вероятно, что, при возгонке лития из расплава он

взаимодействует с кислородом, предотвращая разрушение поверхности исследуемого углеграфитового образца.

Рентгеноструктурные исследования показали, что в прореагировавшей части содержатся фазы исходных веществ Li_2CO_3 и УГМ (графит). Присутствие Li_2CO_3 обусловлено неполным протеканием реакции разложения и перехода в оксид лития с последующим высвобождением свободного лития в виде металла и ионов.

Внедрение лития в поверхностные слои УГМ при его электролитическом восстановлении на поверхности образца происходит в несколько этапов: 1-й этап –при нагревании электролита с добавкой Li_2CO_3 до температуры 750 происходит образование оксида лития по реакции 3; 2-ой этап - при температуре 960 °С под воздействием тока через электролит Li_2CO_3 – Li_2O происходит образование ионов лития; 3-ий этап - при нарастающем воздействии и повышении давления паров во время эффекта ионизации атомов лития происходит внедрение в графитированные слои УГМ; 4-ый этап - с увеличением времени выдержки образцов в электролите при усилении эффекта ионизации возможно внедрение лития в глубину слоистых структур с последующим образованием интеркалятов различного состава.

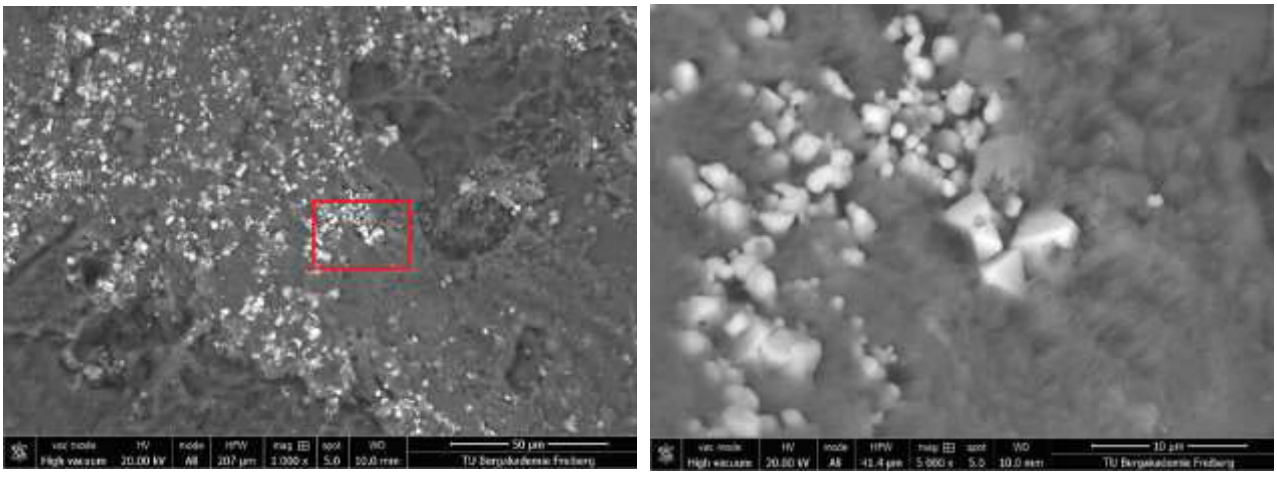


Рис. 4. Фотография поверхности образца

После изучения полученных результатов выявлено, что в прореагировавшей части содержатся фазы исходных веществ Li_2CO_3 и УГМ (графит) (рис.3). Присутствие Li_2CO_3 вызвано неполным протеканием реакции разложения на оксид лития с последующим высвобождением свободного лития в виде металла и ионов. Несмотря на это, как и натрий согласно работе [30], литий при температуре ниже 1000 °С может существовать как беспорядочный твердый раствор, в котором он может двигаться, а не как определенное соединение или ряд соединений. Подвижность лития проявляется коэффициентом диффузии порядка 10^{-5} $см^2/с$. Этот порядок величины характерен для жидкости и также для таких твердых соединений при высокой температуре, как Ag_2S, в котором большие анионы S^{2-} формируют жесткую упорядоченную решетку, а меньшие катионы Ag^+ беспорядочны и свободно мигрируют как в расплаве. Таким образом, эффект ионизации лития при прохождении тока под воздействием давления избыточных паров создаются условия для внедрения в слоистые структуры графита. В отличие, от известных методов внедрения лития при получении литий-ионных аккумуляторов, данный эффект является альтернативным для высокотемпературных процессов в химически активной среде расплавов.

В результате выдержки образцов, вырезанных из стандартного углеграфитового блока, в литиевом электролите получены более высокие характеристики УГМ (таблица 1).

Таблица 1

Сравнительные характеристики УГМ

Образец	Электросопротивление, мОм	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Пористость, №
Исходный	33-35	7-9	13-14
Выдержанный в литиевом электролите	19-20	21-23	9-11

В результате внедрения лития в поверхностные слои образцов повышается теплопроводность и снижается пористость, что исключает проникновение натрия в процессе электролиза. При этом повышается электропроводность, что может снизить перепад напряжения в подовом блоке на 10-15%, и повысить энергетические характеристики катодного устройства в целом.

Влияние внедренных литиевых структур на свойства холодно-набивной подовой массы в катодной футеровке

Наиболее проблемным местом подины являются межблочные и периферийные швы с холодно-набивной подовой массой (ХНПМ). Во время работы электролизера при взаимодействии криолит-глиноземного расплава с набивкой происходит диффузия натрия в открытые поры углеграфитового материала, которая вызывает разрыхление и образование разрывов с микротрещинами, что в конечном итоге приводит к проникновению расплава в огнеупорную часть футеровки. Важными свойствами подовых масс, которые могут влиять на срок службы ванны, являются уплотняемость, качество углеродного наполнителя и физико-механические свойства, такие как кажущаяся плотность, открытая пористость, предел прочности при сжатии, а также удельное электросопротивление, снижение которого позволило бы уменьшить затраты электроэнергии и падение напряжение в швах подины алюминиевого электролизера. [31]

Исследования с применением различных модифицирующих добавок в ХНПМ показало, что улучшение свойств может быть достигнуто путем применения в ХНПМ модифицирующей добавки – карбоната лития, а именно в жидком углеродном связующем. Добавка Li_2CO_3 обеспечивает снижение негативных эффектов, связанных с адсорбцией натрия в катодных материалах, поскольку атомы лития из-за маленького радиуса, в отличие от других щелочных металлов, способны внедряться (интеркалировать) в слои и поры угольного материала без искажения кристаллической структуры углерода. При интеркаляции лития происходит его взаимодействие с узлами решетки графита с образованием устойчивых соединений LiC_6, при котором изменяются структура и свойства основного наполнителя ХНПМ. Повышается также прочность массы с увеличением плотности материала на 5–6 % за счет металлизации внутренних слоев. Данный эффект наглядно подтверждается серией экспериментов с применением добавок. Так образцы, изготовленные из ХНПМ без использования добавок, отличаются осыпаемостью и хрупкостью (рис. 4а), что не характерно для образцов с добавками (Рис. 4б). С использованием добавок повышается координационное число связей между частицами наполнителя ХНПМ с одновременным уплотнением структуры графита за счет интеркаллированного в кристаллическую решетку лития и образования устойчивых соединений LiC_6.

При исследовании полученных образцов установлено, что происходит снижение удельного электрического сопротивления и пористости, а прочность швов увеличивается. По сравнению со стандартным образцом кажущаяся плотность обожженной холоднонабивной массы с добавкой карбоната лития увеличилась с 1,38 до 1,45-1,53 г/см^3, открытая пористость снизилась на 2 %, а удельное электросопротивление на 30 %; при этом предел прочности при сжатии повысился от 8 до 10-12 МПа. Таким образом, использование модифицированной ХНПМ улучшает эксплуатационные свойства и повышает стойкость катода, а, следовательно, увеличивает срок службы электролизера и его производительность. Это позволяет улучшить сортность получаемого алюминия при снижении удельного расхода электроэнергии.

а б

Рис.5. Образцы, изготовленные из ХНПМ:
а – без добавки Li_2CO_3; б – с добавкой Li_2CO_3

Заключение

Аналитическая оценка научно-технической литературы показала, что основной причиной разрушения катодного устройства современного алюминиевого электролизера является внедрение натрия в углеграфитовую футеровку. Второй по важности причиной является абразивный износ катодной футеровки, что существенно влияет на профиль подины, изменяя тем самым тепловой баланс высокоамперного алюминиевого электролизера. Для защиты от различного рода воздействия электролита на углеграфитовую футеровку применяют различные покрытия, в составе которых преобладают дибориды титана, бориды, оксиды алюминия. Но как показала практика, такие покрытия не нашли широко промышленного применения в виду их дороговизны и быстрого выхода из строя, разрушаясь и всплывая на поверхность расплава. Ведутся работы по созданию инертных материалов катода, созданы опытные образцы, но их дальнейшее развитие остановлено в виду их сложности внедрения и дороговизны.

В Горном университете проводятся исследования, доказывающие значительное увеличение физических параметров и эксплуатационных характеристик катодных блоков и ХНПМ за счет интеркаляции лития.

Представленные результаты исследований углеграфитового материала после взаимодействия с литием и его соединениями доказывают, что существует сопутствующее электролизу высокотемпературное взаимодействие компонентов системы в расплаве, которое сопровождается как разрушением рабочей поверхности углеграфитового материала, так и упрочнением поверхности, которая не подвергается разрушению. В результате взаимодействия УГМ с литиевыми добавками достигается значительное улучшение физических свойств и эксплуатационных характеристик катодных блоков за счет интеркаляции лития в поверхностные слои.

Полученный эффект от внедрения лития при теоретическом обосновании и технологической проработке можно рассматривать в качестве наиболее предпочтительного решения повышения эффективности работы углеграфитовых катодных блоков, основанного на создание барьерного антидиффузионного слоя за счет внедрения атомов лития с образованием интеркалированных соединений на поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.М. Сизяков, В.Ю. Бажин, Р.К. Патрин, Р.Ю. Фещенко, А.В. Саитов. Особенности разрушения подины высокоамперного электролизера // Новые огнеупоры, 2013, №5, С 5-8.
2. А.В. Саитов, В.Ю. Бажин, Р.Ю. Фещенко. Проблемы эксплуатации футеровки современных алюминиевых электролизеров из графитированных катодных блоков // Новые огнеупоры. 2017. №3, с. 88-91.
3. Горланов Е.С., Бажин В.Ю., Федоров С.Н. Карбидообразование на смачиваемой алюминием катодной поверхности углеграфитовой футеровки // Новые огнеупоры. 2016. №6. С. 23-27.

4 Bao S., Tang K., Kvithyld A., Engh T., Tangstad M. Wetting of pure aluminium on graphite, SiC and Al_2O_3 in aluminium filtration // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2012. Vol. 22. Is. 8. P. 1930-1938.

5. De Nora V., Nguyen T. Inert anode: Challenges from fundamental research to industrial application // Light Metals. 2009. P. 417-421.

6. HE Han-bing, WANG Y., LONG Jia-ju, CHEN Zhao-hui. Corrosion of $NiFe_2O_4$–10NiO-based cermet inert anodes for aluminium electrolysis // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2013. Vol. 23. Is. 12. December. P. 3816-3821.

7. Haupin W. Cathodes Wetted by Aluminum Improve Current Efficiency // Light Metals. - 1999. - P. 395-398.

8. Pawlek R.P. Wettable cathodes: an update // Rudolf P. Pawlek // Light Metals 2010. - P. 377-402.

9. Ren B. Application of TiB2 coating cathode blocks made by vibration moulding for 300 kA aluminium reduction cells // Light Metals. - 2007. - P. 1047-1050.

10. Qing-yu Li. Using TiB2 system dynamic modelling for scenario simulations in aluminium electrolysis plants / Li Qing-yu, Lai Yan-qing, Liu Yong-gang, Li Jie, Yang Jian-hong // Light Metals. - 2004. - P. 327-332.

11. Kvande H. Energy Balance // Conference materials. Fundamentals of Aluminium Production. - 2004. - P. 197-216.

12. Grjotheim K., Welch B. Aluminium Smelter Technology. Dusseldorf Aluminium Verlag, 1988. - 327 p.

13. Минцис М.Я. Электрометаллургия алюминия. / М.Я. Минцис, П.В. Поляков, Г.А. Сиразутдинов. – Новосибирск: Наука, 2001. – 368 с.

14. Галевский Г.В. Металлургия алюминия. Технология, электроснабжение, автоматизация: учебное пособие для вузов / Г.В. Галевский, Н.М. Кулагин, М.Я. Минцис, Г.А. Сиразутдинов. – М.: Наука, 2008. – 529 с.

15. Ibrahiem M.O. Stability of TiB2-C composite coatings // M.O. Ibrahiem, T. Foosnes, H.A. Oye // Light Metals. - 2006. - P. 691-696.

16. Naixiang F. New cathodes in aluminum reduction cells / Feng Naixiang, Tian Yingfu, Peng Jianping // Light Metals. - 2010. - P. 405-410.

17. Shaofeng F. Technology study in 200ka pots using novel cathodes with Ridges // Journal of Materials and Metallurgy. - 2010, Vol. 9. - P. 23-29.

18. Jianping Peng. Development and application of an energy saving technology for aluminum reduction cells / Peng Jianping, Feng Naixiang, Feng Shaofeng, Liu Jun // Light Metals. - 2011. - P. 1023-1027.

19. Naixiang Feng. Application of energy saving technology for aluminum reduction with novel structure cathodes / Feng Naixiang, Peng Jianping, Wang Yaowu, Di Yuezhong, Gong Xiaofeng // Aluminium of Siberia. - 2013. - P. 536-539.

20. Sorlie M., Oye H. Cathodes in aluminium electrolysis. Dusseldorf: Aluminium-Verlag, 2013. 643 p.

21. Рапопорт М.Б. Углеграфитовые межслойные соединения и их значение в металлургии алюминия. М.: ЦНИИ Цветметинформация. 1967. 67 с.

22. И. Рапопорт М.Б. Повышение стойкости катодных блоков алюминиевых электролизеров // Труды ВАМИ. 1955. Т. 38.

23. Рапопорт М.Б. Углеграфитовые межслойные соединения и их значение в металлургии алюминия. М.: ЦНИИ Цветметинформация. 1967. 67 с.

24. Newman D. S., Justnes H., Oye H. A.: The effect of Li on graphitic cathodes used in aluminum electrolysis, Metall, vol. 6, 1986, pp. 582 – 584.

25. Tyke Naas, Harald Øye. Interactions of alkali metal with cathode carbon. The Minerals, Metals & Materials Society (TMS); Aluminum Committee in LIGHT METALS -WARRENDALE; 193-198; Light metals.
26. Ubbelohde, A. R. Graphite and its crystal compounds / A. R. Ubbelohde, F. A. Lewis. — Oxford University Press, 1965. — 249 p.
27. Ермолаева Т.Н. Качественный анализ: Методические указания к лабораторным работам по аналитической химии. Липецк: ЛГТУ, 2004. 37 с.
28. Калюкова Е.Н. Свойства металлов и их соединений: Учебное пособие. Ульяновск: УлГТУ, 2009. 156 с.
29. Бажин В.Ю., Фещенко Р.Ю., Саитов А.В., Кузнецова Е.А. Защита углеграфитовой футеровки алюминиевого электролизера интеркаляционным слоем лития // Новые огнеупоры. 2014. №3. С. 87-91.
30. Dewing E.W. The Reaction of Sodium with Nongraphitic Carbon Reactions Occuring in the Linings of Aluminium Reduction Cells//Trans. of MetSoc. of AIME. - 1963. - vol.227. - December. - p. 1328 - 1334.
31. Э.А. Янко, Производство алюминия. Пособие для мастеров и рабочих цехов электролиза алюминиевых заводов. СПб: Издательство Санкт-Петербургского университета, 2007.

INCREASING OF EFFICIENCY OF THE USING CARBON-GRAPHITE MATERIALS WITH LITHIUM ADDITIVES IN ELECTROLYSIS OF ALUMINUM

V.Yu. Bazhin, A.V. Saitov

Saint-Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia

The main reason of the destruction of the cathode device of a modern aluminum reduction cell is the sodium penetration into the carbon graphite lining. Various coatings, which made from titanium diborides, borides, aluminum oxides are used for protect of carbon-graphite lining against various kinds of electrolyte effects. But as practice has shown, such coatings have not found widespread industrial application, because its are expensive and quickly fail, breaking and float to the surface of the melt. There are works about creating inert cathode materials, prototypes have created, but their further development has stopped, because it is difficult to implement and it has a high cost.

At the Saint-Petersburg Mining University Studies are being conducted , proving a significant increase in the physical parameters and performance characteristics of cathode blocks and cold ramming pastes (CRP) by intercalation of lithium.

Studies with lithium electrolytes of different composition in an electrochemical cell with reverse polarity are carried out. These studies show a significant improvement of the physical properties and performance characteristics of cathode blocks by intercalation of lithium into the surface layers of graphite materials.

The results of XRD analysis of samples after electrolysis in an electrolyte during 12 h showed that only lithium has rather deep intercalation (0,5-1 mm) and its atoms are not transported on the borders of grains. The executed research showed that at first lithium penetrates into more porous parts of material, therefore the diffusion mechanism of its intercalation into layers of the carbon graphite sample according to Fick's law is more likely.

It has established that a consistent lithium introduction is occurred during the interaction of lithium vapor and Intercalates of LiC_6, LiC_{12} and LiC_{18} are formed at the interphase boundary with the penetration of lithium into micropores.

XRD studies after direct contact of the electrolyte with carbon and graphite materials (CGM) showed that the reaction part contains the phases of the initial materials Li_2CO_3 and CGM (graphite). Li_2CO_3 exists because the reaction of decomposition and transition to lithium oxide with the subsequent liberation of free lithium in the form of metal and ions has not proceed completely. Despite this fact, at temperatures below 1000°C lithium like sodium can exist as a solid solution in which it can move, rather than as a specific compound or series of compounds. The mobility of lithium is determined by the diffusion coefficient of the order of 10^{-5} cm^2/s.

As a result of the lithium penetration into the surface layers of carbon and graphite samples, the thermal conductivity is increased and the porosity is decreased, which excludes the sodium penetration during electrolysis. Also electrical conductivity is raised up, which can reduce the voltage drop in the cathode block by 10-15%, and increase the energy characteristics of the cathode device as a whole.

Investigations with the using of various modifying additives in CRP showed that the electrical resistivity and porosity are decreased, and the strength of the jointing between cathode blocks is increased. Compared to the standard sample, the apparent density of the calcined cold ramming paste with the addition of lithium carbonate is increased from 1.38 to 1.45-1.53 g/cm^3, the open porosity is decreased by 2%, and the electrical resistivity by 30%; While the compressive strength is increased from 8 to 10-12 MPa.

The obtained result of lithium penetration can be considered as the most preferable solution for improving the operational and physical characteristics of cathode blocks during the formation of the barrier antidiffusion intercalation layer by the introduction of lithium atoms into the graphite structure layer.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТЯНОГО КОКСА ИЗ ГУДРОНОВ И ТЯЖЕЛЫХ ОСТАТКОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

И.В. Кукс [1], В.А. Бычинский [2], К.Е. Матренинский [3]

[1] ООО «Производственное Объединение КИРИШИНЕФТЕОРГСИНТЕЗ», г. Кириши, Россия

[2] Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия

[3] Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск, Россия

Нефтяные коксы с высоким содержанием углерода и низким количеством шламообразующих примесей – основной компонент шихтовых композиций, позволяющих существенно интенсифицировать процесс электротермического получения кремния. Поскольку образование нефтяного кокса сложный физико-химический процесс преобразования продуктов переработки нефти (мазутов, полугудронов, гудронов, остатков масляного производства), требуется разработать метод, позволяющий на основе химического состава исходного сырья и термических условий коксования прогнозировать состав и технологические свойства получаемого продукта.

При коксовании происходит расщепление всех компонентов сырья с интенсивным выделением керосиногазойлевых фракций, углеводородных газов, деструкция и поликонденсация углеводородов с последующим глубоким уплотнение высокомолекулярных соединений и образованием сплошного коксового остатка. Следует учитывать, что коксование наиболее жесткая форма термического крекинга нефтяных остатков с целью получения нефтяного кокса, углеводородных газов, бензинов и керосиногазойлевых фракций. В результате все исходные компоненты сырья разрушаются, образуются газ, жидкие дистиллятные керосиногазойлевые фракций, происходит циклизация и поликонденсация наиболее плотных углеводородов и, как следствие, уплотнение высокомолекулярных соединений с образованием коксового остатка.

Экспериментальное исследование этого процесса в условиях достаточно широкого интервала температур и при меняющемся составе сырья затруднительно, поэтому на начальных этапах исследования наиболее эффективным является метод термодинамического моделирования, позволяющий определить равновесный состав газов, жидких углеводородов и твердого органического вещества, в данном случае кокса.

С помощью ПК «Селектор-С» моделировалась эволюция многокомпонентной гетерогенной системы «гудроны – тяжелая смола пиролиза», исследовался состав образующихся газов, жидких углеводородов (керосин и др.) и кокса в интервале температур 450-550 ºС. В качестве углеродсодержащего компонента использовался средний состав жидких отходов переработки нефти, представленных парафинами, нафтенами ароматическими углеводородами, асфальтенами, смолами с примесью золы и карбоидов. Физико-химическая модель представлена твердыми органическими фазами, жидкими углеводородами и газовой фазой. Всего 250 органических и неорганических соединений. Моделирование процессов генерации кокса проводилось в диапазоне температур 350-400 ºС.

Установлено, что источник кокса это асфальто-смолистые вещества, содержащиеся в нефтяных остатках. Следовательно, чтобы оценить возможность образования кокса из нефтяных остатков, необходимо определить молекулярную структуру компонентов нефтяных остатков. Эта задача с высокой точностью решается с помощью термодинамической модели, так как условия конденсации и полимеризации ароматических углеводородов, приводящие к образованию кокса, можно определить с высокой точностью. По результатам моделирования подобран режим процесса получения нефтяного кокса повышенной активности для выплавки кремния и установлен состав конечных продуктов.

PHYSICO-CHEMICAL MODELING OF THE PROCESSES OF OBTAINING PETROLEUM COKE FROM TAR AND HEAVY RESIDUES OF OIL REFINING

I.V. Kuks [1], V.A. Bychinsky [2], K.E. Matreninsky [3]

[1] Industrial Association of Kirishinefteorhsynthesis, Kirishi, Russia

[2] Vinogradov Institute of Geochemistry, SB RAS, Irkutsk, Russia

[3] Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia

Petroleum cokes with a high content of carbon and a low amount of sludge-forming impurities are the main component of the charge compositions, which make it possible to substantially intensify the process of electrothermal production of silicon. Since the formation of petroleum coke is a complex physico-chemical process for converting petroleum products, it is required to develop a method that allows the composition and technological properties of the product to be predicted based on the chemical composition of the feedstock and the thermal coking conditions.

During coking, all components of the feedstock are split with intensive release of kerosene-gas oil fractions, hydrocarbon gases, destruction and polycondensation of hydrocarbons, followed by deep compaction of high molecular compounds and the formation of a continuous coke residue. As a result, all raw material components are destroyed, gas, liquid distillate kerosene-gasoil fractions are formed, cyclization and polycondensation of the densest hydrocarbons occurs and, Consequently, densification of high-molecular compounds with formation of coke residue.

An experimental study of this process under conditions of a sufficiently wide temperature range and with a changing composition of the raw materials is difficult, therefore, in the initial stages of the study, the thermodynamic modeling method is most effective, which makes it possible to determine the equilibrium composition of gases, liquid hydrocarbons and solid organic matter, in this case coke.

Using bundled software “Селектор-С” (Selector-S), evolution of multicomponent heterogenic system “vacuum residue – pyrolysis heavy resin” was simulated, and composition of the formed gases, liquid hydrocarbons (kerosene, etc.) and coke in the temperature range of 450-550 °C was investigated. Average composition of oil processing liquid residue comprised of paraffines, naphthenes, aromatic hydrocarbons, asphaltenes, and resins with ash and carboid impurities was used as carbon rich component. Physicochemical model comprised solid organic phases, liquid hydrocarbons and gas phase. A total of 250 organic and inorganic compounds. Simulation of coke generation processes was carried out in the temperature range of 350-400 °C.

It is established that the source of coke is asphalt-resinous substances contained in oil residues. Therefore, in order to assess the possibility of coke formation from oil residues, it is necessary to determine the molecular structure of the components of oil residues. This problem is solved with high accuracy by means of a thermodynamic model, since the condensation and polymerization conditions of aromatic hydrocarbons leading to the formation of coke can be determined with high accuracy. Based on the simulation results, the mode of the process for obtaining petroleum coke of increased activity for silicon smelting was selected and the composition of the final products was established.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМЕСИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА И КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА

А.А. Пинаев [1], М.А. Глушкевич [2], К.Е. Матренинский [3], Б.И. Зельберг [4]

[1] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

[2] ОАО «СибВАМИ», г. Иркутск, Россия

[3] Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск, Россия

[4] ООО «Спецстройинвест», г. Иркутск, Россия

Одним из перспективных направлений повышения качества анодной массы для самообжигающихся анодов алюминиевых электролизеров является частичная замена каменноугольного пека продуктами нефтяного происхождения, такими как нефтяной пек, битум, мазут, тяжелая смола пиролиза, гудрон, крекинг-остатки и др. По нашему мнению особый интерес представляет использование в качестве связующего нефтяных битумов различных марок.

Нефтяной битум – сложное высокомолекулярное вещество, получаемое из тяжелых остатков переработки нефти. Битум получают окислением кислородом воздуха гудрона при температуре 230-260 ºС.

В зависимости от способа получения битумы разделяют на остаточные, продувочные (окисление), и крекинговые.

По физико-химическим свойствам нефтяные битумы делятся на несколько марок из которых для использования в качестве связующего для получения анодной массы нас интересуют марки БНД 100/130, БНД 70/100, БНД 50/70. Характеристики битумов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики нефтяных битумов

Показатели	Марка		
	БНД 100/130	БНД 70/100	БНД 50/70
Плотность	1	1	1
Пенетрация при 25 ˚С, 0,1 мм	101-130	71-100	51-70
Температура размягчения по кольцу и шару, ˚С, не ниже	50	70	90
Температура вспышки, ˚С, не ниже	230	230	230
Содержание влаги	Следы	Следы	Следы

Нефтяные битумы содержат: углерода 80-90%, водорода 10-20%, серы 0,1-0,2%, азота 1-5%, кислорода 2-4%. Эти элементы находятся в составе масел 40-60%, смолы 18-48% и асфальтенов 15-30%.

Ниже приведены результаты группового химического анализа:

Карбены, карбоиды – 0,03-0,32

Асфальтены – 20,1-24,74

Смолы – 28,24-30

Масла:

- парафинонафтеновые – 13,42-19,64
- ароматические – легкие и средние углеводороды – 19,85-19,64
- тяжелые – 8,16-10,87

Всего масел – 45,3-49,9

Асфальтогеновые кислоты – 1,36-1,58

Ангидриды асфальтогеновых кислот – 0,09-0,12

Исследования показали, что адгезионно-когезионные и реологические свойства битумов удовлетворяют требованиям к связующим веществам и обладают значительными вяжущими свойствами, отличаются от каменноугольных пеков пониженной спекающей способностью. Отношение С:Н для асфальтенов, выделивших из нефти, составляет 8-10, из окисленных нефтяных битумов 10-16 и из каменноугольного пека 18-25. Самая низкомолекулярная часть каменноугольных пеков представлена смесью карбо- и гетерополициклических ароматических соединений, в то время как у нефтяных связующих такого типа соединения характерны для самой высокомолекулярной их части – асфальтенов. Наиболее качественные связующие из нефтяных битумов должны содержать: асфальтенов – 50-55%; смол – 25-40%; масел – 10-20%.

В качестве исследуемых материалов применяем высокотемпературный каменноугольный пек марки В, нефтяной пек установки группы компании «Катализ», нефтяной битум НПЗ АО «АНХК». Физико-химические свойства исходных материалов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Физико-химические свойства исходных материалов

№	Наименование материала	Температура размягчения, °С	Содержание летучих веществ, %	Содерж-ние серы, %	Коксовый остаток, %	Зольность, %	Плотность, г/см^3	Содержание бенз (а) пирена
1	Каменноугольный пек марки В	111,6	54,26	0,61	57,8	0,28	1,3	1,12
2	Нефтяной пек фирмы «Катализ»	118,6	56,2	0,18	56,6	0,14	1,21	0,11
3	Нефтяной битум НПЗ АО АНХК	87,6	60,4	0,26	54,8	0,1	1,19	0,12

На рисунке представлено влияние температуры на вязкость исследуемых материалов.

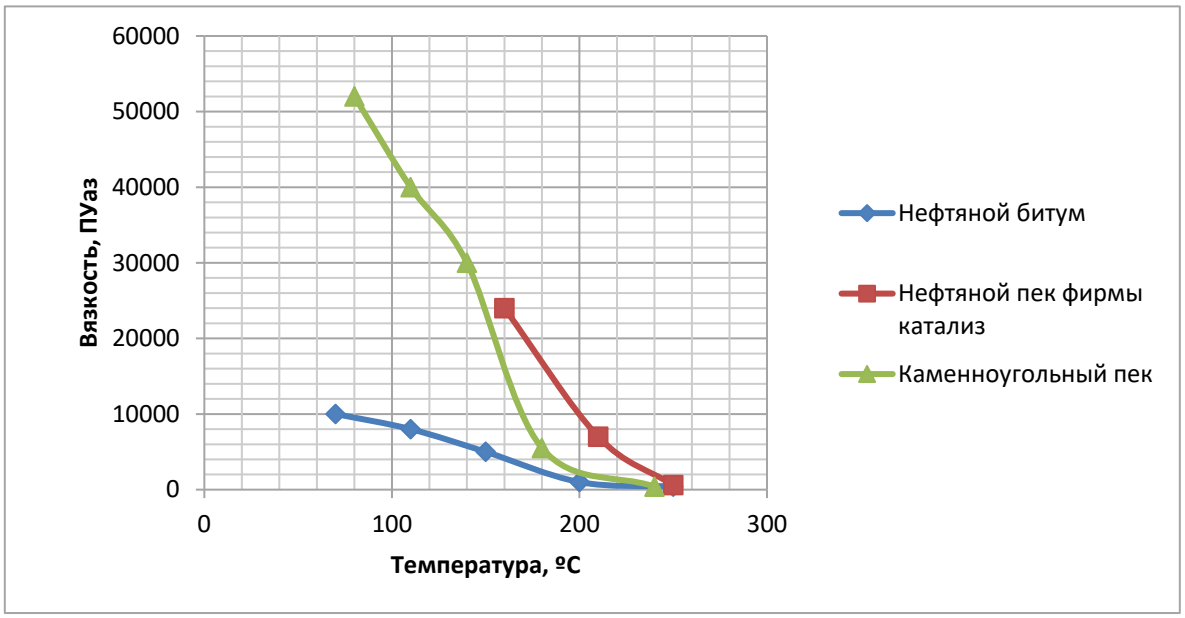


Рис. Влияние температуры на вязкость связующих веществ

Проведены лабораторные исследования и определены физико-химические свойства смесей каменноугольного пека с различными нефтесодержащими материалами в соотношении 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50.

Например, смесь каменноугольного пека с нефтяным битумом в соотношении 70:30 соответствует основным требованиям к связующим материалам для получения анодной массы: содержание летучих веществ 58,4 %; зольность 0,16%; содержание серы 0,42%; коксовый остаток 54,6%; содержание 3,4-бенз[а]пирена 0,42; плотность 1,24 г/см^3; температура размягчения 103,6 ºС.

Полученные результаты лабораторных исследований показывают, что нефтяной битум имеет положительные свойства по сравнению с каменноугольным пеком по таким показателям: содержание канцерогенных веществ, зольность, содержание серы и достаточно близкие показатели по выходу летучих веществ, температуре размягчения, что позволяет с перспективой смотреть на получение компаундированного связующего, состоящего из смеси каменноугольного пека с нефтяным битумом, например в соотношении 70:30.

Особенно необходимо отметить снижение эмиссии смолистых и канцерогенных веществ, включая 3,4-бенз[а]пирен и полициклических ароматических углеводородов и фенолов, расширения сырьевой базы связующих веществ для получения анодной массы, снижение себестоимости получения алюминия в электролизерах с боковым и верхним токоподводом, улучшения технико-экономической и экологической эффективности алюминиевой отрасли.

RESEARCH OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF MIX OF OIL-CONTAINING MATERIAL AND COAL-TAR PITCH

A.A. Pinayev [1], M.A. Glushkevich [2], K.E. Matreninskiy [3], B.I. Zelberg [4]

[1] «RUSAL Krasnoyarsk», Krasnoyarsk, Russia
[2] JSC SIBVAMI, Irkutsk, Russia
[3] Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia
[4] LLC «Spetsstroyinvest», Irkutsk, Russia

One of the perspective directions of improvement of quality of anode weight for the self-burning anodes of aluminum electrolyzers is partial replacement of coal-tar pitch with products of oil origin, such as oil pitch, bitumen, fuel oil, heavy pitch of pyrolysis, tar, cracking remains, etc. According to us use as binding oil bitumens of various brands is of special interest.

Oil bitumen – the complex high-molecular substance received from the heavy remains of oil refining. Bitumen is received oxidation by tar air oxygen at a temperature of 230-260 ºC.

Depending on a way of receiving bitumens divide on residual, blowing-off (oxidation), and krekingovy.

On physical and chemical properties oil bitumens are divided into several brands from which for use as binding for obtaining anode weight us interest the BND 100/130, BND 70/100, BND 50/70 brands. Characteristics of bitumens are provided in table 1.

Oil bitumens contain: carbon of 80-90%, hydrogen of 10-20%, 0,1-0,2%, nitrogen of 1-5%, oxygen of 2-4% are gray. These elements are in composition of oils of 40-60%, pitches of 18-48% and asphaltenes of 15-30%.

Results of the group chemical analysis are given below:
Karbena, a karboida – 0,03-0,32
Asphaltenes – 20,1-24,74
Pitches – 28,24-30

Oils:
- parafinonaftenovy – 13,42-19,64
- aromatic – light and average hydrocarbons – 19,85-19,64
- heavy – 8,16-10,87

In total oils – 45,3-49,9
Asfaltogenovy acids – 1,36-1,58
Anhydrides the asfaltogenovykh of acids – 0,09-0,12

Researches have shown that adhesive and cohesive and rheological properties of bitumens meet requirements to binding substances and have the considerable knitting properties, differ from coal-tar pitches in the lowered cementing ability. The relation of S:N of the for asphaltenes which have allocated from oil makes 8-10, of the oxidized oil bitumens 10-16 and of coal-tar pitch 18-25. The most low-molecular part of coal-tar pitches is presented by mix karbo-and heteropolycyclic aromatic connections while at oil binding connections of this kind are characteristic of their most high-molecular part – asphaltenes. The most qualitative binding of oil bitumens have to contain: asphaltenes – 50-55%; pitches – 25-40%; oils – 10-20%.

As the studied materials we apply high-temperature coal-tar pitch of brand B, oil pitch of installation of group of the Kataliz company, oil bitumen of oil refinery JSC ANHK. Physical and chemical properties the iskhonykh of materials are given in table 2.

Laboratory researches are conducted and physical and chemical properties of mixes of coal-tar pitch with various oil-containing materials in the ratio 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50 are defined.

For example, mix of coal-tar pitch with oil bitumen in the ratio 70:30 conforms to the main requirements to binding materials for obtaining anode weight: content of volatiles is 58,4%; ash-content is 0,16%; content of sulfur is 0,42%; coke rest of 54,6%; contents 3,4-benz [and] pyrene 0,42; density is 1,24 g/cm3; temperature of softening 103,6 ºC.

The received results of laboratory researches show that oil bitumen has positive properties in comparison with coal-tar pitch on such indicators: content of cancerogenic substances, ash-content, content of sulfur and rather close indicators on an exit of volatiles, softening temperature that allows with prospect to look at receiving the binding, consisting of mix coal-tar pitch compounded with oil bitumen, for example in the ratio 70:30.

It is especially necessary to note decrease in emission of resinous and cancerogenic substances, including 3,4-benz [and] pyrene and polycyclic aromatic hydrocarbons and phenols, expansion of a source of raw materials of binding substances for obtaining anode weight, decrease in cost of receiving aluminum in electrolyzers with a side and top tokopodvod, improvements of technical and economic and environmental efficiency of aluminum branch.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ ПРОПИТКИ АНОДНОЙ МАССЫ

С.А. Храменко, В.Ю. Бузунов, С.А. Зыков

ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

Анодные массы для производства алюминия относятся к высококонцентрированным грубодисперсным системам, свойства которых определяются процессами взаимодействия коксовой шихты с пеком-связующим в процессах смешивания и обжига. Используемые для производства анодной массы коксы содержат более 20% открытых пор размером 10-1000 мкм. Основной целью смешения является получение коксо-пековой композиции с равномерным распределением компонентов коксовой шихты в объеме анодной массы и максимальной пропиткой пеком-связующим открытой пористости кокса. Пропитка пористости зависит от размера пор кокса и от свойств пека: вязкости, энергии поверхностного натяжения и угла смачивания при взаимодействии с коксом. Кроме свойств исходного сырья эффективность смешения зависит от технологических параметров, которые могут быть оптимизированы:

- стабильность и тонина помола пылевой фракции (частицы пыли блокируют крупные поры для доступа пека);
- содержание пека в анодной массе (пека должно быть достаточно для пропитки пористости и обеспечения пластичности в межчастичном пространстве);
- температура предварительного нагрева шихты и пека (свойства пека сильно зависят от температуры);
- температура смешивания;
- производительность, конструкция и состояние смесителя (определяет время нахождения массы в зоне смешения и энергию смешения);

Оптимизацию параметров смешения можно проводить методом «проб и ошибок», но такой подход приводит к браку значительных объемов продукции и, соответственно, росту затрат. Желаемых результатов можно добиться с помощью метода, разработанного компанией «R&D Carbon Ltd.», называемого «динамической оптимизацией процесса» [1]. Этот подход предусматривает установку мобильной лаборатории в контейнере прямо на площадке смесильно-прессового отделения, что тоже является достаточно длительной и затратной процедурой. В любом случае для оптимизации смешения необходим оперативный и воспроизводимый метод оценки степени пропитки коксовой шихты каменноугольным пеком.

Для оценки эффективности смешения хорошим методом является метод фирмы Pechiney прямого определения степени пропитки пористости коксовой шихты до и после смешения анодной массы с помощью ртутной порометрии [2]. Недостатком метода является наличие специальной дорогостоящей техники (ртутного порозиметра), длительность выполнения измерений, наличие оборудованного помещения соответствующего требованиям охраны труда при работе с веществами первого класса опасности.

В настоящей статье предлагается оперативный и воспроизводимый метод оценки степени пропитки коксовой шихты каменноугольным пеком. Метод заключается в сравнении общей пористости определенной фракции кокса в виброуплотненном состоянии до смешения с пористостью измельченной до такой же фракции анодной массы после смешения. Достоинство метода заключается в том, что он реализован на основе стандартных методов, имеющихся на большинстве заводских лабораториях: определение виброобъемной плотности (ВОП) по ISO 10236 [3] и определение плотности с использованием гелия ГОСТ Р ИСО 21687 [4].

Принцип метода заключается в том, что насыпная плотность зернового пористого материала определяется плотностью упаковки, размером и кажущейся плотностью зерна. Это справедливо как для кокса, так и для измельченной анодной массы. В процессе смешения расплавленный пек заполняет пористость кокса и увеличивает его плотность. Поскольку

анодная масса для алюминиевого электролизера состоит на 70-85% из кокса, то можно предположить, что одинаковые по размеру фракции измельченной анодной массы и кокса будут иметь близкие по размеру и форме частицы, а значение ВОП фракции кокса и значение ВОП фракции измельченной анодной массы будут отличаться на величину, определяемую степенью заполнения пористости кокса каменноугольным пеком. В работе [5] показано, что значение ВОП разных коксов коррелирует с результатами ртутной порометрии по определению кажущейся плотности кокса, что служит обоснованием использования ВОП как характеристики пористости кокса. Подтверждение этого положения предлагаемого метода следует из сравнения фотографий кокса и анодной массы на рис.1. На рисунке видно, что частицы кокса и анодной массы имеют одинаковый размер и форму.

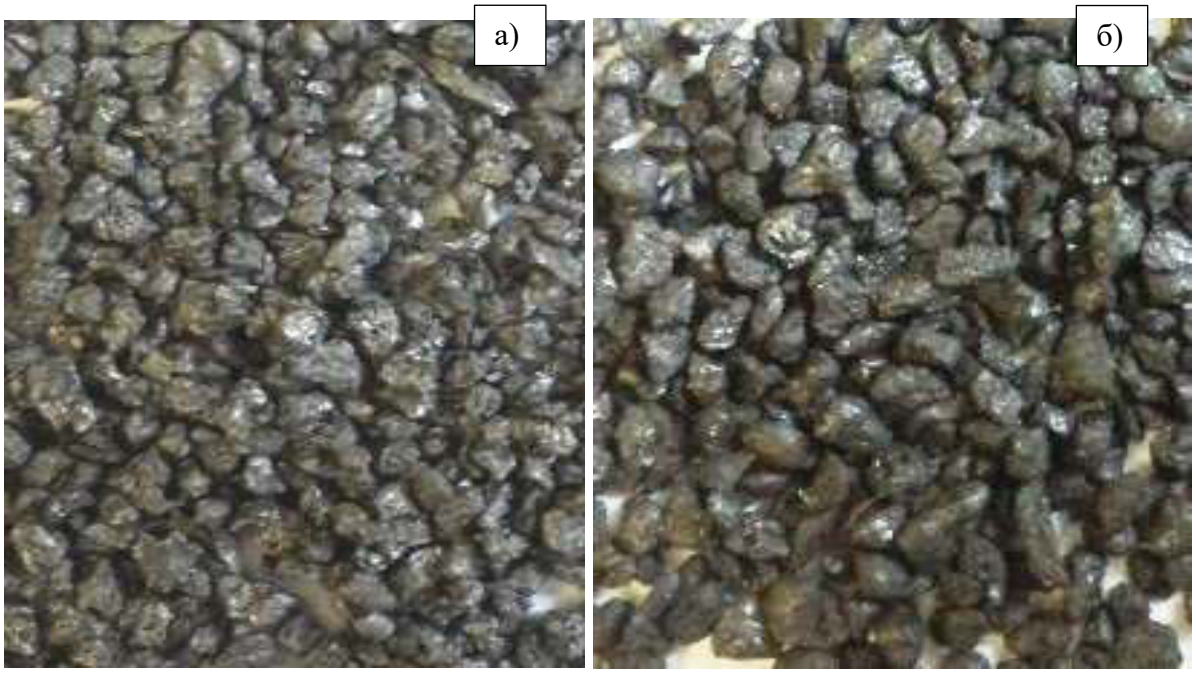


Рис.1. Фракции кокса (а) и анодной массы (б) размером -2,0+1,0мм

Для коксов известно, что при измельчении ВОП кокса увеличивается [6], что связано с уменьшением объема межчастичного пространства и уменьшением пористости частиц кокса. В отличие от кокса, необожженная анодная масса является неоднородным материалом состоящим из прокаленного кокса с действительной плотностью 2,04-2,06 г/см^3 и твердого пека с действительной плотностью 1,30-1,33 г/см^3. Затвердевший каменноугольный пек заполняет межзеренное пространство и блокирует крупные поры кокса, при этом образуется закрытая пористость. При измельчении анодной массы закрытая пористость вскрывается, менее плотный пек частично остается в порах кокса, а частично переходит в надситовый продукт, что обогащает фракцию легким материалом и снижает ВОП. Для определения значения ВОП анодной массы в зависимости от размера фракции была проведена серия экспериментов. Результаты приведены в табл.1 и на рис.2. На рис.2 видно, что ВОП кокса закономерно увеличивается, тогда, как ВОП анодной массы с начала измельчения увеличивается за счет уменьшения объема межзеренного пространства, а затем уменьшается за счет увеличения количества частиц пека в составе надситового продукта.

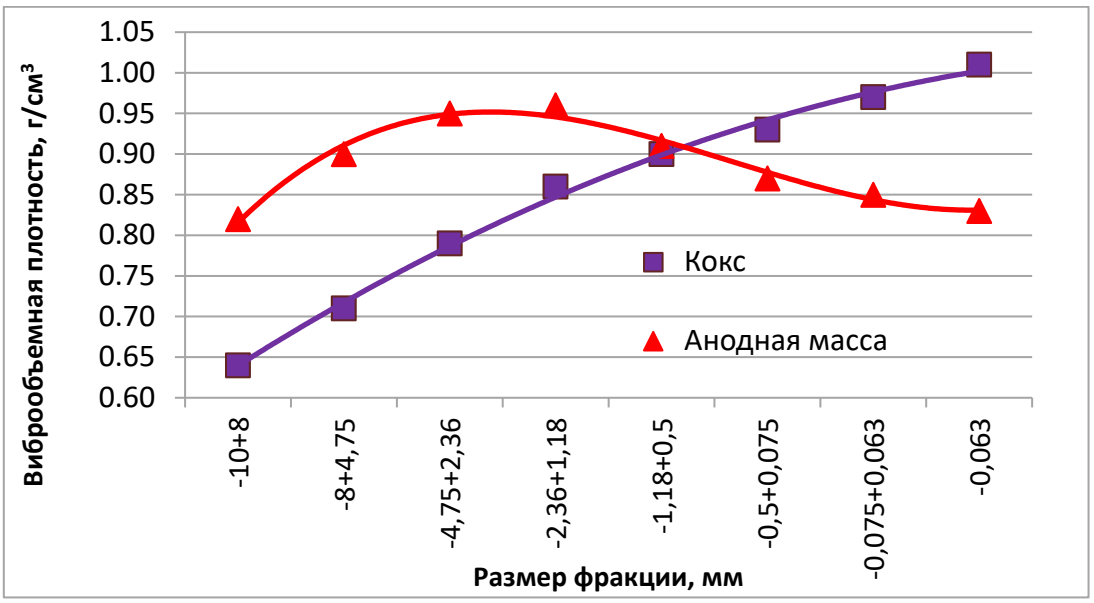


Рис.2. Виброобъемная плотность фракции кокса и анодной массы в зависимости от размера фракции

Для учета изменения ВОП анодной массы при измельчении и расчета общей пористости засыпки кокса или анодной массы, включающую объем межчастичного пространства и объем открытой пористости необходимо определить значение кажущейся плотности зерна, соответственно кокса и анодной массы. Тогда общую пористость засыпки можно рассчитать по обычной формуле:

$$П_0 = \frac{D_K - D_{VBD}}{Д_K} \cdot 100\% \qquad (1)$$

где $П_0$ – общая пористость засыпки фракции;

D_K – кажущая плотность зерна кокса или анодной массы;

D_{VBD} – виброобъёмная плотность фракции кокса или анодной массы.

Определение кажущейся плотности измельченных фракций кокса и анодной массы проводили на гелиевом пикнометр AccuPyc 1340. Результаты представлены в табл.1 и на рис.3.

Как видно из рис.3 кажущая плотность зерна кокса для частиц в диапазоне размеров 1,18-10,0 мм меняется незначительно, при измельчении менее 0,5 мм кажущая плотность начинает расти за счёт разрушения закрытой пористости и стремится к значению плотности беспористого материала (т.н. действительной). В отличие от кокса, кажущая плотность зерна анодной массы линейно возрастает при измельчении, оставаясь всегда меньше плотности кокса за счет присутствия менее плотных частиц каменноугольного пека.

Таблица 1.

Фракция, мм	ВОП, г/см^3		Плотность кажущая, г/см^3		Пористость, %	
	Кокс	АМ	Кокс	Ам	Кокс	АМ
-10+8	0,64	0,82	1,999	1,709	68,0	52,0
-8+4,75	0,71	0,9	1,999	1,723	64,5	47,8
-4,75+2,36	0,79	0,95	1,999	1,758	60,5	46,0
-2,36+1,18	0,86	0,96	2,001	1,784	57,0	46,2
-1,18+0,5	0,9	0,91	2,012	1,834	55,3	50,4
-0,5+0,075	0,93	0,87	2,017	1,857	53,9	53,2
-0,075+0,063	0,97	0,85	2,03	1,903	52,2	55,3
-0,063	1,01	0,83	2,052	1,918	50,8	56,7

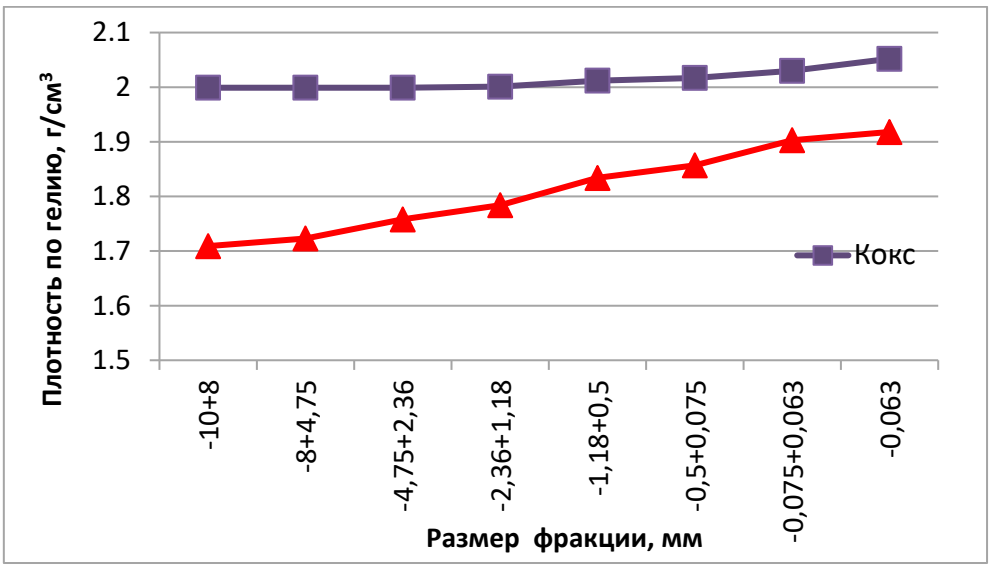


Рис. 3. Кажущая плотность зерна кокса и анодной массы
в зависимости от размера фракции

По формуле (1) была рассчитана пористость засыпки кокса и анодной массы результаты показаны на рис.4 и в табл.1.

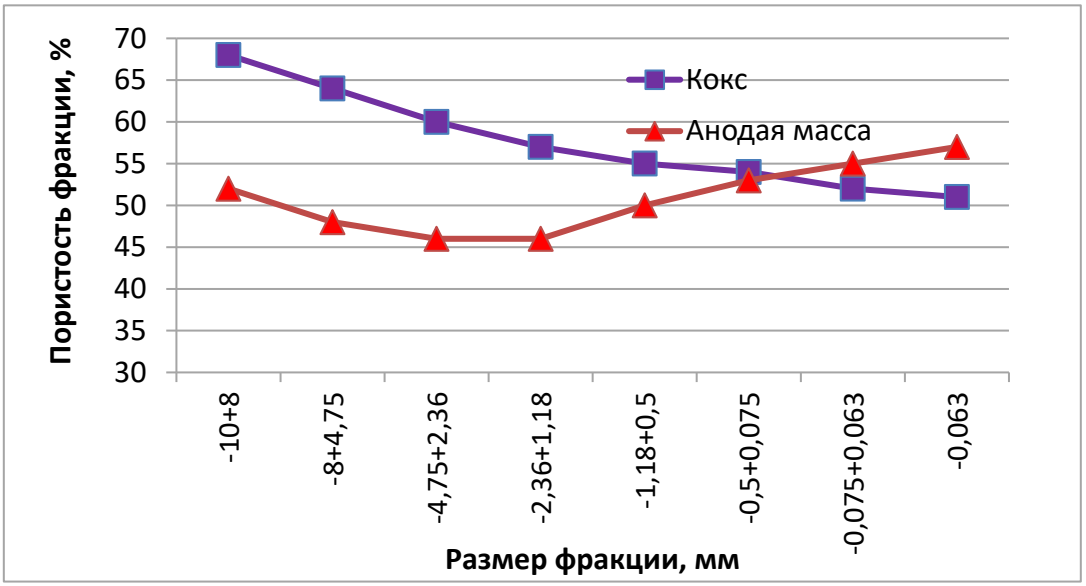


Рис. 4. Пористость засыпки кокса и анодной массы в зависимости от размера фракции

Как видно на рис.4 наименьшую пористость имеют фракции анодной массы -4,75+2,36 мм и -2,36+1,18мм. То есть эти фракции содержат максимальное количество пор запечатанных пеком. Поэтому пористость этих фракций можно использовать для оценки пропитки кокса каменноугольным пеком при смешении анодной массы. Для исключения влияния внутреннего распределения частиц во фракции на оценку степени пропитки была выбрана более узкая фракция -2,36+1,18мм. Тогда степень пропитки можно оценить по формуле:

$$Степень\ \ пропитки = \frac{П_{кокса} - П_{АМ}}{П_{кокса}} \cdot 100\% \qquad (2)$$

где $П_{кокса}$ и $П_{АМ}$ – пористость кокса и анодной массы, вычисленные по формуле (1).

Пропитка пористости коксовой шихты зависит от многих факторов, основными из которых являются: свойства коксов и пеков, их взаимодействие между собой, поверхностное натяжение, угол смачивания, температура смешения, время смешения, конструкция смесителя, износ оборудования.

Разработанный метод был использован для оценки влияния некоторых из перечисленных выше факторов на пропитку анодной массы. Ниже приведены примеры таких исследований.

На рис. 5 показаны временные вариации в характере смешения анодной массы по степени пропитки.

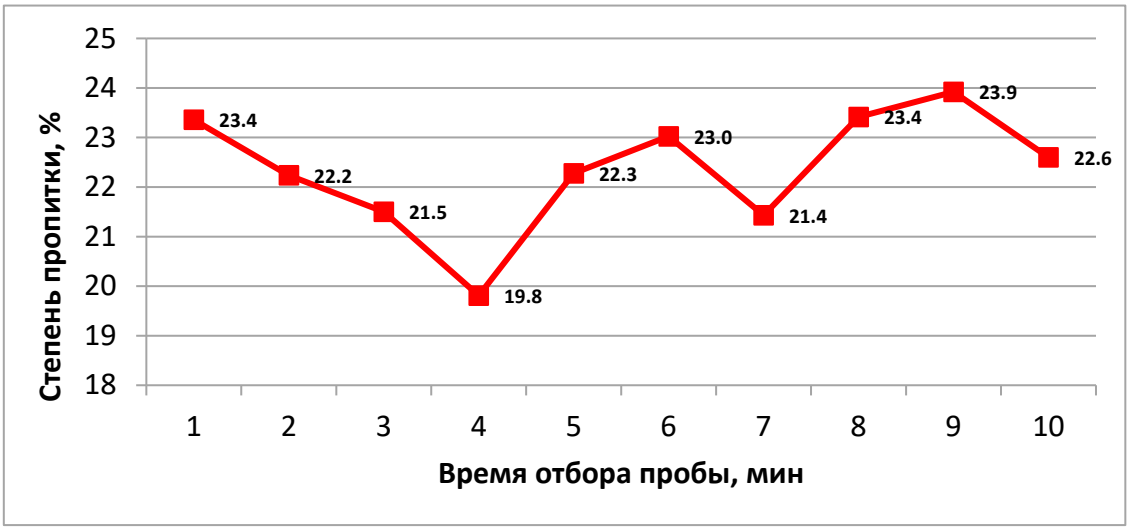


Рис. 5. Вариации в пропитке анодной массы в процессе смешения

На рис. 5 видно, что анодная массы на выходе из смесителя неоднородна по степени пропитки. Предположительно это связано с циклическим режимом работы дозатора пека: загрузка – дозирование. При загрузке весового дозатора дозирование пека приостанавливается.

Из факторов, которые могут легко варьироваться в технологических условиях и способствовать более глубокому проникновению пека в поры кокса, можно отметить температуру. На рис.6 показано влияние температуры на степень пропитки коксовой шихты.

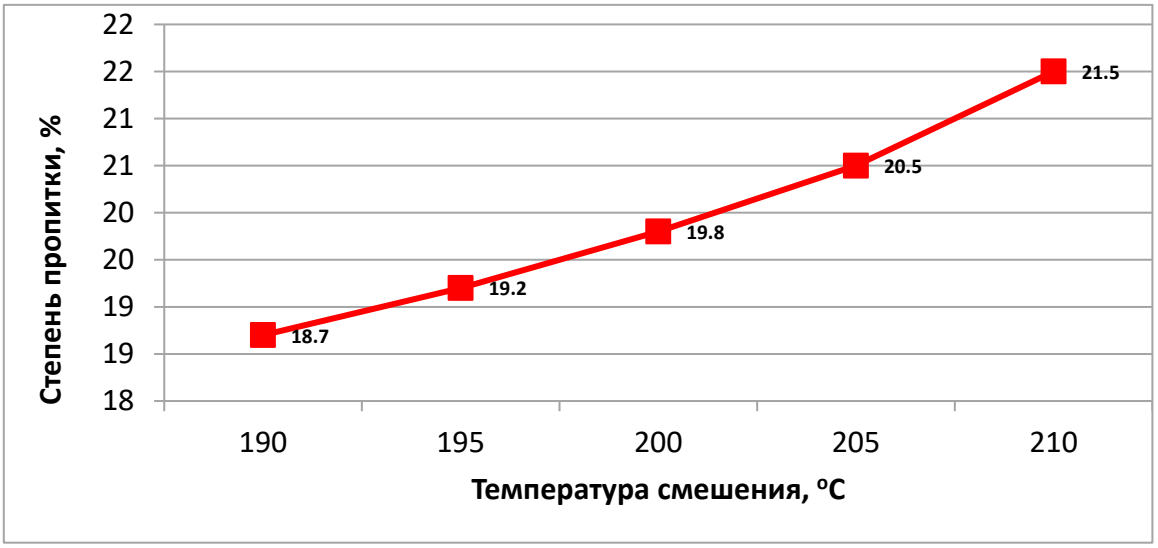


Рис. 6. Влияние температуры смешения на степень пропитки коксовой шихты

На рис. 6 показано, что с повышением температуры смешения пропитка кокса каменноугольным пеком улучшается. Это связано с изменением термодинамических характеристик пека. Показано, что с повышением температуры снижаются вязкость, поверхностное натяжение и краевой угол смачивания кокса каменноугольным пеком, что улучшает условия пропитки.

Заключение

Разработан метод контроля качества смешения по степени пропитки коксовой шихты каменноугольным пеком. Метод основан на стандартных методиках и может быть реализован на базе заводских лабораторий алюминиевых заводов. Метод заключается в сравнении пористости фракции кокса с пористостью анодной массы после смешения. Величина пористости кокса и анодной массы после смешения переделяется соотношением между виброобъемной и кажущейся плотностью определённой фракции.

Промышленные испытания метода показали эффективность метода для оценки факторов влияющих на качество смешения анодной массы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Anodes for the Aluminium Industry 1995 – 2005, R&D Carbon Ltd. Sierre, Switzerland, 2nd edition, 2006.
2. ASTM D4404 - 10 «Standard Test Method for Determination of Pore Volume and Pore Volume Distribution of Soil and Rock by Mercury Intrusion Porosimetry».
3. ISO 10236-95 «Carbonaceous materials for the production of aluminium - Green coke and calcined coke for electrodes - Determination of bulk density (tapped)».
4. ГОСТ Р ИСО 21687 «Материалы углеродистые для производства алюминия. Определение действительной плотности методом газовой пикнометрии (объемный анализ) с применением гелия в качестве газа для анализа.
5. J.Panchal, M.Wyborney, J.Rolle «Historical and Future Challenges with the Vibrated Bulk Density Test Methods for Determining Porosity» Light Metals 2011, p.925.
6. L.Lossius, B.Spencer and H.A.Øye « Bulk Density – Overview of ASTM and ISO Methods with Examples of between Laboratory Comparisons» Light Metals 2011, p.941.

A METHOD OF EVALUATING ANODE PASTE IMPREGNATION DEGREE

S.A. Khramenko, V.Yu.Buzunov, S.A. Zykov

«RUSAL Engineering and Technology Center» LLC, Krasnoyarsk, Russia

Anode pastes for aluminum production belong to highly concentrated coarse dispersed systems with properties determined by interaction of the coke aggregate with binding pitch in mixing and baking processes. Cokes used to produce the anode paste contain more than 20% of open pores sizing from 10 to 1000 μm. The main purpose of mixing is to produce coke-pitch composition with uniform distribution of coke aggregate components within the body of the anode paste and maximize impregnation of open porosity of coke with binding pitch. Impregnation depends on the size of coke pores and properties of the pitch: viscosity, surface-tension energy and wetting angle when interacting with the coke. In addition to the properties of initial raw materials the efficiency of mixing depends on process variables which can be optimized:

- stability and fineness of the dust fraction (dust particles block large pores and deny pitch access);
- pitch content in the anode paste (pitch should be sufficient to impregnate the porosity and provide for ductility in the interparticle space);
- preheating temperature of the aggregate and pitch (pitch properties strongly depend on the temperature);
- mixing temperature;
- productivity, design and condition of the mixer (kneader) (determine the residence time of the paste in the mixing zone and mixing energy).

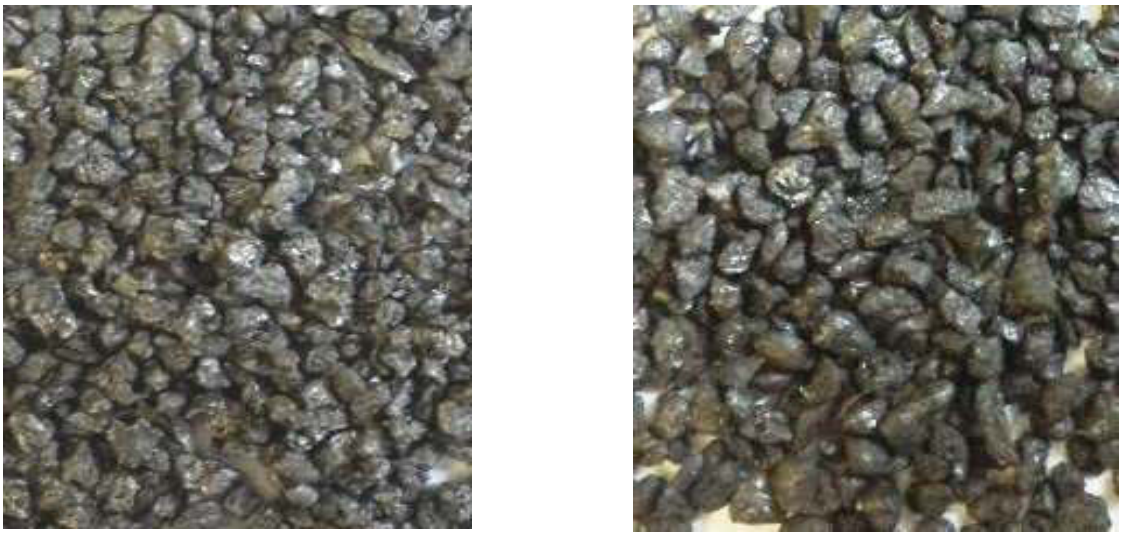
Mixing variables can be optimized by «trial and error» method, but this approach results in rejection of considerable amount of product and, accordingly, increases costs. Desired results can be achieved by the method developed by «R&D Carbon Ltd.», called «dynamic process optimization » [1]. This approach involves installation of a modular mobile laboratory in the anode plant; this, however, is fairly long and costly procedure. In any case to optimize mixing requires a prompt and reproducible method of evaluating the impregnation degree of the coke aggregate with coal tar pitch.

To evaluate efficiency of mixing a good method is that of Pechiney – it directly evaluates impregnation degree of porosity before and after mixing the anode paste by mercury porosimetry [2]. |The drawback of the method is special costly equipment (mercury porosimeter), long measurement time, and necessity of having a dedicated room meeting labor protection requirements to handle substances of the first hazard category.

The paper presents effective and reproducible method of evaluating the impregnation degree of the coke aggregate with coal tar pitch. The method is to compare total porosity of a certain coke fraction in vibrocompacted state prior to mixing and porosity of ground to the same fraction of anode paste after mixing. The advantage of the method is that it is implemented on the basis of standard techniques available in most plant laboratories: evaluation of vibrobulk density (VBD) according to ISO 10236[3] and evaluation of density using helium ГОСТ Р ИСО 21687 [4].

The concept of the method is that the bulk density of grain porous material is determined by the density of packing, size and apparent density of grains. This is true both for the coke and for the ground anode paste. During mixing the molten pitch fills the coke pores and increases its density. As 70-85% of the anode paste for an aluminum cell is coke, it is safe to assume that the particles of the fractions of ground anode paste and coke of similar size will be close in size and shape, and coke fraction VBD and VBD of the fraction of ground anode paste will differ by the value determined by the degree of filling the coke pores with coal tar pitch. In [5] VBD of different cokes was shown to correlate with the results of mercury porosimetry

evaluation apparent density of coke – this validates the use of VBD as a characteristic of coke porosity. This provision of the method is proved by comparison of the photographs of the coke and anode paste shown in Fig. 1. From the figure it can be seen that the particles of the coke and anode paste are of similar size and shape.



a) b)

Fig.1. Coke (a) and anode paste (b) fractions sizing -2.0+1.0 mm

The cokes in grinding are known to increase their VBD [6], this is due to decrease of the interparticle space and decrease of porosity of the coke particles. In contrast to the coke uncalcined anode paste is non-uniform material consisting of calcined coke with actual density 2.04-2.06 g/cm^3 and hard pitch with actual density 1.30-1.33 g/cm^3. Solidified coal tar pitch fills the intergrain space and blocks large coke pores to form closed porosity. When the anode paste is ground the closed porosity opens, less dense pitch partially remains in the coke pores and partially transfers into the oversize fraction to enrich the fraction with light material and reduce VBD. A series of experiments have been carried out to evaluate anode paste VBD depending on the fraction size. Results are shown in Table 1 and Fig. 2. In Figure 2 we can see that the coke VBD characteristically increases while starting with grinding the anode paste VBD increases due to decreasing intergrain space and then decreases due to increasing number of pitch particles in the oversize product.

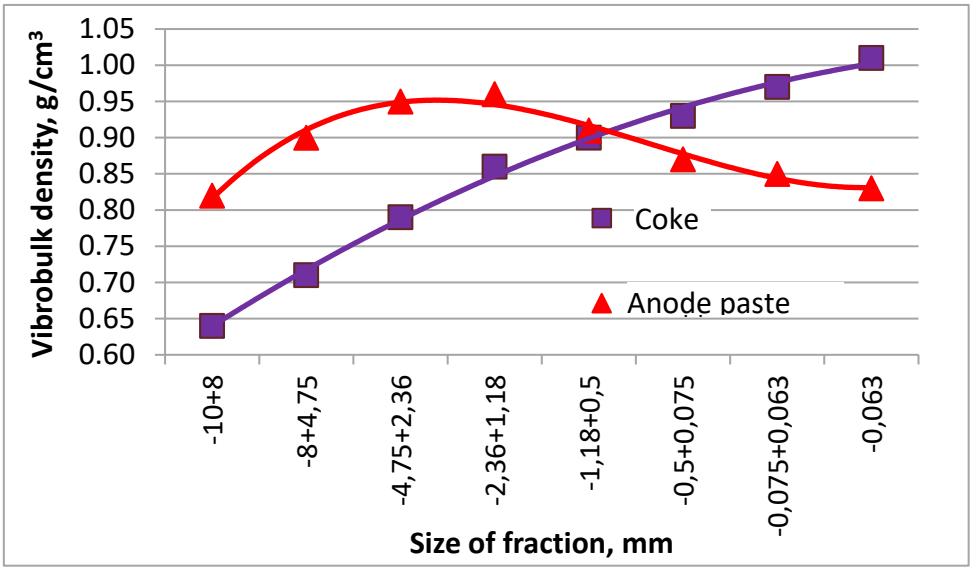


Fig. 2. Vibrobulk density of coke fraction and anode paste depending on the fraction size

To take into account variation of anode paste VBD in grinding and calculate total porosity of coke or anode paste charge including the interparticle space volume and volume of open porosity it is necessary to define apparent density of grain of coke and anode paste, respectively. Then, the total porosity of the charge can be calculated according to a standard formula:

$$П_0 = \frac{D_K - D_{VBD}}{Д_K} \cdot 100\% \quad (1)$$

where: $П_0$ is the total porosity of fraction charge;

D_K is the apparent density of coke or anode paste grains;

D_{VBD} is the vibrobulk density of coke or anode paste fraction.

Apparent density of ground coke and anode paste fractions was evaluated with helium density meter AccuPyc 1340. Results are presented in Table 1 and Fig. 3.

From Fig. 3 it can be seen that the apparent density of coke grains for the particles' size ranging 1.18 to 10.0 mm varies insignificantly, when ground below 0.5 mm the apparent density starts growing due to destruction of closed porosity and goes to the density value of nonporous material (so called, actual). In contrast to coke the apparent density of anode paste grains grow linearly in grinding remaining always below the density of coke due to the presence of less dense particles of coal tar pitch.

Table 1.

Fraction, mm	VBD, g/cm^3		Apparent density, g/cm^3		Porosity, %	
	Coke	Anode paste	Coke	Anode paste	Coke	Anode paste
-10+8	0.64	0.82	1.999	1.709	68.0	52.0
-8+4.75	0.71	0.9	1.999	1.723	64.5	47.8
-4.75+2.36	0.79	0.95	1.999	1.758	60.5	46.0
-2.36+1.18	0.86	0.96	2.001	1.784	57.0	46.2
-1.18+0.5	0.9	0.91	2.012	1.834	55.3	50.4
-0.5+0.075	0.93	0.87	2.017	1.857	53.9	53.2
-0.075+0.063	0.97	0.85	2.03	1.903	52.2	55.3
-0.063	1.01	0.83	2.052	1.918	50.8	56.7

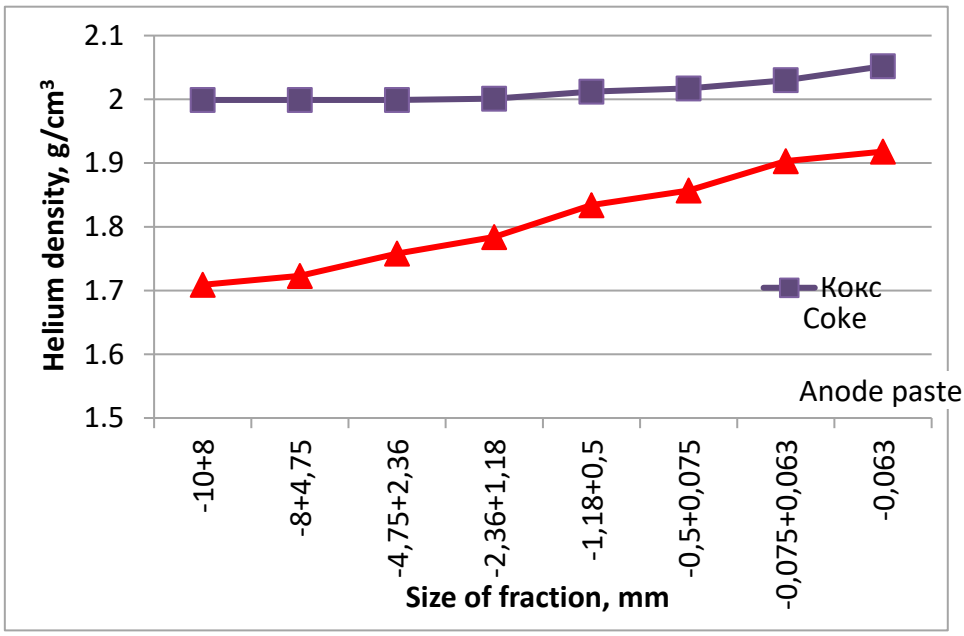


Fig. 3. Apparent density of coke and anode paste grains depending on the fraction size

Porosity of coke and anode paste charge was calculated by formula (1); results are shown in Fig. 4 and presented in Table 1.

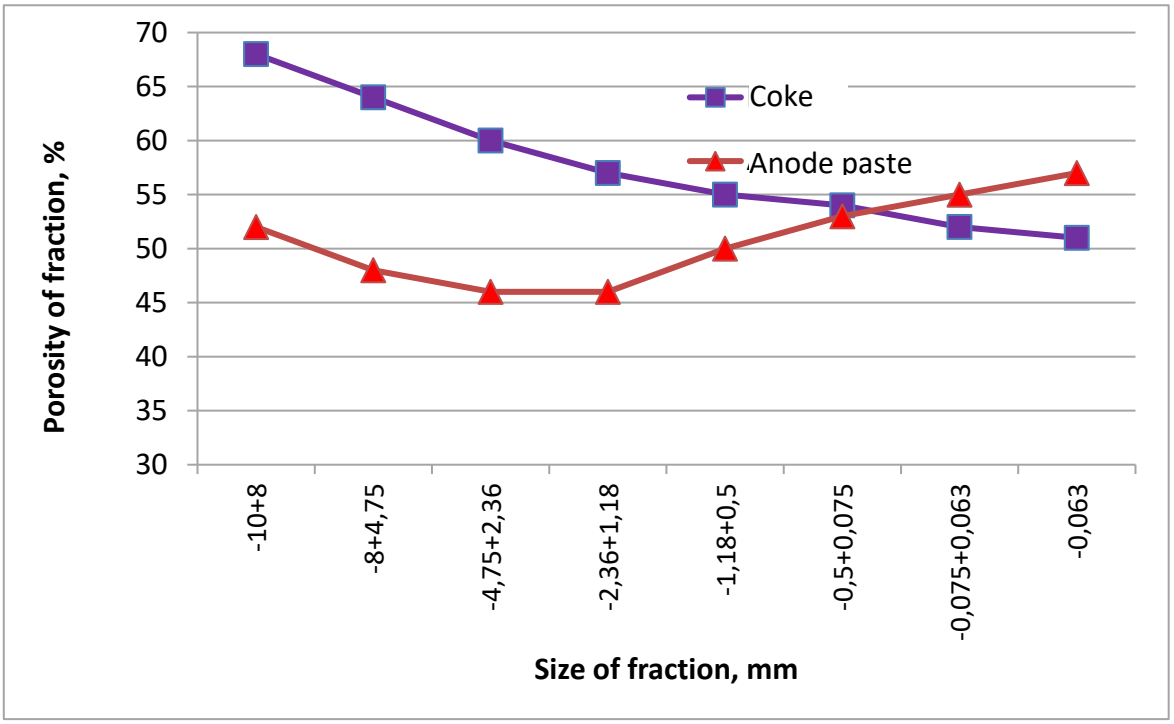


Fig. 4. Porosity of coke and anode paste charge depending on the fraction size

From Fig. 4 we see that -4.75+2.36 mm and -2.36+1.18 mm fractions exhibit the smallest porosity. I.e. these fractions contain maximum number of pores blocked with pitch. Therefore, the porosity of these fractions can be used to evaluate impregnation of coke with coal tar pitch when mixing the anode paste. To exclude effect of internal distribution of particles in the fraction on evaluation of the impregnation degree we have chosen a more narrow fraction -2.36+1.18 mm. Then the impregnation degree can be evaluated by formula:

$$impregnation\ \deg ree = \frac{P_{coke} - P_{AP}}{P_{coke}} \cdot 100\% \qquad (2)$$

where: P_{coke} and P_{AP} are the porosity of coke and anode paste calculated by formula (1).

Impregnation of the coke aggregate porosity depends on numerous factors, among them basic factors are: properties of cokes and pitches, their interaction, surface tension, wetting angle, mixing temperature, mixing time, mixer design equipment wear.

The method developed was used to evaluate effect of the above mentioned factors on impregnation of the anode paste. Examples of such studies are given below.

Fig. 5 shows time variations in the nature of mixing the anode paste in terms of impregnation degree.

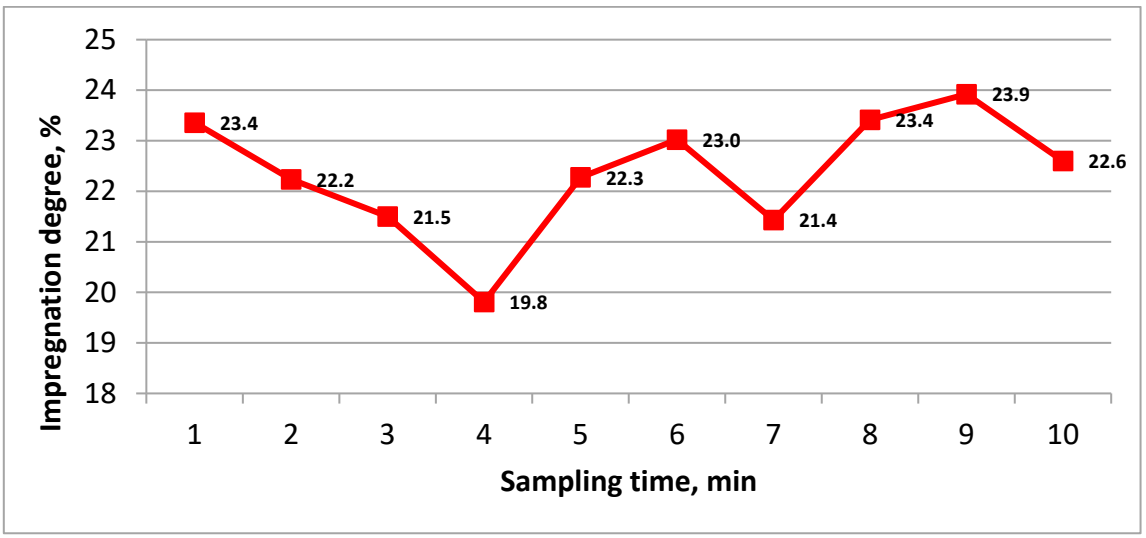


Fig. 5. Variation of anode paste impregnation in mixing process

From Fig. 5 we see that at the outlet of the mixer the anode paste is non-uniform in terms of impregnation. This can be assumed to be due to cyclic operation of pitch dispenser: loading – dispensing. When the weight feeder is loaded pitch dosing is suspended.

Temperature is among the factors that can be easily varied under process conditions and facilitate deeper penetration of pitch into the coke pores. Fig. 6 shows the effect of temperature on impregnation of the coke aggregate.

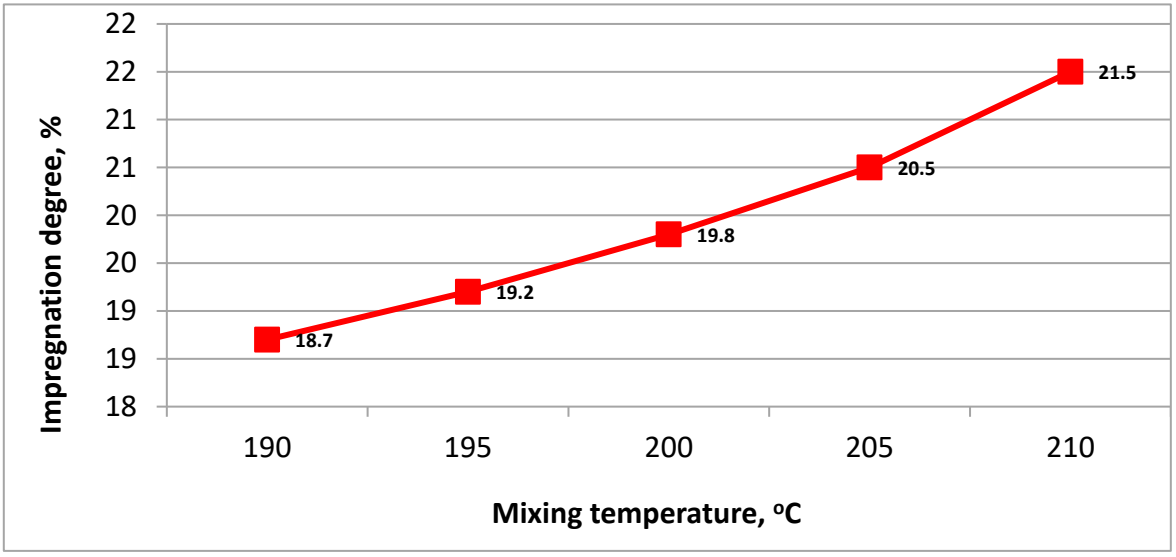


Fig. 6. Effect of mixing temperature on impregnation degree of coke aggregate

Fig. 6 shows that coke impregnation with coal tar pitch improves with increase of mixing temperature. This is associated with variation of thermodynamic characteristics of the pitch. Viscosity, surface tension and the angle of wetting the coke with coal tar pitch decrease with increasing temperature; this improves the impregnation conditions.

Conclusion

A method to control quality of mixing in terms of impregnation degree of the coke aggregate with coal tar pitch has been developed. The method is based on standard techniques and can be implemented in plant laboratories of aluminum smelters. The method is to compare porosity of a coke fraction with the porosity of anode paste after mixing. Porosity of coke and anode paste after mixing are determined by the ration between the vibrobulk and apparent density of a certain fraction.

Industrial tests proved efficiency of the method to evaluate factors influencing the quality of mixing the anode paste.

REFERENCES

1. Anodes for the Aluminium Industry 1995 – 2005, R&D Carbon Ltd. Sierre, Switzerland, 2nd edition, 2006.
2. ASTMD4404 - 10 «StandardTestMethodforDeterminationofPoreVolumeandPoreVolumeDistributionofSoilandRockbyMercuryIntrusionPorosimetry».
3. ISO 10236-95«Carbonaceous materials for the production of aluminium - Green coke and calcined coke for electrodes - Determination of bulkdensity (tapped)».
4. GOST R ISO 21687 « Carbonaceous materials for the production of aluminium. Evaluation of actual density by gas pycnometry (volume analysis) employing helium as analysis gas».
5. J.Panchal, M.Wyborney, J.Rolle «Historical and Future Challenges with the Vibrated Bulk Density Test Methods for Determining Porosity» Light Metals 2011, p.925.
6. L.Lossius, B.Spencer and H.A.Øye «Bulk Density – Overview of ASTM and ISO Methods with Examples of between Laboratory Comparisons» Light Metals 2011, p.941.

ПРОИЗВОДСТВО И ЭКСПЛУАТАЦИЯ АНОДОВ

ANODE PRODUCTION AND PERFORMANCE IN POTS

ИСПЫТАНИЯ АНОДОВ, КАТОДОВ И НАБИВНОЙ МАССЫ: НЕИЗБЕЖНОСТЬ ДЛЯ ЗАВОДОВ

Markus W. Meier, Julien Wyss and Raymond C. Perruchoud

R&D Carbon Ltd., Sierre, Швейцария

Введение

Углеродные изделия, т.е., аноды, катоды и подовая масса, являются основными компонентами алюминиевого электролизера. Их качество и стабильность играют важную роль для ровной работы электролизера относительно выхода по току, расхода энергии, расхода анодов и срока службы электролизера [1]. Обычно аноды производят в соответствующем цехе алюминиевого завода, но могут получать их от сторонних производителей. Катоды и подовую массы в основном приобретают у специализирующихся поставщиков.

Контроль качества углеродных изделий осуществляют производители, используя стандартные методы испытаний, например, стандарты ISO и ASTM; на завод отправляют соответствующий сертификат качества. Показатели в сертификате качества должны соответствовать техническим характеристикам, которые отражают требования завода.

Для оптимального определения особых требований завода, а также для выявления возможностей производителя необходимо осознавать значимость различных углеродных изделий. В статье приводится обзор свойств различных углеродных изделий и объясняется их значимость для заводов.

Испытания анодов

Основное производство первичного алюминия в мире [2] осуществляется по технологии обожженных анодов, типичные свойства которых приведены в Таблице 1. Влияние свойств сырьевых материалов и технологических параметров на свойства анодов подробно рассмотрено в работе [3]. Значимость тех или иных свойств рассматривается далее.

Таблица 1.

Обычный интервал свойств обожженных анодов

Свойства		Способ	Единицы измерения	Типичный интервал
Кажущаяся плотность в обожженном состоянии		ISO 12985-1	Кг/дм^3	1,540-1,630
Удельное электросопротивление		ISO 10143	мкОм·м	50,0-60,0
Прочность на изгиб		ISO 12986-1	МПа	8,0-14
Прочность на сжатие		ISO 18515	МПа	40-55
Статический модуль упругости			ГПа	3,5-5,5
Коэффициент теплового расширения		ISO 14420	10^{-6} / К	3,50-4,50
Энергия разрушения		ISO 11706	Дж / м^2	150-300
Теплопроводность		ISO 12987	Вт/мК	3,00-5,00
Истинная плотность		ISO 9008	Кг/дм^3	2.050-2.100
Газопроницаемость		ISO 15906	nPm	0.5-2.0
Реакционная способность в токе CO_2	остаток	ISO 12988-1	%	84.0-95.0
	пена		%	1.0-10.0
	потери		%	4.0 – 10.0
Реакционная способность на воздухе	остаток	ISO 12989-1	%	65.0 – 90.0
	пена		%	2.0 – 10.0
	потери		%	8.0-30.0
РФА анализ элементов	S	ISO 12980	%	0.50-3.20
	V		ppm	30-320
	Ni		ppm	40-200
	Si		ppm	50-300
	Fe		ppm	100-500
	Al		ppm	150-600
	Na		ppm	150-600
	Ca		ppm	50-200
	F		ppm	10-600

Кажущаяся плотность в обожженном состоянии (BAD)

Кажущаяся плотность в обожженном состоянии является ключевой характеристикой, определяющей количество углерода, поступающее в процесс электролиза. Показатель BAD оказывает также прямое влияния на ряд прочих характеристик, например, газопроницаемость, прочность на сжатие и на изгиб, модуль упругости, теплопроводность. Чем выше значение BAD, тем более тяжелым и менее пористым, но при этом более хрупким будет анодный блока.

Важно обеспечить корректный и стабильный уровень плотности. Падение показателя BAD может создать порочный круг за счет снижения высоты огарков, увеличения мягкости огарков, уменьшения содержания огарков в следующем поколении анодов при отрицательных последствиях для общего качества следующего поколения.

Удельное электросопротивление (SER)

Удельное электросопротивление обожженного анода оказывает прямое влияние на падение напряжений. Этот показатель должен быть по возможности низким для сведения к минимуму расхода энергии в электролизёрах.

Например, увеличение показателя SER на 10 мкОм м приведет к росту падения напряжения на 25 мВ, что означает потерю около 80’000 МВт·ч в год для завода производительностью 1 млн. т. Если предположить, что цена на энергию составляет 50 долларов/МВт·ч, ежегодные потери составят 4.0 млн. долларов.

Увеличение показателя SER может быть вызвано качеством самого анода или наличием трещин в анодном блоке. Поскольку трещины обычно не возникают однородно, хорошим показателем трещин является вариация (2σ) удельного электросопротивления of the specific electrical resistance is a good indicator of cracks.

Прочность на изгиб (FS)

Прочность на изгиб характеризует механическую целостность анода и указывает на наличие трещин. Трещины в аноде могут возникать еще на "зеленой" стадии при формовке и/или дальнейшем монтаже. Может происходить продолжение их роста после обжига и/или монтажа штырей, а также при установке анода в ванну [4].

Для предотвращения образования трещин необходимо поддерживать хороший и стабильный показатель FS. Поскольку анод проявляет тенденцию к образованию трещин на самом слабом участке, где уже существует ранее возникшие трещины, минимальные изменения показателя FS являются хорошей основой для предотвращения катастрофического образования трещин. Поэтому критический участок нижней части распределения FS на Рис. 1 минимизирован.

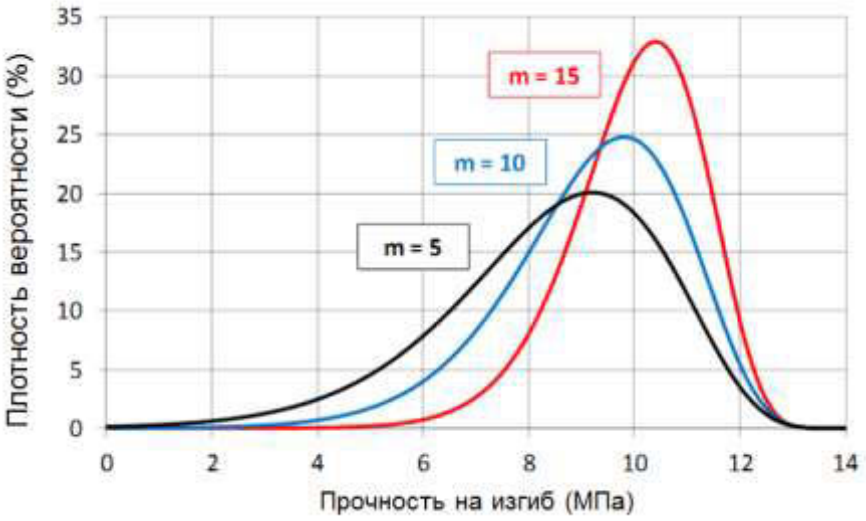


Рис. 1. Распределение прочности на изгиб с модулем Вейбулла m, определяющим изменения

Прочность на изгиб (CS) и статический модуль упругости (EM)

Прочность на изгиб количественно определяет механическую целостность структуры анода независимо от трещин. Для анода без трещин отношение показателя CS к показателю FS обычно составляет 4; более высокое отношение говорит о наличии трещин, следует избегать такой ситуации.

При испытаниях CS измеряют напряжение (т.е., деформацию) для определения модуля упругости (также известного как модуль Юнга). Показатель EM соответствует отношению между приложенным усилием и возникшей деформацией. На Рис. 2 показано, что высокий

показатель ЕМ приводит к более высокой деформации в сравнении с низким показателем ЕМ. Поэтому следует избегать высокого показателя ЕМ, поскольку при этом анодный блок становится хрупким.

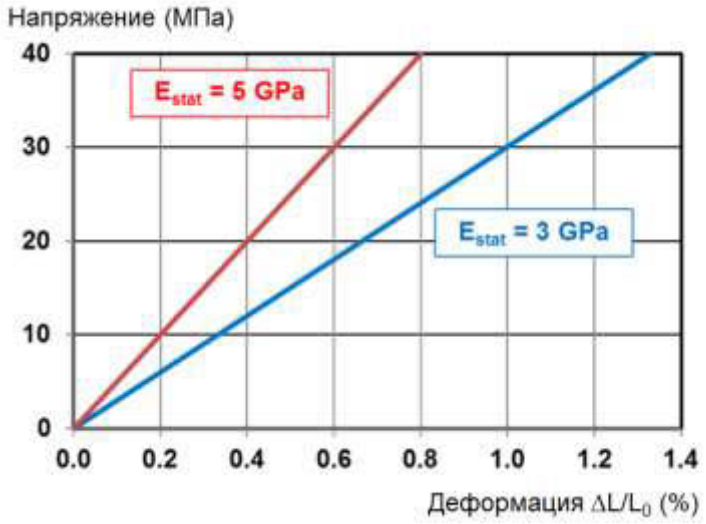


Рис. 2. Зависимость деформации от напряжения в испытаниях прочности на изгиб.

Теплопроводность (ТС) и коэффициент теплового расширения (CTE)

С точки зрения теплового удара теплопроводность является значимой, поскольку влияет на градиент температуры в аноде, а значит, и на тепловое напряжение. Высокий показатель ТС снижает градиент температуры и является предпочтительным для стойкости анода к тепловым ударам..

Высокий показатель ТС также предпочтителен для диссипации тепла от анода. Однако слишком высокий показатель ТС приводит к горячему верху анода, при этом может возникать горение на воздухе (а значит, возрастает расход анода), особенно если аноды не имеют хорошего укрытия.

Таким образом, корректный показатель ТС следует определять в зависимости от конкретных требований завода. Показатель ТС можно регулировать за счет показателя BAD и уровня обжига.

Напряжение в аноде, созданное тепловым ударом, прямо пропорционально коэффициенту теплового расширения. Поэтому следует не допускать высокого CTE. Это достигается за счет подбора сырьевых материалов.

Остаток, пена и потери при реакции в токе CO_2 (CRR, CRD и CRL)

При получении одной тонны алюминия образуется примерно 1.4 т CO_2. CO_2 может вступать в реакцию с углеродом анода и образовывать CO, что увеличивает расход анода [5, 6].

Испытания на реакционную способность в токе CO_2 определяет количество углерода, подверженное этой реакции. В ходе этих испытаний определяют три показателя: CRR, CRD и CRL. Показатель CRR определяет углерод, оставшийся в конце испытаний. Показатель CRD определяет количество пены, образовавшейся в ходе испытаний. Показатель CRL определяет количество углерода, фактически сгоревшее в ходе испытаний. Сумма всех трех компонентов равна 100 %.

Отношение CRD к CRL представляет информацию о селективном горении матрицы связующего. Селективное горение происходит в момент, когда CO_2 и воздух воздействуют на матрицу связующего в такой степени, что кокс и частицы огарков выпадают из анода в электролит. В этом случае имеет место высокое отношение CRD к CRL. Низкий уровень CRD желателен не только с точки зрения расхода анода, но и с точки зрения выхода по току, поскольку

углеродный материал, попавший в электролит, повышает его сопротивление, при этом система управления процессом уменьшает межполюсное расстояние.

Рис. 3. Опытный образец до и после испытаний реакционной способности в CO_2; анод со следами сильного воздействия CO_2

Остаток, пена и потери при реакции на воздухе (ARR, ARD и ARL)

В зависимости от конструкции и эксплуатации электролизера аноды могут не иметь должного укрытия в течение первой недели после установки анода. Верхняя часть анода, подверженная воздействию окружающего воздуха, может испытывать удар в зависимости от реакционной способности анода на воздухе, теплопроводности (см. 2.5) и газопроницаемости (см. 2.8) [5, 6].

Испытания реакционной способности на воздухе определяют количество углерода, подверженное горению на воздухе. В ходе этих испытаний определяют три показателя: ARR, ARD и ARL. Как и в испытаниях реакционной способности в токе CO_2, показатель ARR определяет количество углерода, оставшегося в конце испытаний. Показатель ARD определяет количество пены, образованной в ходе испытаний. Показатель ARL относится к количеству углерода, фактически сгоревшего в ходе испытаний. Сумма всех трех компонентов равна 100 %.

Горение на воздухе увеличивает газопроницаемость верха анода, что может приводить к повышенному горению в токе CO_2 к концу срока службы анода. Сильное горение на воздухе может приводить к такому воздействию на ниппели, при котором электролит повреждает ниппели и происходит загрязнение металла. Кроме того, горение на воздухе уменьшает удельную площадь поверхности анодного блока и ухудшает распределение анодного тока. Это может привести к появлению электролизёров с шумами и худшим выходом по току.

Рис. 4. Опытный образец до и после испытаний реакции на воздухе; анод со следами сильного горения в воздухе

Газопроницаемость (AP)

Газопроницаемость определяет количество газа, который может проникнуть в анод. Высокий показатель AP приводит к внутреннему горению в токе CO_2 и/или на воздухе, что увеличивает расход анода.

Показатель AP в основном зависит от рецептуры (включая образование пека), энергии перемешивания и условий формовки.

Истинная плотность (RD) и размер кристаллитов (Lc)

Истинная плотность и размер кристаллитов являются показателями степени обжига анодов, оказывающей сильное влияние на горение. Низкий показатель RD (или Lc) хорошо коррелируют с высоким уровнем пенообразования (CRD или ARD), измеряемому в ходе испытаний реакционной способности анода.

Принимая во внимание чувствительность метода испытаний, показатель RD будет предпочтительным для низких/средних уровней обжига, а показатель Lc для высоких уровней обжига. Для высоких температур при десульфуризации показатели RD смещаются из-за очень мелкой пористости в диапазоне от 0.1 до 0.01 мкм, в такие поры не могут проникнуть ксилол, гелий или вода.

Оба показателя следует интерпретировать осторожно, принимая во внимание степень обжига кокса, который является основным компонентом анода.

Содержание золы и РФА анализ элементов

Содержание золы указывает на общее содержание включений в аноде.

Каждое включение оказывает разное влияние на качество металла, показатели анода и выбросы, следует регулировать такой показатель относительно всех требований t.

Таблица 2.

Влияние элементов на качество металла, показатели анодов и выбросы

Элементы	Ед. измерения	Качество металла	Аноды/ расход энергии	Выход по току	Выбросы
S	%				X
Si	ppm	X			
Fe	ppm	X			
Ti	ppm	X			
Pb	ppm	X			X
V	ppm	X	X		
Na	ppm		X		
K	ppm		X		
Ca	ppm		X		
P	ppm			X	

Испытания катодов

Существует широкий диапазон марок катодов: от антрацитовых до графитизированных блоков. Типичные характеристики в Таблице 3 подразделены по основным промышленно производимым маркам. Экструдированные блоки в основном характеризуются анизотропными свойствами, это означает, что свойства не одинаковы и зависят от направления. По этой причине каждая марка имеет классификацию по двум направлением: перпендикулярно и параллельно экструзии.

Таблица 3.

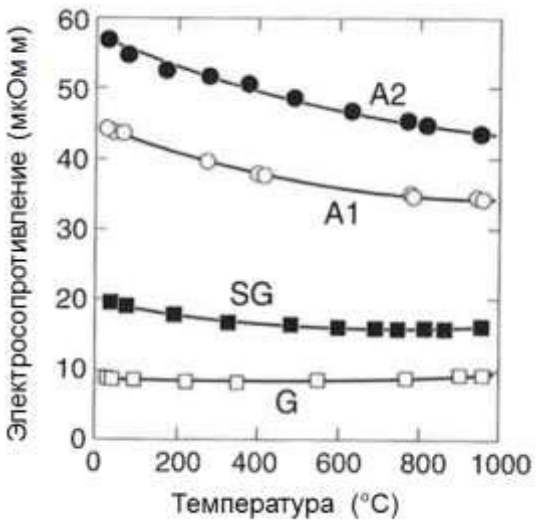
Типичный интервал показателей катодов

Свойства	Способ	Ед. измерения	Графит 0%		Графит 30%		Графит 50%		Графит 100%		Графитизированный	
			перп	парал	перп	парал	перп	парал	перп	парал	перп	парал
Кажущаяся плотность в обожженном состоянии	ISO 12985-1	кг/дм^3	1,52-1,58		1,52-1,6		1,54-1,64		1,62-1,70		1,60-1,68	
Общая пористость	M 134	%	16,0-19,0		17,0-21,0		18,0-22,0		22,0-26,0		25,0-30,0	
Удельное электросопротивление	ISO 10143	мкОм м	40-65	32-50	30-48	24-44	26-42	21-36	16-24	13-20	10-14	9-12
Прочность на изгиб	ISO 12986-1	МПа	6,0-9,0	7,0-10,0	7,0-10,0	8,0-11,0	7,0-10,0	8,0-11,0	8,0-12,0	9,0-13,0	6,0-13,0	7,0-15,0
Прочность на сжатие	ISO 18515	МПа	22-40	25-42	22-38	25-40	21-37	24-38	20-34	22-34	15-34	18-36
Динамический модуль упругости	DIN 51915	Гпа	5,0-8,0	6,0-9,0	5,0-8,0	6,0-9,0	5,0-8,0	6,0-9,0	5,0-9,0	6,0-10,0	5,0-9,0	5,0-10,0
Коэффициент теплового расширения	ISO 14420	10^{-6}/K	3,0-4,0	2,8-3,7	2,8-3,8	2,6-3,5	2,7-3,7	2,5-3,4	2,6-3,4	2,4-3,2	2,0-4,5	1,8-4,0
Теплопроводность	ISO 12987	Вт/м К	5-9	6-11	7-13	9-17	10-16	12-20	25-40	30-50	80-100	90-120
Истинная плотность	ISO 9008	кг/дм^3	1,82-1,90		1,88-1,95		1,92-1,98		2,06-2,16		2,18-2,24	
Газопроницаемость	ISO 15906	nPm	1,0-5,0		1,0-5,0		0,5-4,0		0,5-3,0		0,2-3,0	
Истирание	M191	%	1-3		1-4		2-6		15-30		30-70	
Стойкость к натриевым парам	M192	%	30-70		40-70		50-80		75-95		50-100	
Расширение Рапопорта	ISO 15379-1	%	-	0,50-0,90	-	0,4-0,7	-	0,40-0,60	-	0,3-0,5	-	0,0-0,2
Содержание золы	ISO 8005	%	4,0-8,0		3,0-6,0		2,0-4,0		0,3-1,5		0,1-0,6	

Удельное электросопротивление (SER)

Показатель SER в большой степени зависит от марки катода. Этот показатель оказывает важное влияние на расход энергии, поскольку увеличивает падение напряжения в катодом блоке (CVD). Например, увеличение показателя SER на 10 мкОм м увеличивает CVD на 15 мВ. Для завода производительностью 1 млн. т это означает ежегодную потерю 50’000 МВт·ч или 2.5 млн долларов при стоимости энергии 50 долларов/МВт·ч.

The variation (2σ) of the SER is also a good indicator of cracks in the cathode block.



A2: Антрацит, обожжённый в газовой печи
A1: Антрацит, обожженный в электропечи
SG: Графитовый
G: Графитизированный

Рис. 5. Зависимость SER от марки катодов и температуры [7]

Теплопроводность (ТС) и общая пористость (ТР)

Показатель ТС и его температурная зависимость зависят от марки катодов. Антрацитовые блоки обычно имеют ТС примерно в 6 Вт/мК, а у графитизированных блоков этот показатель достигает 100 Вт/мК.

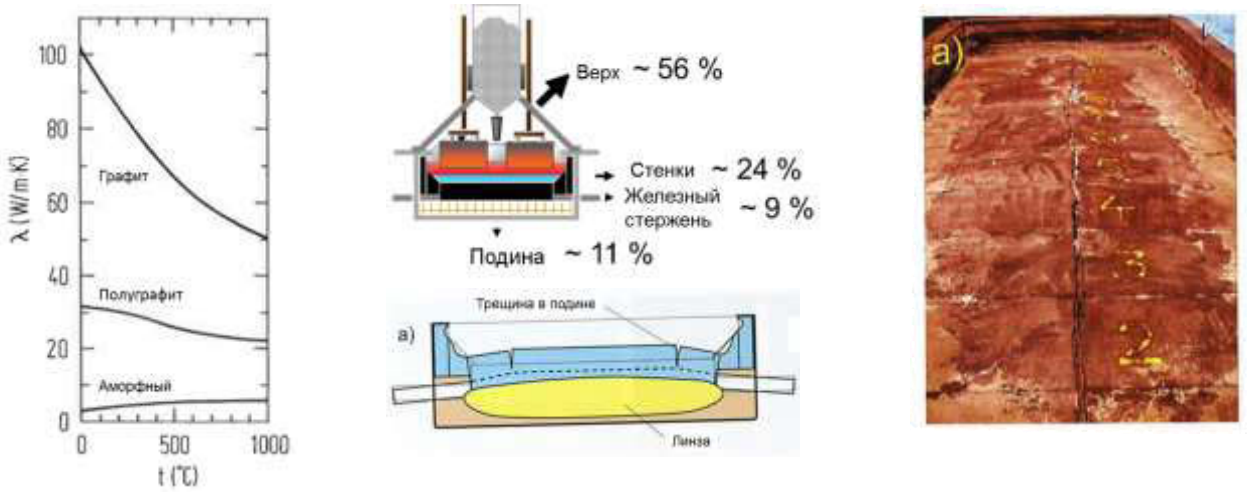


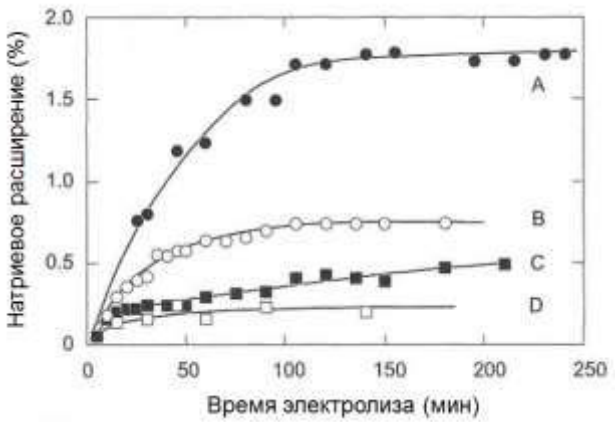
Рис. 6. Зависимость ТС от марки катода, теплопотерь электролизера и вспучивания катода [7]

Показатель ТС катода существенно влияет на тепловой баланс электролизера. Обычно изоляцию подины электролизеров подбирают под ТС катода. С этой целью изоляцию проектируют соответственно марки катода таким образом, чтобы изотерма 900 °С пролегала на уровне блюмса. Например, если катод с низким показателем ТС установить в электролизере с сильной изоляцией, изотерма 900 °С будет расположена слишком высоко, что может привести к вздутию катода за счет линзы карбида алюминия под подовыми блоками, как показано на Рис. 6. Это явление условливается при росте общей пористости катода.

Расширение Рапопорта

Расширение за счет проникновения натрия является важным проектным параметром, поскольку катоды расширяются и деформируют кожух, что может привести к утечкам на электролизере.

Такой эффект определяют испытаниями на расширение Рапопорта. Этот показатель в большой степени зависит от марки катода. Уровень деформации у графитизированных блоков ниже, чем у антрацитовых блоков, которые характеризуются наивысшим расширением.



A: Антрацитовый
B и C: Графитовый
D: Графитизированный

Рис. 7. Расширение за счет проникновения Na при электролизе для различных мерок катодов [7]

Механическая прочность

Механическая целостность катода измеряется по прочности на изгиб и на сжатие. Модуль динамической упругости определяет хрупкость катода.

При недостаточной механической прочности разрушение может произойти на этапе запуска за счет теплового удара, как показано на Рис. 8. Может произойти разрушение за счет конструкции блюмса, проникновения металла или застывания электролита, если блоки имеют недостаточную механическую прочность.

Также важно иметь в виду, что в течение срока службы катод подвергается воздействию натрия, что ухудшает механические свойства. По этой причине проводят испытания стойкости к воздействию паров натрия, чтобы оценить влияние проникновения натрия на уровень прочности на сжатие.

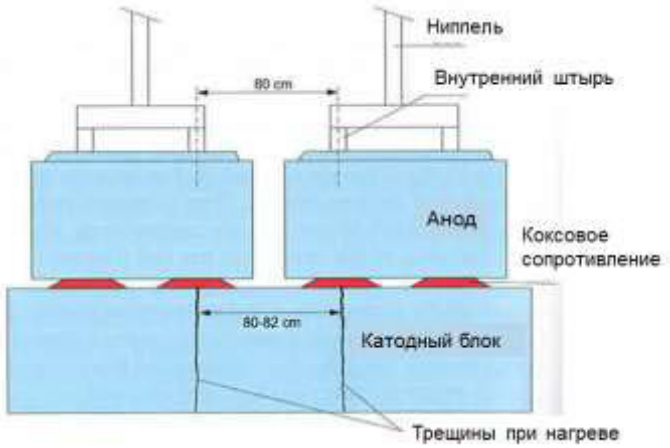
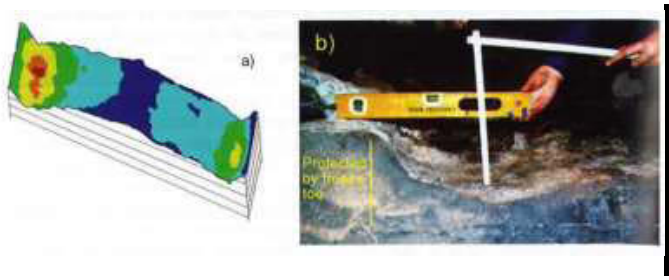


Рис. 8. Трещины в катоде при предварительном нагреве [7]

Истирание

Износ катода является самым значимым параметром, поскольку от него напрямую зависит срок службы катода [8]. Однако этот механизм является сложным и зависит от нескольких факторов, связанных с физическим и химическим истиранием блоков, включая образование карбида алюминия, распределение электрического тока, а также перемещения электролита и шлама.

Испытания на истирания, разработанные компанией R&D Carbon, определяют физическое истирание катода. Даже если не принимать во внимание химические реакции, получают хороший показатель стойкости блока к износу. Истирание в большой степени зависит от марки катода; эту тенденцию можно сравнить с реальной скоростью износа.



Тип катода	Истирание	Износ	Время эрозии
Графит 30%	2%	2 см/г	15 лет
Графит 100%	15%	3 см/г	10 лет
Графитизированный	50%	5 см/г	6 лет

Рис. 9. Износ катода за счет истирания [7]

Испытания подовой массы

Несмотря на многолетнее и непрерывное совершенствование показателей катодных блоков, выход электролизера из строя из-за подовой массы или высокого перепада напряжений за счет относительно низкого качества по-прежнему вызывает серьезную озабоченность [9]. Исторически сложилось, что в промышленности используют широкий диапазон подовых масс, от массы для умеренно теплой и до холодной набивки. На данный момент для обожженных катодных блоков в основном используют массы для набивки при комнатной температуре (диапазон 15-35 °С) или для умеренно теплой набивки (35-50 °С). Экологически безопасные массы на основе связующего без содержания ПАУ представляют собой новые разработки и предлагаются несколькими поставщиками [10].

Таблица 4.

Типичный интервал свойств подовой массы

Свойства		Метод	Ед. измерения	Прессованные электроды	Типичный диапазон холодной подовой массы	
					вертик.	горизонт.
Кажущаяся плотность в зеленом состоянии		ISO12985-1	кг/дм^3	1,55-1,70	-	
Потери при обжиге		M131-1	%	6,0-9,0	-	
Кажущаяся плотность в обожженном состоянии		ISO12985-1	кг/дм^3	1,40-1,54	1,42-1,56	
Общая пористость		M134	%	18,0-24,0	-	
Удельное электросопротивление		ISO10143	мкОм м	54,0-80,0	54-80	50-70
Прочность на изгиб		ISO 12986-1	МПа	4,0-7,0	2,0-6,0	3,0-9,0
Прочность на сжатие		ISO 18515	МПа	15-40	10-35	15-45
Статический модуль упругости			ГПа	1,5-4,0	1,0-3,5	1,5-4,5
Коэффициент теплового расширения		ISO14420	10^{-6}/К	3,0-4,0	3,0-4,0	2,0-3,0
Теплопроводность		ISO12987	Вт/мК	2,0-7,0	2,0-7,0	2,0-9,0
Истинная плотность		ISO 9008	кг/дм^3	1,70-1,94	1,70-1,94	
Истирание		M191	%	1,0-3,0	1,0-3,0	
Газопроницае-мость		ISO 15906	nPm	1,0-10,0	3,0-30,0	
Реакционная способность на воздухе	Остаток	ISO 12989-1	%	60,0-90,0	60,0-90,0	
	Пена		%	5,0-30,0	5,0-30,0	
	Потери		%	5,0-10,0	5,0-10,0	
РФА элементов		ISO 12980	%	0,30-0,60	0,30-0,60	
			ppm	0-20 000	0-20000	
			ppm	1000-6000	1000-6000	
			ppm	0- 20000	0-20000	
			ppm	100-500	100-500	
			ppm	100- 2000	100-2000	

Температурный диапазон набивки

Испытания поведения при набивке проводят для определения диапазона температур, в котором подовая масса должна уплотняться в электролизерах. Тип массы следует выбирать в соответствии с географическим положением и условиями.

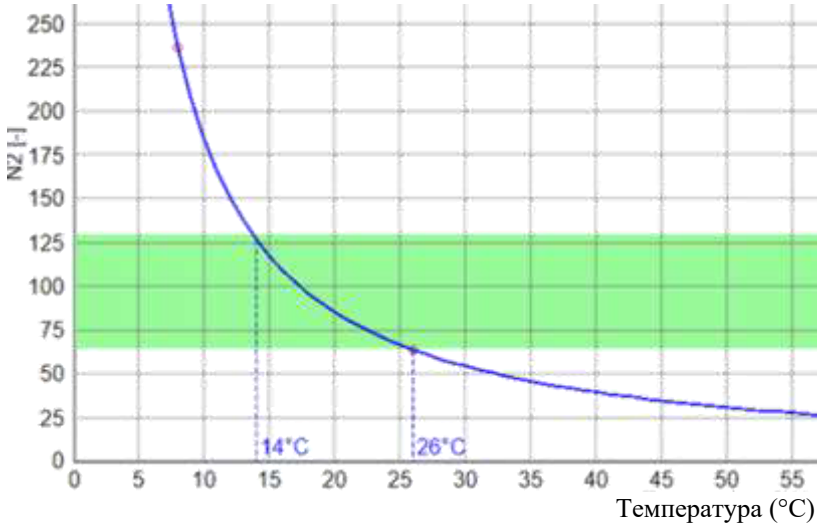


Рис. 10. Пример минимальной и максимальной температуры набивки

Усадка подовой массы

Усадка подовой массы при обжиге имеет значение для образования трещин в периферийном шве. Важным параметром является усадка, происходящая при застывании массе (300-500 °C) и до максимальной температуры (950 °C).

Высокая усадка при обжиге нежелательна, она может привести к утечкам на электролизере.

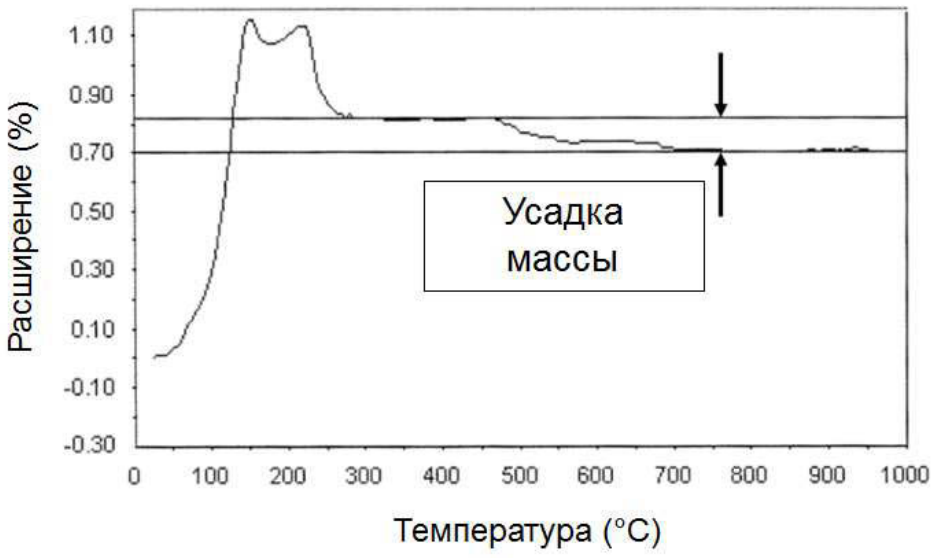


Рис. 11. Пример зависимости усадки подовой массы от температуры

Слипание между слоями

Слипание между слоями можно оценить при производстве экспериментального блока. После формовки на пневмопрессе при заданной температуре проводят обжиг зеленого блока, высверливают керны в вертикальном и горизонтальном направлениях. Затем проводят испытания кернов, получая показатели, приведенные в Таблице 4.

При сравнении свойств в этих двух направлениях определяют показатель слипания между слоями.

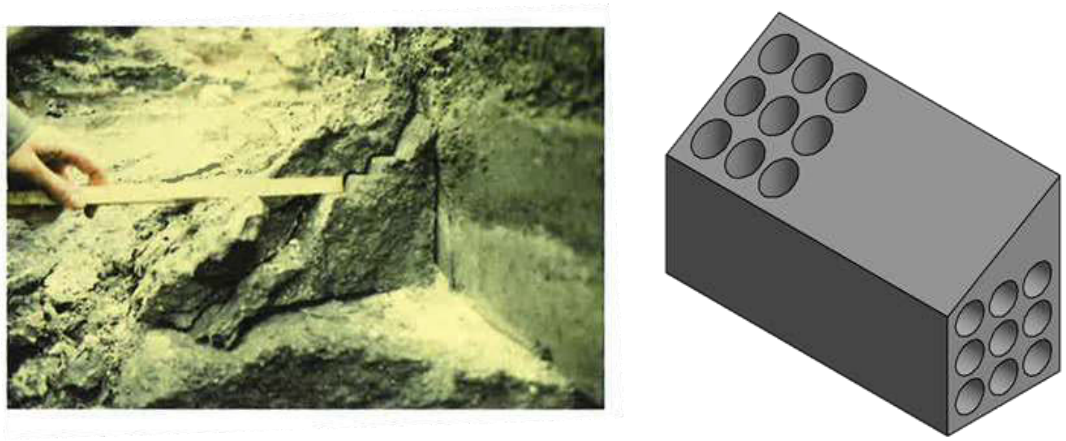


Рис. 12. Расслоение [6] и ориентация сердцевины уплотненного блока

Прессованные экспериментальные блоки также производят, обжигают и проводят измерения для определения внутреннего качества массы. Разность между показателями для прессованных и уплотненных образцов определяет уплотняемость массы.

Выводы

Определение характеристик анодов, катодов и подовой массы с применением стандартных методов испытания необходимо проводить для следующих целей:

- проверка стабильности при работе в электролизерах;
- проверка соответствия технических характеристик (для производителя и пользователя);
- количественное определение и систематическое улучшение качества углеродных изделий для повышения показателей при работе в электролизерах.

Испытания соответствующих свойств позволит своевременно принять меры при изменениях качества и устранить дорогостоящие испытания методов проб и ошибок в электролизерах.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Meier, “Anode Performance and Impact on Smelter Cost”, NFM Congress Krasnoyarsk, 2015
2. R. Perruchoud et al. “Survey on Worldwide Prebaked Anode Quality”, Light Metals 2004
3. M. Meier et al. “Anodes – From the Raw Materials to the Pot Performance”, Training Course Proceedings 2016, R&D Carbon
4. “Cracking Behavior of Anodes”, R&D Carbon Book, 1996
5. W. Fischer et al. “Interdependence between Anode Net Consumption and Pot Design, Pot Operating Parameters and Anode Properties, Light Metals 1991
6. R. Perruchoud et al. “Dust Generation and Accumulation for Changing Anode Quality and Cell Parameters”, Light Metals 1999

7. M. Sorlie and H. Oye “Cathodes in Aluminium Electrolysis”, 3rd Edition, Aluminium Verlag Düsseldorf, 2010
8. R. Perruchoud et al. “Coke Selection Criteria for Abrasion Resistant Cathodes”, Light Metals 2011
9. R. Perruchoud et al. “Production and Performance Aspects of Ramming Paste”, Light Metals 1999
10. B. Allard et al. “Performances of green and eco-friendly ramming pastes in EGA pots”, ICSOBA 2015

TESTING OF ANODES, CATHODES AND RAMMING PASTE: A MUST FOR SMELTERS AND PRODUCERS

Markus W. Meier, Julien Wyss and Raymond C. Perruchoud

R&D Carbon Ltd., Sierre, Switzerland

Introduction

Carbon products - namely the anodes, cathodes and ramming paste - are principal components of the aluminum electrolysis cell. Their quality and consistency play a vital role for a smooth pot operation with good performance in view of current efficiency, energy consumption, anode consumption and pot lifetime [1]. Anodes are typically produced in the integrated carbon plant of the smelter, but may also be sourced from third parties. Cathodes and ramming paste are mostly purchased from dedicated suppliers.

The quality control of the carbon products is conducted by the producers based on standardized test methods such as ISO and ASTM; respective certificates of quality are provided to the smelter. The figures in the certificates of quality must meet the specifications that reflect the requirements of the smelter.

In order to optimally define the smelter specific requirements, but also to define the producer specific capabilities and potentials, it is essential to understand the relevance of the properties of the different carbon products. This paper gives insight in the properties of the different carbon products and explains why they are relevant for the smelters.

Testing of Anodes

On a worldwide basis [2], primary aluminum is predominantly produced with prebaked anode technology with the typical range of properties shown in Table 1. The influence of the raw material properties and manufacturing parameters on the anode properties is extensively covered in [3]. The relevance of the individual properties is discussed in further detail hereafter.

Table 1.

Typical range of prebaked anode properties

Properties		Method	Unit	Typical Range
Baked Apparent Density		ISO12985-1	kg/dm^3	1.540 - 1.630
Specific Electrical Resistance		ISO 10143	μΩm	50.0 - 60.0
Flexural Strength		ISO 12986-1	MPa	8.0 - 14.0
Compressive Strength		ISO 18515	MPa	40 - 55
Static Elasticity Modulus			GPa	3.5 - 5.5
Coefficient of Thermal Expansion		ISO 14420	$10^{-6}/K$	3.50 - 4.50
Fracture Energy		ISO 11706	J/m^2	150 - 300
Thermal Conductivity		ISO 12987	W/mK	3.00 - 5.00
Real Density		ISO 9008	kg/dm^3	2.050 - 2.100
Air Permeability		ISO 15906	nPm	0.5 - 2.0
CO_2 Reactivity	Residue	ISO12988-1	%	84.0 - 95.0
	Dust		%	1.0 - 10.0
	Loss		%	4.0 - 10.0
Air Reactivity	Residue	ISO 12989-1	%	65.0 - 90.0
	Dust		%	2.0 - 10.0
	Loss		%	8.0 - 30.0
Elements XRF	S	ISO 12980	%	0.50 - 3.20
	V		ppm	30 - 320
	Ni		ppm	40 - 200
	Si		ppm	50 - 300
	Fe		ppm	100 - 500
	Al		ppm	150 - 600
	Na		ppm	150 - 600
	Ca		ppm	50 - 200
	F		ppm	10 - 600

Baked Apparent Density (BAD)

The baked apparent density is a key property indicating the amount of carbon that is delivered to the electrolysis. The BAD also has a direct influence on numerous other properties, like the air permeability, the compressive and flexural strength, the elasticity modulus, the thermal conductivity. The higher the BAD becomes, the heavier and less porous, but also more brittle the anode block will be.

It is important to ensure a correct and stable level of density. A drop of the BAD can lead to vicious circles by reducing the butts height, increasing the butts softness, reducing the butts content in the next anode generation with negative consequences on the overall quality of the next generation.

Specific Electrical Resistance (SER)

The specific electrical resistance of the baked anode has a direct effect on the voltage drop. Hence it should be as low as possible in order to minimize the energy consumption in the pots.

For instance, an increase of the SER by 10 μΩm will raise the anode voltage drop by 25 mV representing a loss of about 80’000 MWh per year for a 1 Mio ton smelter. With an assumed energy price of 50 USD/MWh, this corresponds to annual losses of 4.0 Mio USD.

An elevated SER may be caused by the actual intrinsic anode quality or by the presence of cracks within the anode block. As cracks usually do not appear uniformly, the variation (2σ) of the specific electrical resistance is a good indicator of cracks.

Flexural Strength (FS)

The flexural strength is a property that characterizes the mechanical integrity of the anode and gives an indication for the presence of cracks. Cracks in the anode can occur already in the green stage during forming and/or subsequent handling. They may also occur of further grow after baking and/or rodding, but also due to stresses induced by the thermal shock, when the anode is set in the pot [4].

A good and consistent level of the FS is required to avoid cracking. As the anode tends to crack at its weakest link where pre-existing cracks are present, a minimal variation of the FS is a good basis to avoid fatal anode cracking. This way, the critical tale on the low side of the FS distribution in figure 1 is minimized.

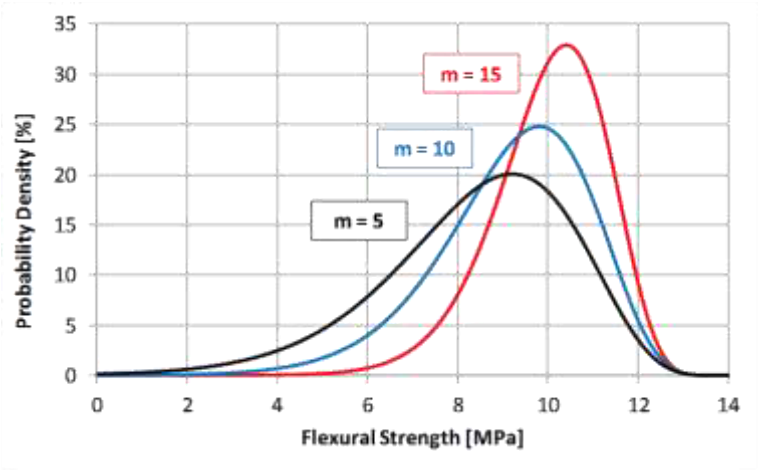


Fig. 1. Distribution of the flexural strength with Weibull modulus m quantifying the variation

Compressive Strength (CS) and Static Elasticity Modulus (EM)

The compressive strength quantifies the mechanical integrity of the anode structure independent of cracks. For a crack free anode, the ratio CS versus FS typically is 4; a higher ratio indicates the presence of cracks that should be eliminated.

During the CS test, the strain (equaling the deformation) is measured to determine the elasticity modulus (also named Young's modulus). The EM corresponds to the ratio between the applied stress and the resulting strain. Figure 2 shows that a high EM leads to a higher stress for the same level of strain compared to the low EM. A high EM is therefore to be avoided as the anode block becomes brittle.

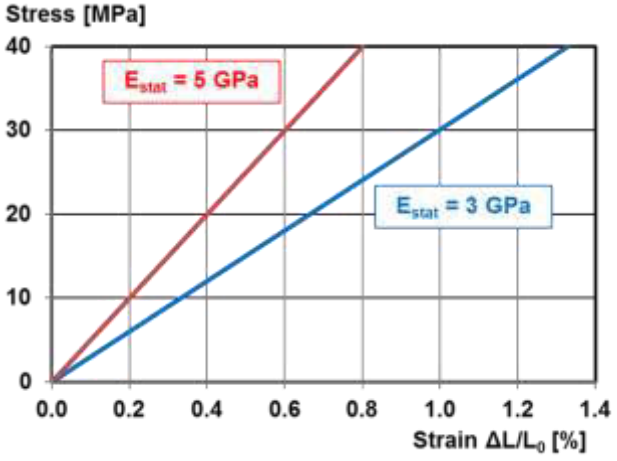


Fig. 2. Stress versus strain diagram of compressive strength test

Thermal Conductivity (TC) and Coefficient of Thermal Expansion (CTE)

From a thermal shock point of view, the thermal conductivity is relevant, as it affects the temperature gradient within the anode and thus the thermal stresses. An elevated TC reduces the temperature gradient and is hence beneficial for the anode thermal shock resistance.

An elevated TC is also beneficial to dissipate process heat through the anode. However, too high a TC results in a hot anode top, that can promote anode air burn attack (and thus increase the anode consumption), especially when the anodes are not well protected with cover material.

Accordingly, the correct TC has to be defined as a function of the specific requirements of the smelter. The TC can be adapted through the BAD and the baking level.

The stress level in the anode created by the thermal shock is directly proportional to the coefficient of thermal expansion. Hence, a high CTE is to be avoided. This is mainly done by the appropriate raw material selection.

CO_2 Reactivity Residue, Dust and Loss (CRR, CRD and CRL)

For every ton of aluminum, approximately 1.4 t CO_2 are produced. CO_2 can react with the carbon of the anode to form CO, which increases the anode consumption [5, 6].

The CO_2 reactivity test quantifies the amount of carbon that is subjected to CO_2 burning. With this test the three figures CRR, CRD and CRL are determined. The CRR gives the remaining carbon at the end of the test. The CRD is related to the quantity of dust that is generated during the test. The CRL refers to the amount of carbon that is actually burnt during the test. The sum of all three components is 100 %.

The ratio CRD versus CRL gives information about the selective burning of the binder matrix. Selective burning occurs when CO_2 and air predominantly attack the binder matrix to the extent that the coke and butts grains fall from the anode in the electrolyte bath. Hence, a high CRD versus CRL ratio can be measured. A low CRD level is desirable not only in terms of anode consumption, but also in terms of current efficiency, as the carbon material falling into the bath will increase its resistivity, so that the process control system reacts by reducing the anode-cathode distance.

Fig.3. Test specimen before and after the CO_2 reactivity test; anode with severe CO_2 attack

Air Reactivity Residue, Dust and Loss (ARR, ARD and ARL)

Depending on the pot design and operation, the anodes may not be well protected by cover material typically during the first week after anode setting. The upper portion of the anode exposed to ambient air may then be attacked as a function of the anode air reactivity, thermal conductivity (see 2.5) and air permeability (see 2.8) [5, 6].

The Air reactivity test quantifies the amount of carbon that is subjected to air burning. With this test the three figures ARR, ARD and ARL are determined. Like for the CO_2 reactivity test, the ARR gives the remaining carbon at the end of the test. The ARD is related to the quantity of dust that

is generated during the test. The ARL refers to the amount of carbon that is actually burnt during the test. The sum of all three components is 100 %.

Airburn increases the gas permeability of the upper anode, which can provoke increased CO_2 burn towards the end of the anode cycle. Severe airburn can lead to exposed stubs up to the extent that they are attacked by the electrolyte resulting in stub damage and metal contamination. Furthermore, airburn reduces the surface area of the anode block and compromises the anode current distribution. Noisy pots with inferior current efficiency may result.

Fig. 4. Test specimen before and after the air reactivity test; anode with severe air burn attack

Air Permeability (AP)

The air permeability gives an indication about the quantity of gas that can penetrate the anode. A high AP leads to internal CO_2 and/or air burning and hence a higher anode consumption.
The AP is mainly influenced by the recipe (including pitching), mixing energy and forming conditions.

Real Density (RD) and Crystallite Size (Lc)

The real density and the crystallite size both give an indication of the anode baking degree, which has a strong influence on the burning behavior. A low RD (or Lc) level is well correlated with high dusting level (CRD or ARD) measured by the anode reactivity test.

Due to the sensitivity of the test methods, the RD should be preferred for low/medium baking levels and the Lc for higher baking levels. For high temperatures, when desulfurization occurs, the RD results are biased, because of the very fine porosity between 0.1 and 0.01 μm that cannot be penetrated by xylene, helium or water.

Both properties should be interpreted with care by taking into account the calcination degree of the coke that is the main component of the anode.

Ash Content and Elements XRF

The ash content gives an indication of the total impurities present in the anode.

Each impurity has different effects on the metal quality, anode performance and emissions and should be adapted to meet each requirement.

Table 2.

Influence of elements on metal quality, anode performance and emissions

Elements	Unit	Metal Quality	Anodes/Energy Consumption	Current Efficiency	Emissions
S	%				X
Si	ppm	X			
Fe	ppm	X			
Ti	ppm	X			
Pb	ppm	X			X
V	ppm	X	X		
Na	ppm		X		
K	ppm		X		
Ca	ppm		X		
P	ppm			X	

Testing of Cathodes

There is a wide range of different cathode grades, from anthracitic to graphitized blocks. The typical values shown in table 3 are divided according to the main grades produced in the industry. For extruded blocks mainly, the properties are anisotropic, which means that they don't have the same level depending on the direction. For this reason, each grade is divided into two directions, perpendicular and parallel to the extrusion.

Table 3.

Typical range of cathode properties

Properties	Method	Unit	0% Graphite		30% Graphite		50% Graphite		100% Graphite		Graphitized	
			Perp.	Para.	Perp.	Para.	Perp.	Para.	Perp.	Para.	Perp.	Para.
Baked Apparent Density	ISO12985-1	kg/dm^3	1.52 - 1.58		1.52 - 1.60		1.54 - 1.64		1.62 - 1.70		1.60 - 1.68	
Total Porosity	M134	%	16.0 - 19.0		17.0 - 21.0		18.0 - 22.0		22.0 - 26.0		25.0 - 30.0	
Specific Electrical Resistance	ISO 10143	µΩm	40 - 65	32 - 50	30 - 48	24 - 44	26 - 42	21 - 36	16 - 24	13 - 20	10 - 14	9 - 12
Flexural Strength	ISO 12986-1	MPa	6.0 - 9.0	7.0 - 10.0	7.0 - 10.0	8.0 - 11.0	7.0 - 10.0	8.0 - 11.0	8.0 - 12.0	9.0 - 13.0	6.0 - 13.0	7.0 - 15.0
Compressive Strength	ISO 18515	MPa	22 - 40	25 - 42	22 - 38	25 - 40	21 - 37	24 - 38	20 - 34	22 - 34	15 - 34	18 - 36
Dynamic Elasticity Modulus	DIN 51915	GPa	5.0 - 8.0	6.0 - 9.0	5.0 - 8.0	6.0 - 9.0	5.0 - 8.0	6.0 - 9.0	5.0 - 9.0	6.0 - 10.0	5.0 - 9.0	5.0 - 10.0
Coefficient of Thermal Expansion	ISO 14420	10^{-6}/K	3.0 - 4.0	2.8 - 3.7	2.8 - 3.8	2.6 - 3.5	2.7 - 3.7	2.5 - 3.4	2.6 - 3.4	2.4 - 3.2	2.0 - 4.5	1.8 - 4.0
Thermal Conductivity	ISO 12987	W/mK	5 - 9	6 - 11	7 - 13	9 - 17	10 - 16	12 - 20	25 - 40	30 - 50	80 - 100	90 - 120
Real Density	ISO 9008	kg/dm^3	1.82 - 1.90		1.88 - 1.95		1.92 - 1.98		2.06 - 2.16		2.18 - 2.24	
Air Permeability	ISO 15906	nPm	1.0 - 5.0		1.0 - 5.0		0.5 - 4.0		0.5 - 3.0		0.2 - 3.0	
Abrasion	M191	%	1 - 3		1 - 4		2 - 6		15 - 30		30 - 70	
Sodium Vapour Resistance	M192	%	30 - 70		40 - 70		50 - 80		75 - 95		50 - 100	
Rapoport Expansion	ISO 15379-1	%	-	0.50 - 0.90	-	0.40 - 0.70	-	0.40 - 0.60	-	0.30 - 0.50	-	0.00 - 0.20
Ash Content	ISO 8005	%	4.00 - 8.00		3.00 - 6.00		2.00 - 4.00		0.30 - 1.50		0.10 - 0.60	

Specific Electrical Resistance (SER)

The level of SER is strongly influenced by the cathode grade. It has an important influence on the energy consumption of the pot, as it increases the voltage drop within the cathode block (CVD). As an example, an increase of the SER by 10 µΩm increases the CVD by 15 mV. For a 1 Mio ton smelter, this represents a loss of about 50'000 MWh per year equaling 2.5 Mio USD with an assumed energy price of 50 USD/MWh.

The variation (2σ) of the SER is also a good indicator of cracks in the cathode block.

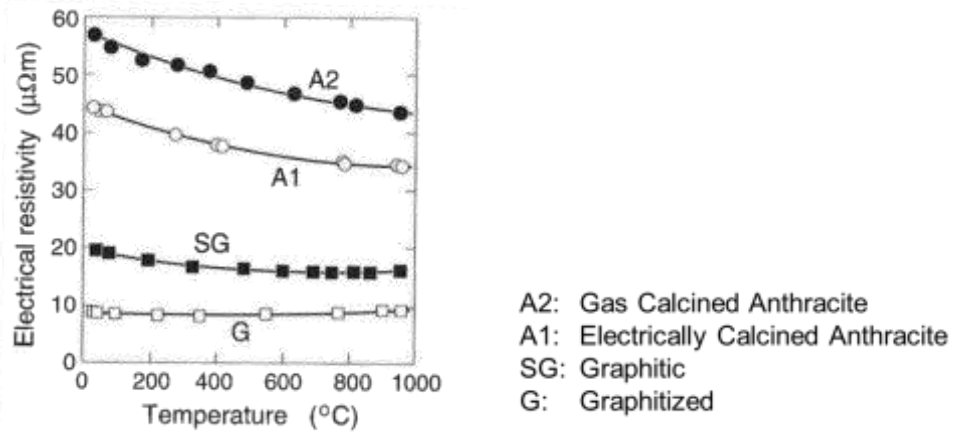


Fig. 5. SER as a function of the cathode grade and temperature [7]

Thermal Conductivity (TC) and Total Porosity (TP)

The level of TC and its temperature dependence are influenced by the cathode grade. Anthracitic blocks typically exhibit a TC around 6 W/mK, while graphitized blocks reach 100 W/mK.

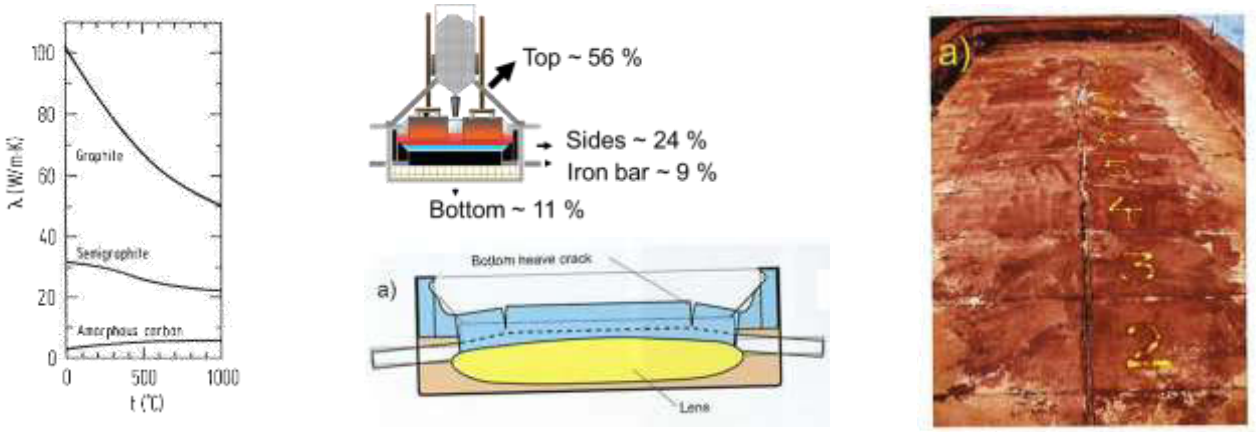


Fig. 6. TC as a function of the cathode grade, heat loss of pot and cathode heaving [7]

The TC of the cathode strongly influences the heat balance of the cell. Usually, the insulation in the bottom of the pot is adapted to the TC of the cathode. To do so, the insulation is designed according to the cathode grade in order to fix the 900°C isotherm at the collector bar level. If for instance a low TC cathode is placed in a pot with strong insulation, the 900°C isotherm will be too high and might lead to heaving of the cathode caused by a lens of aluminium carbide under the bottom blocks as shown in figure 6. This phenomenon is enhanced when the total porosity of the cathode is elevated.

Rapoport Expansion

The expansion due to sodium penetration is an important design parameter, as cathodes expand and deform the shell potentially resulting in pot leakage.

This effect is detected by the Rapoport expansion test. Its level is strongly influenced by the cathode grade. Graphitized blocks show a lower level of deformation while anthracitic blocks have the highest expansion.

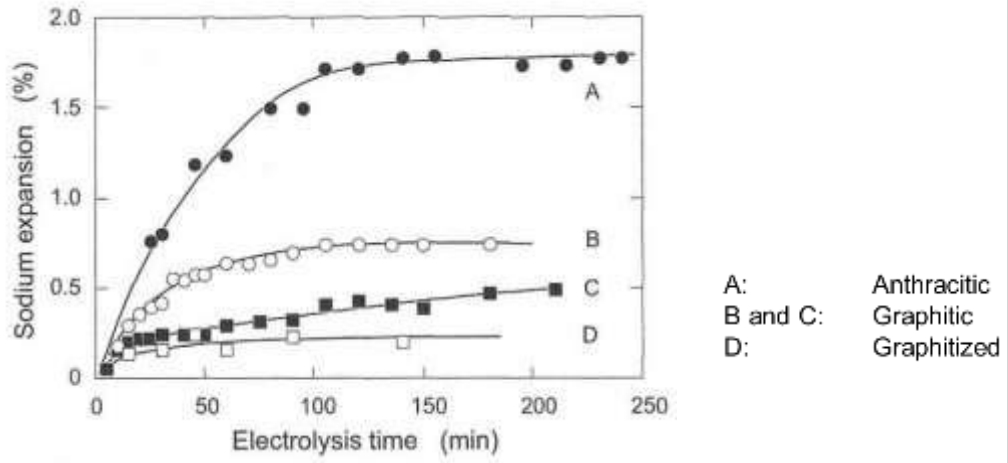


Fig. 7. Expansion due to Na penetration during electrolysis for different cathode grades [7]

Mechanical Strength

The mechanical integrity of the cathode is measured with the flexural and compressive strength. The measurement of the dynamic elasticity modulus indicates the brittleness of the cathode.

If the mechanical strength is not sufficient, breakage can occur during the start-up of the pot due to the thermal shock, as shown in figure 8. Breakage due to the collector bar design, metal penetration or bath crystallization can occur, if the blocks are not mechanically strong enough.

It is important to also take into account that during its life the cathode is exposed to sodium which can deteriorate the mechanical properties. For this reason, the sodium vapor resistance is tested to estimate the effect of Na penetration on the compressive strength level.

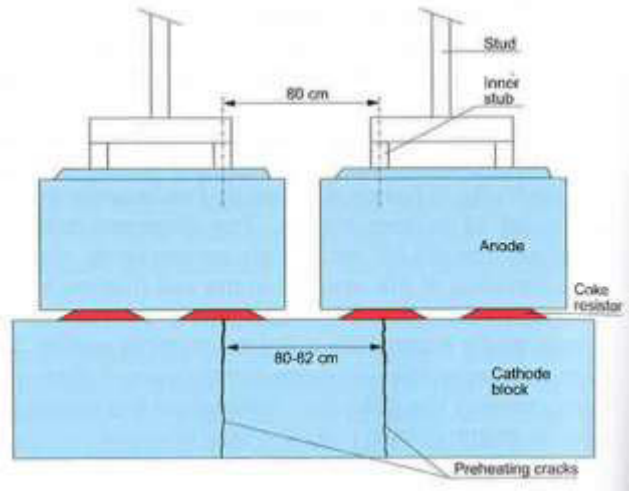
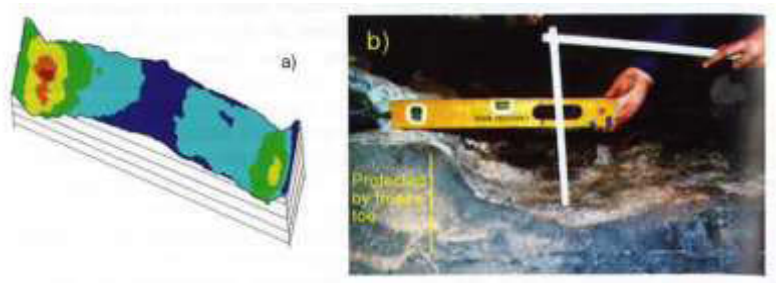


Fig. 8. Preheating cracks in cathode [7]

Abrasion

The wear of the cathode is most relevant, as it directly affects the lifetime of the cathode [8]. However, this mechanism is complex and depends on several factors related to the physical and chemical abrasion of the blocks like formation of aluminum carbide, electrical current distribution, but also bath and sludge movements.

The abrasion test developed by R&D Carbon measures the physical abrasion of the cathode. Even if the chemical reactions are not taken into account, it gives a good indication of the wear resistance of the block. The abrasion level strongly depends on the cathode grade; the tendency can be compared to the real wear rate.



Cathode Type	Abrasion	Wear	Erosion Time
30% Graphite	2%	2 cm/y	15 years
100% Graphite	15%	3 cm/y	10 years
Graphitized	50%	5 cm/y	6 years

Fig. 9. Cathode wear due to abrasion [7]

Testing of Ramming Paste

With the continuous improvement of the cathode block performance over many years, cell failures due to ramming paste or increased cathode voltage drop due to the relatively lower quality become a critical concern [9]. Historically, a large range of ramming paste types have been used in the industry from hot to tepid to cold ramming paste. Today, room temperature (temperature window 15-35 °C) or tepid ramming pastes (35-50 °C) are predominantly used with prebaked cathode blocks. Eco-friendly paste produced with PAH free binder is a new development that is currently offered by various suppliers [10].

Table 4.

Typical range of ramming paste

Properties		Method	Unit	Typical Range Cold Ramming Paste		
				Pressed Electrodes	Rammed Block	
					Vertical	Horizontal
Green Apparent Density		ISO12985-1	kg/dm^3	1.55 - 1.70	-	
Baking Loss		M131-1	%	6.0 - 9.0	-	
Baked Apparent Density		ISO12985-1	kg/dm^3	1.40 - 1.54	1.42 - 1.56	
Total Porosity		M134	%	18.0 - 24.0	-	
Specific Electrical Resistance		ISO 10143	µΩm	54.0 - 80.0	54 - 80	50 - 70
Flexural Strength		ISO 12986-1	MPa	4.0 - 7.0	2.0 - 6.0	3.0 - 9.0
Compressive Strength		ISO 18515	MPa	15 - 40	10 - 35	15 - 45
Static Elasticity Modulus			GPa	1.5 - 4.0	1.0 - 3.5	1.5 - 4.5
Coeff. of Thermal Expansion		ISO 14420	10^{-6}/K	3.00 - 4.00	3.00 - 4.00	2.00 - 3.00
Thermal Conductivity		ISO 12987	W/mK	2.00 - 7.00	2.00 - 7.00	2.00 - 9.00
Real Density		ISO 9008	kg/dm^3	1.700 - 1.940	1.700 - 1.940	
Abrasion		M191	%	1.0 - 3.0	1.0 - 3.0	
Air Permeability		ISO 15906	nPm	1.0 - 10.0	3.0 - 30.0	
Air Reactivity	Residue	ISO 12989-1	%	60.0 - 90.0	60.0 - 90.0	
	Dust		%	5.0 - 30.0	5.0 - 30.0	
	Loss		%	5.0 - 10.0	5.0 - 10.0	
Elements XRF	S	ISO 12980	%	0.30 - 0.60	0.30 - 0.60	
	Si		ppm	0 - 20'000	0 - 20'000	
	Fe		ppm	1'000 - 6'000	1'000 - 6'000	
	Al		ppm	0 - 20'000	0 - 20'000	
	Na		ppm	100 - 500	100 - 500	
	Ca		ppm	100 - 2'000	100 - 2'000	

Temperature Window of Ramming

The ramming behavior test is conducted to determine the temperature window at which the ramming paste has to be compacted into the pots. The type of paste should be chosen according to the geographical area and the conditions.

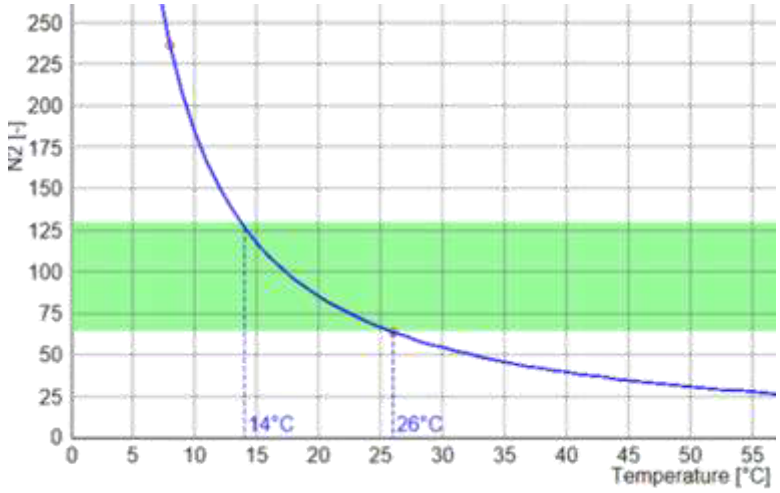


Fig.10. Example for minimum and maximum temperature of ramming

Paste Shrinkage

The shrinkage of the ramming paste during baking is relevant for crack formation in the peripheral seam. The relevant parameter is the shrinkage occurring when the paste becomes solid (300-500°C) to the maximum temperature (950 °C).

A high shrinkage during baking is not desirable as it can lead to leakage of the cell.

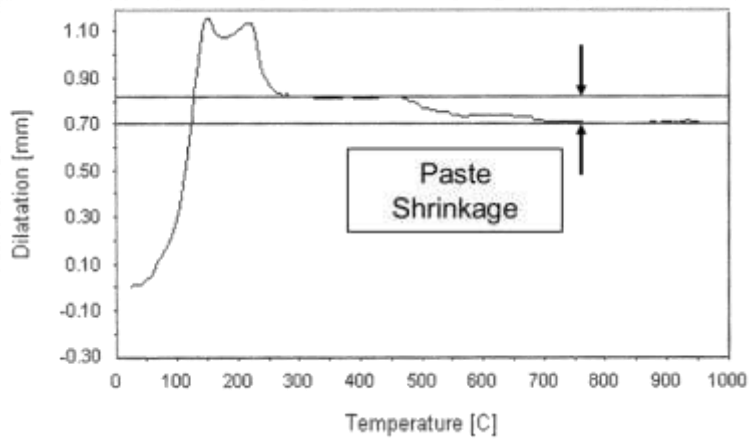


Fig. 11. Typical example of ramming paste shrinkage as a function of the temperature

Cohesion between Layers

The cohesion between layers can be evaluated by the production of a pilot rammed block. After forming with a pneumatic hammer at a pre-determined temperature, the green block is baked and cores are drilled in vertical and horizontal direction. The cores are then tested for the properties given in table 4.

The comparison of the properties in the two directions gives an indication of the cohesion between layers.

Fig. 12. Stratification [6] and core orientation of rammed block

Pressed pilot blocks are usually also manufactured, baked and tested to determine the intrinsic quality of the paste. The difference between the results of the pressed and rammed samples gives an indication of the rammability of the paste.

Conclusions

The characterization of the anodes, cathodes and ramming paste according to standardized test methods is essential:

- to check their suitability for their usage in the pots
- to ensure that the specs (for producer and user) are met
- as a tool to quantify and systematically improve the carbon product quality and eventually their performance in the pots

Testing of the relevant properties allows the timely reaction to quality variations and avoids trial and error testing in the pots, which would be the most expensive way of proof-testing.

REFERENCES

1. M. Meier, “Anode Performance and Impact on Smelter Cost”, NFM Congress Krasnoyarsk, 2015
2. R. Perruchoud et al. “Survey on Worldwide Prebaked Anode Quality”, Light Metals 2004
3. M. Meier et al. “Anodes – From the Raw Materials to the Pot Performance”, Training Course Proceedings 2016, R&D Carbon
4. “Cracking Behavior of Anodes”, R&D Carbon Book, 1996
5. W. Fischer et al. “Interdependence between Anode Net Consumption and Pot Design, Pot Operating Parameters and Anode Properties, Light Metals 1991
6. R. Perruchoud et al. “Dust Generation and Accumulation for Changing Anode Quality and Cell Parameters”, Light Metals 1999
7. M. Sorlie and H. Oye “Cathodes in Aluminium Electrolysis”, 3rd Edition, Aluminium Verlag Düsseldorf, 2010
8. R. Perruchoud et al. “Coke Selection Criteria for Abrasion Resistant Cathodes”, Light Metals 2011
9. R. Perruchoud et al. “Production and Performance Aspects of Ramming Paste”, Light Metals 1999
01. B. Allard et al. “Performances of green and eco-friendly ramming pastes in EGA pots”, ICSOBA 2015

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ЗА СЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ КОНСТРУКЦИИ ОБОЖЖЁННОГО АНОДА

В.Ю. Бузунов [1], В.Х. Манн [2], И.В. Черских [1], А.А. Солдатов [1], С.А. Кошкарев [1], Д.А. Джонсон [1], А.В. Завадяк [1]

[1] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

[2] РУСАЛ Глобал Менеджмент Б.В., г. Москва, Россия

Расход обожженного анода определяется не только физико-химическими свойствами самого анода, но также его формой и размерами.

Ранее в компании «РУСАЛ» для снижения неэлектролитического расхода углеродного материала верхняя часть анодов имела т.н. «полочку» высотой 100 мм. Основной недостаток такой формы – это увеличение скорости сгорания в конце анодного цикла, образование пены, атака ниппелей анододержателей электролитом, снижение эффективной площадь анода, нарушение распределения тока в анодном массиве.

Для исключения указанных недостатков, методом математического моделирования была рассчитана и затем испытана на опытных участках оптимальная конфигурация анода: была уменьшена полочка, увеличена глубина ниппельного гнезда, высота и ширина анода. Аноды с такой конфигурацией оказалась значительно эффективнее.

Аноды с новой конструкцией стали использоваться на всех сериях электролиза ОА. За счет изменений формы, снижены расход анодов на 5-7,5 кг/тAl и расход электроэнергии от 85 до 290 кВт·ч/тAl (в зависимости от типа электролизера).

Введение

Хорошо известно, что основной вклад в расход обожженных анодов вносят его физико-химические свойства, конструкция электролизера и параметры электролиза. На рисунке 1 показана классическая диаграмма расхода анода из статьи Werner Fisher [1], там же приведено уравнение, с помощью которого легко оценить вклад каждой из составляющих в нетто расход анода.

$$NC = C + \frac{334}{CE} + 1.2\,(T^0C - 960) - 1.7CRR + 9.3AP + 8TC - 1.5ARR \qquad (1)$$

где: NC – нетто расход анода, кг/т Al, C – фактор ванны (270 – 310 определяется эмпирически), CE – выход по току, T – температура электролита, ºC, CRR – реактивность в CO_2,%, AP – воздухопроницаемость, nPm, TC – теплопроводность, Вт/м·К, ARR – реактивность в воздухе,%.

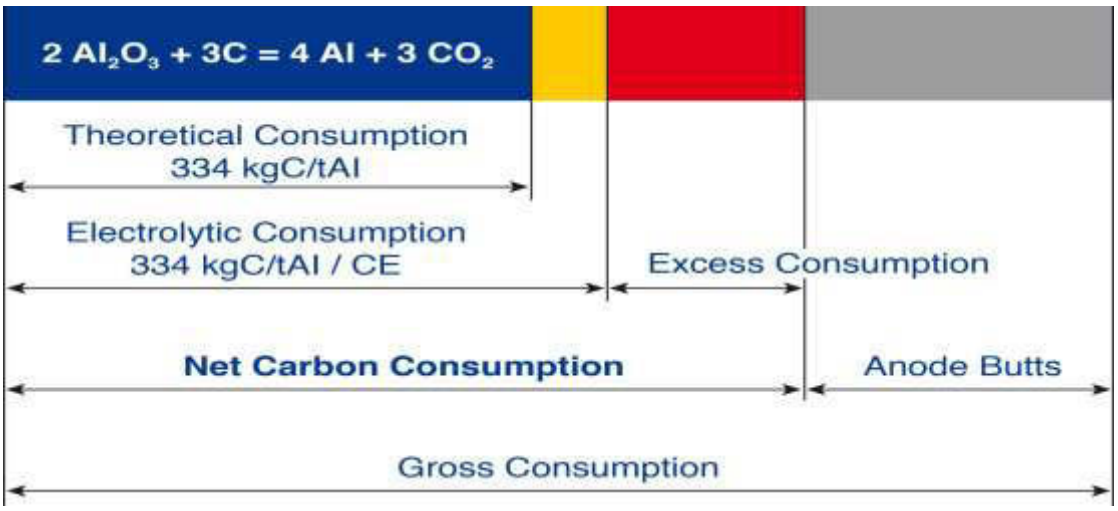


Рис. 1. Диаграмма расход анода [1]

Кроме того, на расход анода оказывает большое влияние его форма: конфигурация верха, высота, длина, ширина и их отношение, глубина ниппельного гнезда, форма граней, высота, ширина, расположение пазов.

Расходы на производство и покупку анодов существенно влияют на себестоимость производства алюминия. Их доля от компании к компании колеблется в диапазоне 12-14%. Поэтому каждый производитель, ищет свою оптимальную форму анода, подходящую к конструкции электролизеров, и удовлетворяющую ряду коммерческих требований при покупке блоков на стороне: как минимум это унификация формы и размера для разных типов электролизеров, и достижение баланса между минимума массы и продолжительностью цикла.

В мире используется множество форм анода, некоторые из них приведены на Рис.2.

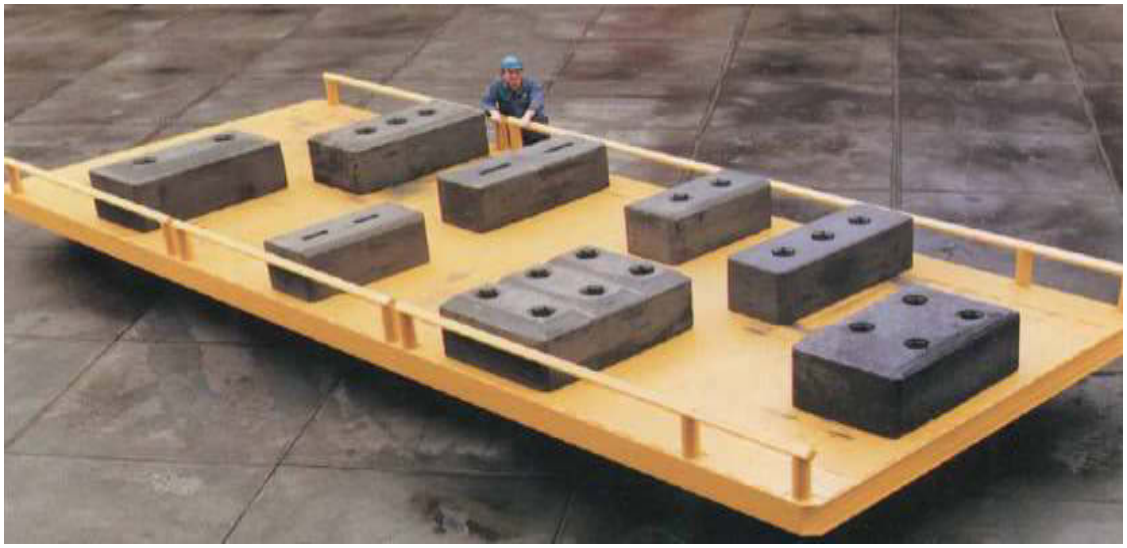


Рис. 2. Пример различных форм обожженных анодов [2]

Как и многие другие производители, компания РУСАЛ в 2015 году перешла на новую форму анода. Причины и результаты перевода описаны в этой статье.

Мотивация изменения формы анода

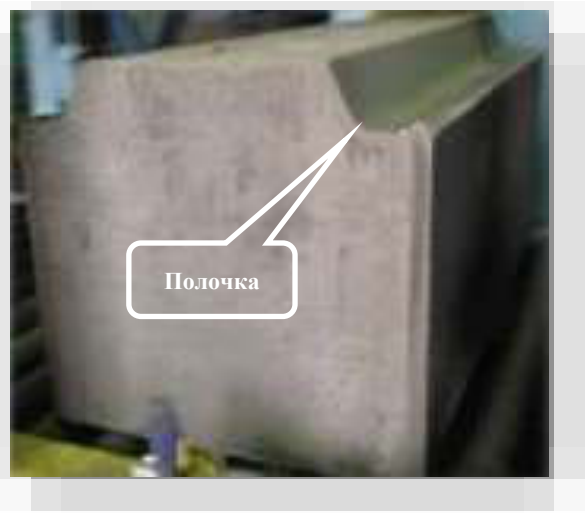


Рис.3. Анод с полочкой 100мм

Рис.4. Огарок анода с полочкой

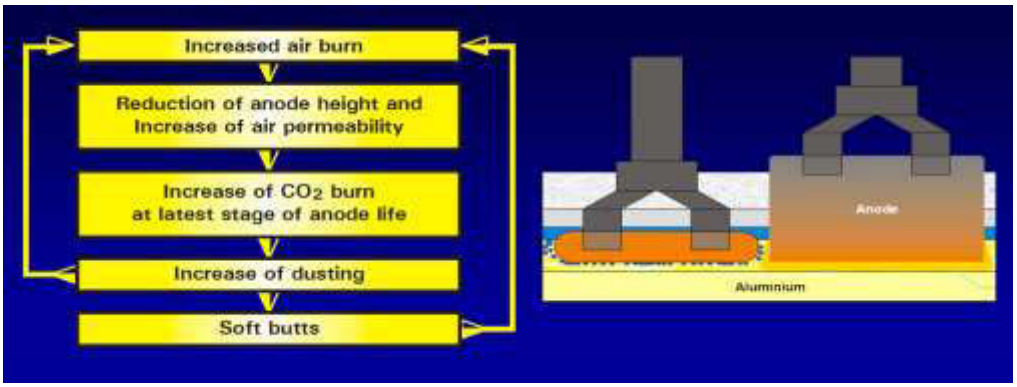


Рис. 5. Механизм развития «углеродного» кризиса

До 2015 года на заводах РУСАЛа, с целью снижения, как казалось тогда, непроизводительного расхода углеродного материала, сечение верхней части анода уменьшалось в виде «полочки» высотой 100 мм (рис.3). Часто в процессе работы таких анодов в последние несколько суток цикла, вследствие окисления на воздухе и/или нарушения токораспределения, огарок на отдельных ОА уменьшался настолько, что он практически полностью покрывался слоем электролита. Как следствие, проходила его пропитка криолит-глиноземным расплавом, а ниппеля анододержателей подвергались интенсивному электрохимическому растворению и разрушению Пропитанные компонентами электролита, так называемые «мягкие» огарки вовлекались в производство. Применение пропитанных огарков увеличивало количество каталитических примесей Na и Ca в анодах, снижая их CRR и увеличивая скорость сгорания. Некачественные аноды, также являлись причиной роста их осыпаемости, появления угольной пены, роста концентрации углерода в электролите, как следствие, роста сопротивления электролита. Рост сопротивления приводит к снижению межполюсного расстояния, нарушению распределения тока и появлению конусов на подошве анодов. И снова все это приводило к увеличенной скорости сгорания и провоцировало дальнейшее уменьшение высоты огарка их пропитку электролитом и.т.д. Так, появление небольшого количества анодов с аномально маленькими огарками, могло запустить механизмы обратной связи, которые приводили к ухудшению качества анодов, и распространению проблем на все электролизное производства.

Такие циклически возникающие проблемы, специалисты R&D Carbon назвали “углеродным кризисами» на рисунке 5, показана схема развития углеродного кризиса из работы [3].

Для выхода из углеродного кризиса требуется временное увеличение цикла анода и 2-3 месяца. Основным приоритетом является снижение до минимума осыпаемости анода. По оценке [6] ущерб от повышенного пенообразования может составить примерно 63 $/тAl.

Очевидно, что вероятность возникновения такого кризиса, при прочих равных условиях будет зависеть от того, насколько устойчив верх анода к окислению на воздухе. Поэтому специалисты компании РУСАЛ поставили задачу найти оптимальную форму анода, для того чтобы найти компромисс между:

- устойчивостью верха анода,
- его массой.

Для этого было проведена оценка разных вариантов форм анодов на математической модели, и испытание наилучших форм на опытных участках.

Математическое моделирование

Моделирование было проведено с помощью моделей теплового и потенциального полей на базе программного обеспечения ANSYS для электролизёра на 300 кА. Рассматривалось большое количество вариантов, с различными геометрическими размерами блоков, высотой «полочки», наличием и отсутствием фасок и др.

В качестве критериев выбора оптимальной формы были приняты:

- мин. температура электролита,
- мин. напряжение на ванне,
- мин. возможное межполюсное расстояние,
- мин. расход электроэнергии,
- мах. выход по току
- оптимум силы тока , проходящей через огарок,
- падение напряжение в анодном блоке,
- равномерное распределение на подошве анода.

В таблице 1, приведены некоторые результаты мат. моделирования, в частности показана зависимость температуры электролита, напряжения на ванне, падения напряжения в аноде, силы тока в огарке от высоты полочки.

Таблица 1.

Некоторые результаты моделирования влияния высоты полочки

Высота верхней полочки, мм	Ток на огарке, А	Температура электролита, °С	Напряжение, В	Падение напряжения в аноде, В
0	8851	957	4,48	0,349
50	8822	958	4,48	0,352
70	8815	956	4,49	0,356
100	8790	955	4,518	0,366

На рисунке 6 показано распределения плотностей тока по подошве анода

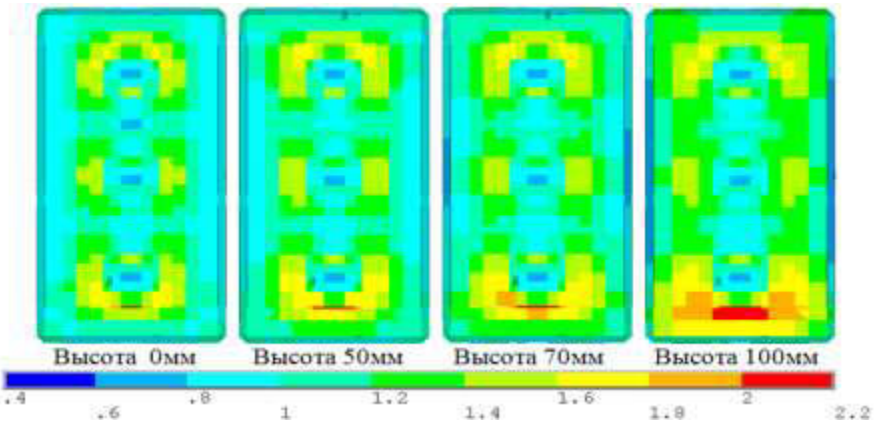


Рис. 6. Распределение плотности тока по подошве анодного блока при различной высоте полочки, А/мм^2

На рисунке показано, что с уменьшением высоты «полочки» наблюдается перераспределение плотности тока по подошве анода. При максимальной высоте «полочки» происходит увеличение плотности тока по центру анода и снижение плотности тока по периферии, что связано с ухудшением условий для распределения тока по объему анодного блока. Данная ситуация будет усугубляться по мере срабатывания анодного блока. Кроме того, проведенный расчет на термоэлектрической модели, показал, что при толщине основной части огарка до 50 мм ток в периферийной зоне практически равен «0», при этом перепад возрастает примерно на 14 мВ, по сравнению с огарками с толщиной основной части более 50 мм.

По результатам моделирования было определена конфигурация анода, удовлетворяющая двум вышеназванным требованиям (рис 7), с величиной полочки 50 мм и с двумя пазами.

Промышленные испытания

Для принятия решения о переходе на новую форму анода, на заводах компании: в Красноярске и Иркутске были организованы опытные участки, на которых в течение 3-х месяцев проходили испытания аноды новой формы. В ходе испытаний оценивалась эффективность использования анодов в электролизном производстве, возможность участков по подготовке и монтажу анодов новой формы, очистке и демонтажу огарков.

По результатам испытаний, проведенным в электролизном производстве, выявили, что высота огарка на новых анодах выше на 2-3 см, это позволило увеличить цикла на 1 сутки и снизить расхода анода (брутто) на 5 кг/тAl (рис.8).

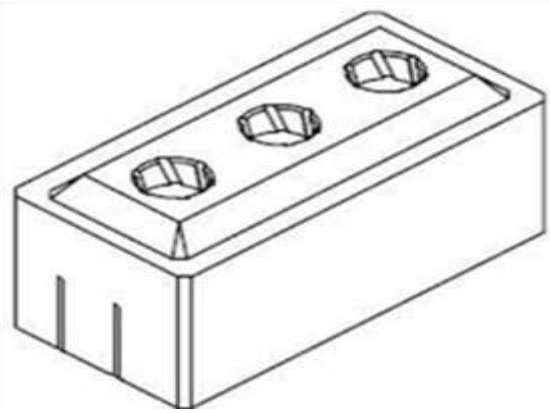


Рис.7. Новая форма анода с «полочкой» 50мм

Рис. 8. Огарок анода с «полочкой» 50мм

Наряду с повышением ТЭП электролизного производства, после начала использования анодов новой формы, произошло улучшение качества огарков, используемых в виде возвратов в производстве анодов, что позволило значительно улучшить и стабилизировать характеристики обожженных анодов собственного производства:

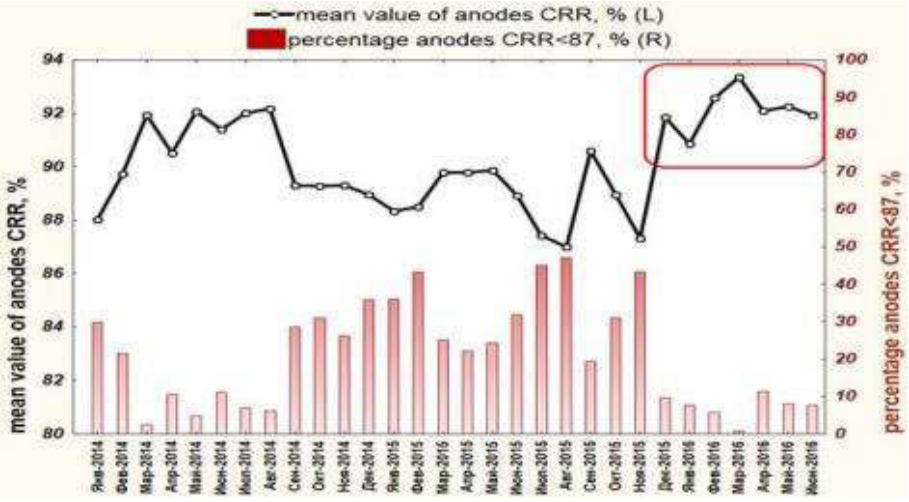


Рис.9. Изменение CRR обожжённых анодов

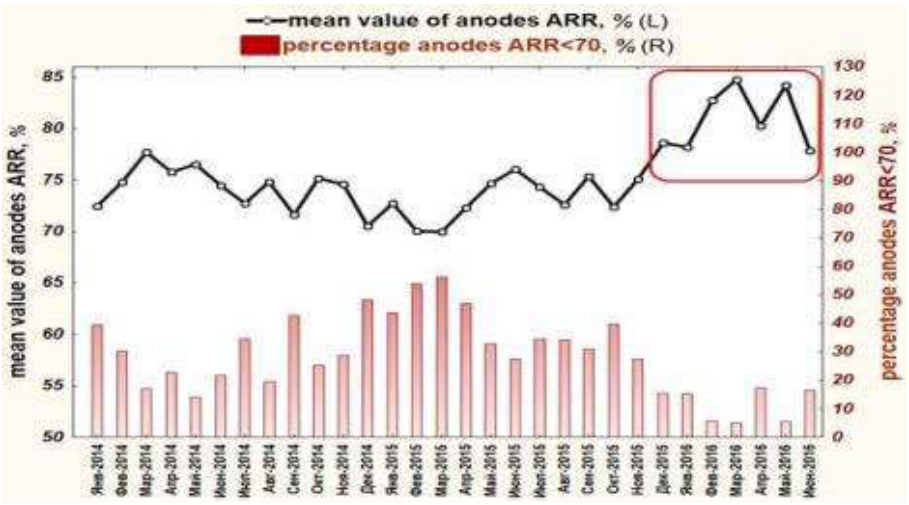


Рис.10. Изменение ARR обожженных анодов

На графиках показано, что произошло улучшение показателей:

- CRR – увеличение среднего уровня с 89,6 до 92,2%; доля отклонений ниже предела 87% снизилась в 3 раза - с 25,4 до 6,8%;
- ARR – увеличился с 73,8% до 81,3%; доля отклонений ниже предела 70% также снизилась в 3 раза с 33,5 до 10,9%.

Для производства анодов новой формы на Саяногорском заводе была проведена замена оснастки вибропрессов, замена клещевых захватов на кранах-штабелерах и грузоподъемных механизмов, установлены машины для прорезки пазов.

После организации производства на САЗе и заводах поставщиках анодов новой конструкции, все серии электролиза ОА были переведены на их использование. За счет указанных изменений был снижен расход анодов, уменьшены средний уровень шума и падение напряжения в аноде, и соответственно расход электроэнергии. Основные результаты, увеличившие эффективность производства алюминия-сырца по заводам с ОА: снижение расхода электроэнергии – от 85 до 290 кВт·ч/тAl, снижение расхода обожженных анодов – от 5 до 7,5 кг/тAl.

Дальнейшие пути повышения эффективности производства

Дальнейшим шагом повышения эффективности было решение опробовать анод с закруглением граней, цель – снижение расхода анода за счет уменьшения веса блока.

Рассматривались различные варианты:

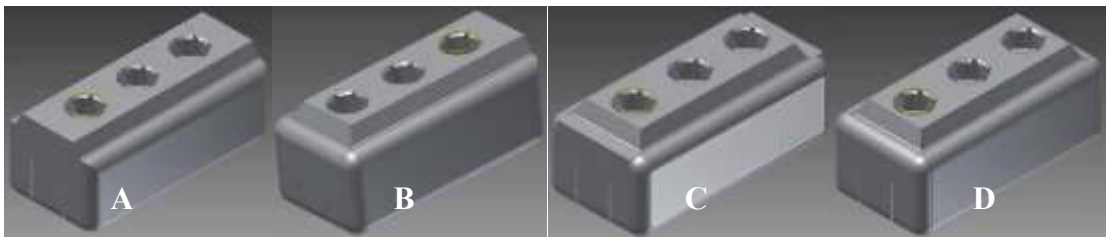


Рис.11. Варианты анодов со скругленными гранями

Для промышленных испытаний был выбран анод типа «D», это форма «нового» - оптимизированного анода, но со скруглёнными гранями.

Рис.12. «Новый» анод со скругленными гранями

Промышленные испытания проводились на трех заводах: Саяногорском, Красноярском и Иркутском, на различных типах электролизеров. Эффективность использования анодов со скругленными гранями оценивалась в течение трех месяцев. В ходе испытаний было отмечено, что огарки имеют правильную геометрическую форму, выгорания с боковой и торцевой части огарка не зафиксированы, снижение расхода обожженных анодов составило от 4 до 22 кг/тAl, что позволяет снизить затраты в среднем на 6,5 $/тAl. По результатам проведенных испытаний данный анод рекомендован к внедрению

Выводы

Проведение комплексных работ по математическому моделированию и промышленным испытаниям позволило провести выбор и оценку эффективности новой конструкции обожженного анода. Оптимизация геометрических размеров анода, глубины ниппельного гнезда, формы граней, применение пазов, позволило повысить эффективность производства алюминия – снизить расход обожженных анодов на 5-7,5 кг/тAl и расход электроэнергии на 85 до 290 кВт ч/тAl (в зависимости от типа электролизера)., повысить качество выпускаемых обожженных анодов: CRR до 92,2%, ARR до 81,3%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Influence of Anode Quality on Smelter Performance and Production Cost, Dr. Markus Meier, Raymond Perruchoud, R&D Carbon Ltd., 31st Int. Conference ICSOBA, V Int. Congress Non-Ferrous Metals Krasnoyarsk, 2013
2. R&D Carbon Ltd, Testing equipment, ООО «Легкие металлы» эксклюзивный представитель R&D Carbon в России, 2013
3. Carbon Consumption and Ways to its Reduction, Dr. Markus Meier, R&D Carbon Ltd., Congress Non-Ferrous Metals Krasnoyarsk, 2012
4. Вольфсон Г.Е., Ланкин В.П. Производство алюминия в электролизерах с обожженными анодами. - М.; Металлургия, 1974.
5. Э.А.Янко, Аноды алюминиевых электролизеров, М; Издательский дом «Руда и металлы», 2001.
6. Anode Performance and Influence on Smelter Cost, Dr. Markus Meier and Raymond Perruchoud, R&D Carbon Ltd, VII Intl. Congress & Exhibition - Non-Ferrous Metals and Minerals, Krasnoyarsk, Russia, 2015

INNOVATION OF PREBAKED ANODE DESIGN TO ENHANCE PRODUCTIVITY

V.Yu. Buzunov[1], V.Kh. Mann[2], I.V. Cherskikh[1], A.A. Soldatov[1], S.A. Koshkarev [1], J. Johnson[1], A.V. Zavadyak [1]

[1] RUSAL ETC LLC, Krasnoyarsk, Russia

[2] RUSAL Global Management B.V., Moscow, Russia

Introduction

It is common knowledge that the main contributors to consumption of prebaked anodes are their physical-chemical properties, cell design and electrolysis variables. Fig. 1 shows classical diagram of anode consumption from the paper by WernerFisher [1], it also gives an equation that helps evaluate contribution of each component of anode net consumption.

$$NC = C + \frac{334}{CE} + 1.2\,(T^0C - 960) - 1.7CRR + 9.3AP + 8TC - 1.5ARR \quad (1)$$

where: NC is net carbon, kg/t Al, C is the cell factor (270 – 310 defined empirically), CE is the current efficiency, T is the bath temperature, °C, CRR is the CO_2 reactivity, %, AP is the air permeability, nPm, TC is the heat conductivity, W/m ·K, ARR is the air reactivity,%.

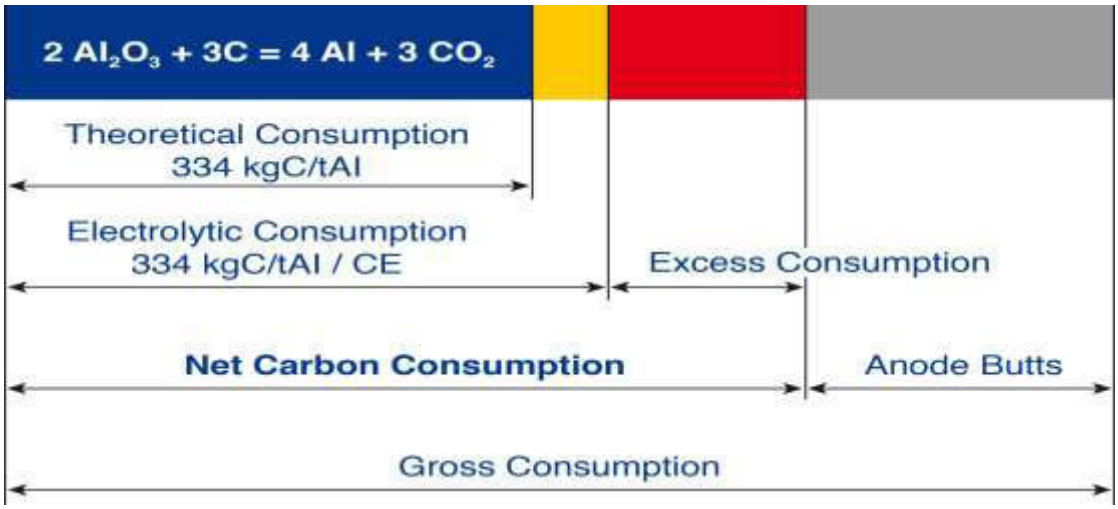


Fig. 1. Anode consumption diagram [1]

Besides, anode consumption is largely affected by its shape, configuration of its top, height, length, width and their ratio, stub hole depth, the shape of its faces, height, width and location of slots.

Anode production and purchase expenses have a big effect on the cost of aluminum production. Their share varies with companies from 12 to 14%. Therefore, every producer is searching for its optimum anode shape matching the cell design and meeting commercial requirements when purchasing anode blocks elsewhere: as a minimum this involves shape and size unitized for different cell types and balance between the minimum of the mass and cycle length.

Anode shapes used in the world are numerous, some of them are shown in Fig. 2.

Fig. 2. Prebaked anodes of various forms [2]

Like many other producers in 2015 “RUSAL” company changes over to a new anode shape.. This article describes causes and results of this conversion.

Motivation of anode shape modification

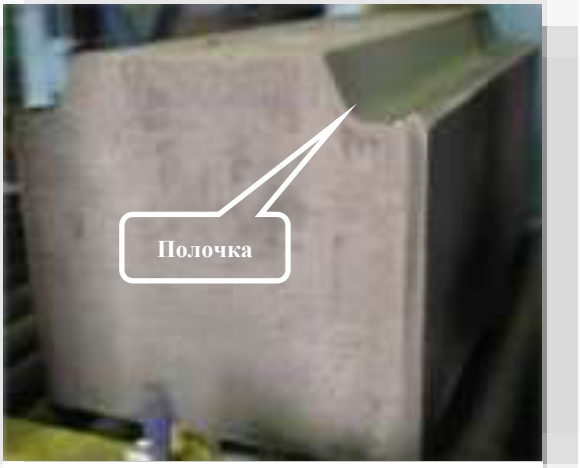


Fig. 3. Anode with 100 мм lip

Fig. 4. Butt of anode with lip

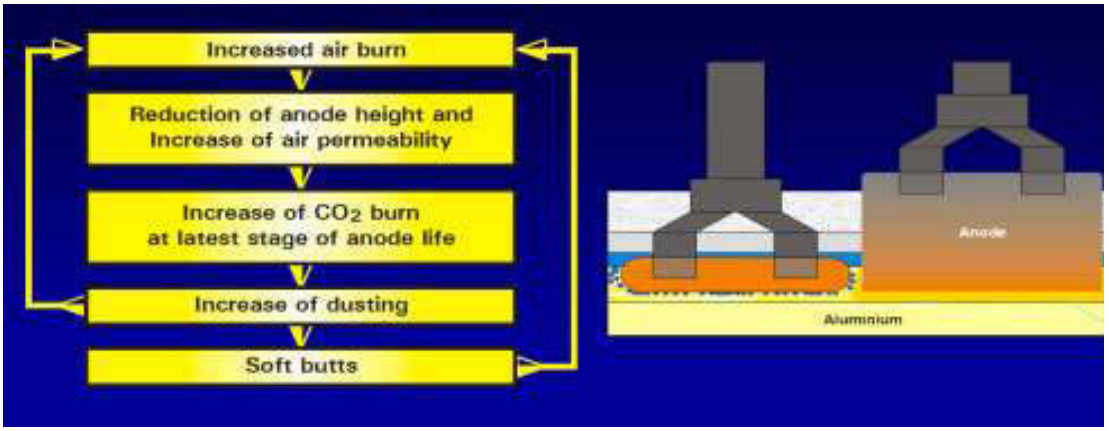


Fig. 5. “Carbon crisis” development mechanism

Until 2015 to reduce as it was thought at that time non-productive consumption of carbon material "RUSAL" plants the section on the upper part of the anode was decreased by a 100 mm high "lip" (Fig. 3).

During operation on individual prebaked anodes in several last days of the cycle the air burn and/or disturbance of current distribution frequently decreased the butt so much that it was practically covered with a layer of bath. This butt was impregnated with cryolite-alumina melt and the anode assembly stub was intensively electrochemically dissolved and deteriorated. The so called "soft" butts" impregnated with bath components were reclaimed. Impregnated butts improved the amount of catalytic Na and Ca impurities in the anodes and increased their burn off rate. Low quality of the anodes also was the cause of their dust loss, dusting, and increased carbon concentration in the bath due to increasing resistance of the bath. Increased resistance reduces anode-cathode distance, disturbs current distribution and results in emergence of spikes on the anode bottom. This again increased the burn off rate and provoked further decrease of butt height, their impregnation with baths, etc. Small quantity of anodes with anomalously little butts could trigger the feedback mechanisms which deteriorated anode quality and the problems extended over the entire electrolysis production. R&DC experts call such cyclically emerging problems "carbon crises"; Fig. 5 shows a diagram of carbon crisis development from [3].

To emerge from carbon crisis it is necessary to temporarily increase the anode cycle and 2-3 months. The top priority is to minimize anode dusting. According to [6] the damage from elevated dusting can amount to approximately 63 $/t Al.

It is obvious that, other conditions being equal, the probability of such a crisis will depend on the resistance of the anode top to air reactivity. So, RUSAL specialists posed the problem to find an optimum shape of the anode to compromise between:

- resistance of the anode top,
- its mass.

For this purpose different versions of anode shapes were evaluated by mathematical modeling, the best shapes were tested in experimental areas.

Mathematical modeling

Mathematical modeling was carried out on heat and potential field models based on ANSYS software for a 300 kA cell. Numerous version considered included different geometrical dimensions of the blocks, height of the "lip", facetted anode edges and without them, etc.

For optimum shape selection criteria we took:

- min. bath temperature,
- min. cell voltage,
- min. possible anode-cathode distance,
- min. electric energy consumption,
- max current efficiency,
- optimum amperage running through the butt,
- anode block voltage drop,
- uniform distribution on the anode bottom.

Table 1 presents some results of mathematical modeling, specifically, dependence of bath temperature, cell voltage, anode voltage drop, amperage in the butt on the lip height.

Table1.

Some results of modeling the effect of lip height

Height of the top lip, mm	Butt current, A	Bath temperature, °C	Voltage, V	Anode voltage drop, V
0	8851	957	4.48	0.349
50	8822	958	4.48	0.352
70	8815	956	4.49	0.356
100	8790	955	4.518	0.366

Fig. 6 shows distribution of current densities over the anode bottom.

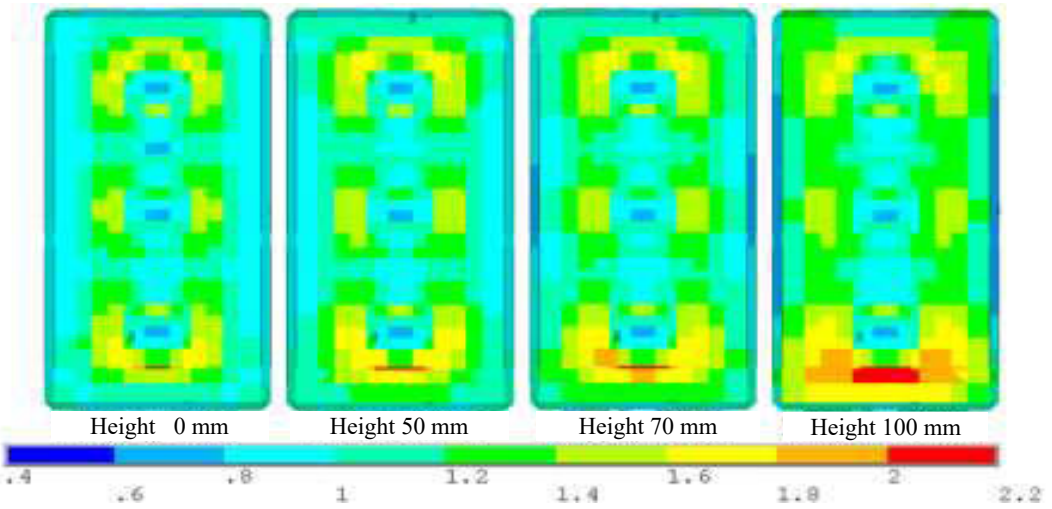


Fig. 6. Distribution of current densities over the anode bottom with different lip height, A/mm^2

The figure shows that as the “lip” height decreases the current density over the anode bottom is observed to redistribute. At maximum “lip” height the current density at the anode center increases and the current density over its periphery decreases – this is due to deteriorating conditions for the current to distribute over the anode block volume. This situation aggravates with the wear of the anode block. Besides, the calculus carried out on the mathematical model showed that given the width of the main part of the butt up to 50 mm, the current in the peripheral zone is practically «0», the different increases by about 14 mV, as compared to the butts 50 mm thick in their main part.

Modeling results helped define anode configuration meeting the two above mentioned requirements (Fig. 7), with lip 50 mm high and two slots.

Industrial tests

To make the decision to convert to the new anode shape Krasnoyarsk and Irkutsk RUSAL smelters arranged experimental areas where the anodes with new shapes were tested for 3 months. The tests evaluated efficiency of anodes in electrolysis production, feasibility of the areas to prepare and rod the anodes with modified shape, butt cleaning and stripping. Tests carried out in electrolysis production show that the height of the butts on new anodes is 2-3 mm higher; this made possible to increase the cycle by 1 day and reduce gross anode consumption by 5 kg/t Al (Fig. 8).

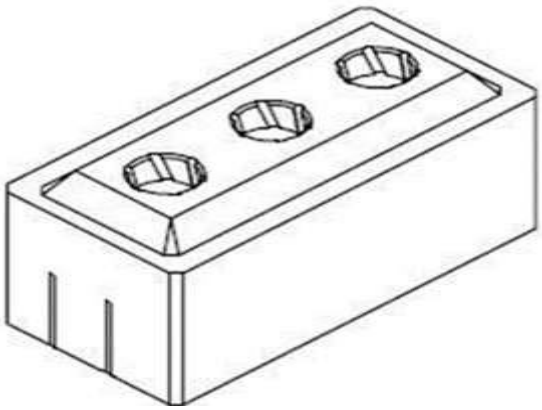


Fig. 7. New shape of the anode with 50 mm “lip”

Fig. 8. Anode butt with 50 mm “lip”

Along with improvement of technical and economic performance of electrolysis production implementation of anodes with new shape improved the quality of butts used as scrap in anode production and stabilize characteristics of homemade prebaked anodes:

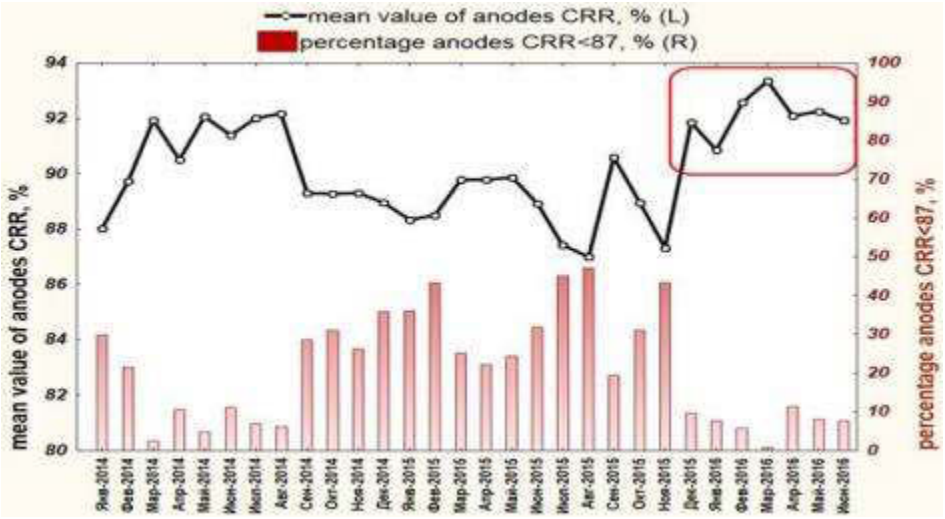


Fig. 9. Variation of CRR of prebaked anodes

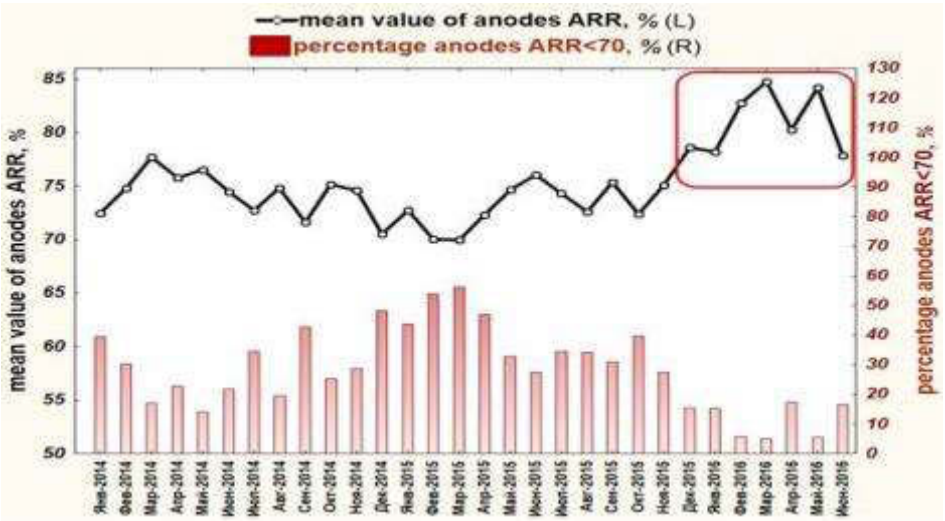


Fig. 10 Variation of ARR of prebaked anodes

The plots show improved performance:

- CRR – average level increase from 89.6 to 92.2%; the part of deviations below the limit of 87% decreased 3 times – from 25.4 to 6.8%;
- ARR – increased from 73.8% to 81.3%; the part of deviations below the limit of 70% also decreased 3 times – from 33.5 to 10.9%.

To produce anodes of new shape Sayanogorsk smelter replaced tooling of vibrating presses, replaced anode grabs on stacking cranes and hoisting mechanisms, installed slotting machines.

After organization of production at SAZ and plants supplying anodes of modified design all prebaked anode potlines were converted to new anodes. These changes reduced anode consumption, average noise level and anode voltage drop and, consequently electric energy consumption. Main results increasing efficiency of raw aluminum production at the plants with prebaked anodes: reduced energy consumption – from 85 to 290 kW·h/t Al, reduced consumption of prebaked anodes – from 5 to 7.5 kg/t Al.

Ways forward to enhance productivity

The next step to enhance the efficiency was the decision to test anodes with chamfered edges to reduce weight of the block to decrease anode consumption.

Under consideration were different versions:

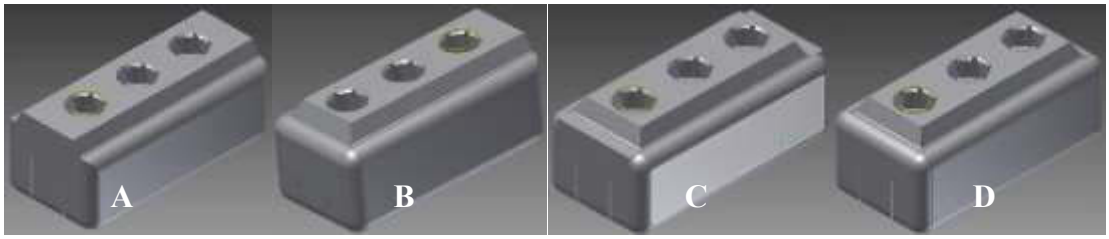


Fig. 11. Anode versions with chamfered edges

For industrial tests we chose “D” type anode – this is the shape of the “new” optimized anode with chamfered edges.

Fig. 12 “New” optimized anode with chamfered edges

Industrial tests were carried out in three smelters: Sayanogorsk, Krasnoyarsk and Irkutsk, on different cell types. Performance of the anodes was evaluated for three months. The tests showed that the butts are of regular geometric shape, no burn off at the end and side parts of the butt were observed, reduction of prebaked anode consumption was from 4 to 22kg/t Al, this makes possible to reduce costs on the average by 6.5 $/тAl. Test results made possible to recommend implementation of the anode

Conclusions

Comprehensive work on mathematical modeling and industrial tests made possible to choose and assess performance of the prebaked anode of new design. Optimization of geometric dimensions of the anode, depth of the stub hole shape of faces made possible to improve efficiency of aluminum production – to reduce prebaked anode consumption by 5-7.5 kg/t Al and electric energy consumption by 85 to 290 kW·h/t Al (depending on the cell type), to improve quality of produced prebaked anodes: CRR up to 92.2%, ARR up to 81.3%.

REFERENCES

1. Influence of Anode Quality on Smelter Performance and Production Cost, Dr. Markus Meier, Raymond Perruchoud, R&D Carbon Ltd., 31st Int. Conference ICSOBA, V Int. Congress Non-Ferrous Metals Krasnoyarsk, 2013
2. R&D Carbon Ltd, Testing equipment, Light Metals Ltd., exclusive representative of R&D Carbon in Russia, 2013
3. Carbon Consumption and Ways to its Reduction, Dr. Markus Meier, R&D Carbon Ltd., Congress Non-Ferrous Metals Krasnoyarsk, 2012
4. G.E. Volfson, V.P. Lankin. Production of aluminum in cells with prebaked anodes. M.: Metallurgiya, 1974
5. E.A. Yanko, Anodes of aluminum cells. M: Izdatelsky dom “Ruda I Metally” 2001
6. Anode Performance and Influence on Smelter Cost, Dr. Markus Meier and Raymond Perruchoud, R&D Carbon Ltd, VII Intl. Congress & Exhibition - Non-Ferrous Metals and Minerals, Krasnoyarsk, Russia, 2015

МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА АНОДА ЗА СЧЕТ ЭФФЕКТИВНОГО РАССЕИВАНИЯ ШИХТЫ ПРИ ПОДГОТОВКЕ АНОДНОЙ МАССЫ

А.Е. Никулкин

ROTEX, г. Ранкорн, Великобритания

В условиях жесткой конкуренции перед производителями анодов для производства алюминия, встает вопрос по увеличению рентабельности производства при минимизации издержек. При этом качество выпускаемых анодов должно отвечать требованиям производства и обеспечивать конкурентное преимущество.

Одним из путей решения этой задачи является оптимизация технологического процесса, а в частности – повышения эффективности рассеивания кокса при подготовке сортовых фракций для последующего приготовления анодной массы.

Для формирования качественной анодной массы гранулометрический состав сортовых компонентов коксовой шихты должен соответствовать жестким требованиям технических условий. В этом случае рецептура подготовки анода выдерживается, что, в свою очередь, приводит к увеличению срока службы анода, уменьшению сыпучести и пенообразования.

Для обеспечения высоких параметров рассеивания кокса крупнейшие производители алюминия используют грохоты производства ROTEX. Оборудование ROTEX успешно зарекомендовало себя в работе на алюминиевых заводах следующих производителей: RioTintoAlcan, BhpBilliton, Aluar и многих других. В России 45 грохотов ROTEX работают на 5 заводах ОК РУСАЛ.

Эффективность технологии грохочения ROTEX обеспечивается несколькими факторами.

Комбинированная геометрия движения грохота (круговое в головной части и возвратно-поступательное движение в хвостовой части). Круговое движение в головной части машины. позволяет равномерно распределять материал по всей ситовой поверхности без применения дополнительных питателей и распределителей. Эллиптическая траектория движения частиц в центральной части сита увеличивает время нахождения частицы на поверхности, а, соответственно, повышает эффективность просеивания. Возвратно-поступательно движение машины в хвостовой части создает эффект удара и позволяет разделять близкие по размеру частицы.

Низкая частота колебаний машин ROTEX намного бережнее воздействует на опорные металлоконструкции и не приводит к ускоренной усталости и разрушению металла, по сравнению с высокочастотной вибрацией.

Угол наклона сита составляет 4-6°, то есть оно почти горизонтально, что позволяет производить очень точное и высокоэффективное просеивание, благодаря тому, что проекция ячейки практически равна величине просеиваемой частицы.

Отсутствие вертикальных вибраций не позволяет материалу подпрыгивать на ситовой поверхности, увеличивая таким образом производительность при минимальной площади.

Оборудование ROTEX соответствует всем индустриальным нормам РФ и СНГ и рассчитано на эксплуатацию в режиме 24/7 с короткими перерывами на смазку. Все конструктивные элементы выполнены из качественной стали достаточной толщины. Машина полностью закрыта, что минимизирует выброс пыли.

Эргономика конструкции машины ROTEX и малые габариты и вес позволяют установить ее в ограниченном пространстве без значительных доработок существующих конструкций и коммуникация, что безусловно экономит средства на модернизацию.

Компания ROTEX основана в 1844 году. В России ROTEX работает через локальный офис в Москве с собственным техническим персоналом. Это позволяет решать любые технические вопросы эффективно и оперативно.

Оборудование ROTEX – современная надежная техника, которая позволяет эксплантату извлекать выгоду за счет минимизации прямых и эксплуатационных потерь. Таким образом,

использование современного технологического оборудования при рассеивании кокса, обеспечивает повышение качество анода, а соответственно, сокращает издержки на производство алюминия.

ANODE QUALITY IMPROVEMENT METHODS DUE TO EFFICIENT SCREENING OF SLAG DURING PREPARATION OF ANODE PASTE

A. E. Nikulkin

ROTEX, Rancorn, UK

Under the tough competition in aluminum industry, the manufacturers of anodes face the task of increasing production profitability and minimizing their costs. At the same time, the quality of anodes must comply to the industry requirements and become a competitive advantage.

One of the ways to solve this task is the optimization of production process, in particular, the improvement of efficiency of coke screening when preparing the graded fractions for the subsequent anode paste production.

To prepare high-quality anode paste, the grain-size composition of coke slag graded components must comply to strict technical requirements. In this case, the formulation of anode is observed and thus the anode lifetime increases, while flowability and foam-formation decrease.

To ensure higher screening efficiency of coke, the biggest manufacturers of aluminum use ROTEX screeners. ROTEX equipment has been successfully applied at aluminum plants as follows: RioTintoAlcan, BhpBilliton, Aluar, and many others. 45 screeners are being operated at 5 plants of UC RUSAL in Russia.

The efficiency of ROTEX screening technology is ensured by a number of factors.

Combined geometry of screener motion (circular at the feed end and gyratory-reciprocating at the discharge end). Circular motion at the feed end of the machine allows to distribute the material evenly over the whole screen surface, no additional feeders and separators required. Elliptical trajectory of particles motion at the middle of the screen increases the time of contact of the particles with the screen surface and consequently improves the efficiency of screening. Gyratory-reciprocating motion of the machine at the discharge end produces an impact effect and allows removing near-size particles.

Low-frequency vibration of ROTEX machines is not so harmful to the supporting structures and does not lead to metal fatique and destruction if compare to high-frequency vibrations.

The tilt angle of the screen is 4-6 degrees, this means that it is almost horizontal and this allows performing very precise and highly efficient screening due to the fact that the projection of a mesh is almost equal to the size of a particle subject to screening.

There are no vertical vibrations leading to jumping of material particles on the screen surface, and this increases the productivity of the machine with a minimum space required.

ROTEX equipment is compliant with all industrial standards of Russia and CIS countries, and designed to operate 24/7 with short intervals for greasing. All structural elements are made of high-quality steel of sufficient thickness. The machine is totally enclosed which minimizes dust extraction.

Ergonomics, small size, and weight of ROTEX machine allow installing the machine in a limited space without any considerable modifications to existing structures and infrastructure, which is obviously cost-effective for modernization.

ROTEX was established in 1844. ROTEX has local office in Moscow for operations in Russia. The office helps to solve any technical task efficiently and promptly due to own specialists located in Russia.

ROTEX equipment is an up-to-date reliable equipment allowing the operator to make profit by minimizing direct and operational costs. Thus, the use of up-to-date production equipment for coke screening ensures the quality improvement of anodes and subsequently reduces the costs of aluminum production.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ И ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПИЛЕНИЯ ПАЗОВ В ОБОЖЖЕННЫХ АНОДАХ

А.Н. Савина [1], *А.С. Жердев* [1], *Е.А. Старцев* [2], *А.В. Сивков* [2]

[1] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия
[2] «РУСАЛ Саяногорск», г. Саяногорск, Россия

Реализация проекта – Саяногорский алюминиевый завод, отделение обжига
Размещение машин – между печами и складом анодов
Изготовитель машин, поставщик технологии – компания «Оутотек», Канада
Опыт изготовителя – первичный
Опыт РУСАЛа – первичный

Исходные проектные параметры пиления – 2 машины пиления с транспортной обвязкой, подача на пиление горячих анодов с печей с температурой поверхности до 200 ºС (в центре анода до 300 ºС, средняя температура анода до 250 ºС) в полном объеме от производимых, производительность каждой машины 60 анодов/час, вращение полотен пил против подачи анода.

Режим работы машин в период отладки технологии:

A. подача анодов с печей/склада (только 30/20 % от 100 % производимых анодов), уставка температуры поверхности до 200 ºС, частота вращения 58 об./мин, скорость подачи 60 мм/сек (с запуска до августа 2015);
B. подача анодов с печей/склада (30/20 %), уставка температуры поверхности до 170 ºС, частота вращения 40 об./мин, скорость подачи 58 мм/сек (с августа 2015 по февраль 2016);
C. подача анодов с печей/склада (30/20 %), уставка температуры поверхности до 185 ºС, частота вращения 54 об./мин, скорость подачи 58 мм/сек (с февраля 2016 по июнь 2016);
D. подача анодов с печей/склада (30/20 %), уставка температуры поверхности до 170 ºС, опробование 155 ºС, частота вращения 54-60 об./мин, скорость подачи 25-35 мм/сек (с июня 2016 по февраль 2017);
E. подача анодов со склада (100 %), уставка температуры поверхности мах 155 ºС (не более 5 % анодов) средняя температура 60 ºС (не менее 95 % анодов), частота вращения 60 об./мин, скорость подачи 40 мм/сек (с марта 2017 по н.в.).

Машины пиления пазов – по существу обычные дисковые пилы, подчиняющие общепринятым правилам, которые подразумевают подбор оптимальных параметров – частоты вращения дисковых пил и скорости подачи материала на пилы, определяющих толщину срезания материала одним режущим сегментом за 1 оборот диска пилы.

Основной материал резцов, используемый при пилении анодов – поликристаллический алмаз. Анализ применяемых материалов в режущих сегментах пил различных отраслей показывает, что использование других материалов – карбиды, твердосплавы и т.д. в экономическом и операционном соображении является менее эффективным за счет в разы низкой стойкости. Это определяет более частую необходимость заточки и замены режущих сегментов и в результате низкую эффективность.

Особенности поликристаллического алмаза – изначально более дорогой, твердый и износостойкий материал, позволяющий выдерживать температуру до 600 ºС без снижения свойств. Алмаз боится ударов и вибраций; превышение температуры свыше 600 ºС приводит к изменению свойств и резкому снижению стойкости, делая процесс пиления экономически и технически невыгодным.

Оценка температуры на алмазе в процессе пиления технически невозможна из-за ограничений по размещению контактных термопар и неточности при использовании бесконтактных за счет вращения дисковых пил и образования пыли при пилении. Остановка пил и замер температуры алмазного резца также дает неточные данные из-за высокой теплопроводности алмаза, после остановки вращения дисковых пил температура алмаза значительно искажена.

Основой определения работы алмаза при недопустимо высокой температуре является наличие перегрева алмазной пластины и твердосплавной подложки, через который алмаз крепится к корпусу режущего сегмента. Перегрев вызывает изменение свойств и потерю твердости алмаза, его слоение и затупление режущей кромки. Использование резцов с затупленной кромкой при вращении дисковых пил вызывает еще большее повышение температуры за счет трения. При перегреве дополнительно изменяется цвет твердосплавной подложки и корпуса режущего сегмента, появляется посинение, тем больше, чем выше и длительней перегрев.

Технологические затруднения, полученные в результате осваивания технологии:

1. *Рабочий режим работы машин и температура подаваемых анодов.* В начале использования машин на пиление допускались аноды с температурой поверхности 200 ºС при подаче 60 мм/сек и частоте вращения 58 об./мин. (стадия А). На стадии В подача была установлена 58 мм/сек при частоте вращения 40 об./мин и температуре поверхности 170 ºС. Как было установлено на первой стадии, в большей степени отрицательную роль сыграла температура и чрезмерная нагрузка на резец, на второй стадии нагрузка на каждый резец была недопустимо превышена. В обоих случаях захват одним резцом за каждый оборот пилы составлял 1,1 мм и 1,6 мм соответственно, что вызывало ускоренное затупление резцов и возникновение вибраций. В совокупности это приводило к резкому снижению ресурсу резцов, который находился для стадий А-В в пределах 6-9 тыс. анодов на комплект резцов. Переход на стадии С к пилению при температуре до 185 ºС, подаче 58 мм/сек и частоте вращения 54 об./мин., привел к толщине захвата одним резцом до 1,2 мм, совокупность температуры и захвата анода одним резцом позволила поднять ресурс только до 11-13 тыс. анодов на комплект.
2. *Наличие включений железа (ДОПУСТИМОЕ ПРЕДПОЛОЖЕНИЕ).* До установки пил, аноды с крупными включениями (примерно 1 анод на 50-100 тыс. анодов) перерабатывались в электролизерах и за счет редкого появления не вызывали проблем, не фиксировались. Более мелкие включения размером до 10 мм и менее, очевидно были более частыми и не вызывали вопросов до начала использования машин. Как показала практика, большие включения способны привести к повреждению всего комплекта резцов и самого полотна, мелкие снижают режущую способность. При несвоевременном удалении дефектных резцов с работающего диска пилы происходит ускорение износа нормальных резцов за счет передачи на них повышенной нагрузки пиления.
3. *Направление вращения дисковых пил.* Анализ работающих машин на заводах других компаний и технологии пиления в принципе показал, что дисковым пилам при попутном вращении пил к подающемуся материалу «легче» пилить и выводить стружку, одновременно повышается ресурс резцов. Попутное вращение не обеспечивает идеально ровный рез, который не нужен в анодах и соответственно цель опробовать данный вид пиления была поставлена. Тем более, что конструктивно машины это позволяли.
4. *Контрольные параметры режима пиления.* На момент выполнения стадий А-С, не существовало точное понимание какие параметры и главное какой уровень является предельным для нормальной работы машин. Мгновенные значения основных параметров, показываемых на пульте (сила тока привода, сила тока устройства подачи анода, температура), их бессистемная архивация и невозможность сопоставить с частотой вращения и подачей не позволяли анализировать работу и управлять процессом пиления. Наиболее понятным и важным на тот момент был параметр вибрации, который определялся с помощью

переносного прибора. Оптимизацией режима пиления на стадии С удалось только минимизировать вибрацию и незначительно поднять ресурс комплекта резцов до 11-13 тыс. анодов.

5. *Отбраковка резцов, определение возможности использования и заточки.* Поставщик резцов норвежская компания «Lyng Drilling» передала «Оутотек» и соответственно РУСАЛу только базовые понятия о видах дефектов. Это было причиной отсутствия четкого понимания, какой вид дефектов допустим к работе, какой нет и явилось основание разработки схемы контроля и отбраковки резцов. Дополнительно был проанализировано использование алмазных режущих сегментов в других отраслях и компаниях эксплуатирующих машины пиления анодов, что позволило установить возможность заточки б/у резцов и потенциал их повторного использования для повышения эффективности процесса пиления.

Достигнуто:

1. *Температура подаваемых анодов.* Опыт показал, что наиболее приемлемая температура поверхности анодов не должна превышать 155 ºС. В противном случае нагрев резца за счет температуры в центре анода и за счет трения при пилении вызывает перегрев алмаза свыше 600 ºС. Как упомянуто выше, оценить это можно только косвенно и фактически низким ресурсом работы резцов, при этом в операционном плане пилы требуется часто останавливать для инспекции и проведения необходимых замен резцов. На основании определения наиболее значительного влияния температуры анодов, был реализован проект по установке дополнительного конвейера для подачи анодов с печей на склад для охлаждения и возврат на пиление по конвейеру Оутотек охлажденных анодов со склада. Начало работы конвейера и обеспечение пиления 100 % охлажденных анодов начато на стадии Е. Мах температура подаваемых анодов 155 ºС (1-5 % от производимых) и средняя 60 ±20 ºС (99-95 %).
2. *Рабочий режим работы машин.* Установлено, что при проектном вращении пил против подачи анодов, скорость подачи не должна превышать 35 мм/сек при допуске анодов до 170 ºС (стадия D) и 40 мм/сек при пилении охлажденных анодов (стадия Е). Оптимальная скорость подачи обеспечивает пиление каждой машины 42-47 анодов/час и находится на пределе достаточности обеспечения производства. Подача 40 мм/сек дает минимальный резерв производительности, при подаче 35 мм/сек резерв отсутствует. Оптимальная частота вращения дисков пил для данных скоростей подачи составляет 60 об./мин., что в совокупности обеспечивает срезание одним резцом за каждый оборот диска пилы не более 0,8 мм анода.
3. *Наличие включений железа*. Повреждение резцов от включений на первых стадиях А и В, привело к необходимости установки дополнительных железоотделителей и усиления контроля за возможным попаданием включений железа в возвратах производства (в среднем 20 % огарков). Усиление контроля на дробеструйных машинах и дополнительные железоотделители на участке дробления огарков, усиление контроля при ремонтных работах обеспечили практическое исключение включений и в целом снижение содержания железа в анодах.
4. *Вибрация.* В апреле 2016 на стадии С компания Оутотек приобрела и установила датчики вибрации на привода пил, оценку данных с которых возможно стало использовать по мере начала работы онлайн-сводки процесса пиления. Это позволило контролировать и понимать причины возникновения вибраций. Оптимизация параметров и снижение толщины срезания анодом каждым резцом, снижение температуры пропиливаемых анодов и использование попутного пиления позволяют дополнительно снизить уровень вибрации. На стадиях D и Е установлено, что оптимальная подача составляет 40 мм/сек для проектного и 45 мм/сек для попутного вращения дисков пил, при минимальном уровне и частоте возникновения вибрации.
5. *Попутное пиление.* С июня по декабрь 2016 г. (стадия D) было опробовано попутное пиление. Оно обеспечивает меньшие силовые нагрузки на устройство подачи анода, машинам

«легче» пилить. Попутное вращение дисковых пил обеспечивает возникновение пониженного уровня вибраций и дает возможность поднять производительность/подачу, как минимум на 5 мм/сек относительно вращения против подачи и обеспечить прирост производительности каждой машины на 4-5 анодов/час. Важным условием должно быть обеспечение подачи анодов на пилы без рывков, что отмечалось при затуплении резцов, и хороший отвод образуемой стружки и пыли.

6. *Реализация онлайн-сводки и возможность анализа параметров пиления.* С июня 2016 г. на стадии D была отлажена онлайн сводка и появилась возможность контроля работы каждой машины за смену/сутки/месяц, накапливать и анализировать работу машин. В итоге опробования различных режимов определена оптимальная частота вращения дисков пил и скорость подачи, которые определяют эффективную толщину срезания анода каждым резцом за 1 оборот диска в диапазоне 0,4÷0,8 мм.
7. *Отбраковка режущих сегментов.* Затупление алмазной режущей кромки за счет типичного износа, перегрева или попаданий выключений вызывает возникновение и повышение вибраций на приводе и ускорение износа резцов. Более серьезный и массовый урон наносит температурное воздействие, действующее сразу на все резцы, в то время как вибрация (за счет неравномерной частоты возникновения) и включения железа могут повреждать отдельные резцы, которые нужно своевременно удалять с работающего комплекта резцов на диске пилы для сохранения нормального состояния остальных. Определение критериев отбраковки и основных видов дефектов (типичный износ, слоение алмаза, отрыв алмаза, перегрев «пулеобразование», сколы от включений), внедрение схемы контроля, своевременная отбраковка дефектных резцов на используемых дисках пил не реже 1 раза/смену и чаще при необходимости, определение допускаемых к работе б/у резцов и направляемых в заточку или утилизацию, позволили повысить ресурс работы резцов, оперативность и понятность данной процедуры для работы персонала.
8. *Влияние свойств.* Установлено, что плотные и охлажденные аноды обеспечивают более эффективное пиление. Горячие аноды определяют вязкие свойства и пиление при более высоких токовых нагрузках привода пил и устройства подачи анода на 10-20 % чем для холодных. Аноды с пониженной плотностью и развитой пористостью и дефектами в структуре (определяется кажущейся плотностью, удельным электросопротивлением и прочностью на сжатие) вызывают большую вибрацию (не относится к вибрации, возникающей при пилении «тупыми» резцами).
9. *Повышение срока службы резцов.* Комплекс мероприятий на стадиях D и E позволил поднять ресурс комплекта резцов с 11-13 тыс. анодов до гарантированных 16 и 20 тыс. анодов соответственно. Основное достижение за счет снижения температуры пропиливаемых анодов, второстепенное за счет подбора оптимальных параметров пиления и своевременной отбраковки дефектных режущих сегментов. К третьестепенному фактору повышения ресурса резцов относится освоение технологии заточки режущей кромки алмаза, отработавших ресурс с нового состояния до затупления. На сегодня примерно 50-70 % резцов от комплекта затачиваются с получением дополнительного ресурса порядка 70 % от ресурса работы новых резцов.

Какая должна быть машина? Тонкости технологии, установленные в процессе отладки. Дальнейшие направления повышения эффективности пиления:

1. Мощная и тяжелая рама. Устойчивая опора привода пил минимизирующая возникновение вибраций, как вариант вал находится на двух опорных подшипниках с возможностью оперативной замены дисков пил длительностью не более 1 часа.
2. Мягкая, без дерганий подача анодов на любой скорости подачи анода и при любом направлении вращении пил.

3. Внутренние размеры кабины должны быть достаточными для удобства обслуживания, также необходимо освещение внутри кабины машины и возможность управления медленным вращением дисковых пил внутри кабины для оперативной инспекции резцов.
4. Хорошая аспирационная вытяжка и необходимые пыльники на конструктивных элементах для минимизации пыления. Мах отсутствие электрики внутри машин.
5. Визуализация и архивация данных работы машин по основным параметрам с возможностью анализа работы за смену/сутки/месяц и выборки необходимых параметров.
6. Технолог должен иметь возможность оперативного изменения параметров при необходимости.
7. Целесообразно изменение параметров в автоматическом режиме в зависимости от свойств анодов и температуры – горячий анод и с наличиями дефектов в структуре должен пилиться медленней и с пониженной частотой вращения, холодный и плотный быстрее и при увеличенной частоте вращения. Главным при изменении параметров пиления должно соблюдаться срезание одним резцом оптимальной толщины анода в пределах 0,4-0,8 мм. Исходя из этого машина должна обеспечивать частоту вращения пил вплоть до 90 об./мин с обеспечением мах производительности и использованием мах скорости подачи до 60 мм/сек при использовании резцов с хорошим состоянием режущей кромки для пиления холодных анодов. При использовании затупленных резцов и возможности снижения производительности возможно также использование минимальной скорости подачи вплоть до 25 мм/сек при частоте вращения диска пилы обеспечивающей захват одним резцом 0,4 мм.
8. Дальнейшее повышение производительности до 60 анодов/час и повышение ресурса до гарантированных 40 тыс. анодов на комплект резцов и выше, предполагается за счет установки второго опорного подшипника на вал привода пил, усиления конструкции рамы за счет дополнительных ферм и перевода машин на попутное вращение пил с дооснащением воронки и подающего устройства пыльниками и дополнительным воздухозаборником для подавления пылеобразования.

PARAMETER OPTIMIZATION AND EFFICIENCY IMPROVEMENT OF SLOT CUTTING IN BAKED ANODES

A.N. Savina[1], *A.S. Zherdev, E.A. Startsev*[2], *A.V. Sivkov*[2]

[1]«RUSAL Engineering and Technology Center» LLC, Russia
[2] RUSAL Sayanogorsk, Sayanogorsk, Russia

Project Implementation – Sayanogorsk Aluminum Plant, Baking Process Area
Machine Layout – between the furnaces and anode warehouse
Machines manufactured by and Technology Provided by Outotec Co., Canada
Manufacturer's experience – primary
RUSAL experience – primary

Cutting design basic parameters – 2 cutting machines with transport connections, supply of hot anodes with the surface temperature of up to 200 ºC (in the anode center –300 ºC, anode average temperature – up to 250 ºC) in the full scope from the produced ones, capacity of each machine – 60 anodes per hour, saw blade rotations – opposite to the anode supply direction.

Machine operation mode during the technology adjustment period:

F. Anode supply from the smelters/warehouse (only 30/20 % of 100 % of the anodes manufactured), surface temperature setpoint – up to 200 ºC, rotation speed – 58 rpm, supply rate – 60 mm/sec (from the startup to August 2015);
G. Anode supply from the smelters/warehouse (30/20 %), surface temperature setpoint – up to 170 ºC, rotation speed – 40 rpm, supply rate – 58 mm/sec (from August 2015 to February 2016);
H. Anode supply from the smelters/warehouse (30/20 %), surface temperature setpoint – up to 185 ºC, rotation speed – 54 rpm, supply rate – 58 mm/sec (from February 2016 to June 2016);
I. Anode supply from the smelters/warehouse (30/20 %), surface temperature setpoint – up to 170 ºC, testing – 155 ºC, rotation speed 54-60 rpm, supply rate 25-35 mm/sec (from June 2016 to February 2017);
J. Anode supply from the warehouse (100 %), surface temperature setpoint – max. 155 ºC (not more than 5 % anodes), average temperature –60 ºC (not less than 95 % anodes), rotation speed 60 rpm, supply rate 40 mm/sec (from March 2017 until the present time).

Slot cutting machines are, in effect, conventional circular saws subject to general rules providing a set of optimum parameters – circular saw rotation speed and material supply rate which determine the thickness of the material to be cut with one cutting segment per 1 revolution of the saw disc.

The main material of the chisels used for the anode cutting is polycrystalline diamond. Analysis of the materials applied in the cutting segments of saws for various industries demonstrates that other materials, such as carbides, hard alloys etc. – are economically and operationally less efficient due to substantially (several-fold) poorer resistance. It determines more frequent need of sharpening and replacement of the cutting tools and, consequently, in the low efficiency.

Among the peculiarities of the polycrystalline diamond are its inherently higher price, better hardness and wear-resistance which enable its capability to withstand temperatures up to 600 °C without compromising its performance. The diamond has poor impact and vibration resistance; temperatures over 600 °C result in the property compromise and sharp aggravation of the resistance performance thus making the cutting process economically and technically unprofitable.

The diamond temperature cannot be evaluated during the cutting process due to the restrictions in terms of contact thermocouple positioning and inaccuracy in case of using non-contact thermocouples due to the circular saw rotation and dust produced during cutting. The saw shutdown and diamond chisel temperature measurement also provides inaccurate data due to the diamond high thermal conductivity – after the circular saw shutdown the diamond temperature is significantly biased.

The diamond operation at abnormally high temperature is basically determined by the overheating of the diamond plate and hard-alloy substrate used to attach the diamond to the cutting segment housing. The overheating causes the diamond property change and harness loss, its lamination and cutting edge bluntness. The use of blunt-edged chisels during the circular saw rotation results in even higher temperature increase caused by friction. Overheating additionally changes the color of the hard-alloy substrate and cutting segment housing; blue discoloration occurs: the higher and longer is the overheat, the bluer the cutting segment is.

Process Difficulties which Occurred during the Technology Mastering:

1. *Machine Operation Mode and Anode Supply Temperature.* At the machine use start surface temperature of the anodes supplied was 200 °C at the supply rate of 60 mm/sec and rotation speed 58 rpm. (Stage A). At Stage B the supply rate was set at 58 mm/sec with the rotation speed of 40 rpm and surface temperature 170 ºC. As it was found at Stage 1, temperature and chisel overpressure were the main negative factors, at the second stage each chisel load was abnormally high. In both cases one chisel cut depth per each saw revolution was 1.1 mm and 1.6 mm, respectively, which caused faster chisel blunting and vibrations. All these factors combined sharply reduced the chisels' service life which for Stages A and B was 6-9 thousand anodes per one chisel set. Stage C shift to cutting at max. 185 °C, supply rate of 58 mm/sec and rotation speed 54 rpm resulted in the chisel cut depth of 1.2 mm; the combination of temperature and anode cutting depth with one chisel enables improving the service life to 11-13 thousand anodes per one chisel set.
2. *Iron Inclusions (ADMISSION).* Before the saw installation anodes with large inclusions (approximately 1 anode per 50-100 thousand anodes) were processed in the electrolysis baths and due to their rare occurrence did not caused problems and were not recorded. Smaller inclusions up to 10 mm or smaller were obviously more frequent and did not cause any issues before the machine use start. As the practice showed, large inclusions can damage the entire chisel set and the blade itself, small inclusions worsen the cutting ability. In case of delayed defective chisel removal from the saw working disc good chisels wear out faster due to the increased cutting load on them.
3. *Circular Saw Rotation Direction.* The analysis of the working machines at the plants of other companies and using other technologies, in theory, showed that in case of the saw rotation in the same direction as the material is supplied, the circular saws "easier" cut the anodes and the chip removal is facilitated too, the chisel service life is improved too. Rotation in the same direction does not provide ideally even cut which is not required in the anodes and, consequently, the aim of testing this cutting method was set. Moreover, the machines allowed it.
4. *Cutting Mode Test Parameters.* As of the time of Stages A–C completion there was no clear-cut understanding of which parameters and, which is the most important thing, which level is limiting for the machines' normal operation. Spot values of the basic parameters, displayed on the control panel (drive current, anode supply device current, temperature), their sporadic archiving and impossibility of comparison with the rotation speed and supply did not enable the operation analysis and cutting process control. Vibration parameter which was determined using a portable instrument was the clearest and most important at that time. The cutting mode optimization at Stage C resulted in the vibration minimization only and slight improvement of the chisels set service life to 11-13 thousand anodes.
5. *Chisel Rejection, Determination of the Usage and Sharpening Possibility.* The chisel supplier Lyng Drilling Company (Norway) informed Outotec Company and, consequently, RUSAL, only of basic defect types. It was due to the reason for the absence of clear understanding of the defects admissible and inadmissible in the operation, and was the basis for the development of the chisel monitoring and rejection flow diagram. Besides, the use of diamond cutting segments in other industries and companies operating anode cutting machines was analyzed which enables stating the possibility of used chisels' sharpening and potential for their re-use for the cutting process efficiency improvement.

Results:

1. *Temperature of the Anodes Supplied.* Experience showed that the most suitable anode surface temperature must not exceed 155 ºC. Otherwise the chisel heating due to the temperature in the anode center and cutting friction results in the diamond overheating to over 600 ºC. As mentioned before, it may be evaluated only indirectly and in each particular case by the low chisel service life and hereby, during the operation frequent saw shutdowns are required for inspection and required chisel replacements. Based on the determination of the most critical anode temperature effect the project was implemented which provided the installation of additional anode-supply conveyor from the smelters to the warehouse for cooling and return of the cooled-down anodes from the warehouse for cutting using Outotec conveyor. Conveyor operation start and provision of 100 % cooled-down anodes at Stage E. The maximum temperature of the anodes supplied was 155 ºC (1-5 % of the total number of the anodes manufactured) and average temperature – 60 ±20 ºC (99-95 %).
2. *The Machine Operation Mode.* It was found that at the design saw rotation direction opposite to the anode supply direction the supply rate shall not exceed 35 mm/sec at the anode admissible temperature of up to 170 ºC (Stage D) and 40 mm/sec in case of cutting cooled-down anodes (Stage E). The optimum supply rate ensures cutting of 42–47 anodes per hour for each machine and is at the production provision sufficiency limit. The supply rate of 40 mm/sec provides minimum productivity margin, at the supply rate of 35 mm/sec there is no margin. The saw disc optimum rotation speed for these supply rate values is 60 rpm, which in combination ensures cutting of max. 0.8 mm of anode with one chisel per each revolution of the saw disc.
3. *Iron Inclusions*. Chisel damage due to the inclusions at the initial stages A and B resulted in the necessity of installation of additional iron separators (guard magnets) and enhanced monitoring of the potential iron inclusions in the recycled materials (on average – 20 % of butts). Enhanced monitoring of the shot-blasters and additional iron separators at the butt crushing, enhanced monitoring during maintenance operations ensured virtual elimination of inclusions and general reduction of the iron concentration in the anodes.
4. *Vibration.* In April 2016 at Stage C Outotec Company purchased and installed vibration transducers for the saw drive; the sensor data made it possible to use in the cutting process online reports. It enables monitoring and understanding of the vibration root causes. Parameter optimization and anode reduced cutting thickness per each chisel, temperature reduction of the anodes being cut and use of co-directional cutting enable additional vibration level reduction. At Stages D and E it was found that the optimum supply rate was 40 mm/sec for design disc rotation and 45 mm/sec for co-directional rotation of the saw discs at the vibration generation minimum level and frequency.
5. *Co-directional Cutting.* From June to December 2016 (Stage D) co-directional cutting was tested. It ensures smaller pressure loads onto the anode supply device, it is “easier” for the machines to cut. Co-directional drilling of the circular saws provides reduced vibrations and enables capacity/ supply increase by at least 5 mm/sec relative to the counter-directional rotation and ensures each machine capacity increase by 4–5 anodes per hour. An important condition shall be smooth, without jerks, anode supply to the saws which was marked in case of the chisel blunting and good removal of the chips and dust produced.
6. From June 2016 at Stage D online reporting function was streamlined and it became possible for each machine to accumulate and analyze its operation during the shift/ day/ month. Testing of different modes enabled determination of the optimum rotation speed and supply rate of the saw discs which determine effective anode cutting thickness with each chisel per 1 disc revolution in the range of 0.4÷0.8 mm.
7. *Cutting Segment Rejection.* Diamond cutting edge blunting due to the typical wear, overheat or inclusions causes vibration generation and growth due to the typical wear, overheat or inclusions and drive vibration growth and increased chisel wear. Temperature impact affecting all the chisels at once causes more serious and large-scale damage whereas vibration (due to non-uniform occurrence rate) and iron inclusions may damage individual chisels which should be promptly removed from the chisel set being used on the saw disc to retain normal state of other ones. Determination

of the rejection criteria and main defect types (typical wear, diamond lamination, diamond failure, overheat, "bullet formation", inclusion chips), implementation of the monitoring diagram, prompt rejection of defective chisels on the saw discs used at least every shift or more often, if required, determination of used chisels routed to sharpening or disposal, enables the chisel operation life extension, promptness and understandability of this procedure for the staff activities.

8. *Property Effect.* It was found that dense and cooled anodes provide more efficient cutting. Hot anodes determine viscous properties and cutting at higher current loads of the saw drive and anode supply device by 10-20 % than for cold ones. Anodes with lower density and pronounced porosity and structure defects (determined by the apparent density, specific resistivity and compression strength) cause larger vibration (not true concerning vibrations resulting from "blunt" chisel cutting).
9. *Chisel Service Life Extension.* The system of actions at Stages D and E enabled raising the chisel set service life from 11–13 thousand anodes to guaranteed 16 and 20 thousand anodes, respectively. The main reason for this achievement was due to the temperature reduction of the anodes being cut and the auxiliary reason was due to the selection of the optimum cutting period and timely rejection of defective cutting segments. Minor factor of the chisel service life extension is mastering of the sharpening technology of the diamond cutting edge with expired service life from the new state to blunting state. Currently about 50-70 % of chisels are sharpened with the obtaining of additional service life of about 70 % of the new chisels' service life.

What kind of machine it should be? Technology peculiarities found during the tuning.

Areas for further improvement of the cutting efficiency:

1. Strong and heavy frame. Stable support of the saw drive minimizing the vibration generation, as an option the shaft is installed on two backing bearings with the possibility of prompt replacement of the saw discs within maximum 1 hour.
2. Soft, without jerks, anode supply at any anode supply rate and with any saw rotation direction.
3. The cabin internal dimensions must be sufficient for the maintenance convenience, illumination inside the cabin and function of slow rotation of the circular saws inside the cabin for fast chisel inspection is also required.
4. Good suction ventilation and required dust caps on the design elements to minimize dusting. Minimum of electrical equipment inside the machines.
5. Machine operation data visualization and archiving by the main operation parameters with the function of shift/ day/ month operation analysis and sampling of the required parameters.
6. The process engineer must have the possibility of prompt parameter modification, if required.
7. Automatic parameter modification based on the anode properties and temperature is appropriate – hot anodes and anodes with defective structure must be cut slower and at a reduced rotation speed; cold and dense anodes must be cut faster and at an increased rotation speed. The main factor for the cutting parameter modification must be the fact that one chisel must cut optimum anode thickness (0.4-0.8 mm). Based on this, the machine shall provide saw rotation speed of up to 90 rpm with the provision of maximum supply rate up to 60 mm/sec using chisels with a good state of the cutting edge to cut cold anodes. If blunt chisels are used and the capacity may be compromised, minimum supply rate – down to 25 mm/sec at the saw disc rotation speed ensuring one chisel cutting depth of 0.4 mm is also possible.
8. Further capacity improvement to 60 anodes per hour and service life increase to the guaranteed 40 thousand anodes per chisel set is supposed to be attained due to the installation of the second backing bearing onto the drive shaft, frame structure strengthening using additional trusses and conversion of the machines to the saw co-directional rotation and rigging of the funnel and supply unit with dust caps and additional air intake to suppress dusting.

АНДАЛУЗИТОВЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ ИЗДЕЛИЯ ДЛЯ АНОДНЫХ ПЕЧЕЙ

А.П. Маргишвили, С.И. Гершкович, А.Н. Иксанова, В.В. Скурихин

АО «Боровичский комбинат огнеупоров», г. Боровичи, Россия

Известно, что ОК «РУСАЛ» сегодня обеспечивает собственным производством только часть общей потребности обожженных анодов. Учитывая, что потребность в обожженных анодах будет только возрастать, компания намерена наращивать собственное производство для полного обеспечения собственной потребности в обозримой перспективе.

При выполнении разработок огнеупорных алюмосиликатных изделий для кладки печей обжига анодов последовательно решались две задачи:

- первоочередная – предложение по замене ранее применявшихся для ремонта анодных печей Саяногорского алюминиевого завода изделий МЛС-62 производства КНР на отечественные (импортозамещение),
- перспективная – предложение отечественных изделий для строительства новых анодных печей по проектам ведущих европейских специализированных проектных организаций, требования которых к огнеупорам существенно более высокие, чем к применяемым в России и СНГ.

Изделия BorABF

были предложены в качестве решения первоочередной задачи для ОК «РУСАЛ». Это плотные изделия муллитокремнезёмистого состава (рис. 1, свойства приведены в таблице 1). Благодаря взаимодействию сырьевым подразделением РУСАЛа, для производства разработанных изделий был применён гайянский боксит, что обеспечило снижение себестоимости и цены на предлагаемые изделия до требуемого уровня.

Таблица 1.

Физико-химические свойства изделий BorABF

Наименование показателя	Значение показателя
1 Массовая доля, %: Al_2O_3, не менее Fe_2O_3, не более	 50 1,7
2 Пористость открытая, %, не более	15
3 Предел прочности при сжатии, Н/мм^2, не менее	50
4 Температура начала размягчения, °С, не ниже	1450
5 Остаточные изменения размеров, %, не более, при температуре 1400 °С	0,4
6 Термическая стойкость (1300 °С-вода), теплосмен, не менее	4

Выпуск и испытание в службе опытной партии изделий производились в 2014 году. Мониторинг службы изделий осуществлялся ООО «РУСАЛ ИТЦ». Плотная структура изделий способствовала снижению скорости проникновение корродиентов к внутренней поверхности изделий, что обеспечило повышенную стойкость [1]. После 6 месяцев эксплуатации опытных простенков было принято решение о полной замене китайских изделий на изделия АО «БКО». С 2015 года АО «БКО» стал основным поставщиком огнеупорных изделий для ОАО «САЗ».

Рис. 1. Кладка простенка анодной печи изделиями BorABF.

Андалузитовые изделия

Применяютсяуже не один десяток лет для строительства и ремонта анодных печей за рубежом. Благодаря уникальным свойствам андалузита, изделия с его применением отличаются высокой устойчивостью к неблагоприятным факторам, воздействующим на футеровку: высокая механическая нагрузка за счет большого размера основных элементов конструкции печи – обогреваемых простенков, высокая температура в камере обжига (около 1300 °С), циклические термические нагрузки, в сочетании с перепадом температур по толщине простенка, воздействие восстановительной среды (углеродная засыпка и продукты её окисления) и натрий-фторидных испарений от криолита содержащего в анодных огарках, входящих в состав анодной массы в количестве от 5 до 20 % [2]. Требования к огнеупорным изделиям устанавливают специализированные инжиниринговые компании (СИК) по проектированию и строительству печей для обжига анодов алюминиевых электролизёров, такие как немецкая компания Riedhammer и французская Aluminium Pechiney Technology. Требования к изделиям у обоих компаний практически совпадают, они приведены в таблице 2.

В АО «БКО» разработана линейка огнеупорных изделий на основе андалузита для раздельно-позонной кладки анодных печей с учётом особенностей условий службы каждого из элементов конструкции печи. Свойства изделий соответствуют требованиям ведущих европейских инжиниринговых компаний, что подтверждено проведенными сертификационными испытаниями в независимых испытательных лабораториях ICAR (Франция) и DIFK (Германия). Результаты сертификационных испытаний изделий АО «БКО» в независимых лабораториях ICAR (Франция) и DIFK (Германия) приведены в таблице 2.

Таблица 2

Физико-химические свойства андалузитовых изделий для анодных печей.

Наименование Показателя	Требования СИК	Показатели изделий АО «БКО»	Требования СИК	Показатели изделий АО «БКО»	Требования СИК	Показатели изделий АО «БКО»
Марка изделия	0	BOREX-62 ALS	1	HALBOR-46 ALS	2	ALBOR 500
Конструкция печи	Торцевые стены		Греющие простенки		Под камер обжига	
Температура начала деформации под нагрузкой $T_{0.5}$, °C (ISO 1893)	Не менее 1600	1660	Не менее 1480	1555	Не менее 1420	1461
Кажущаяся плотность, г/см^3	Не менее 2,45	2,65	Не менее 2,30	2,35	Не менее 2,25	2,32
Открытая пористость, %	Не более 17,0	14,9	Не более 17,0	17,0	Не более 16,0	15,4
Предел прочности при сжатии, Н/мм^2	Не менее 50	106,7	Не менее 45	75,1	Не менее 50	54,7
Термостойкость, теплосмен (DIN 51068)	Не менее 25	>30	Не менее 15	23	-	20
Термическое расширениев интервале 20°C – 1000°C	Не более 0,7	0,50	Не более 0,7	0,56	Не более 0,7	0,67
Ползучесть при сжатии при 1280°C (0.2 МПа, 0-25ч) Деформация Z_{25}, %	Не более 0,3	0,08	Не более 0,3	0,05	-	-
Скорость деформации V_{15-25}, % в час	Не более 0,005	0,003	Не более 0,005	0,0002	-	-
Устойчивость в атмосфере CO(200 ч)	A	A	A и B	B	-	-
Химический анализ						
Al_2O_3	Не менее 55	65,73	Не менее 46	52,89	Не менее 42	48,58
Fe_2O_3	Не более 1,0	0,71	Не более 1,5	0,86	Не более 2,0	1,12
CaO + MgO	Не более 0,6	0,12	Не более 0,6	0,42	-	0,36
$Na_2O + K_2O$	Не более 0,6	0,37	Не более 0,6	0,60	-	0,64
Предел прочности при изгибе при 1300°C	Не менее 6,0	При 1350°C 6,7	Не менее 6,0	7,52	-	-

Компанией RIEDHAMMER проведён аудит огнеупорного производства АО «БКО» и проектирования (разработки) продукции. По набранным баллам выдан сертификат авторизованного постащика с привоением категории А.

АО «БКО» выполнил необходимые условия, что даёт возможность поставок продукции по проектам компании не только в России, но и за рубежом.

ЛИТЕРАТУРА

1. BorABF – огнеупорные изделия для кладки печей обжига анодов / Прошкин А.В. и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2016.- №1-2. – с. 3-14.
2. Применение андалузита в печах обжига анодов / В. Вальц, Х. Паскаль // Алюминий Сибири-2006 г.: Сб. научн. Статей / Красноярск: «Бона компани», - 2006 г., - с. 289-298.

ANDALUSITE REFRACTORY PRODUCTS FOR ANODE FURNACES

A.P. Margishvili, S.I. Gershkovich, A.N. Iskanova, V.V. Skurikhin

JSC «Borovichi refractories plant», Borovichi, Russia

It is known that today UC «RUSAL» meets only a part of total demand for baked anodes with its in-house production. Taking into account that the need for bakes anodes will only grow the company intends to increase in-house production in order to fully meet its own demand in foreseeable prospect.

During development of refractory aluminosilicate products for lining of anode baking furnaces two tasks were consistently tackled:

- primary task – proposal to replace МЛС-62 products made in China that were previously used for maintenance of anode furnaces of Sayanogorsk aluminium smelter with domestic products (import substitution),
- prospective task – proposal to use domestic products for construction of new anode furnaces as per the designs of the leading European specialized design organizations whose requirements to refractory materials are significantly higher than those in Russia and the CIS.

BorABF products

were proposed to tackle the primary task for UC «RUSAL». Those are dense products of mullite-siliceous content (pic 1, properties are shown in table 1). Due to cooperation with RUSAL commodity division Guyanese bauxite was implemented for production of the developed products. Thereby the cost of production and the price for the offered products were reduced to required level.

Table 1.

Physical and chemical properties of BorABF products

Parameter	Value
1 Mass fraction, %: Al_2O_3, at least Fe_2O_3, at least	 50 1,7
2 Open porosity, % at least	15
3 Compressive strength, H/mm^2, at least	50
4 Softening temperature, °C, at least	1450
5 Residual change in dimension, %, at least, at a temperature of 1400 °C	0,4
6 Thermal resistance (1300 °C-вода), thermal cycling, at least	4

Production and performance testing of a pilot batch of products were performed in 2014. The performance of the products was monitored by LLC «RUSAL ETC». Dense structure of the products contributed to the decrease of penetration speed of corrodients to the inner surface of the products resulting in increased durability [1]. After 6 months of operation of pilot partition walls it was decided to replace the Chinese products completely with products of JSC "Borovichi refractories plant". Since 2015 JSC "Borovichi refractories plant" has become a main supplier of refractory products for JSC "SAZ".

Fig. 1. Lining of a partition wall of anode furnace with BorABF products.

Andalusite products

have been used abroad for construction and maintenance of anode furnaces for decades. Due to the unique properties of andalusite its products are characterized by high resistance to adverse factors that affect the lining: high mechanical stress caused by large size of the main elements of furnace design – heated partition walls, high temperature in baking chamber (approx1300 °C), cyclic thermal stresses in combination with temperature difference along the thickness of a partition wall, impact of reducing environment (carbon backfilling and the products of its oxidation) and sodium-fluoride evaporations from cryolite contained in anode butts which form a part of anode paste in the amount of from 5 to 20 % [2]. The requirements to refractory products are set by specialized engineering companies (SEC) who design and build furnaces for baking of anodes of reduction cells such as the German company Riedhammer and French Aluminium Pechiney Technology. The requirements to products in both companies are practically the same, they are shown in table 2.

JSC «Borovichi refractories plant» designed a line of refractory products based on andalusite for separate zonal lining of anode furnaces taking into account peculiarities of operation conditions of each element of a furnace design. The properties of the products meet the requirements of the leading European engineering companies, it was confirmed with certification tests by independent testing laboratories ICAR (France) and DIFK (Germany). The results of the certification tests of the products from JSC «Borovichi refractories plant» made by independent laboratories ICAR (France) and DIFK (Germany) are shown in table 2.

Table 2

Physical and chemical properties of andalusite products for anode furnaces

Parameter	Require-ments of spec. eng. comp-s (SEC)	Values of products from JSC «BRP»*	Require-ments of SEC	Values of products from JSC «BRP»*	Require-ments of SEC	Values of products from JSC «BRP»*
Product brand	0	BOREX-62 ALS	1	HALBOR-46 ALS	2	ALBOR 500
Structure of furnace	End walls		Heating partition walls		Baking chamber floor	
Initial deformation temperature under stress $T_{0.5}$, °C (ISO 1893)	At least 1600	1660	At least 1480	1555	At least 1420	1461
Apparent density, g/cc	At least 2,45	2,65	At least 2,30	2,35	At least 2,25	2,32
Open porosity, %	At most 17,0	14,9	At most 17,0	17,0	At most 16,0	15,4
Compressive strength, H/mm^2	At least 50	106,7	At least 45	75,1	At least 50	54,7
Thermal resistance, thermal cycling (DIN 51068)	At least 25	>30	At least 15	23	-	20
Thermal expansion in the range of 20°C – 1000°C	At most 0,7	0,50	At most 0,7	0,56	At most 0,7	0,67
Compression creep at 1280°C (0.2 MPa, 0-25h) Deformation Z_{25}, %	At most 0,3	0,08	At most 0,3	0,05	-	-
Strain rate V_{15-25}, % per hour	At most 0,005	0,003	At most 0,005	0,0002	-	-
Resistance in atmosphere CO (200 h)	A	A	A и B	B	-	-
Chemical analysis						
Al_2O_3	At least 55	65,73	At least 46	52,89	At least 42	48,58
Fe_2O_3	At most 1,0	0,71	At most 1,5	0,86	At most 2,0	1,12
CaO + MgO	At most 0,6	0,12	At most 0,6	0,42	-	0,36
$Na_2O + K_2O$	At most 0,6	0,37	At most 0,6	0,60	-	0,64
Bending strength at 1300°C	At least 6,0	При 1350°C 6,7	At least 6,0	7,52	-	-

* Translator's note: BRP - Borovichi refractories plant

RIEDHAMMER company conducted an audit of the refractory production of JSC «Borovichi refractories plant» and the engineering (development) of products. According to the score a certificate of authorized supplier with category A was issued.

JSC «Borovichi refractories plant» fulfilled the necessary conditions that enables to supply products by the company's projects not only in Russia but also abroad.

REFERENCES

1. BorABF – refractory products for lining of anode baking furnaces / Proshkin A.V. and others // Refractories and technical ceramics. – 2016.- №1-2. – p. 3-14.
2. Application of andalusite in anode baking furnaces / Waltz V., Pascal Kh. // Aluminium of Siberia-2006: Collection of scientific articles / Krasnoyarsk: «Bona company», - 2006, - p. 289-298.

СОВМЕСТНОЕ КОКСОВАНИЕ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА И НЕФТЕСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ СОМООБЖИГАЮЩЕГОСЯ АНОДА

А.А. Пинаев [1], *М.А. Глушкевич* [2], *Б.И. Зельберг* [3], *О.И. Дошлов* [4], *К.Е. Матренинский* [4]

[1] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

[2] ОАО «СибВАМИ», г. Иркутск, Россия

[3] ООО «Спецстройинвест» г. Иркутск, Россия

[4] Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск, Россия

В настоящее время актуальным является использование нефтесодержащих материалов, таких как гудрон, крекинг-остаток, тяжелая смола пиролиза, битум, тяжелые газойли в смеси с каменноугольным пеком в качестве связующего при получении анодной массы. Перечисленные материалы представляют собой тяжелые нефтяные остатки, получающиеся в результате вакуумной перегонки нефти (мазуты, гудроны) и остатки вторичной переработки: крекинг-остатки от термического крекинга мазутов и гудронов, тяжелые газойли каталитического крекинга, остатки масляного производства: асфальт пропановой деасфальтизации гудрона, экстракты фенольной очистки масел и процесса дуосол, их смеси и др.

Тяжелые остатки представляют собой смесь высокомолекулярных углеводородов и соединений, в молекулах которых кроме углерода и водорода содержаться еще и гетероатомы: сера, кислород, азот и в небольших количествах металлы – ванадий, никель, кобальт, железо, молибден, титан и др.

Основными компонентами тяжелых нефтяных остатков являются масла, смолы и асфальтены. Масла содержат главным образом парафиновые, циклопарафиновые и ароматические углеводороды, а смолы и асфальтены – высокомолекулярные гетероциклические соединения, которые являются основными коксообразующими веществами. По элементному составу они сходны между собой. Количество углерода в них примерно одинаковое (85-87 %), но водорода в смолах больше, чем в асфальтенах. Кроме углерода и водорода в состав смол и асфальтенов входят кислород, сера, азот и некоторые металлы.

В нефти всегда содержатся соли нафтеновых и минеральных кислот, которые при сжигании нефти образуют золу. Зольные вещества не перегоняются и остаются в остатках от перегонки – мазуте и гудроне. Удаляют соли из нефти при подготовке ее к переработке (обезвоживанием и обессоливанием), но некоторая часть их все же остается в нефти и в дальнейшем переходит в гудрон. В результате этого гудроны всегда содержат золу; количество ее зависит от степени обессоливания нефти перед переработкой. [1]

Крекинг-остатки состоят из высококонденсированных углеводородов и других производных, образующихся при крекинге, и отводятся с крекинг-установок в качестве побочных продуктов процесса. Крекинг-остатки состоят, главным образом из полициклических ароматических углеводородов, образовавшихся в результате процессов ароматизации и конденсации крекинга. Кроме ароматических углеводородов, в крекинг-остатках в значительных количествах находятся асфальтовые вещества, такие как смолы и асфальтены, часто с высоким содержанием кислорода и серы. Образование асфальтовых соединений обязано тем же процессам конденсации кислородных и сернистых соединений сырья. Нейтральные смолы растворяются в углеводородах, а асфальтены находятся в коллоидальном состоянии, будучи пептизированы тяжелыми ароматическими углеводородами и смолами. [2]

Тяжелая смола пиролиза *(ТСП*) образуется в качестве побочного продукта на этиленовых производствах. ТСП представляет собой вязкую жидкость темного цвета с нафталиновым запахом, легко растворимую в ароматических углеводородах и хлорсодержащих соединениях. Основные компоненты ТСП – би-, три- и полициклические ароматические углеводороды (58-88 %), смолы и асфальтены (11-34%). [3]

Относительно высокое содержание ароматических углеводородов, и достаточно высокое значение йодного числа (53-56 г I_2/100 г), указывающее на значительное содержание непредельных углеводородов, свидетельствуют о склонности тяжелых смол пиролиза к реакциям уплотнения с образованием продуктов, обладающих высокими связующими и спекающими свойствами.

Большим преимуществом для широкого использования ТСП является очень низкое содержание серы (0,001 %). Это обуславливает возможность получения из смол пиролиза малосернистых композиционных углеродсодержащих материалов, что очень важно с технологической точки зрения (увеличение межремонтного пробега установки) и экологической обстановки в цехе электролитического получения алюминия.

Нефтяной битум представляет собой сложное высокомолекулярное вещество, получаемое из тяжелых остатков переработки нефти. В соответствии со способом производства различают три основных типа нефтяных битумов: остаточные, окисленные и компаундированные.

Остаточные битумы получают как кубовые остатки (выкипающие выше 450-550 ˚С) процессов первичной переработки тяжелых нефтей. Для получения остаточных битумов может быть использовано только сырье с большим содержанием смолисто-асфальтеновых веществ, которые в достаточном количестве присутствуют в тяжелых нефтях.

Окисленные битумы получают окислением кислородом воздуха тяжелых остатков переработки нефти (выше 400-450 ˚С) таких как мазут, гудрон, крекинг-остаток при температуре 230-250 ˚С.

Компаундированные битумы получают смешением различных окисленных и остаточных битумов, а также других нефтяных остатков и полупродуктов производства, тяжелых дистиллятов между собой.

По областям применения битумы классифицируют как дорожные, строительные, кровельные, изоляционные, битумы специального назначения и др. [4]

Дорожные битумы – выпускаются в наибольшем объеме (70-80 %) и предназначены для производства всех основных видов ремонтно-строительных дорожных работ (ГОСТ 33133-2014).

Нефтяные битумы содержат: углерода 80-85%, водорода 8-11,5%, серы 0,5-7%, азота 0,2-0,5% и кислорода 0,2-4%. Эти элементы образуют три условных компонента: масла, смолы и асфальтены. Они находятся в связующем в следующих количествах: масла 40-65%, смолы 18-48%, асфальтены 15-30%. Кроме того, в состав битумов входят небольшие количества карбенов, карбоидов, асфальтогеновых кислот и парафинов.

Основным недостатком нефтесодержащих материалов при использовании их в качестве частичной замены каменноугольного пека при получении анодной массы, является их более низкая температура размягчения, который может быть устранен на первом этапе за счет смешения с каменноугольным пеком в различных соотношениях, например, 70:30, а в дальнейшем в процессе формирования самообжигающегося анода электролизеров с верхним и боковым токоподводом.

На рисунке 1 приведена схема температурных полей анода с верхним токоподводом [5].

При нормальных условиях обжига, слой жидкой анодной массы имеет температуры – 150-200 ˚С и высоту ~30 см. Затем при температурах 250-300 ˚С происходит разложение сложных органических веществ, процессы полимеризации и конденсации углеводородов, заключающиеся в переходе низкомолекулярных соединений в высокомолекулярные, а также удаление легкокипящих смол и масел и изменение состава газов, состоящих из CO, CO_2, O_2, H_2, CH_4 и др.

Состав газов, образующихся при коксовании приведен в таблице 1.

Таблица 1.

Состав газов коксования

Температура ˚С	CO_2	O_2	CO	H_2	CH_4
400	0,96	0,68	0,32	38,5	62,3
500	0,88	0,6	0,44	69,4	28,8
700	0,76	0,48	0,68	86,8	12,3
800	0,38	0,36	0,82	94,6	5,2

Изменение состава газов по мере повышения температуры коксования указывает на то, что до 500 ˚С протекают процессы, сопровождающиеся значительным выделением метана, а выше 500 ˚С преобладают реакции дегидрирования и в газах преобладает водород, а также CO и CO_2.

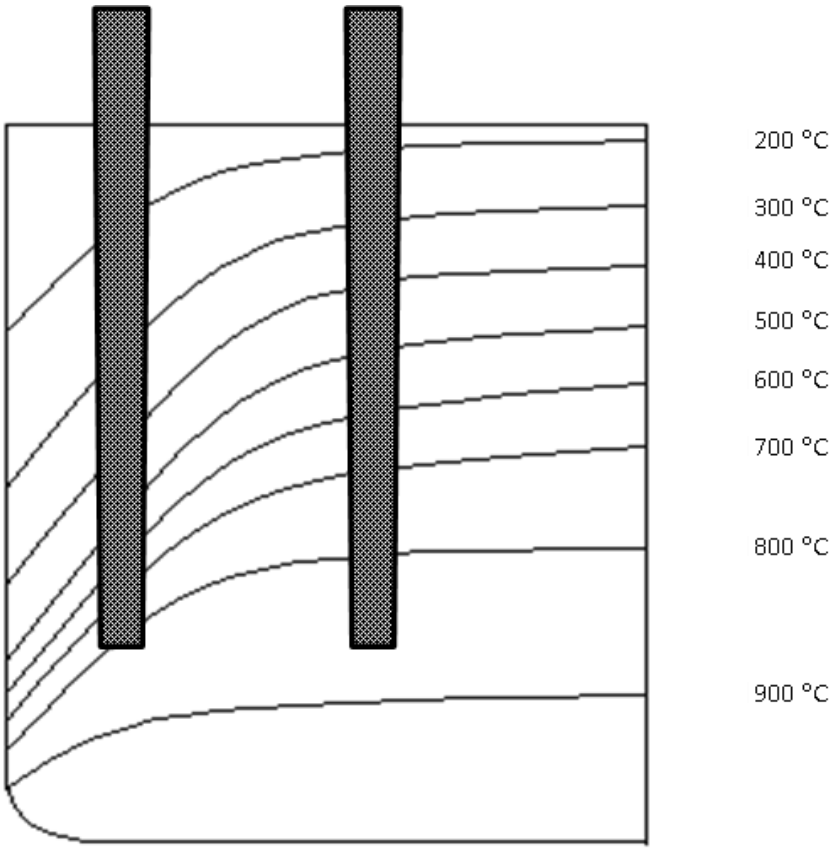


Рис. 1. Температурное поле электролизера с верхним токоподводом

Нефтесодержащий материал при обжиге самообжигающихся анодов выделяет значительную часть газов коксования и смол, проходит через нижние зоны, когда углеводородные соединения разлагаются с образованием углерода и газов, состоящих из водорода и метана. Полнота разложения дистиллятов и состав газов зависят от температур зон анода, через которые они проходят. В аноде электролизеров большой мощности с верхним токоподводом имеются два направления газового потока. Первое направление (сверху-вниз) – это поток газов, образующихся при коксовании, состоящих из метана и водорода; второе (снизу-вверх) – это поток диоксида и оксида углерода, образующихся на нижней поверхности анода в результате

электрохимической реакции (CO_2) и взаимодействия углекислого газа с анодом (CO). [6] Большая часть газов проходит от центра анода к его периферии параллельно изотермам 400-450 ˚С.

Выход кокса увеличивается в том случае, если уменьшается скорость нагрева анода в интервале температур 370-400 ˚С. При равномерном нагреве анода со скоростью около одного градуса в час, время выдержки анодной массы в интервале 370-400 ˚С составляет примерно 40-50 часов.

Из нефтесодержащего материала при температуре 400-450 ˚С удаляется значительная часть газов коксования и смол, что ведет к повышению температуры размягчения. При температурах 600-650 ˚С все смолистые вещества и метан разлагаются и выход кокса, полученного из нефтесодержащих материалов, составляет 99-99,5 %, что для смеси, состоящей из каменноугольного пека и нефтесодержащего материала будет составлять более 90% от всей массы компаундированного связующего.

В дальнейшем (700-900 ˚С) процесс формирования анода завершается полностью, при этом необходимо отметить положительное влияние нефтесодержащего материала на конечную прочность самообжигающегося анода электролизера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пичугин А.П. Переработка нефти. Прямая перегонка, термический крекинг, коксование // М.: Гостоптехиздат. — 1960. — 344 с.
2. Саханен А.Н. Переработка нефти // М.: Гостоптехиздат — 1947. — 429 с.
3. Лебедева И.П., Лазарев Д.Г., Дошлов О.И., Лубинский М.И., Лебедева Н.П. Перспективные технологии переработки тяжелой смолы пиролиза ОАО «Ангарский завод полимеров» // В мире научных открытий — 2009. — №5. — С. 25-29.
4. Дошлов О.И., Кондратьев В.В., Угапьев А.А. Применение тяжелой смолы пиролиза в качестве компонента связующего для производства анодной массы // Металлург — 2015. — №5. — С. 72-77.
5. Зельберг Б.И., Рагозин Л.В., Баранцев А.Г., Ясевич О.И., Григорьев В.Г., Баранов А.Н., Кондратьев В.В. Справочник металлурга. Производство алюминия и сплавов на его основе // Иркутск, ИРНИТУ — 2015. — 764 с.
6. Терентьев В.П., Школьников Р.М., Гринберг И.С., Черных А.Е., Зельберг Б.И., Чалых В.И. Производство алюминия // Иркутск, Папирус-АРТ — 1998. —350 с.

JOINT COKING OF COAL-TAR PITCH AND OIL-CONTAINING MATERIAL IN THE COURSE OF FORMATION THE ANODE

A.A. Pinayev [1], *M.A. Glushkevich* [2] , *B.I. Zelberg* [3], *O.I. Doshlov*[4], *K.E.Matreninsky* [4]

[1] «RUSAL Krasnoyarsk», Krasnoyarsk, Russia
[2] JSC SIBVAMI, Irkutsk, Russia
[3] LLC Spetsstroyinvest Irkutsk, Russia
[4] Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia

Now use of oil-containing materials, such as tar, cracking rest, heavy pitch of pyrolysis, bitumen, heavy gasoils in mix with coal-tar pitch as binding is relevant when obtaining anode weight. The listed materials represent the heavy oil residues which are turning out as a result of vacuum distillation of oil (fuel oil, tars) and the remains of secondary processing: cracking remains from thermal cracking of fuel oil and tars, heavy gasoils of catalytic cracking, the remains of oil production: asphalt of propane deasphaltizing of tar, extracts of phenolic purification of oils and process дуосол, their mixes, etc.

The heavy remains represent mix of high-molecular hydrocarbons and connections in which molecules except carbon and hydrogen to contain also heteroatoms: sulfur, oxygen, nitrogen and in small amounts metals – vanadium, nickel, cobalt, iron, molybdenum, titanium, etc.

The main components of heavy oil residues are oils, pitches and asphaltenes. Oils contain mainly paraffin, cycloparaffin and aromatic hydrocarbons, and pitches and asphaltenes – high-molecular heterocyclic compounds which are the main koksoobrazuyushchy substances. They are similar in element structure among themselves. The amount of carbon in them approximately identical (85-87%), but is more than hydrogen in pitches, than in asphaltenes. Except carbon and hydrogen the composition of pitches and asphaltenes includes oxygen, sulfur, nitrogen and some metals.

Tars are called the remains which are turning out at direct distillation of oil after deep selection of oils or heavy wide fraction. [1] Depending on initial oil of quality of tars are various.

Oil always contains salts of naphthenic and mineral acids which at combustion of oil form ashes. Cindery substances aren't overtaken and remain in the remains from distillation – fuel oil and tar. Delete salts from oil by preparation it to processing (dehydration and an obessolivaniye), but some part them nevertheless remains in oil and further passes into tar. As a result of it tars always contain ashes; the quantity her depends on oil obessolivaniye degree before processing.

Cracking remains consist of the high-condensed hydrocarbons and other derivatives which are formed when cracking and are taken away about cracking installations as process by-products. Cracking remains consist, mainly of the polycyclic aromatic hydrocarbons formed as a result of processes of aromatization and condensation of cracking. Except aromatic hydrocarbons, in cracking remains in significant amounts there are asphalt substances, such as pitches and asphaltenes, is frequent with the high content of oxygen and sulfur. Formation of asphalt connections is obliged to the same processes of condensation of oxygen and sulphurous compounds of raw materials. Neutral pitches are dissolved in hydrocarbons, and asphaltenes are in a colloid state, being a peptizirovana heavy aromatic hydrocarbons and pitches. [2]

Heavy Pitch of Pyrolysis (HPP) is formed as a by-product on ethylene productions. Heavy Pitch of Pyrolysis represents viscous liquid of dark color with a naphthalenic smell, easily soluble in aromatic hydrocarbons and chlorine-containing connections. The TSP main components – bi-, three- and polycyclic aromatic hydrocarbons (58-88%), pitches and asphaltenes (11-34%). [3]

Rather high content of aromatic hydrocarbons, and rather high value of iodic number (53-56 I2/100g) indicating the considerable content of unsaturated hydrocarbons demonstrate tendency of heavy pitches of pyrolysis to reactions of consolidation with formation of the products having the high binding and cementing properties. [4]

Big advantage to wide use of TSP is very low content of sulfur (0,001%). It causes a possibility of receiving from pitches of pyrolysis of low-sulphurous composite carboniferous materials that is very important from the technological point of view (increase in a between-repairs run of installation) and an ecological situation in the shop of electrolytic receiving aluminum.

Oil bitumen represents the complex high-molecular substance received from the heavy remains of oil refining. According to way of production distinguish three main types of oil bitumens: residual, oxidized and compounded.

Residual bitumens receive as the vat remains (which are boiling away higher than 450-550 ˚C) of processes of primary processing heavy nefty. For receiving residual bitumens only raw materials with high content resinous асфальтеновых substances which are present at enough in heavy the neftyakh can be used.

The oxidized bitumens receive oxidation by oxygen of air of the heavy remains of oil refining (higher than 400-450 ˚C) such as fuel oil, tar, cracking rest at a temperature of 230-250 ˚C.

The compounded bitumens receive mixture of various oxidized and residual bitumens and also other oil residues and semi-products of production, heavy distillates among themselves.

Bitumens classify by scopes as road, construction, roofing, insulating, bitumens of a special purpose, etc. [5]

Road bitumens – are produced in the largest volume (70-80%) and are intended for production of all main types of a repair and construction roadwork (GOST 33133-2014).

On physical and chemical indicators road bitumens have to conform to the requirements and norms specified in table 3.

Oil bitumens contain: carbon of 80-85%, hydrogen of 8-11,5%, 0,5-7%, nitrogen of 0,2-0,5% and oxygen of 0,2-4% are gray. These elements form three conditional components: oils, pitches and asphaltenes. They are in binding in the following quantities: oils of 40-65%, pitches of 18-48%, asphaltenes of 15-30%. Besides, small amounts of karben, karboid, the asfaltogenovykh of acids and paraffin are a part of bitumens.

The main lack of oil-containing materials at their use as partial replacement of coal-tar pitch when obtaining anode weight, is their lower temperature of softening which can be eliminated at the first stage due to mixture with coal-tar pitch in various ratios, for example, 70:30, and further in the course of formation of the self-burning anode of electrolyzers with the top and side tokopodvod.

Under normal conditions roasting, the layer of liquid anode weight has temperatures – 150-200 ˚C and height ~ 30 cm. Then at temperatures of 250-300 ˚C there is a decomposition of complex organic substances, processes of polymerization and condensation of hydrocarbons consisting in transition of low-molecular connections in high-molecular and also removal of the easily boiling pitches and oils and change of composition of the gases consisting of CO, CO_2, O_2, H_2, CH_4, etc..

Change of composition of gases in process of temperature increase of coking indicates that to 500 ˚C the processes which are followed by considerable release of methane proceed, and higher than 500 ˚C reactions of dehydrogenation prevail and in gases hydrogen and also CO and CO_2 prevails.

Oil-containing material when roasting of the self-burning anodes selects the considerable part of gases of coking and pitches, passes through the lower zones when hydrocarbonic connections decay with formation of carbon and the gases consisting of hydrogen and methane. The completeness of expansion of distillates and composition of gases depend on temperatures of zones of the anode through which they pass. In the anode of electrolyzers of big power with the upper tokopodvod there are two directions of a gas flow. The first direction (from top to down) is a flow of the gases which are formed when coking, consisting of methane and hydrogen; the second (from below-up) is a flow of dioxide and carbon oxide, formed on a bottom face of the anode as a result of electrochemical response (CO_2) and interaction of carbon dioxide with the anode (SO). [6] The most part of gases passes from anode center to its periphery parallel to isothermal curves 400-450 ˚C.

The output of coke increases if the speed of heating of the anode in the range of temperatures 370-400 ˚C decreases. In case of uniform heating of the anode with a speed about one degree an hour, hold time of anode mass in the range of 370-400 ˚C makes about 40-50 hours.

From oil-containing material at a temperature of 400-450 ˚C the considerable part of gases of coking and pitches is deleted that carries to emolliating temperature increase. At temperatures of 600-650 ˚C all resinous substances and methane decay also an output of the coke received from oil-containing materials makes 99-99,5% that for the compound consisting of coal-tar pitch and oil-containing material will make more than 90% of all mass of the compounded binding.

Further (700-900 ˚C) process of formation of the anode comes to the end completely, at the same time it is necessary to mark the positive influence of oil-containing material on finite durability of the self-burning electrolyzer anode.

REFERENCES

1. Pichugin A.P. Oil refining. Direct distillation, thermal cracking, coking//M.: Gostoptekhizdat. — 1960. — 344 pages.
2. Sakhanen A.N. Oil refining//M.: Gostoptekhizdat — 1947. — 429 pages.
3. Lebedeva I. P., Lazarev D.G., Doshlov O.I., Lubinsky M.I., Lebedeva N.P. Perspective technologies of processing of heavy pitch of pyrolysis of JSC Angarsk Polymer Plant//In the world of discoveries — 2009. — No. 5. — Page 25-29.
4. Gureev A.A., Chernysheva E.A. Konovalov of A.A. Kozhevnikov Yu.V. Production of oil bitumens//M.: Prod. Oil and gas — 2007. — 102 pages.
5. Zelberg B.I., Ragozin L.V., Barantsev A.G., Yasevich O.I., Grigoriev V.G., Rams A.N., Kondratyev V.V. Reference book by the metallurgist. Aluminum production and alloys on its basis//Irkutsk, IRNITU — 2015. — 764 pages.
6. Terentyev V. P., School students R. M., Greenberg I.S., Chernykh A.E., Zelberg B.I., Roan V.I. Aluminum production//Irkutsk, Papirus-ART — 1998. to — 350 pages.

ЧУГУН ДЛЯ ЗАЛИВКИ АНОДОВ С ОПТИМИЗИРОВАННЫМ СОСТАВОМ БЕЗ ДОБАВЛЕНИЯ ФОСФОРА

А.Н. Савина[1], А.В. Ланьшин[1], В.Г. Бабкин[2], А.И. Черепанов[2], В.А. Кукарцев[2]

[1] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

[2] Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

Применяемый на заводах компании химический состав чугуна имеет близкий к оптимальному углеродный эквивалент (CE = 4,3±0,1 %), определяющий его хорошие литейные свойства. По визуальной оценке, в зависимости от содержания основных элементов, чугун может иметь избыточную усадку, которая характеризуется трещинообразованием в заливках при охлаждении, с другой стороны чугун может иметь избыточное расширение, которое может быть причиной разрушения анодов в конце цикла работы, приводить к нарушению токораспределения и потере энергии.

Усадка и расширение это ключевые факторы повышения энергетической эффективности работы анода за счет обеспечения хорошего электрического контакта «стальной ниппель-анодный блок».

До 2015 г. на отечественных заводах в заливочном чугуне использовалось высокое содержание фосфора в пределах 0,4-1,0 %, с 2016 г. содержание снижено и находится в диапазоне 0,2-0,6 %. По зарубежной практике содержание фосфора, как правило, не превышает 0,1 %.

Решение актуальных задач по определению состава чугуна с минимальной усадкой при охлаждении и минимальном расширении при разогреве при условии дополнительного исключения добавки фосфора определяет также актуальность оценки технологичности его приготовления и экономическую эффективность использования.

Углерод (C) и кремний (Si) в чугунной заливке оказывает различное влияние на падение напряжения в анодном блоке. По данным ряда источников [1, 2, 4, 5] наиболее благоприятно высокое содержание углерода в чугуне, соответствующее диапазону 3,4÷3,6% и уменьшенное содержание кремния до 2,5%. Положительное влияние умеренного содержания кремния заключается в увеличении объёма чугуна при затвердевании, что проявляется в более низкой усадке при охлаждении и переходе из жидкого состояния в твёрдое.

Считается, что высокое содержание фосфора (P) повышает жидкотекучесть чугуна, позволяет уменьшить зазор между стальным ниппелем и угольным анодом, тем самым обеспечивается снижение падения напряжения. По этой причине чугун с высоким содержанием фосфора применяется до сих пор и на ряде зарубежных предприятиях. Например, на алюминиевых заводах Египта применяют заливочный чугун следующего химического состава, мас.% [1]: C – 3,0÷3,8; Si – 3,5÷3,8; Mn– 0,4÷0,8; P – 1,4÷1,6; S<0,05.

С другой стороны известно отрицательное влияние фосфора на свойства чугуна. Его повышенное содержание в заливочном чугуне делает возможным его переход в расплав электролита, а из него в первичный алюминий. По данным зарубежных компаний более 50% фосфора в электролите является результатом такого перехода, но на практике появление фосфора в электролите может происходить из-за повального оплавления ниппелей, что редкость на заводах с отлаженной технологией электролиза. По причине технологических затруднений очистки алюминия от фосфора в литейных отделениях его содержание в заливочном чугуне должно быть доведено до минимума (не более 0,1%). Помимо этого фосфор увеличивает удельное электрическое сопротивление самого чугуна.

Марганец (Mn) в чугуне способствует увеличению прочности на разрыв и при содержании выше 0,8 % приводит к серьезным затруднениям работы прессов снятия заливки. На практике в заливочном чугуне содержание марганца находится в диапазоне 0,4÷0,8%. Однако считается, что прочность чугуна будет достаточной и при меньшем содержании, но дополнительно марганец обеспечивает вывод серы за счет образования с ней соединений в расплаве.

Расчет содержания Mn необходимого для нормальных прочностных свойств и связывания серы рассчитывается по формуле 1:

$$Mn = 1,7\ S\% + 0,3; \quad (1)$$

Сера считается примесным элементом с неблагоприятным воздействием на чугун, в частности на прочность и низкотемпературное размягчение. Поэтому содержание серы по данным зарубежных предприятий не должно превышать 0,05% [2, 3]. В практике отечественных заводов и ряда зарубежных выдержать содержание серы не более 0,05 % получается дорогостоящим и неэффективным мероприятием. Поэтому заводы используют чугун с содержанием серы не выше 0,20 % и это эффективно. Чугун насыщается серой из применяемых шихтовых материалов и материала угольного анода, в результате на поверхности чугунной "заливки" формируется слой FeS, который приводит к увеличению электрического сопротивления на границе раздела между "заливкой" и анодом и "заливкой" и ниппелем. Это подтверждается специальными исследованиями, проведёнными в работе [4].

Углерод и кремний являются преобладающими элементами чугуна. Углерод оказывает большее влияние на жидкотекучесть, чем кремний, но также учитывается влияние фосфора. Закономерность, описывающая минимальную эвтектическую температуру плавления чугуна описывается формулой 2, определяющей углеродный эквивалент CE:

$$CE = C\% + 0,3(Si\%+P\%); \quad (2)$$

CE = 4,3 % соответствует минимальной температуре перехода чугуна в жидкое состояние при ~ 1150 °C. Ниже представлен ряд чугунов в зависимости от углеродного эквивалента CE. Для заливки анодов общепринято используется серый чугун, максимально удовлетворяющий требованиям технологии монтажа анодов и электролиза.

Белый чугун CE = 4,1% и ниже – серый чугун CE = 4,1÷4,6 % –шаровидный чугун CE = 4,6 % и выше

Согласно формуле 2, исключение фосфора при неизменности содержания углерода и кремния приводит к ухудшению литейных свойств и необходимости перегревать расплав чугуна для повышения жидкотекучести. Как следствие газонасыщение и еще большая усадка чугуна после кристаллизации и остывания, снижение эффективности работы индукционных печей и ухудшение взятия токовой нагрузки в начале цикла работы анода. Таким образом, исключение добавки фосфора должно быть произведено за счет корректировки содержания кремния и углерода.

На основании анализа влияния элементов заливочного чугуна на его свойства и проведения серии лабораторных сравнительных экспериментов (определялась усадка, расширение, электросопротивление, твердость, прочность и литейные свойства) в качестве оптимального состава серого чугуна принят опытный состав, представленный в таблице 1. Данный состав имеет углеродный эквивалент CE=4,3%.

Таблица 1.

Содержание элементов в заливочном чугуне (данные по фактическому содержанию компонентов усреднены и верны для 2016 г.)

Наименование		Содержание компонентов, %					СЕ, % средний
		Si	C	Mn	P	S	
Завод 1	допуск	2,5-3,5	2,9-3,5	0,2-0,6	0,1-0,3	мах 0,25	4,2
	факт	3,05	3,25	0,4	0,25	0,13-0,16	4,2
Завод 2	допуск	2,4-3,2	3,0-3,8	0,55-0,75	0,2-0,4	мах 0,25	4,3
	факт	3,0	3,4	0,7	0,35	0,17	4,4
Завод 3	допуск	2,5-3,5	3,0-3,6	0,4-0,8	0,1-0,3	мах 0,2	4,3
Опытный состав	допуск	2,5-2,6	3,4-3,6	0,4-0,8	мах 0,1	мах 0,15 (0,05)*	4,3
	Факт на заводе 2	2,58	3,57	0,61	0,11	0,096	4,4
Чугун литейный (ГОСТ 4832, группа 2, класс А, категория 3)	допуск	2,4-2,8	3,4-4,5	0,3-0,5	мах 0,08	мах 0,04	4,8

* – требование к содержание серы, выданное исполнителями НИОКР.

Испытания опытного состава проводилось на заводе 2, на котором используется до 20 % чугунного лома в виде секций газосборного колокола (ГСК) для обновления оборотного чугуна. Марка чугуна в секциях «СЧ-20». Завод имеет возможность экспресс-оценки химического состава заливочного чугуна. Отделение оснащено современными индукционными печами обеспечивающими хорошую гомогенизацию расплава.

В качестве чугуна для монтажа обожженных анодов использован чугун с опытным химическим составом, для анодов свидетелей – рядовой заливочный чугун завода 2.

Температура металла в печи перед отдачей в ковш составила 1440°С, температура металла в ковше – 1385°С.

При заливке анодных блоков наблюдалось снижение литейных свойств чугуна при остывании до 1270°С.

При осмотре чугунной заливки отмечено равное качество опытной заливки в сравнении с рядовой. Равное количество усадочных трещин (1-2 усадочные трещины на 2-3 кольцах) указывает на равную усадку рядового чугуна и чугуна оптимального химического состава.

Измерение производилось на шести электролизерах на парных анодах, устанавливаемых одновременно – один с опытным чугуном, второй с рядовым.

В первые сутки после замены на каждой паре анодов измерялась токовая нагрузка с интервалом в 2 часа. Одновременно с этим с начала испытаний с интервалом 5 суток на каждой паре анодов измерялся перепад напряжения в контакте «ниппель-анод» и токовая нагрузка, рассчитывалось сопротивление (Рисунки 1-4).

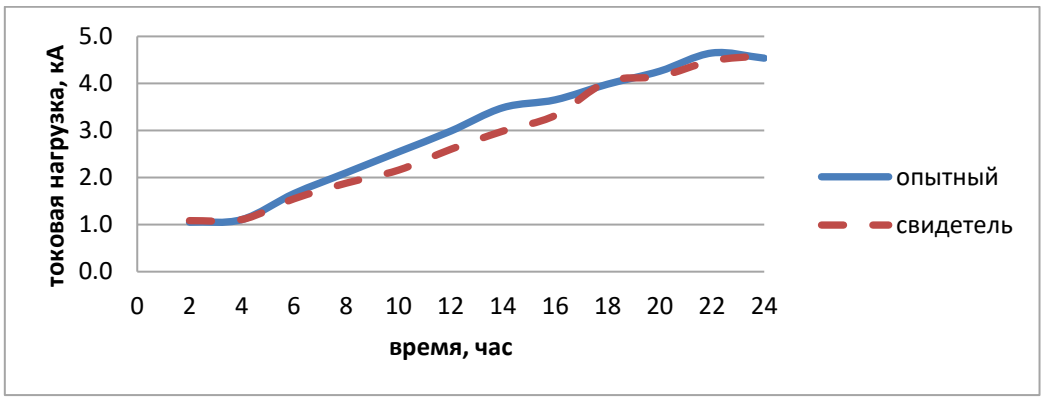


Рис. 1. Токовая нагрузка на опытных анодах и анодах-свидетелях в первые сутки цикла

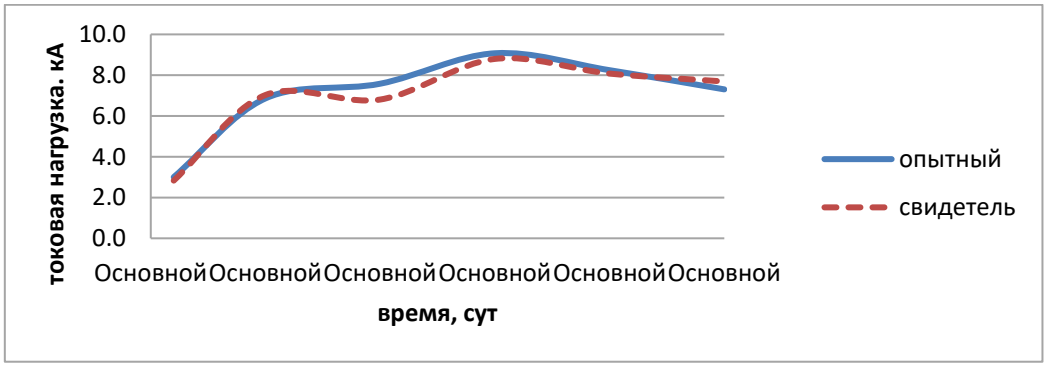


Рис. 2. Токовая нагрузка в течение цикла работы анодов

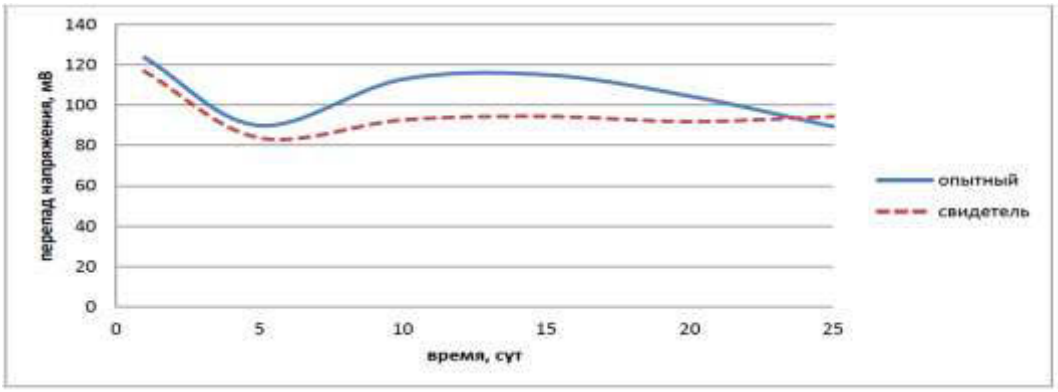


Рис. 3. Перепад напряжения в контакте «ниппель-анод» в течение цикла работы анодов

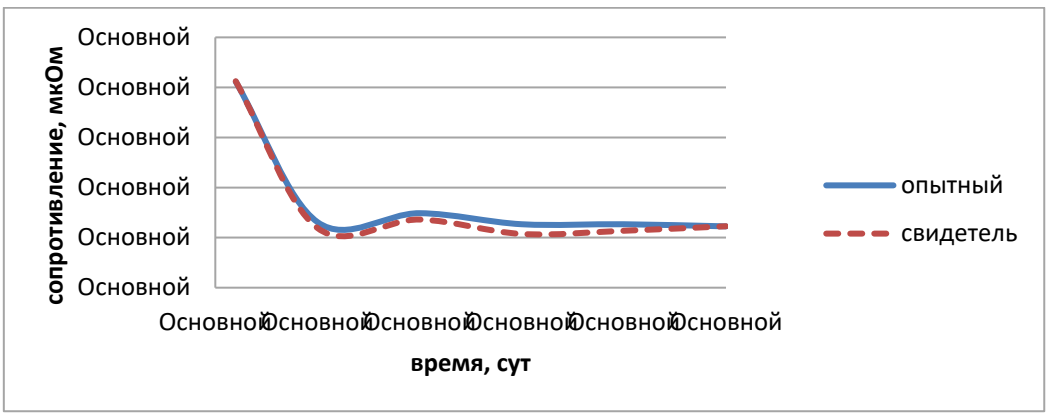


Рис. 4. Сопротивление в контакте «ниппель-анод» в течение цикла работы анодов

Для обеспечения точности измерений перепада напряжения применена методика с предварительным засверливанием анодов и установкой в тело анода трех токоподводов (у каждого ниппеля), с присоединенными к ним высокотемпературных проводов. В качестве ответного контакта использовался высокотемпературный провод, присоединенный к предварительно приваренному болту в центральной части кронштейна (фото 1, 2 и 3).

Фото 1

Фото 2

Фото 3

Результаты испытаний

Технология плавки и литейные свойства одинаковы для обоих видов чугуна.

Внешне опытная заливка по качеству сравнима с рядовой и имеет одинаковую усадку. Это определено по наличию одинакового количества усадочных трещин не более 1-2 шт. на 3 ниппельных гнезда, что соответствует внутренним требованиям Завода.

В процессе испытаний не зафиксировано ни одного случая нарушения работы анода с опытным составом чугуна.

Значения токовой нагрузки и перепада напряжения в контакте «ниппель-анод» в течение цикла работы анодов приняты сопоставимыми для чугунов рядового и опытного состава, они находятся в пределах погрешности измерений. Средняя токовая нагрузка 2,4 кА – опытный, 2,3 кА – свидетель, средний перепад напряжения 102 мВ – опытный, 91 мВ – свидетель; расчетное среднее сопротивление контакта «ниппель-анод» 19 мкОм – опытный, 18 мкОм – свидетель.

Методика проведения замеров с предварительным засверливанием анодов и установкой в тело анода трех токоподводов позволяет получить корректные и точные значения параметров и целесообразна к применению при сравнительных испытаниях подобного рода.

На примере практики зарубежных заводов применяющих заливочный чугун без добавки фосфора, при приготовлении опытного чугуна оптимального состава также не удалось удалить

фосфор из-за наличия его «следов» в шихтовых материалах, литейном чугуне и чугунном ломе. По результатам испытаний содержание фосфора может находиться на уровне 0,1 ±0,02 %.

1. Признать нецелесообразным применение чугуна оптимального химического состава в условиях работы Завода 2 по следующим причинам:

- химический состав рядового чугуна при вовлечении б/у секций ГСК, позволяет выполнять качественную заливку, отсутствуют претензии по содержанию фосфора со стороны электролизного и литейного производств, не уступает в энергоэффективности на всем цикле работы анода.
- технология приготовления чугуна оптимального химического состава без фосфора при использовании 80 % оборотного рядового чугуна требует затраты на вовлечение 20 % литейного чугуна и низкосернистого кокса, значительно повышает трудозатраты на получение заданного химического состава.
- для получения технологичности приготовления оптимального состава чугуна требуется полная замена оборотного рядового чугуна на литейный, но в виду отсутствия явной энергоэффективности затраты на окупятся.
- вовлечение в производство б/у секций ГСК (чугун СЧ-20) в объеме ≈20% от общего объема позволяет выводить из оборота рядовой чугун, насыщенный серой и исключению ее содержания выше 0,20 %.

2. Опытный состав чугуна показал свою технологичность приготовления и сопоставимые результаты работы в анодах. Хорошо проливается при одинаковых температурных режимах приготовления. При использовании в качестве основы литейного чугуна и последующей подшихтовки при возврате оборота, трудозатраты на его приготовление не превышают приготовление рядового чугуна на примере Завода 2.

3. Заводам, имеющим в распоряжении качественный чугунный лом в виде секций ГСК, неэффективно переходить на опытный состав из-за необходимости менять основной оборотный объем чугуна из литейного. Рядовой состав Завода 2 рекомендуется таким Заводам к использованию.

4. Заводам, которые не имеют в распоряжении качественный чугунный лом и вынуждены из-за накопления серы менять основной объем оборотного чугуна раз в 5-7 лет, целесообразно при обновлении перейти на оптимальный состав чугуна. За счет приближенности опытного чугуна оптимального состава к литейному марки «ЧЛ, группа 2, класс А, категория 3», добавки шихтовых материалов (кремния и марганца) будут минимальными, обеспечивая эффективность использования. В данном случае передельный чугун не подходит для обновления по причине низкого содержания Si не выше 1,5 %, что будет приводить к удорожанию чугуна оптимального состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Nofal A. New solutions for stub-anode connection at Egyptalum / A. Nofal, M. Waly, Sh. Mohamed and M. Agour / Light Metals 2009 – pp. 1073-1078.
2. Ш. В. Optimization Of the Anode-Stub Contact: Material Properties Of Cast Iron / Øye Bjarte Arne, Onsøien Morten Ingar. Nordmark Arne // Light Metals 2010 – pp. 1073-1078.
3. Mohamed M. Ali et al. Int. Characterization of New Cast Iron Alloys for the Stub-AnodeConnection in the Aluminium Reduction Cells / M. Mohamed Ali et al. Int. // Journal of Engineering Research and Application, Volume 3, Issue 5, Sep-Oct 2013, – pp.414-419.
4. Trempe O. Real Time Temperature Distribution During Sealing Process and Room Temperature Air Gap Measurements of a Hall-Heroult Cell Anode / Olivier Trempe, Daniel Larouche, Donald Ziegler, Michel Guillot and Mario Fafard // Light Metals, май 2011. – pp. 991-996.
5. Trempe O. Étude expérimentale et modélisation du scellement d'un ensemble anodique d'une cuve Hall-Héroult / Master Thesis, Universite, Quebec, Canada // 2011.

OPTIMIZED RODDING CAST IRON PRODUCED WITHOUT ADDITION OF PHOSPHOROUS

A.N. Savina[1], A.V. Lanshin[1], V.G. Babkin[2], A.I. Cherepanov[2], V.A. Kukartsev[2]

[1] «RUSAL Engineering and Technology Center» LLC, Russia

[2] Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

The chemical composition of cast iron used at the Company's smelters has an almost optimal carbon equivalent (CE = 4.3 ± 0.1%), which provides for rather good casting properties of cast iron. However, when using a visual assessment, cast iron may have excessive shrinkage (depending on the content of the main components of cast iron.) (Excessive shrinkage is characterized by the cracking of the thimble in the process of cooling.) On the other hand, cast iron may have excessive expansion. Excessive expansion leads to anode failures at the end of the anode cycle, current distribution problems, and loss of energy. It is well known that phosphorus affects cast iron properties and increases the specific electrical resistance. If the anode stub is melted, phosphorus may also enter the bath, and, then, primary aluminum, which, in turn, leads to a decrease in current efficiency.

It is of great importance to define a cast iron composition, which provides for minimal shrinkage, during cooling, and minimal expansion, during heating, including the elimination of phosphorus as an additive. The above makes it also important to evaluate the produce-ablity of cast iron and the economics of its application.

At the beginning, lab tests were run to determine an optimal composition of cast iron, with a phosphorous content of less than 0.1 percent. Then, comparative tests were run at one of the Company's smelters to compare pilot cast iron with conventional cast iron that is produced based on good-quality cast iron scrap available at the smelter.

Test Results

1. Melting technology and casting properties are the same for both types of cast iron.
2. Visually, pilot thimbles are comparable in quality to conventional thimbles; both thimbles have the same shrinkage values.
3. No abnormal operation of anodes with the pilot cast iron.
4. Anode current load values and stub-to-carbon VD values are comparable during the whole anode cycle, for both pilot and conventional cast iron.
5. For measurement purposes, pre-drilling the anode to install 3 current feeders inside the anode allows obtaining correct and precise parameter values and can be justified for application in comparative tests of this kind.
6. It was not possible to fully remove phosphorus from the pilot cast iron: phosphorous as a trace element is present in both foundry cast iron and cast iron scrap used as blending materials (the content of phosphorus may reach 0.1+/-0.02%.) (The same problem has been faced by foreign smelters that use cast iron without adding any phosphorous.)
7. The pilot cast iron shows good produce-ability and comparable performance when used as a thimble (same casting properties (or flow properties) within the same cast iron production and application temperature range.)
8. It is not efficient for smelters that have good cast iron scrap to switch to the pilot cast iron because of the need to replace a large amount of return cast iron by foundry cast iron. The conventional cast iron – the one that is used at the smelter, at which the tests were run – can be recommended for use.
9. As for smelters that have no good-quality cast iron scrap and use foundry cast iron for blending purposes, and have to replace their return cast iron every 5-7 years (due to sulfur accumulation),

it is advisable for them, when they replace their return cast iron, to switch to this optimal, pilot cast iron. Due to the fact that the composition of the pilot cast iron is close to the composition of foundry cast iron (Foundry Cast Iron, Group 2, Class A, Category 3), such cast iron will require almost no addition of blending materials, which ensures its efficient application.

REFERENCES

1. Nofal, A. New Solutions for Stub-Anode Connection at Egyptalum / A. Nofal, M. Waly, Sh. Mohamed and M. Agour / Light Metals 2009, pp. 1073-1078.
2. Arne, Ø. B. Optimization Of the Anode-Stub Contact: Material Properties Of Cast Iron / Øye Bjarte Arne, Onsøien Morten Ingar, Nordmark Arne // Light Metals 2010, pp. 1073-1078.
3. Mohamed Ali, M et al. Int. Characterization of New Cast Iron Alloys for the Stub-Anode Connection in the Aluminium Reduction Cells / M. Mohamed Ali et al. Int. // Journal of Engineering Research and Application, Volume 3, Issue 5, Sep-Oct 2013, pp.414-419.
4. Trempe, O. Real Time Temperature Distribution During Sealing Process and Room Temperature Air Gap Measurements of a Hall-Heroult Cell Anode / Olivier Trempe, Daniel Larouche, Donald Ziegler, Michel Guillot and Mario Fafard // Light Metals, May 2011, pp. 991-996.
5. Trempe, O. Étude expérimentale et modélisation du scellement d'un ensemble anodique d'une cuve Hall-Héroult / Master Thesis, Universite, Quebec, Canada // 2011.

XXIII КОНФЕРЕНЦИЯ «АЛЮМИНИЙ СИБИРИ»

XXIII CONFERENCE «ALUMINIUM OF SIBERIA»

Раздел IV
ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ «БИРОНТОВСКИЕ ЧТЕНИЯ»

Part IV
TECHNOLOGY OF NON-FERROUS METALS AND ALLOYS TREATMENT «BIRONT'S MEMORY READINGS»

ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

TECHNOLOGY OF COMPOSITE MATERIALS PRODUCTION

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЕЧЁННОГО КОМПОЗИТА (Al-12Si)-Sn ПОСЛЕ ГОРЯЧЕЙ ДОПРЕССОВКИ

Н.М. Русин [1], А.Л. Скоренцев [1,2], В.Е. Караваев [2]

[1] Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия
[2] Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Введение

Силумины эвтектического состава обладают структурой, удовлетворяющей принципу Шарпи для антифрикционных износостойких материалов. Выступающие над поверхностью включения твёрдого кремния воспринимают внешнюю нагрузку и передают её алюминиевой матрице, не допуская при этом непосредственного контакта её с контртелом. Располагающаяся между кремниевыми частицами алюминиевая матрица вынашивается, и образуются канавки, по которым может циркулировать жидкая смазка, унося из зоны трения абразивные частицы износа. Такая структура поверхности трения обеспечивает высокую износостойкость силуминов в присутствии жидкой смазки.

В случае сухого или граничного трения продукты износа остаются в зоне фрикционного контакта и участвуют в дальнейшем процессе. Часть частиц износа закрепляется в алюминиевой матрице, защищая её от непосредственного контакта с твердым телом, но при этом царапая поверхность последнего, если она недостаточно твёрдая. Друга часть частиц износа перекатывается по поверхности трения, разрушаясь и разрушая обе сопряжённые поверхности, пока не выйдет из зоны контакта.

Известно, что интенсивность изнашивания силумина при сухом трении может быть понижена, если в его состав ввести олово [1]. Происходит это благодаря способности олова размазываться по поверхности трения и предотвращать пару от изнашивания схватыванием, причём давление схватывания становится всё выше с ростом его концентрации [2]. Возможно, что и содержащие его частицы износа мягче и меньше повреждают поверхности трения контртел. Однако в алюминиевых сплавах содержание Sn вынуждены ограничивать из-за того, что его прослойки, располагаясь по границам алюминиевых зёрен, дезинтегрируют матрицу, нарушают её непрерывность и, тем самым, ухудшают пластичность сплавов и понижают их несущую способность [3]. По этой причине в работе [2] концентрация олова в сплаве Al-19Si была не более 10 %.

Сравнительно недавно нами был разработан способ, позволяющий сохранить непрерывность и связанность алюминиевой матрицы при содержании в ней олова до 50 % [4]. Он основан на возможности поддержания перколяции между одноимёнными порошками твёрдой фазы при жидкофазном спекании прессовок с тем, чтобы механические контакты между частицами по ходу этой высокотемпературной обработки превратились в прочные соединения типа границ зёрен. В случае реализации такого подхода из зёрен твёрдой фазы формируется непрерывный каркас, между волокон которого располагается закристаллизовавшаяся жидкая фаза. Данный способ получения матричных композиционных материалов (КМ) выгодно отличается тем, что для формирования матрицы можно использовать порошки прочных сплавов.

Если химическое взаимодействие таких порошков с расплавом во время спекания относительно слабое или отсутствует, то жидкая фаза остаётся свободной от примесей и при кристаллизации сохраняет присущие ей свойства, например, пластичность и способность смазывать поверхность трения.

Из приведённого материала следует, что при использовании предложенного метода создания КМ, можно получить композиты на основе системы Al-Sn с большим содержанием легкоплавкой фазы и легированной матрицей. В частности, хорошо зарекомендовали себя как износостойкие, обладающие при этом удовлетворительной пластичностью и обрабатываемостью давлением силумины, например, сплав марки Ал 2 [5]. В то же время, из литературы известно, что при сухом трении КМ Al-Sn минимальную интенсивность изнашивания демонстрируют композиты с 40 % олова [6]. Таким образом, задачей настоящей работы было подобрать режимы спекания порошковых прессовок из смеси (Al-12Si) и Sn, исследовать формирующуюся матричную структуру и установить её влияние на механические свойства полученного композита, а также оценить целесообразность применения режима горячего доуплотнения с целью повышения указанных свойств спечённого материала.

Материалы и методика эксперимента

Образцы для спекания готовили прессованием смеси порошков олова марки ПО 2 и алюминиевого сплава эвтектического состава (Al-12Si). Порошки смешивались в конусном смесителе 4 часа. Двустороннее прессование готовой смеси осуществляли в закрытой стальной пресс-форме с каналом цилиндрической формы диаметром 20 мм с помощью гидравлической машины МС-500. Спекание осуществляли в вакуумной печи марки СНВЭ, при остаточном давлении газов атмосферы не выше 10^{-2} Па. Температура нагрева образцов не превышала температуры эвтектики (577 °С) сплава Al-12Si.

Часть спечённых заготовок подвергали горячему доуплотнению в той же пресс-форме, где прессовали порошки. Затем из спечённых и горячепрессованных заготовок вырезали образцы 5х5х10 мм для испытаний их на сжатие. Пористость сырых, спечённых и доуплотненных образцов определяли путём измерения их габаритов и взвешивания на равноплечих весах 4-го класса точности. Сжатие образцов осуществляли на универсальной испытательной машине Walter+BaiAGLFM-125. Скорость осадки образцов составляла 0,5 мм/мин.

Шлифы для металлографических исследований КМ готовили путём шлифования секущей поверхности на наждачной бумаге с убывающей зернистостью абразива, а затем на сукне с нанесённой на него алмазной пастой. Шлифованную поверхность подвергали химическому травлению в 4 % растворе азотной кислоты в спирте.

Результаты и их обсуждение

Распылённые порошки сплава Al-12Si не однородны по форме, и часто имеют форму друз из сросшихся мелких частиц (рис. 1а), либо крупных частиц с прилипшими к ним мелкими (рис. 1б). Однако элементный анализ показал, что содержание кремния в них при этом не меняется и в среднем его разброс не превышает 1 %.

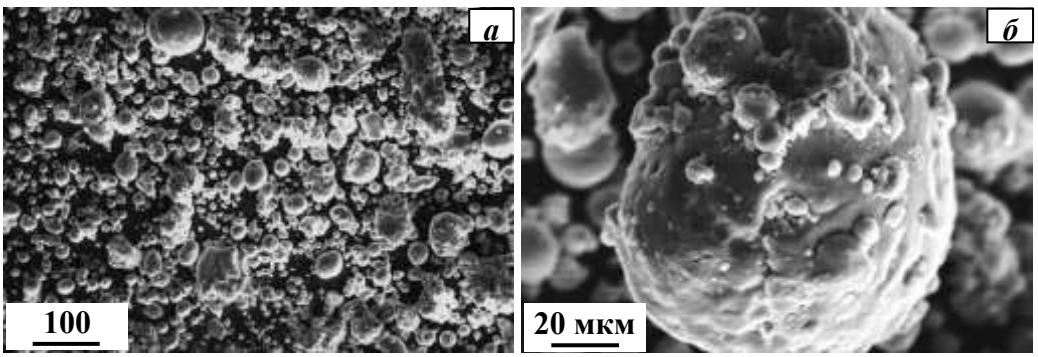


Рис. 1. Общий вид (*а*) и вид отдельной крупной частицы (*б*) порошка Al-12Si

При прессовании брикетов из данного порошка, в местах контактов порошинок мелкие частицы вдавливаются в поверхность крупных, но разделяющие их оксидные плёнки в основном сохраняются и медленно разрушаются даже в процессе высокотемпературного спекания, из-за чего расплав олова не проникает на такие границы. Эти места хорошо видны и указаны стрелками на изображении структуры спечённого композита (рис. 2).

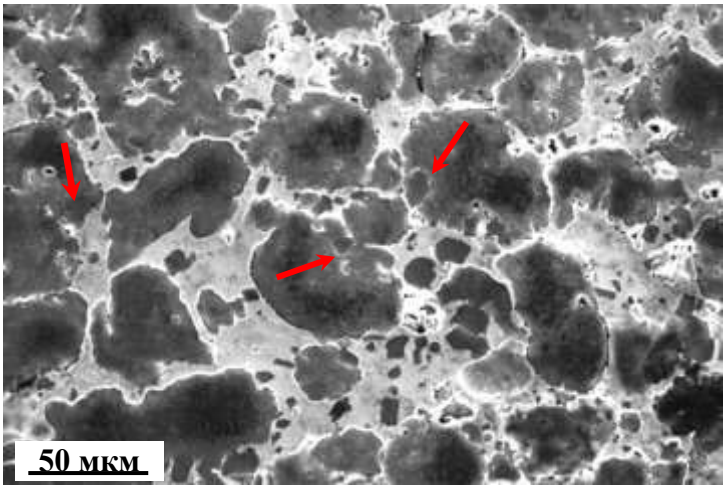


Рис. 2. Зёренная структура спечённого при 588 °С
в течение 1 часа композита (Al-12Si)-40Sn

На фотографии также видно, что оксидные плёнки сохраняются не только на контактах между порошинками, но и на свободной поверхности крупных порошинок, из-за чего отдельные участки их поверхности также не смачиваются жидким оловом и представляют, по сути, узкие щели на границе алюминиевой и оловянной фаз. В середину слипшихся мелких частиц (друз) жидкое олово также не проникает. Таким образом, спечённый при 588 °С материал содержит довольно много дефектных мест и не может демонстрировать высоких механических свойств. Однако нагрев прессовок до более высокой температуры с целью улучшения смачивания приводит к образованию большого количества эвтектической жидкости в дополнение к расплавленному олову, что обуславливает потерю спекаемыми образцами формы под действием собственного веса.

Поскольку растекание олова по поверхности алюминиевых частиц протекает медленно, путём проникновения его под оксидные плёнки, то с целью выявления роли времени высокотемпературной выдержки на структуру спекаемого материала при его получении был использован следующий режим спекания: образцы выдерживались 1 час при 550 °С, а затем их температура поднималась до 570 °С, при которой производилась выдержка длительностью 10, 30 и 120 минут.

Прежде всего было обнаружено, что увеличение длительности выдержки образцов при температуре 570 °С мало сказывается на величине их усадки, которая в первом и последнем случае составила 1,5 и 3 %, соответственно. Поэтому последующие образцы для спекания были спрессованы до исходной пористости менее 10 %, и усадка их при спекании составила примерно те же 2 %. То есть пористость в спечённых образцах следует регулировать в первую очередь давлением прессования сырой смеси. Высокая начальная плотность брикетов привела к заметному повышению их прочности в спечённом состоянии, что позволило из полученных заготовок изготовить механическим способом образцы для испытаний на сжатие. Результаты испытаний приведены на рис. 3.

Пористость спечённых композитов составила примерно 7 %, но вид кривых сжатия образцов с отличным временем высокотемпературной выдержки существенно разный. Прежде всего, как видно из расположения кривых течения на рис. 3, увеличение времени выдержки

способствует улучшению пластичности, а при значительном его увеличении ещё и росту прочности спекаемого материала. Объяснение такому влиянию длительности выдержки при 570 °С на механические свойства образцов с одинаковым составом и равной пористостью следует искать в особенностях формирующейся двухфазной структуры.

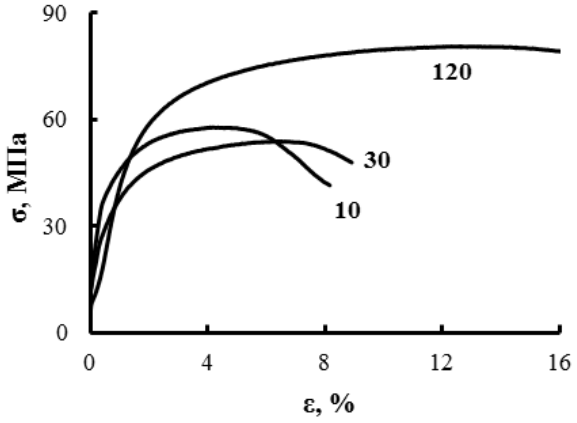


Рис. 3. Кривые сжатия образцов спечённого композита (Al-12Si)-40Sn.
Цифры у кривых указывают время (мин) выдержки прессовок при 570 °С

Металлографические исследования структуры композитов показали, что после кратковременной выдержки их при указанной температуре размер шеек спекания между контактирующими твёрдыми частицами мал, а сами шейки малочисленны (рис. 4а). После 2-часовой выдержки прессовок при 570 °С шейки стали более многочисленными, а их размер значительно вырос (рис. 4б).

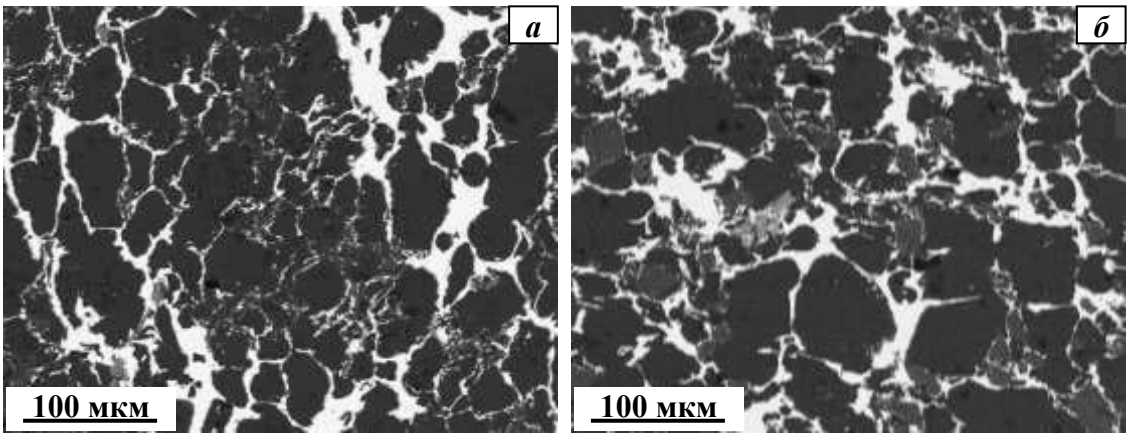


Рис. 4. Структура композита (Al-12Si)-40Sn. Температура спекания 570 °С,
время выдержки 10 (*а*) и 120 (*б*) минут

Несомненно, такое укрепление контактов между частицами алюминиевого сплава автоматически приводит к повышению сопротивления образуемого ими матричного каркаса локализации пластического течения в узкой полосе. Однако абсолютные значения максимальной прочности $\sigma_в$ (ε = 13 %) композита (Al-12Si)-40Sn после 2-часовой выдержки при 570 °С оказались всего лишь на 1 МПа выше, чем прочность сжатого до той же величины ε и не содержащего кремний КМ Al-40Sn, также спечённого при 570 °С и выдержке 1 час. Очевидно, что такая незначительная разность в прочности двух спечённых композитов с нелегированной и легированной матрицей обусловлена более высокой (~7 %) пористостью последнего и большой дефектностью межфазных границ.

Можно предположить, что значительная часть таких дефектов устраняется горячим доуплотнением спечённых образцов. С этой целью спечённые цилиндрические образцы были помещены в пресс-форму и нагреты до температуры 200 и 250 °С (ниже и выше температуры плавления олова). Постоянное усилие допрессовки составляло 10 тонн. В результате плотность образцов достигла теоретической, то есть, видимые пустоты и рыхлости в них исчезли. Это положительно сказалось на величине прочности композита, кривые течения которого приведены на рис. 5.

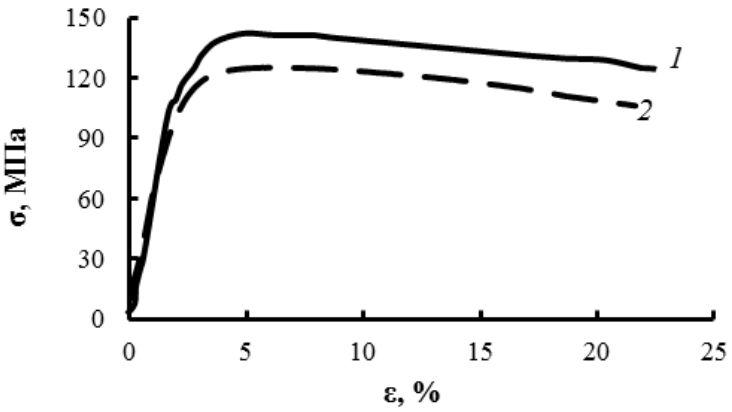


Рис. 5. Кривые течения при сжатии композита (Al-12Si)-40Sn после горячей допрессовки при 200 (*1*) и 250 °С (*2*)

Из приведённого рисунка видно, что кривые течения образцов, доуплотнённых в присутствие и отсутствие жидкой фазы, очень похожи по форме. Максимальная их прочность $\sigma_в$ достигается после осадки образцов на ~ 4 %, и далее их сопротивление сжатию плавно снижается. Прочность допрессованного при 200 °С образца достигает 140 МПа, что сравнимо с прочностью отлитого в кокиль сплава Ал2 ($\sigma_в$ = 150 МПа, δ = 4%) [7], также содержащего до 12 % кремния. Это хороший результат, если учесть ещё, что спечённый сплав содержит 40 % мягкого олова, не упрочняющегося при комнатной температуре.

Прочность доуплотнённого при 250 °С образца была ниже на 15 МПа. Видимо это объясняется более крупнымы зёрнами в алюминиевой матрице вследствие их более быстрой рекристаллизации при данной температуре по сравнению с 200 °С. А вот на пластичность КМ температура допрессовки влияния практически не оказала. Можно предположить, особенно с учётом данных [7], что за пластичность беспористого композиционного материала (Al-12Si)-40Sn отвечает в первую очередь объёмная доля хрупких частиц кремния. Однако для более уверенного ответа на этот вопрос требуются дополнительные структурные и фрактографические исследования.

Заключение

Из проделанной работы можно сделать выводы, что поскольку температура спекания прессовок из смеси порошков сплава Al-12Si и чистого олова не должна превышать температуры эвтектики в системе Al-Si, то пористость образцов оказывается высокой даже при длительных временах спекания и большом содержании в них жидкого олова. Соответственно, прочность таких материалов оказывается много ниже теоретической. Дополнительно упрочнить спечённые сплавы позволяет их горячее доуплотнение, способствующее затеканию материала в поры и совершенствованию межфазных границ Al-Sn. Прочность горячепрессованного спечённого композита состава (Al-12Si)-40Sn составила 140 МПа. Можно надеяться, что такой материал будет обладать более высоким сопротивлением изнашиванию в условиях сухого трения, чем литые промышленные сплавы аналогичного состава.

Работа выполнена в рамках проекта СО РАН (программа III.23.2.4) при частичном финансировании по проектам РФФИ № 16-08-00603 и №16-38-00236.

ЛИТЕРАТУРА

1. Goudar D.M., Srivastava V.C., Rudrakshi G.B., Raju K., Ojha S.N. Effect of tin on the wear properties of spray formed Al-17Si alloy // Trans Indian Inst Met. – 2015. – DOI 10. 1007/s12666-015-0573-1.
2. Буше Н.А., Двоскина В.А., Раков К.М., Гуляев А.С. Подшипники из алюминиевых сплавов. – М.: Транспорт, 1974. – 256 с.
3. Батаев А.А., Батаев В.А., Кузьмин Н.Г., Рыжанков К.Г. Антифрикционный сплав на основе алюминия // Патент RU 2329321, C1 – 2007-11-27.
4. Русин Н.М., Скоренцев А.Л. Способ получения износостойкого антифрикционного самосмазывающегося сплава // Патент RU 2492964, C1. – опубл. 20.09.2013.
5. Apelian D. Aluminum cast alloys: enabling tools for improved performance. – NADCA, 2009. – P. 68.
6. Rusin N.M., Skorentsev A.L., Kolubaev E.A. Structure and tribotechnical properties of Al-Sn alloys prepared by the method of liquid-phase sintering // Advanced materials research. – 2014. – Vol. 1040. – P. 166-170.
7. Промышленные алюминиевые сплавы: Справ. изд / Алиева С.Г., Альтман М.Б., Амбарцумян С.М. и др. – М.: Металлургия, 1984. – 528 с.

STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE SINTERED COMPOSITE (Al-12Si)-Sn AFTER THE HOT DENSIFICATION

N.M. Rusin [1], A.L. Skorentsev [1,2], V.E. Karavaev [2]

[1] Institute of strength physics and material science of SB RAS, Tomsk, Russia
[2] Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

Alloys based on the Al-Si system widely are using in a modern mechanical engineering due to their high strength and wear resistance. Under friction the inclusions of solid silicon stick out the friction surface and take an external load and transmit it to the aluminum matrix. In addition, such inclusions prevent the direct contact between the hard counterbody and Al matrix. Nevertheless, Si particles can´t prevent adhesive wear of Al alloys under the dry friction. But, it is well known that this type of wear of Al-Si alloys strongly decreases in a presence of tin additions [1]. However, it is very difficult to obtain such alloys with a high tin content due to disintegration of the aluminum matrix by Sn interlayers. We have previously established that the liquid-phase sintering method allows to solve the problem of matrix disintegration. As a result, sintered composites Al-Sn have the continuous aluminum matrix at the tin content up to 50 wt.% that twice higher the maximal Sn concentration in cast commercial alloys of this system [2]. It was found that the sintered composite containing 40 wt.% Sn have the best wear resistance.

The aim of the current work is to study the influence of the sintering regime and the next hot densification on the density, structure, and mechanical properties of composites (Al-12Si)-40Sn.

It was found that sintering of Al-12Si-40Sn composites at temperatures above the eutectic (577 ° C) results in a loss of the compact shape because of large amounts of eutectic liquid. Since the spreading of tin over the surface of aluminum particles is a long process the shrinkage of powder samples under the sintering was small. To reduce the samples porosity the briquettes were subjected to preheating at 550° C for 1 hour. Then, the sintering temperature was raised up to 570 °C and holding time was 10, 30 and 120 minutes.

It was found that the increase in holding time of the samples at a temperature of 570 ° C has little effect on their final porosity. However, the strength and ductility of studied composites significantly increased with increasing the sintering time. This is due to the fact that the number and size of the sintering necks are increased under the long holding time. As a result, the aluminum matrix becomes more continuous and stronger, and its resistance to deformation localization increase. Nevertheless, the porosity of the sintered composites was comparatively high and they were subjected to the hot densification. After this treatment the pores practically disappeared in the composites, and their ductility and strength significantly increased. For example, the strength of composite (Al-12Si)-40Sn reached 140 MPa after the hot densification.

Based on the reported results it can be concluded that the liquid-phase sintering method with subsequent hot densification of the sintered samples allows to obtain the composite (Al-10Zn)-40Sn having high density and mechanical properties.

REFERENCES

1. Rusin N.M., Skorentsev A.L., Kolubaev E.A. Structure and tribotechnical properties of Al-Sn alloys prepared by the method of liquid-phase sintering // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 1040. – P. 166-170.
2. Yuan G.-C., Zhang X.-M., Lou Y.-X., Li Z.-J. Tribological characteristics of new series of Al-Sn-Si alloys // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2003. – Vol. 13. –№ 4. – P. 774-780.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ, УПРОЧНЕННЫХ ЧАСТИЦАМИ БОРИДОВ ХРОМА

В.Г. Бабкин, А.И. Трунова

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

Известно применение в качестве электродных материалов медных сплавов с хромом, цирконием, никелем, кадмием.

Наибольшее распространение получила хромовая бронза БрХ (0,5-1,0% Cr), которая подвергается закалке и последующему старению. Термомеханическая обработка существенно увеличивает прочностные характеристики дисперсионно-твердеющего сплава. Однако при температурах эксплуатации хромовой бронзы выше 530 °С происходит ее разупрочнение за счет коагуляции включений хрома. Кроме того, при высоких температурах электродные сплавы могут интенсивно окисляться, образуя на торце электродов пленку, что также приводит к его разупрочнению.

Бориды переходных металлов начинают окисляться при 600-700 °С, т.е. они более устойчивы, чем хром. Бориды отличаются высокой химической стойкостью в агрессивных средах, а также высокой электро- и теплопроводностью, что делает возможным их применение в качестве упрочняющей фазы в медной матрице.

О возможности образования частиц CrB_2 судили по величине термодинамического потенциала реакции их образования.

Значение энергии Гиббса при 1250 °С составляет $\Delta G° = -111$ кДж/моль, что говорит о том, что в системе Cu-Cr-B возможно образование борида хрома по реакции:

$$Cr + 2B \rightarrow CrB_2$$

Возможность применения боридов для создания новых композиционных материалов требует решения проблемы совместимости их с расплавом меди. Борид хрома смачивается расплавленной медью. При 1100 °С краевой угол смачивания CrB_2 медью составляет 25° [1].

Таким образом, предварительные исследования указывают на возможность целенаправленного синтеза боридных упрочняющих частиц непосредственно в процессе литья.

Композиционные сплавы системы Cu-CrB_2 получали в индукционной тигельной печи с графитовым тиглем. В качестве исходного материала брали медь марки М3 и после раскисления ее наноразмерным углеродом при 1250°С в медной фольге вводили смесь порошкообразного хрома (фракции до 1 мм). Расплав выдерживали в течение 5 минут и затем в медной фольге в него добавляли смесь порошков меди и бора для синтеза в системе борида хрома. Расплав выдерживали в течение еще 10 минут и разливали в металлический кокиль. Из полученных цилиндрических слитков готовили образцы для металлографических исследований и механических испытаний.

На рис. 1 представлена зависимость содержания борида хрома на предел прочности ($\sigma_в$).

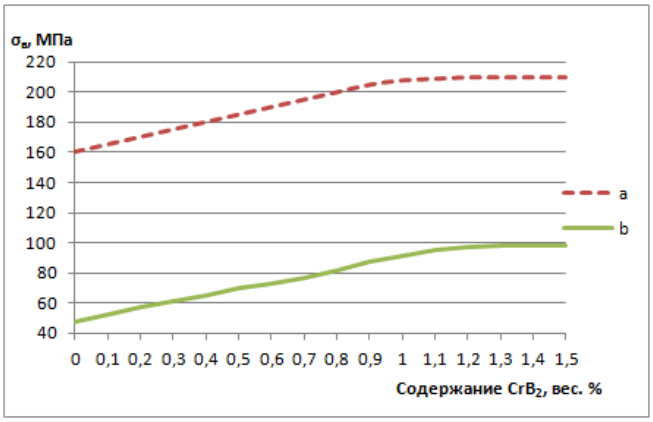


Рис. 1. Влияние содержания борида хрома в литой меди марки М3 на предел прочности ($\sigma_в$) при 20 °С (a) и 350 °С (b).

Из приведенных данных следует, что с повышением содержания борида хрома, прочность повышается в 1,5-2 раза по сравнению с чистой медью.

На рис. 2 представлена зависимость содержания борида хрома на твердость полученных образцов и размер зерна.

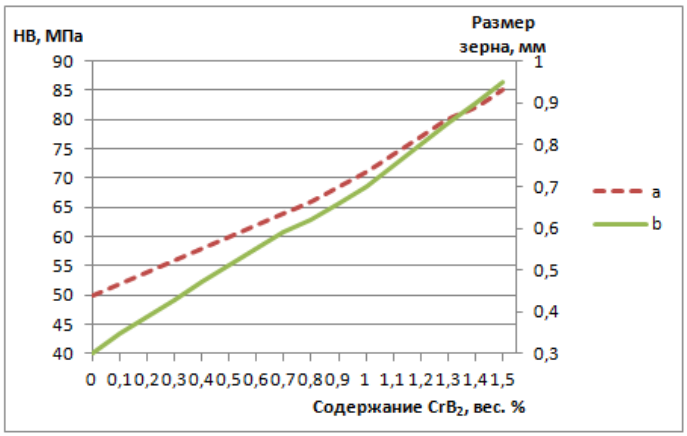


Рис. 2. Влияние содержания борида хрома в литой меди марки М3 на твердость (a) и размер зерна (b)

Согласно полученным результатам, с увеличением содержания борида хрома повышается твердость КМ. Однако размер зерна также увеличивается. Это вызвано тем, что при заливке расплава в кокиль происходит выделение из раствора Cr и B в виде частиц CrB_2 по реакции с выделением тепла, поэтому перегрев расплава в кокиле увеличивается, что дает возможность роста зерна.

На рис. 3 представлена зависимость содержания борида хрома на удельное электрическое сопротивление (УЭС) меди.

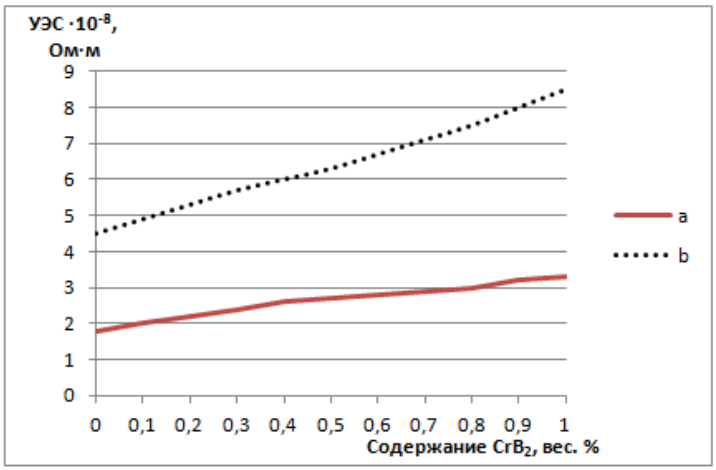
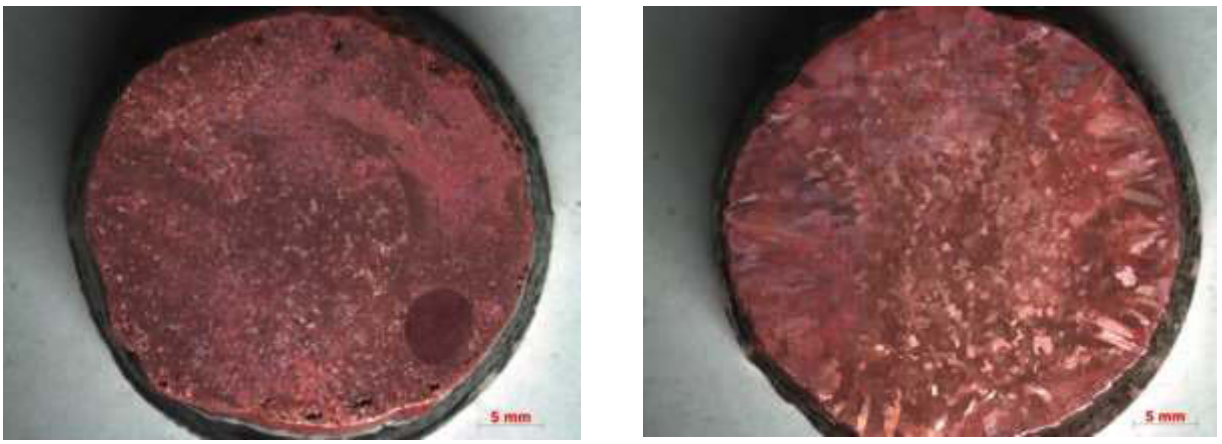


Рис. 3. Влияние содержания упрочняющей фазы на удельное электрическое сопротивление меди при 20 °C (a) и при 350 °C (b).

Удельное электрическое сопротивление чистой меди при 20 °C составляет $1.7 \cdot 10^{-8}$ Ом·м [2], при увеличении содержания упрочняющей фазы в КМ электропроводность уменьшается в 1,5 раза. При повышенной температуре электропроводность меди, упрочненной частицами борида хрома, снижается в 1,8 раза по сравнению с чистой медью.

Прочность дисперсно-упрочненного композиционного материала во многом определяется его структурой. Макроструктура полученных образцов представлена на рис. 4.



а б

Рис. 4. Макроструктура полученных образцов: а – чистая медь; б – КМ системы Cu-CrB_2

Из рисунка видно, что размер зерна образца, упрочненного частицами борида хрома, больше, чем у образца из чистой меди.

Выводы

1. Термодинамически доказана возможность получения КМ на медной основе, синтезированного упрочняющими частицами борида хрома.
2. Исследованы механические характеристики КМ системы Cu-CrB_2. Из полученных данных следует, что с повышением содержания борида хрома, синтезированного в расплаве меди, прочность и твердость повышается в 1,5-2 раза по сравнению с чистой медью.
3. Исследована макроструктура полученных образцов. Увеличение размера зерна связано с выделением тепла в процессе реакции образования боридов хрома, следовательно, для оптимизации технологии необходимо применение водоохлаждаемого кокиля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зюкин Н.С., Колисниченко Г.А. // Адгезия расплавов и пайка материалов. 1986. Вып. 16. С. 22-25.
2. Т. 1. / Составитель И. И. Алиев. — М. : ИП РадиоСофт, 2006. — С. 246. — ISBN 5-93037-157-1

OBTAINING AND PROPERTIES OF COPPER BASED COMPOSITE MATERIALS, REINFORCED BY CHROMIUM BORIDES PARTICLES

V.G. Babkin, A.I. Trunova

Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

The copper alloys with chromium, zirconium, nickel, cadmium used as electrode materials. The most widely used chromium bronze (0.5-1.0% Cr), which is subjected to hardening and subsequent aging. Thermomechanical treatment significantly increases the strength characteristics of the dispersion-hardening alloy. However, at the temperatures of operation chrome bronze above 530 °C causes its weakening due to the coagulation of inclusions of chromium. In addition, at high temperatures the alloy electrode can rapidly oxidize, forming the end face electrode film that also leads to its weakening.

The borides of transition metals start to oxidize at 600-700 °C, i.e. they are more stable than chrome. Borides have a high chemical resistance in aggressive environments, and high electrical and thermal conductivity, which makes possible their application as a reinforcing phase in the copper matrix.

The possibility of forming CrB_2 particles was concluded from the thermodynamic potential of the reaction of their formation.

The value of the Gibbs energy at 1250 °C is ΔG° = -111 kJ / mol, which indicates that in the Cu-Cr-B system, the formation of chromium boride is possible by the reaction:

$$Cr + 2B \rightarrow CrB_2$$

The possibility of using borides to create new composite materials requires solving the problem of their compatibility with the molten copper. The chromium boride is wetted with molten copper. At 1100 °C wetting angle CrB_2 copper is 25°.

Thus, preliminary studies indicate the possibility of purposeful synthesis of boride reinforced particles directly during the casting process.

Compositional alloys of the Cu-CrB_2 system were obtained in an induction crucible furnace with a graphite crucible. As a starting material, copper grade M3 was taken and after deoxidizing it with nanosized carbon at 1250 ° C, a mixture of powdered chromium (fractions up to 1 mm) was introduced into the copper foil. The melt was held for 5 minutes and then a mixture of copper and boron powders for synthesis in a chromium boride system was added to it in copper foil. The melt was held for another 10 minutes and poured into a metal mold. From the received cylindrical ingots samples for metallographic researches and mechanical tests were prepared.

Conclusions

The possibility of obtaining copper based composite materials, synthesized by hardening of chromium borides particles is Thermodynamically proved.

The mechanical characteristics of composite materials of system Cu-CrB_2 were investigated. The data obtained indicate that with increasing the content of chromium boride synthesized in the melt of copper, the strength and hardness is increased 1.5-2 times than pure copper.

The macrostructure of the obtained samples was investigated. The increase of grain size associated with the heat release during the reaction of formation of chromium borides, therefore, for the optimization of the technology requires the use of water-cooled molds.

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СТАЛЕМЕДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИИ

И.Л. Константинов[1], С.Б. Сидельников[1], Г.В. Архипов[2], Е.В. Феськов[1], К.А. Гоян[1]

[1] Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия
[2]ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

Композиционный материал медь-сталь, сочетающий высокую электро- и теплопроводность меди и прочностные свойства стали является перспективным для применения в электролизере в качестве катодного стержня вместо полностью стальной заготовки. В этом материале стальной слой биметалла обеспечивает прочность конструкции и предлагает более простые технологические и конструктивные решения при изготовлении и монтаже в электролизных установках. Следовательно, получение крупногабаритных сталемедных заготовок для электрометаллургических целей является актуальным.

Способ соединения разнородных металлов подбирается в каждом случае индивидуально, с учетом габаритов изделия, его назначения и сведения к минимуму количества сварных дефектов. Катодный стержень относится к крупногабаритным биметаллическим изделиям электротехнического назначения и при его изготовлении могут быть использованы сварка взрывом и горячая прокатка в вакууме, однако из-за сложности названных технологий получаемые композиты будут дорогими, а их использование в электролизерах станет нецелесообразным.

В работе была поставлена цель разработать простые и экономичные способы получения крупногабаритной сталемедной заготовки прямоугольного сечения, пригодной для использования в качестве катодного стержня электролизера.

Ранее авторами [1-3] были проведены исследования по определению режимов получения сталемедных композитов на модельных образцах методами диффузионной сварки. В данной работе режимы, полученные на модельных образцах, опробовали на крупногабаритных заготовках из стали марки Ст3 с размерами поперечного сечения 115 х 240 мм и медных пластин марки М1 толщиной 16 мм.

Для получения биметаллического соединения было использовано три режима.

Первый режим включал фрезерование в стальной заготовке размером в плане 170 на 240 мм и толщиной 115 мм углубления под медную пластину размерами в плане 150 на 210 мм и толщиной 16 мм. В углубление помещали медную заготовку, с помощью газовой горелки нагревали ее до 200-250 °С и подвергали осадке на гидравлическом прессе усилием 20 МН. После осадки медь выступала над сталью на 5,5 мм, и общая степень деформации меди при осадке составила около 15 %.

Для получения биметаллического образца по второму режиму брали стальную заготовку длиной 500 мм, а размеры медной полосы составляли 16 х 115 х 480 мм. Режим включал обработку поверхностей стальной и медной заготовок наждачной бумагой и обезжиривание ацетоном, деформацию (осадку) биметаллического образца на прессе со степенью деформации (по меди) 20 %, фиксирование пакета в сжатом состоянии с помощью струбцин, а также термическую обработку при температуре 1000 °С, времени выдержки 120 мин и охлаждение с печью (рис. 1).

Рис. 1. Схема второго режима получения биметаллической заготовки

Выбор такого значения температуры основан на экспериментах Голованенко С.А. [4] и геометрией получаемого соединения (сталь толще, чем медь). Стремясь к достижению максимальной скорости диффузии предполагали, что температура выдержки пакета ниже 950 ºС не обеспечивает формирование качественной сварки соединяемых поверхностей, а повышение температуры выше 1000 ºС может привести к перегреву (росту зерна) или пережогу металла (оплавление границ зерен), т. е. к браку заготовки.

Охлажденный до комнатной температуры пакет извлекали из печи и освобождали от прижима. Вид биметаллической заготовки приведен на рис. 2.

Рис. 2. Биметаллический образец сталь-медь, полученный по режиму 2

Для получения биметаллического образца по третьему режиму использовали длинномерную стальную заготовку длиной 500 мм, а размеры медной полосы составляли 16 х 115 х 480 мм. Получение образца по этому режиму отличалось от режима 2 тем, что после сборки сталемедного пакета, стык между сталью и медью перед термообработкой по периметру обмазывали герметиком Calorygel (термостойкость до 1300 °С), а прижим стальной заготовки и медной пластины осуществлялся по всей длине не только с помощью стяжных струбцин по краям пакета, но и болтов, расположенных в его средней части и прижимающих медную пластину к стальной за счет резьбового соединения.

Для определения эффективности сваривания стальной и заготовки и медной пластины проводили исследование свойств сталемедной заготовки методом ультразвуковой дефектоскопии.

В металлургических технологиях ультразвуковая дефектоскопия служит для обнаружения трещин, выявления дефектов сварных швов (в том числе и полученных диффузионной сваркой) и целого металла. Этот метод основан на том, что некоторые элементы при электрических импульсах возбуждают упругие колебания, а также воспринимают колебания, превращая их в электрические импульсы. При исследованиях через изделие пропускают продольные волны. Сквозь трещинки, полости, пустоты и другие дефекты они проходят намного сложнее, чем через сплошной материал. Датчиком ультразвукового дефектоскопа является плоский пьезоэлектрический щуп электрически связанный с прибором, при проведении исследования металла его прикладывали к поверхности заготовки. Прибор посылает в датчик через очень короткие промежутки времени (1-3 мкс) электрические импульсы высокой частоты, которые превращаются в датчике в короткие ультразвуковые импульсы, распространяемые в металле. Ультразвуковые импульсы, достигнув границ дефекта и дна исследуемого образца, отражаются и частично воспринимаются щупом, превращаясь в электрические импульсы. Электронолучевая трубка прибора усиливает эти импульсы и отражает их на экране в виде развертывающейся диаграммы. Дефекты, расположенные параллельно поверхности металла, хорошо выявляются при применении, прямого щупа, расположенные под углом или перпендикулярно к поверхности, при использовании углового щупа.

С помощью ультразвукового дефектоскопа Пеленг УД3-307ВД было проведено исследование сварного шва сталемедных образцов, полученных по трем, описанным выше режимам.

Для снижения погрешности измерений поверхность металла, к которой прикладывали щуп, зачищали до блеска шлифовальным кругом. Для улучшения акустического контакта между щупом и металлом зачищенные места перед проверкой смазывали автолом с примесью трансформаторного масла. Вязкость масла должна быть минимальной, но такой, чтобы слой масла удерживался на поверхности в соответствии с рис. 3.

Рис. 3. Проведение исследования с помощью дефектоскопа

При перемещении щупа по поверхности меди фиксировались всплески на экране дефектоскопа, которые позволили определить зоны на контакте меди и стали, в которых не прошла диффузия.

Дефектоскопия биметаллов, полученных по описанным выше режимам дала следующие результаты.

В биметаллическом образце, полученном по режиму 1, сварной шов не сформировался, а медная пластина удерживалась в выемке стальной заготовки только за счет механического сцепления между боковой поверхностью выемки в стальной заготовке и боковой поверхностью меди, которое произошло за счет увеличения ее габаритных размеров в плане при осадке. Таким образом, отсутствие термообработки, а, следовательно, и одного из главных условий диффузионной сварки не позволило сформировать сварной шов между двумя металлами по механизму сварки давлением.

Во второй заготовке сварной шов образовался не более, чем на 40 % поверхности. Можно предположить, что причиной этого является то, что только прижим поверхностей не обеспечил защиту от проникновения кислорода между контактирующими поверхностями, а, следовательно, не предотвратил их частичное окисление.

Исследование сварного шва заготовки, полученной по третьему режиму, показало, что данный режим обеспечил формирование сварного шва не менее, чем на 90-95 % поверхности контакта (рис. 4). Это свидетельствует о том, что использовавшаяся для этого режима смазка, является эффективным барьером для проникновения кислорода в зону контакта.

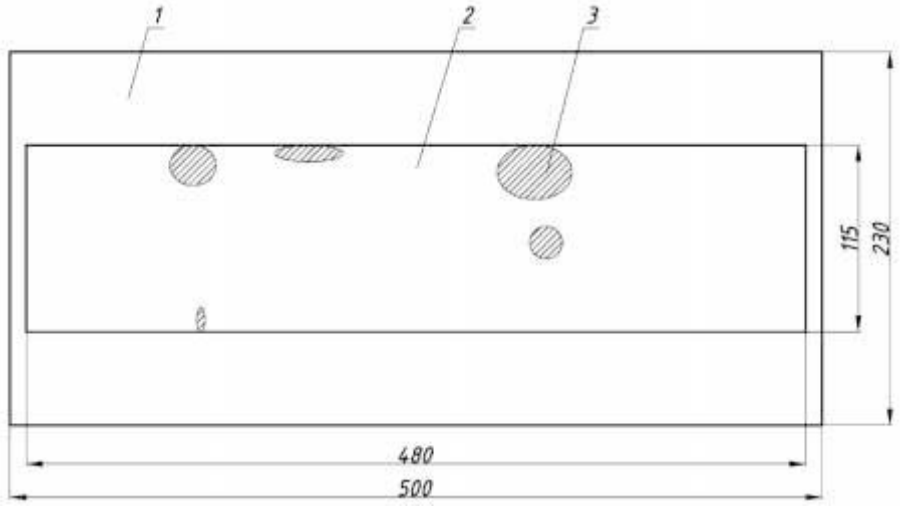


Рис. 4. Схема сварного шва зон в биметалле сталь-медь, полученном по режиму 3:
1 – сталь; 2 – медь; 3 – зоны, отсутствия сварного шва

Результаты ультразвуковой подтверждают, что технология получения биметаллического соединения сталь-медь по режиму 3 с использованием защитной смазки позволяет получить достаточно качественный сварной шов, а крупногабаритная заготовка, полученная по этому режиму, может быть рекомендована для испытаний в электролизере.

Исследования были выполнены сотрудниками ООО «Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр» совместно с учеными Сибирского федерального университета в рамках федеральной целевой программы «Исследование и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» по теме «Разработка технологии получения алюминия со снижением расхода электроэнергии на действующих электролизерах на 300-1000 кВт·ч/т алюминия» по соглашению № 14.579.21.0032 о предоставлении субсидии. Уникальный идентификатор проекта RFMEFI57914X003.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент РФ№2593242. Способ получения биметаллической заготовки. Довженко Н.Н., Архипов Г.В., Сидельников С.Б. и др. Опубл. 10.04.2016, Бюл. №22.
2. Довженко Н.Н., Сидельников С.Б., Архипов Г.В. и др.Инновационные технологии получения катодных стержней для электролизеров // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. — 2015. — №4. — С.21–26.
3. Dovzhenko, N., Arkhipov G., Sidelnikov, S., Konstantinov, Y. Development and research of method of obtaining of bimetallic steel-copper billet for electrometallugical purposes. Non-ferrous Metalls, 2015.
4. Голованенко. С.А., Устименко. В.А., Меандров. Л.В. Производство биметаллов. — М.: Металлургия, 1966. — 153с.

INNOVATIVE TECHNOLOGIES FOR PRODUCING STEEL-COMPOSITE MATERIALS FOR ELECTROMETALLURGY

I.L. Konstantinov[1], S.B. Sidelnikov[1], G.V. Arkhipov[2], E.V. Feskov[1], K.A. Goian[1]

[1] Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

[2] RUSAL Engineering and Technology Center, Krasnoyarsk, Russia

Bimetal copper-steel is an effective material combining the high electrical and thermal conductivity of copper and the strength properties of steel and it can be used in the cell as a cathode rod to replace the steel billet. At the same time, the steel layer of bimetal provides the strength of the cell design and offers simpler technological and design solutions for the manufacture and installation of electrolysis plants. Consequently, the production of large-size steel-copper billets for electrometallurgical purposes is topical.

Known methods for producing steel-bonded compositions are explosion welding and hot rolling in vacuum, however, due to the complexity of the technologies, the resulting composites will be expensive, and will not economically pay for themselves in the electrolysers.

The goal was to develop simple and economical ways of obtaining a large-sized steel-copper rectangular billet suitable for use as a cathode rod of an electrolyzer.

Earlier, the authors of [1-3] carried out research on determining the regimes for producing steel-copper composites on model samples by diffusion welding methods. In this work, the regimes obtained on model samples were tested on large-size billets of St3 steel with cross-sectional dimensions of 115x240 mm and copper plates of M1 grade 16 mm thick.

Three modes were used to prepare the bimetallic compound.

The first mode included milling in a steel billet with a dimension of 170 by 240 mm and a thickness of 115 mm of a depression under a copper plate in dimensions of 150 by 210 mm and a thickness of 16 mm. A copper blank was placed in the cavity, heated with a gas torch to 200-250 ° C, and subjected to a draft on a hydraulic press with a force of 20 MN. After precipitation, copper protruded above the steel by 5.5 mm, and the total degree of deformation of copper at the draft was about 15%.

To obtain a bimetallic sample according to the second regime, a steel billet 500 mm long was used, and the copper strip dimensions were 16x115x480 mm. The regime included processing of steel and copper surfaces with sandpaper and degreasing with acetone, deformation of the bimetallic sample on a press with a degree of deformation (copper) of 20%, fixing the package in a compressed state with clamps, and also heat treatment at a temperature of 1000 ° C , Holding time 120 min and cooling with oven.

The obtaining of the sample according to the third mode differed from the 2 mode in that after the assembly of the steel-bonded package, the joint between the steel and copper was coated with a Calorygel sealant (heat resistance up to 1300 ° C) around the perimeter before heat treatment along the perimeter, and the pressing of the steel billet and copper plate was carried out along the entire length not only With the help of tie clamps along the edges of the package, but also the bolts located in its middle part and pressing the copper plate to the steel plate due to the threaded connection. As a result, a steel-composite composite (rice) was obtained.

To determine the efficiency of welding of the steel billet and copper plate, the properties of the steel-bond billet were studied by ultrasonic flaw detection, which gave the following results.

In a bimetallic sample obtained by mode 1, the weld was not formed, and the copper plate was retained in the recess of the steel billet only by mechanical engagement between the side surface of the notch in the steel billet and the lateral surface of copper, which occurred due to an increase in its overall dimensions in the plan for Draft. Thus, the absence of heat treatment, and, consequently, of one of the main conditions of diffusion welding did not allow the formation of a weld between two metals.

Fig. Bimetallic steel-copper sample obtained by mode 3

In the second workpiece, the weld seam formed no more than 40% of the surface. It can be assumed that the reason for this is that only the pressing of the surfaces did not provide protection against oxygen penetration between the contacting surfaces, and, therefore, did not prevent their partial oxidation.

Investigation of the welded joint of the billet obtained by the third mode showed that this mode provided the formation of a weld at least 90-95% of the contact surface. This indicates that the lubricant used for this mode is an effective barrier for the penetration of oxygen into the contact zone.

The results of ultrasonic testing confirm that the technology of obtaining a bimetallic steel-copper compound according to regime 3 with the use of a protective lubricant makes it possible to obtain a sufficiently high quality weld, and a large billet obtained under this regime can be recommended for testing in an electrolyzer.

The research was carried out by the employees of LLC United Company RUSAL Engineering and Technology Center in cooperation with scientists of the Siberian Federal University within the framework of the federal target program "Research and Development in Priority Areas for the Development of the Russian Science and Technology Complex for 2014-2020" on the topic "Development of Technology for Production Aluminum with a reduction in the consumption of electricity in existing pots by 300-1000 kWh/t aluminum "by agreement No. 14.579.21.0032 on granting a subsidy. The unique identifier of the project RFMEFI57914X003.

REFERENCES

1. RF patent № 2593242. A method of obtaining bimetallic billet. Dovzhenko N.N., Arkhipov G.V., Sidelnikov S.B., etc. Publ. 10.04.2016, bull. No. 22.
2. Dovzhenko N.N., Sidelnikov S.B., Arkhipov G.V. et al. of Innovative technology for the cathode rods of electrolytic cells // Bulletin of Magnitogorsk state technical University. G.I. Nosov. — 2015. — No. 4. Pp. 21 — 26.
3. Dovzhenko, N., Arkhipov G., Sidelnikov, S., Konstantinov, Y. Development and research of method of obtaining of bimetallic steel-copper billet for electrometallugical purposes. Non-ferrous Metalls, 2015.

ЭФФЕКТИВНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА И ТИТАНА ДЛЯ СЕРЫХ ЧУГУНОВ И СТАЛИ

В.А. Полубояров, З.А. Коротаева, А.А. Жданок, Ф.К. Горбунов

Институт химии твердого тела и механохимии СОРАН, г. Новосибирск, Россия

Введение

Сплавы на основе железа (чугуны и стали) в настоящее время являются основными конструкционными материалами, которые обеспечивают высокий уровень механических и технологических свойств наряду с относительно низкой стоимостью. Увеличение эксплуатационных характеристик (прочности при разрыве, твердости, износостойкости, коррозионной стойкости и, в конечном итоге, срока службы) чугунов и сталей является актуальной задачей. Качество отливок зависит от многих технологических параметров, которые оказывают влияние на процессы кристаллизации расплава (температура заливки, формовочная смесь, химический состав, объём отливки, перегрев металла при выплавке и др.) [1]. В свою очередь, перечисленные технологические факторы оказывают влияние на состав и количество фаз, размер зерна, различные дефекты кристаллической решетки [2].

Повысить качество отливок, не меняя технологию выплавки и заливки металла в формы можно, если научиться управлять процессом кристаллизации. В лабораториях выращены бездефектные кристаллы железа с пределом прочности при растяжении более 1000 кгс/мм^2 (прочность углеродистой стали – 40 кгс/мм^2) [3]. Попытки повысить механические свойства путем создания монокристалла не оправданы, поэтому приходится идти обратным путем – влиять на процесс кристаллизации, чтобы получить множество мелких кристаллов (зерен), что также позволяет достигнуть высоких механических свойств.

В настоящее время большой интерес приобретает использование наноматериалов в металлургии для улучшения качества изделий. Влиять на процессы кристаллизации расплавов чугуна и стали (изменять размеры зерен металлов, менять форму, размер и распределение графитовых включений) можно введением малых добавок веществ (модификаторов), химически не взаимодействующих с матрицей [4-11].

Экспериментально установлено, что чем больше зародышей в единице объема расплава, тем больше кристаллов образуется, тем они мельче, и тем выше механические свойства металла. К тому же, в отличие от легирования, модифицирование не требует большого количества дорогостоящих добавок и, соответственно, незначительно повышает конечную стоимость продукции.

Зависимость прочностных характеристик от размера зерна хорошо описывается законом Холла-Петча [12, 13], согласно которому при уменьшении среднего размера зерна в 3…5 раз происходит увеличение твердости материала, при дальнейшем уменьшении среднего размера зерна более чем в 10 раз – увеличение пластичности.

Несмотря на большое количество модификаторов, предлагаемых на рынке, проблема получения модификаторов на основе тугоплавких ультрадисперсных частиц, смачиваемых расплавом, равномерно распределенных в металлической матрице и проблема получения стабильных результатов при модифицировании являются объектом пристального внимания многих исследователей.

Целью настоящей работы является проведение комплексного сравнительного анализа некоторых модификаторов на основе тугоплавких керамических частиц и металлов-протекторов для внепечной обработки чугунов и сталей и оценки модификаторов, как наиболее эффективных.

Методика эксперимента

Оценку эффективности модификаторов проводили при следующих условиях.

Объекты для модифицирования: серые чугуны марок СЧ-15 – СЧ-30 и сталь 110Г13Л.

Выплавку серого чугуна проводили в индукционных печах со следующими характеристиками: емкость тигля 400-750 кг, футеровка кислая (кварц и 3 % борной кислоты). Заливку чугуна в литейные формы осуществляли при температуре 1350-1380ºС.

Литейная форма для чугуна представляет собой систему из стояка посредине и шести цилиндров вокруг стояка длиной до 300 мм и диаметром 30-40 мм. Заливка металла производится в центральную часть (стояк посредине заготовки) откуда металл сифонной заливкой (снизу вверх) поступает в цилиндрические заготовки, которые далее используются для проведения различных испытаний. Перед заливкой в стояк литейной формы устанавливали два керамических фильтра, между которыми помещали модификатор, такое решение препятствует всплыванию модификатора [14].

В качестве материала для изготовления литейных форм использовали сухие песчано-глинистые смеси (ПГС) и холодно-твердеющие жидкостекольные смеси из кварцевого песка (ХТС).

Модифицирование чугуна проводили в ковше или в форме (масса металла в форме – 19-40 кг). При модифицировании чугуна в форме из одного ковша одновременно заливали до десяти образцов (девять образцов с различными модификаторами, завернутыми в алюминиевую фольгу, один – без модификатора, на нижний фильтр помещали пустую алюминиевую фольгу). При модифицировании чугуна в ковше использовали количество металла, необходимое для заливки одной или двух форм.

Для исследования влияния концентрации модификатора на коррозионную стойкость чугуна использовали только стояк формы (форма в виде «стакана»).

Среднее значение временного сопротивления на разрыв брали по шести данным, что обеспечивало корректность получаемых результатов.

Для характеристики твердости материалов использовали метод Бринелля. Измерения проводили в различных точках образца (не менее пяти отпечатков) и сравнивали их со значениями, полученными при исследовании контрольного образца.

Коррозионную стойкость исследовали по ГОСТ 9.908–85 на двух подготовленных образцах чугуна (модифицированном и контрольном). Для измерения относительной коррозионной стойкости образцы должны иметь примерно одинаковый диаметр и высоту, т.е. поверхность, контактирующая с агрессивной средой, должна быть одинаковой. Испытания проводили в 25%-ной соляной кислоте (выдерживали образцы в течение 24 часов при комнатной температуре).

Относительную износостойкость (относительно контрольного образца) определяли по ГОСТ 17367–71 в процессе испытания на абразивное изнашивание при трении о закрепленные абразивные частицы.

Выплавку стали (110Г13Л) проводили в печи ДС6-Н1 по технологии переплава легированных отходов. Масса металла 5,5 т. Раскисление стали на выпуске проводили путём подачи на дно разливочного ковша 8 кг специального раскислителя (70 % Al, 20 % Fe, 5 % Ca, остальное – C, Si, Cu) с добавкой 5 кг гранулированного алюминия. Температура стали на выпуске (в ковше) – 1460°С.

Модифицирование стали проводили в форме (масса металла – 125 кг); во всех опытных формах были предусмотрены и залиты по две приливные пробы типа «топорик» для определения механических свойств и микроструктуры.

У образцов стали определяли изменение временного сопротивления разрыву, σ_b, (%), изменение относительного удлинения, δ, (%); оценку величины зерна проводили по ГОСТ 5639.

Для обработки серого чугуна и стали применяли модификаторы на основе тугоплавких керамических частиц, полученных различными методами.

Плазмохимическим методом (ПХ) были получены комплексные модификаторы в железной матрице состава (ά-Fe, TiC_xN_y, SiC) из природного сырья – титаномагнетитового порошка путем его взаимодействия с метаном в потоке водородно-азотной плазмы[2] [15].

Продукты реакции представляли собой порошки с удельной поверхностью порядка 1,6-20 $м^2/г$. По данным электронной микроскопии, они состояли преимущественно из частиц размерами 30-70 нм.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что порошки являются композиционными, с преобладающими фазами феррита, аустенита и цементита. В незначительном количестве отмечено присутствие оксида железа в виде магнетита. На дифрактограммах образцов присутствуют линии, соответствующие соединениям титана $Ti_xC_yN_z$, а также линии карбида кремния SiC.

Методом механохимической активации (МА) были получены модификаторы путем обработки в планетарно-центробежном активаторе различных керамических порошков с металлами.

Для сравнения применяли модификаторы на основе смеси карбидов вольфрама и титана [WC (W_2C), TiC]. Нанодисперсные порошки карбидов вольфрама (в пересчете на WC) и титана состава WC *:* TiC = 40-80 *:* 60-20 масс. % получали методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), комбинированным с механической активацией (МА) по методике, описанной в [16].

Далее полученную смесь карбидов вольфрама и титана подвергали механохимической обработке (МА) в планетарно-центробежном активаторе в течение 40-60 секунд с одним или несколькими металлами-протекторами из следующего списка: железо, кобальт, медь, никель, хром, цирконий.

Выбор фаз WC (W_2C) в количестве от 40 до 80 % (в пересчете на WC) и от 60 до 20 % TiC, соответственно, в составе керамической смеси обусловлен условиями синтеза и связан с наличием необходимых фаз в продуктах реакции [16]: 1) состав WC:TiC = 80:20 содержит минимальное количество титана, при котором возможен СВС; 2) в составе WC:TiC = 40:60 кроме продуктов реакции могут присутствовать лишь незначительные количества непрореагировавшего вольфрама; 3) при концентрации WC менее 40% (TiC более 60 %, соответственно), возможно наличие исходных компонентов, которые могут приводить к дефектам структуры кристаллизующихся металлов и ухудшать свойства.

В данной работе, в основном, использовали составы (%) WC:TiC = 70-75:30-25 (размер области когерентного рассеяния (ОКР) порядка 30 нм).

Удельная поверхность порошков модификаторов, полученных механохимическим (МА) и комбинированным (СВС плюс МА) методами составляла в пределах 3-12 $м^2/г$.

Выбор металлов-протекторов обусловлен предварительными экспериментами по модифицированию и условиями СВС (например, возможен синтез карбидов вольфрама и титана в присутствии кобальта или никеля в реакционной смеси).

Концентрация плакирующего металла в составе модификатора 50-75 % позволяет хорошо перемешать карбидные частицы с металлом в активаторе и применять различные методы компактирования порошка.

Модификаторы использовали в виде порошков или таблеток. Компактирование порошков проводили с использованием органических связок (методы компактирования модификаторов описаны в [15].

[2] Порошки были получены в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Результаты и обсуждение

Модифицирование серого чугуна и стали 110Г13Л. Исследование влияния различных модификаторов на служебные характеристики.

Предварительными экспериментами было исследовано влияние концентрации модификаторов на эксплуатационные характеристики чугунов и сталей [17], кроме этого, было установлено, что применение компактированных модификаторов (в виде таблеток) более удобно [15], главное условие – прочность таблеток модификаторов не должна быть слишком высокой (≤ 5 МПа), это достигается применением органических связок на основе метил- и карбоксиметил-целлюлозы.

Сравнение эффективности модификаторов, полученных методами (ПХ, МА, СВС+МА), было исследовано при внутриформенном модифицировании серого чугуна [16, 18] и высокомарганцевой стали 110Г13Л [18].

В таблице 1 приведены данные по составу, способу получения и концентрации модификаторов, а так же свойства образцов серого чугуна (твердость по Бринеллю, предел прочности при растяжении, и изменение твердости и прочности относительно контрольного образца).

По данным таблицы 1 наибольшие увеличения твердости (на 13,1 %) и предела прочности при растяжении (на 19,8 %) наблюдаются в чугуне, модифицированном карбидами вольфрама и титана с цирконием (комбинированный (СВС+МА) метод получения) при концентрации керамической фазы модификатора 0,038 % (образец 3). Образцы 2 и 4 с модификаторами, полученными МА и ПХ методами, увеличили твердость на 9,8 %, предел прочности при растяжении – в пределах 10-12%.

Таблица 1.

Состав, количество модификаторов и свойства образцов чугуна СЧ-20
(масса металла в форме – 20 кг)

Образец чугуна	Модификатор					Свойства образцов чугуна			
	Состав модификатора	Метод получения	Состав керамической фазы	$S_{уд.}$, $м^2/г$	Количество керамической фазы, %	Твердость по Бринеллю, НВ	Увеличение твердости, %	Предел прочности при разрыве, МПа	Увеличение предела прочности, %
1	Контрольный		-		0	183	0	234,2	0
2	Y_2O_3+Cr	МА	Y_2O_3	2,7	0,0130	201,0	9,8	260,4	12,2
3	(WC,TiC)+Zr	СВС+МА	WC, TiC	5,5	0,0375	207,0	13,1	280,5	19,8
4	ά-Fe, TiC_xN_y, SiC (Fe = 95%)	ПХ	TiC_xN_y, SiC	20,2	0,0015	201,0	9,8	262,0	11,9

На рисунке 1 приведены данные по относительной износостойкости образцов чугуна. В качестве эталонного образца применяли немодифицированный образец чугуна, износостойкость которого была принята равной единице. Относительная износостойкость образца 3 на 69 % больше, а относительная износостойкость образца 4 на 21 % больше, чем у контрольного образца.

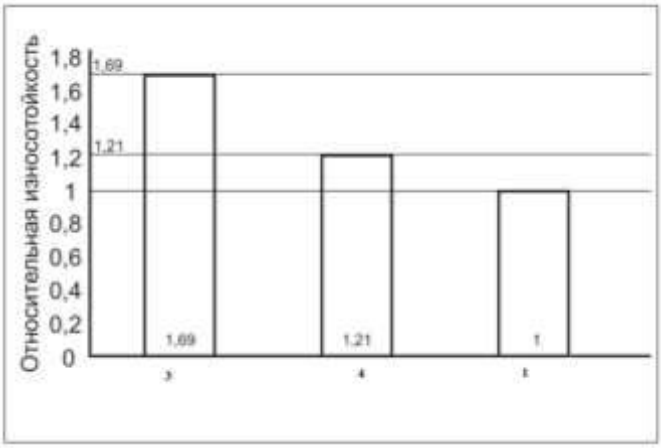


Рис. 1. Износостойкость модифицированных образцов (3 и 4)
относительно контрольного образца 1

Коррозионная стойкость в соляной кислоте образца 4 при концентрации керамической фазы 0,0015% увеличилась примерно на 12,3%, образца 3 при концентрации керамической фазы 0,0375% – на 28%.

В структуре исследованных образцов модифицированного чугуна присутствует графит пластинчатой формы (рисунок 2). Матрица состоит из перлита (объемная доля – 70%) и феррита (30%). Феррит находится вокруг графитовых включений. Изменение соотношения между перлитом и ферритом наблюдается только в образце 3, объемная доля феррита составляет лишь 8% (рисунок 2б), рисунок 2а – контрольный образец.

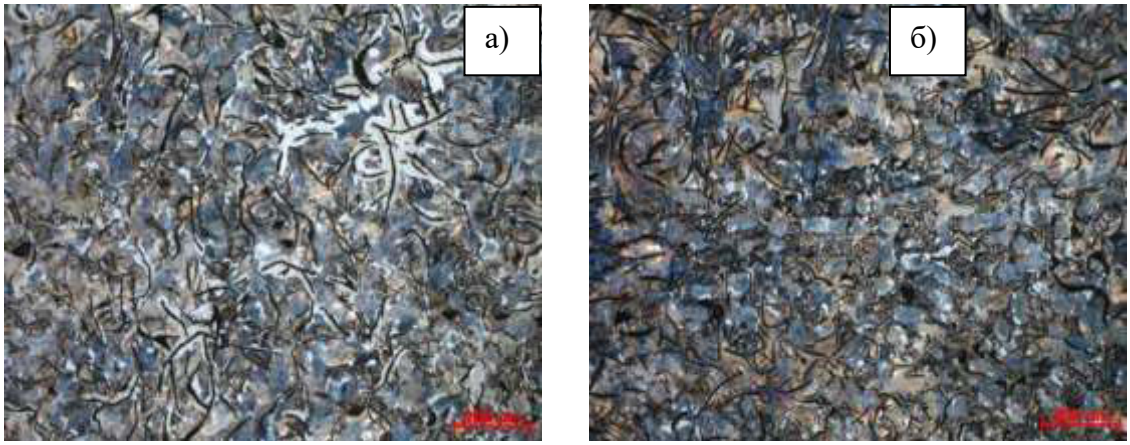


Рис. 2. Структура образцов серого чугуна, травление 5% HNO_3 в спирте:
а – контрольный; б – образец 3

Для модифицирования стали 110Г13Л использовали составы (таблица 2): карбид бора (образец 2), смесь карбидов вольфрама и титана (образец 3), карбид титана (образец 4). Модификаторы для улучшения смачиваемости расплавом металла предварительно были обработаны в планетарной центробежной мельнице в течение 1 минуты с порошком меди. В контрольный образец также был добавлен порошок меди (образец 1).

Травление образцов для исследования микроструктуры проводили 4% спиртовым раствором HNO_3. Нумерация образцов сталей (1-4) соответствует нумерации образцов модификаторов (1-4).

Состав, количество модификаторов и результаты механических испытаний сталей, обработанных этими модификаторами, приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Состав, количество модификаторов и свойства образцов стали 110Г13Л

Образец	Модификатор		Свойства образцов стали			Распределение карбидов
	Состав	Содержание керамической фазы, %	Временное сопротивление разрыву, σ_b, Н/мм^2	Увеличение временного сопротивления разрыву, %	Относительное удлинение, δ, %	
1	медь	0	550		10	Мелкие карбиды внутри зерен аустенита, редко по границам
2	карбид бора *:* медь (1*:*2)	0,056	630	14,5	8	Отдельные редкие выделения карбидов внутри и по границам зерен аустенита
3	(смесь карбидов вольфрама и титана) *:* медь (2*:*5)	0,033	650	18,0	14	Мелкие карбиды внутри и по границам зерен аустенита
4	карбид титана *:* медь (1*:*1)	0,083	600	9,0	10	Мелкие карбиды внутри и по границам зерен аустенита

Применение дисперсных модификаторов, содержащих карбид бора и смесь карбидов вольфрама и титана при внутриформенном модифицировании стали 110Г13Л способствует равномерному распределению карбидов, выделившихся внутри и по границам зерен, значительному уменьшению размера зерна и увеличению временного сопротивления разрыву.

Увеличение временного сопротивления разрыву на 14,5, 18,0 и 9,0 %, соответственно, показали образцы стали (2-4), отработанные модификаторами. Кроме этого, применение модификатора 3 (смесь карбидов вольфрама и титана, концентрация керамической фазы 0,033 %) позволило увеличить относительное удлинение на 40 %.

Было выявлено, что микроструктура образцов состоит из аустенита и карбидов, выделившихся внутри и по границам зерен (рисунок 3). В образцах 2 и 3 величина зерна соответствует двум баллам (фактический средний диаметр зерна – 0,387-0,694 и 0,338-0,581 мм, соответственно); в образце 4 зерно более трех баллов (2,318-3,420 мм); фактический средний диаметр зерна контрольного образца 1 – более 3-х баллов (2,325-3,168 мм).

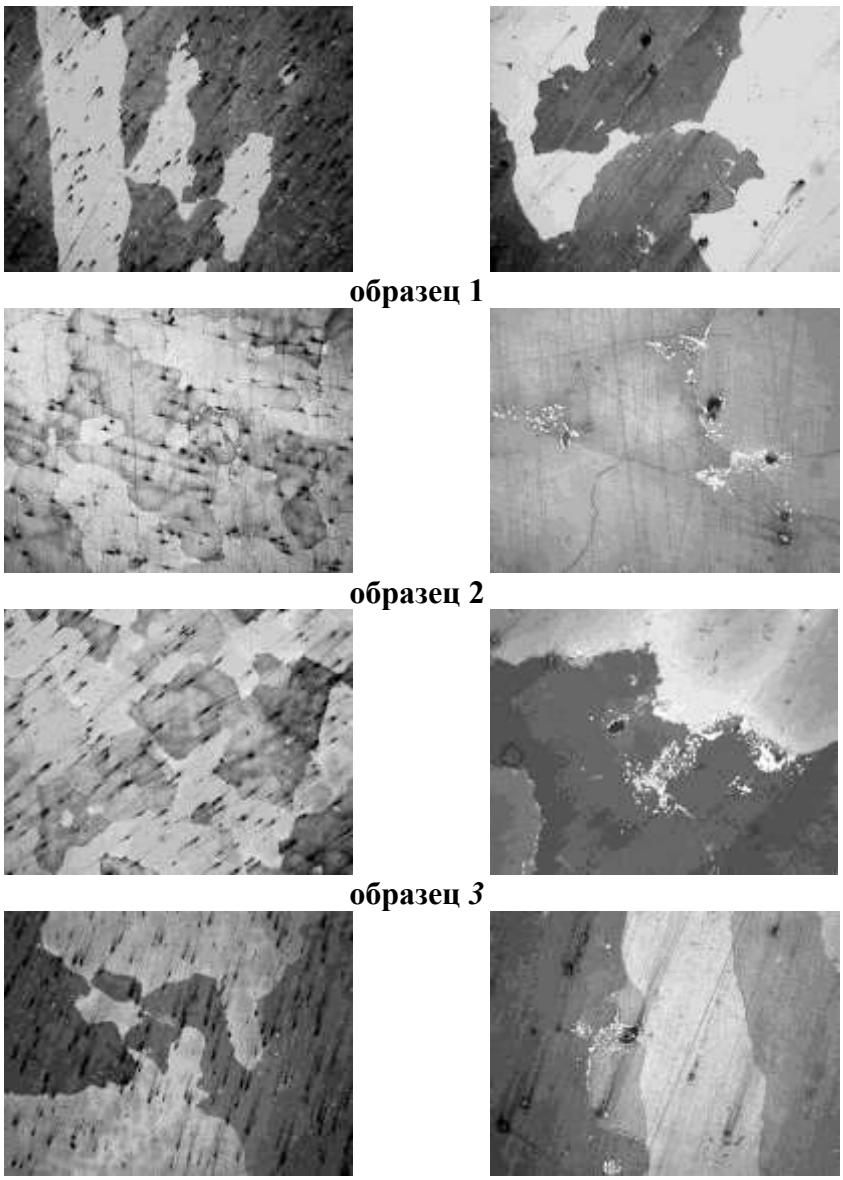


Рис. 3. Микроструктура образцов стали 110Г13Л

Выводы. В экспериментах по внутриформенному модифицированию серого чугуна и стали 110Г13Л составы на основе нанодисперсных карбидов вольфрама и титана, полученных комбинированным методом (СВС в сочетании с МА), показали наибольшую эффективность по сравнению с другими исследованными модификаторами.

Модифицирование серого чугуна. Исследование влияния различных технологических параметров на служебные характеристики

Дальнейшие эксперименты были проведены с использованием наиболее эффективных модификаторов на основе смеси карбидов вольфрама и титана.

Использовали два состава модификаторов: *М1* – 25 % (WC,TiC)/ 50 % Cr; *М2* – 25 % (WC,TiC)/25% Cr/ 50% Cu и две литейные формы: № 1 (стандартная) – на 40 кг металла, № 2 – на 19 кг (в виде «стакана»).

Исследование влияния концентрации модификатора и способа введения. Состав материала для изготовления литейных форм – песчано-глинистая смесь (ПГС). Использовали модификаторы *М1* и *М2*, концентрации керамической фазы модификаторов – в пределах 0,013-0,062 %.

Условия модифицирования (состав, количество модификатора, способ введения) даны в таблице 3: образец 1 – контрольный без модификатора, образцы 2-4 – с модификатором *M2,* образец 5 – с модификатором *M1*. Во второй и третий образцы модификаторы были помещены в стояк формы (между двумя фильтрами), в четвертый и пятый образцы модификаторы ввели в ковш под струю металла (количество металла в ковше такое же, как в форме – примерно 40 кг).

Таблица 3.

Условия модифицирования (масса металла в форме № 1 – 40 кг)

Образец чугуна	Модификатор				Способ введения модификатора
	Название	Керамическая фаза (WC,TiC), %	Металл-протектор Cr/Cu, %	Концентрация керамической фазы, %	
1	-		-	-	-
2	*M2*	25	25/50	0,033	форма
3	*M2*	25	25/50	0,013	форма
4	*M2*	25	25/50	0,034	ковш
5	*M1*	50	50/0	0,062	ковш

Свойства образцов чугуна – предел прочности при растяжении, твердость по Бринеллю, а также изменение прочности и твердости относительно контрольного (немодифицированного) образца даны в таблице 4. Увеличение прочности при растяжении составило от 1,1 до 18,5 % (образцы 2-5), увеличение твердости по Бринеллю составило от 2,8 до 11,3 (образцы 3-5), у образца 2 твердость снизилась на 6,6 % относительно контрольного образца 1.

Относительная коррозионная стойкость увеличилась от 7,2 % до 44,1 %, причем максимальные значения 37,6 и 44,1 % получены при модифицировании в ковше (образцы 5 и 4, соответственно).

Таблица 4.

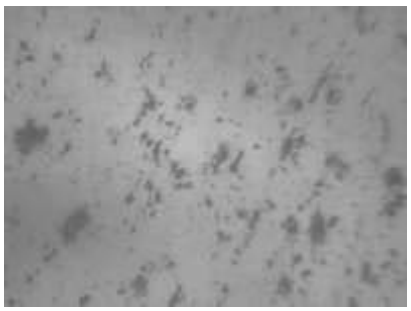
Свойства образцов чугуна

Номер	Предел прочности при растяжении, МПа	Твердость, единиц НВ	Изменение прочности, %	Изменение твердости, %	Относительная коррозионная стойкость, %
1	178	177			
2	211	166	18,5	-6,6	13,7
3	209	197	17,4	11,3	7,2
4	190	182	6,7	2,8	44,1
5	180	194	1,1	9,6	37,6

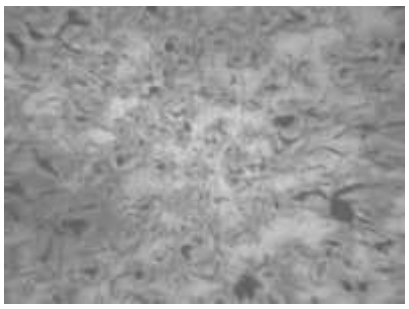
На рисунках 4-6 приведены микрофотографии шлифов образцов чугуна. У всех модифицированных образцов (рис. 5, 6) наблюдается измельчение графитовых включений по сравнению с контрольным образцом 1 (рис. 4). Образцы, модифицированные в форме (рис. 5, образцы 2 и 3) и ковше (рис. 6, образцы 4 и 5), отличаются распределением и формой графитовых включений.

×400

Рис. 4. Микрофотография немодифицированного образца

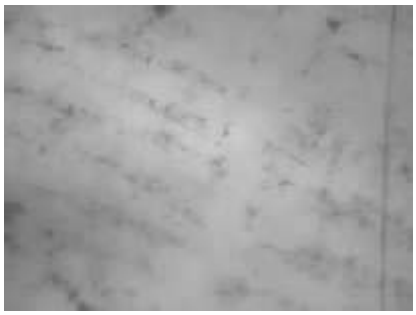


×400 (а)

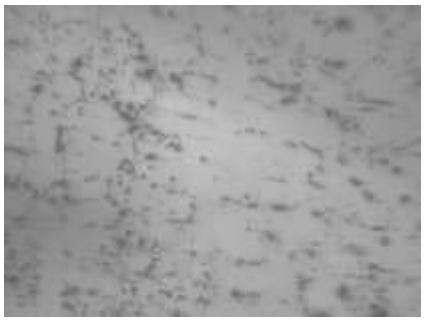


×400 (б)

Рис. 5. Микрофотографии образцов, модифицированных в форме: а - образец 2 (WC, TiC – 0,033%); б - образец 3 (WC, TiC – 0,013%)



×400 (а)



×400 (б)

Рис. 6. Микрофотографии образцов, модифицированных в ковше: а - образец 4 (WC, TiC – 0,034%); б - образец 5 (WC, TiC – 0,062%)

Исследование влияния «естественного старения». После 3,5 месяцев хранения («естественного старения») прочность образцов 2 и 3, модифицированных в форме, уменьшилась примерно на 1-2 %, т.е., практически не изменилась; прочность контрольного образца уменьшилась на 4,5 % (образец 1) (таблица 5, 6-й столбец).

Прочность образцов 4 и 5, модифицированных в ковше (концентрации керамических частиц 0,034% и 0,062%, соответственно), увеличилась примерно на 16-18 %.

Таблица 5.

Влияние «естественного старения»

№	Исходные образцы		Образцы через 3,5 месяца хранения		Изменение Прочности в результате «старения», %
	Предел прочности при растяжении, МПа	Изменение прочности относительно К, %	Предел прочности при растяжении, МПа	Изменение прочности относительно К1, %	
1	178 (К)		170 (К1)		-4,7
2	211	18,5	209	22,9	-0,9
3	209	17,4	205	20,6	-1,9
4	190	6,7	220	29,4	15,8
5	180	1,1	213	25,3	18,3

Влияние концентрации модификатора на коррозионную стойкость. Влияние концентрации модификатора на коррозионную стойкость исследовали на двух марках чугуна – СЧ-20 и СЧ-30. Использовали модель литейной формы № 2. Состав материала для изготовления литейных форм – ПГС и ХТС (для контрольного образца использовали ПГС).

Применяли модификатор *М2*, исследовали концентрации керамической фазы модификатора в пределах 0,009-0,2 %.

В пределах концентраций керамической фазы 0,025-0,2 % относительная коррозионная стойкость в 25 % соляной кислоте увеличилась в 1,4-2,6 раз (образцы 3-8, таблица 6).

Таблица 6.

Влияние концентрации модификатора на коррозионную стойкость

(масса металла в форме № 2 – 19 кг)

№	Марка чугуна	Модификатор	Конц. керамической фазы, %	Формовочная смесь	Потеря массы (25% HCl, 24 часа, $t_{ком.}$), %	Увеличение относит. корр. стойкости, раз
1	СЧ-20	-	-	ПГС	10,3	0
2	СЧ-20	*M2*	0,009	ПГС	10,3	0,0
3	СЧ-20		0,025	ПГС	7,1	1,45
4	СЧ-20		0,05	ПГС	7,2	1,42
5	СЧ-30		0,06	ХТС	7,5	1,37
6	СЧ-30		0,08	ХТС	6,4	1,61
7	СЧ-20		0,1	ПГС	6,2	1,66
8	СЧ-20		0,2	ПГС	4,0	2,58

Выводы

1. Модифицирование в форме № 1.

1.1 Применение модификатора *M2* (концентрация керамической фазы 0,033 %) при внутриформенном модифицировании серого чугуна способствует увеличению прочности при растяжении на 18,3%, относительной коррозионной стойкости в соляной кислоте – на 13,7 %, но снижает твердость на 6,4 % относительно контрольного образца. При концентрации керамической фазы модификатора 0,013% увеличиваются и твердость (на 10,8%), и прочность при растяжении (на 17,8 %), относительная коррозионная стойкость – на 7,2%.

1.2 При обработке расплава в ковше модификатором *M2* (концентрация керамической фазы 0,034%) прочность при растяжении увеличилась на 6,3 %, твердость – на 2,8 %; относительная коррозионная стойкость в соляной кислоте увеличилась на 44,1 %.

1.3 При обработке металла в ковше модификатором *M1* (концентрация активной фазы 0,062 %) прочность при растяжении увеличилась незначительно (на 0,9%), твердость – на 9,8 %, относительная коррозионная стойкость – на 37,6 %.

1.4 После 3,5 месяцев хранения прочность при растяжении контрольного образца и образцов, модифицированных в форме, практически не изменилась, а прочность образцов, модифицированных в ковше (концентрации керамических частиц 0,034 и 0,062%), увеличилась примерно на 16-18%.

2. Модифицирование в форме № 2.

2.1 Относительная коррозионная стойкость образцов чугуна в соляной кислоте в пределах концентраций керамической фазы 0,025-0,2 % увеличилась в 1,4-2,6 раз.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при исследовании процессов модифицирования серого чугуна модификаторами, содержащими нанодисперсные керамические фазы необходимо учитывать не только концентрации и состав модификаторов, но и различные технологические параметры (конструкция, объем литейной формы, способ введения модификаторов и другие).

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Н. Задиранов, А.М. Кац. Теоретические основы кристаллизации металлов и сплавов. М.: Издательство Российского Университета дружбы народов, 2007. 228 с. ISBN 978-5-209-02785-0
2. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение: Учебник для высших технических учебных заведений. — 3-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 1990. 528 с.

3. Е.М.Родионов. Технологические основы конструирования деталей оптических приборов *[Электронный ресурс] / URL: http://www.studfiles.ru/preview/819951/*
4. Крушенко Г.Г., Ямских И.С., Бонченков А.А., Мишин А.С. Повышение качества чугунных отливок с помощью нанопорошков. Металлургия машиностроения, 2002, 2 (9), 20-21.
5. Жуков М.Ф., Черский И.Н. Упрочнение металлических, полимерных и эластомерных материалов ультрадисперсными порошками плазмохимического синтеза. Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1999. 312 с.
6. Сабуров В.П., Черепанов А.Н., Жуков М.Ф. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов. Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. 344 с.
7. Хрычиков В.Е., Калинин В.Т., Кривошеев В. А., Доценко Ю. В., Селиверстов В. Ю. Ультрадисперсные модификаторы для повышения качества отливок. Литейное производство, 2007, (7), 2-5.
8. Пинкин В.Ф., Каренгин А.Г., Осиненко С.А. Модифицирование высокохромистого чугуна ИСЦ ультрадисперсным порошком. Литейное производство, 1994, (3), 7.
9. Влас М.И., Калинин В.Т., Хрычиков В.Е., Кривошеев В.А., Меняйло Е.В., Кондрат А.А. Модифицирование износостойких чугунов ультра- и нанодисперсными материалами. Системные технологии, 2010, 1(66), 150-162.
10. Полубояров В.А., Коротаева З.А., Селютин Г.Е., Гаврилов Ю.Ю. Возможности метода механохимических воздействий для приготовления нанодисперсий и модифицирования ими полимеров, металлов, а также для создания керамических материалов. Перспективные материалы, 2009, (3), 351-361.
11. Полубояров В.А., Черепанов А.Н., Коротаева З.А., Ушакова Е.П. Способ внепечного модифицирования чугунов и сталей. Пат. 2344180, Российская Федерация, опубл. 20.01.2009.
12. Hall E.O. Deformation and ageing of mild steel. Proc. Phys. Soc. London, ser. B, 1951, v. 64, № 1, p. 747-753.
13. Petch N.J. The cleavage strength of polycrystals. J. Iron and Steel Inst., 1953, v. 174, p. 25-28.
14. Полубояров В.А., Коротаева З.А., Жданок А.А., Кузнецов В.А., Степанова Н.В. Внутриформенное модифицирование чугунов. Исследование влияния модификаторов на основе карбида кремния на процессы кристаллизации серого чугуна. СООБЩЕНИЕ 1. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, 2014, 6, 20-24.
15. В. А. Полубояров, З. А. Коротаева, А. А. Жданок, В. А. Кузнецов, А. В. Самохин. Внутриформенное модифицирование чугунов. Исследование влияния модификаторов, полученных плазмохимическим и СВС методами, на эксплуатационные характеристики серого чугуна. СООБЩЕНИЕ 2. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, 2015, 8, 561-566.
16. Полубояров В.А., Мали В.И., Коротаева З.А., Жданок А.А., Паули И.А., Степанова Н.В. Патент РФ № 2508249 «Способ получения нанодисперсных порошков карбидов вольфрама и титана методом СВС». БИ № 6, 27.02.14.
17. Полубояров В.А., Коротаева З.А., Жданок А.А., Кузнецов В.А., Самохин А.В. Внутриформенное модифицирование чугунов. Влияние состава и концентрации наноразмерных модификаторов на эксплуатационные характеристики серого чугуна. СООБЩЕНИЕ 3. Известия Высших Учебных Заведений. Черная Металлургия, 2015, 58 (10), 728-734.
18. Vladimir A. Poluboyarov, Zoya A. Korotaeva, Alexander A. Zhdanok and Victor A. Kuznetzov. Nanodisperse Hadfield (110G13L) Steel Modification, Journal of Siberian Federal University. Engineering &Technologies, 2016, 9(1), 117-125.

EFFECTIVE MODIFIERS BASED ON NANO-DISPERSE POWDERS OF TUNGSTEN AND TITANIUM CARBIDES FOR GREY CAST IRON AND STEEL

V.A. Poluboyarov, Z.A. Korotaeva, A.A. Zhdanok, F.K. Gorbunov

Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of the SB RAS, Novosibirsk, Russia

Nowadays the application of nanomaterials in metallurgy to improve the quality of materials acquires great interest. The introduction of a small quantity of substances (modifiers) which do not chemically interact with the matrix can influence the processes of crystallization of cast iron and steel melts (to change the grain size of metals, change the shape, size and distribution of graphite inclusions).

The purpose of the given work is to conduct complex comparative analysis of certain modifiers based on refractory ceramic particles and metal-protectors for ladle treatment of cast iron and steel.

To treat the grey cast iron, the modifiers based on refractory ceramic particles produced by different methods have been used.

Complex modifiers in iron matrix of the composition (ά-Fe, TiC_xN_y, SiC) have been produced by plasma chemical method (PC) from natural raw material – titanomagnetite powder – by way of its interaction with methane in the flow of hydrogen-nitrogen plasma.

The reaction products were the powders with the specific surface about 1.6 – 20 m^2/g. According to the data of electronic microskopy they mostly consisted of the particles with the size of nm.

By the method of mechanochemical activation (MA) there have been produced the modifiers by way of treatment of different ceramic powders with metals in a planetary-centrifugal activator.

As a comparison, the modifiers based on the mixture of tungsten and titanium carbides [WC (W_2C), TiC] have been used. Nano-disperse powders of tungsten (in terms of WC) and titanium carbides of the composition WC : TiC = 40-80 : 60-20 mass % have been produced by the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) in combination with mechanical activation (MA). The produced mixture of tungsten and titanium carbides was subjected to mechanochemical treatment (MA) in a planetary-centrifugal activator during 40-60 seconds with one or several metal-protectors from the following list: iron, cobalt, copper, Nickel, chromium, zirconium.

When conducting the experiments on intra-mold modififcation of grey cast iron and 110Г13Л steel, the compositions on the basis of nano-disperse tungsten and titanium carbides produced by the combined method (SHS in combination with MA) revealed the highest efficiency as compared with the other studied modifiers. In the limits of ceramic phase concentration 0.013-0.2 %: **for steel** – the increase of rupture strength was up to 18.0%, relative elongation – up to 40%, the grain size decreased by a factor of 6.8; **for grey cast iron** – the increase of tensile strength – up to 20-30 %, hardness – up to 13 %, wear resistance – up to 69 %, corrosion resistance increased by 2.6 times.

It has been shown that, when investigating the processes of grey cast iron modification with the help of modifiers containing nano-disperse ceramic phases, it is necessary to take into account not only the concentration and composition of modifiers, but different technological parameters (design, volume of the mold, method of modifiers introduction etc.).

ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ И СВОЙСТВА ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

TREATMENT TECHNOLOGY AND PROPERTIES OF NON-FERROUS METALS AND ALLOYS

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА В АЛЮМИНИИ И ЕГО СПЛАВАХ НА СКОРОСТЬ И ХАРАКТЕР КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ИЗДЕЛИЯХ[3]

С.В. Беляев [1], В.Ф. Фролов [2], Т.А. Богданова [1], Б.П. Куликов [1], А.И. Безруких [1], Е.Г. Партыко [1], А.А. Косович [1], Г.С. Саначева [1], И.В. Дубова [1], П.О. Юрьев [1]

[1] Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

[2] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

Введение

Коррозия – разъедание металлического материала, вызванного взаимодействием с окружающей средой. Реакция в большинстве случаев электрохимического, химического или металлофизического типа [1].

Высокое сродство алюминия к кислороду способствует тому, что свежезачищенный алюминий на воздухе достаточно интенсивно затягивается оксидной пленкой. Оксидный слой, образующийся на поверхности алюминия в сухой атмосфере в течение нескольких минут, достигает при комнатной температуре толщины порядка нескольких тысячных микрометра. Если этот слой повредить, то тотчас же возникает новый (так называемая самозащита). В присутствии агрессивной среды, например, водного раствора хлористого натрия, в дефектных участках, в области пор, неметаллических включений возникают локальные очаги коррозионного поражения.

При одинаковой предшествующей механической обработке коррозионная стойкость алюминиевого материала тем лучше, чем выше его чистота, т.е. меньше в нем содержится примесей, обусловленных обычной технологией изготовления (рафинированием расплава и т.д.). Коррозионная стойкость алюминиевых сплавов зависит, кроме того, от типа концентрации легирующих элементов или примесей: распределены ли он в виде гетерогенных составляющих – пор, интерметаллидных соединений, или растворены в гомогенном твердом растворе [2].

Приведенные сведения о характере коррозионных процессов относятся к литейным и деформируемым алюминиевым сплавам аналогичного состава. В целом же для литейных сплавов на основе алюминия коррозионная стойкость зависит не только от их химического состава, но и от состояния полученной отливки: шлаковые и оксидные включения, газовые поры и микродефекты значительно снижают устойчивость к зарождению очагов коррозии.

[3] Работа выполнена в рамках проекта 14.578.21.0193 «Разработка теоретических и технологических решений снижения водорода в составе алюминия и низколегированных алюминиевых сплавов» Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» при финансовой поддержке Министерства образования и науки России. Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57816X0193.

Так же одной из основных предпосылок коррозионного разрушения является наличие водородсодержащих включений [3].

Цель данной работы заключается в изучении влияния формы водородных включений на характер протекания межкристаллитной коррозии в отливках из силуминов.

Методика исследования

Для проведения испытаний на межкристаллитную коррозию по ГОСТ 9.021-74 было отобрано и промаркировано по 5 образцов силумина без защитного покрытия с различной формой водородных включений – атомарной и молекулярной. Содержание растворенного водорода во всех образцах составляет 0,2 $см^3$/100 г металла. Размер образцов – 20х10х5 мм.

Испытания проводились в емкостях из стекла (рис. 1). Образцы погружались в тщательно перемешанный раствор, содержащий 3%-ный раствор хлористого натрия (NaCl) плюс 1% соляной кислоты (HCl), при температуре 18-25 °С (рис. 2).

Раздельное погружение образцов в индивидуальные емкости позволило избежать их соприкосновения друг с другом и наложения дополнительных эффектов электролитической коррозии. Уровень раствора над верхней кромкой каждого из них составлял 20 мм.

Рис. 1. Стеклянные пробирки для испытаний, закрепленные на штативе

Рис. 2. Магнитная мешалка IKA Topolino для приготовления раствора

Продолжительность испытаний согласно ГОСТ 9.021-74 составляет 24 часа. Так были выдержаны по три образца из каждой серии, оставшиеся подвергались воздействию раствора еще 48 часов.

По окончанию выдержки в растворе образцы промывали проточной и дистиллированной водой, затем высушивали при температуре 100±5 °С в течение 5 мин.

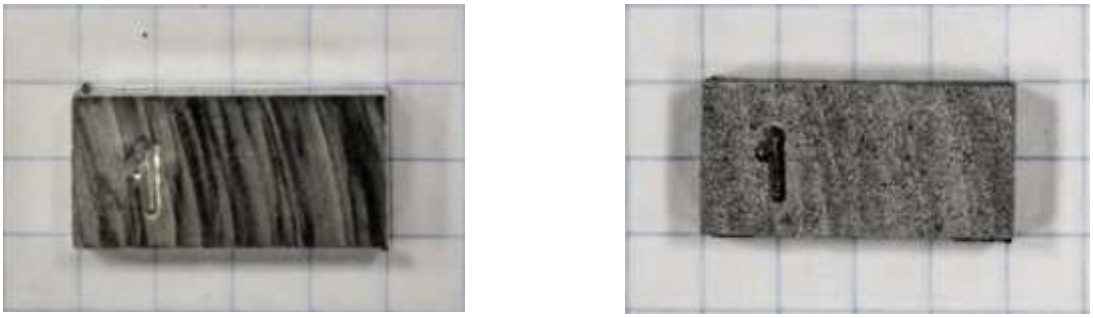
Оценка результатов воздействия межкристаллитной коррозии на образцы силумина производилась металлографическим методом на микроскопе OLYMPUS GX51 менее, чем через 7 суток после проведения испытаний. Фиксировали максимальную глубину МКК в микронах и ее распространение по краю образца.

Результаты исследования

Межкристаллитное коррозионное разрушение опасно тем, что распространяется оно от поверхности вглубь материала. При этом данные о потере массы за определенный промежуток времени менее достоверны, по сравнению с данными об изменении структуры за то же время (рис. 3).

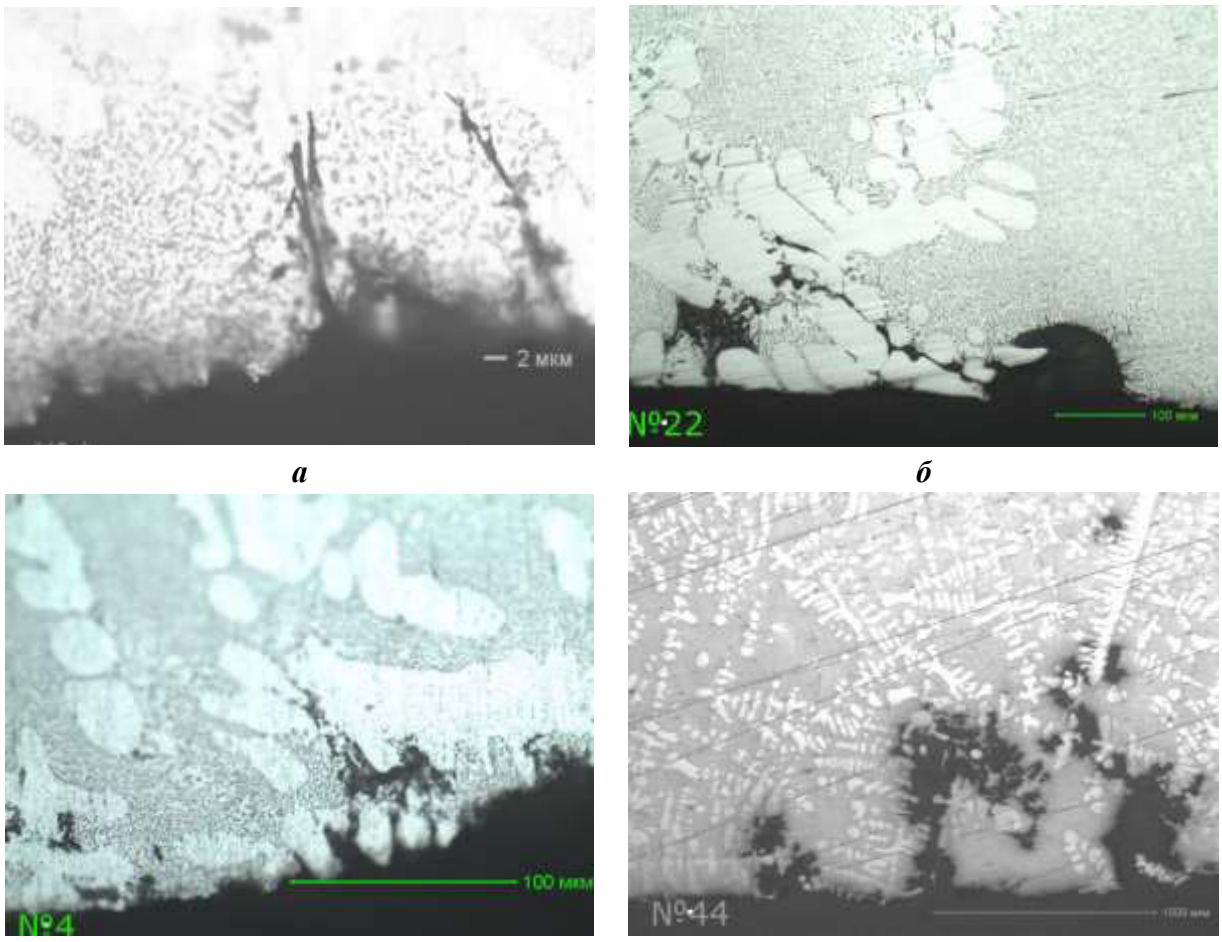
При межкристаллитной коррозии растравливаются только определенные структурные составляющие. Специфические особенности межкристаллитной коррозии могут различаться

только при металлографических исследованиях, поэтому было изучено изменение структурного состояния за фиксированные промежутки времени. Результаты металлографического исследования представлены на рисунке 4.



а б

Рис. 3. Внешний вид образца: а – до испытания; б – после испытания



а ***б***

в **г**

Рис. 4. Микроструктура образцов сплава АК12 после воздействия коррозии:
а, в – водород в атомарной форме; б, г – водород в молекулярной форме;
а, б – испытание 24 ч.; в, г – испытание 72 ч.

На рисунке 4б видно, что коррозия начинается и распространяется от пор, развиваясь по интерметаллидным включениям, расположенным по границам зерен. Это происходит за счет того, что в процессе контакта коррозионной среды с металлом имеющаяся разница потенциалов между выделениями по границам дендритных ячеек и краем дендритов повышается. В зависимости от степени инертности этих выделений по отношению к основному металлу они либо

оказывают влияние на процесс растворения вдоль границ дендритных ячеек (рис. 2б), либо растворяются сами (рис. 2а).

В обоих случаях происходит определенная потеря связи между отдельными кристаллитами. Вследствие чего металл с течением времени теряет прочность и пластичность.

Исследования показали, что в процессе эксперимента развитие межкристаллитной коррозии в большей степени проявляется в образцах с молекулярной формой водорода. Средняя глубина распространения межкристаллитной коррозии для образцов с атомарной и молекулярной формой водородных включений составила соответственно:

– 27 и 361 мкм после 24 ч. в растворе;
– 44 и 1215 мкм после 72 ч. в растворе.

Выводы

Таким образом, металлографическим методом было установлено, что на глубину распространения межкристаллитной коррозии в отливках из силумина влияет не содержание водорода в сплаве, а его форма. Преимущественное присутствие водорода в молекулярной форме способствует развитию коррозионных процессов и снижению эксплуатационных свойств конструкций из алюминиевых сплавов.

Для снижения негативного эффекта молекулярных водородсодержащих включений рекомендуется наладить контроль соблюдения технологии производства отливок, подобрать гидродинамический и тепловой режимы литья, обеспечивающие оптимальную скорость кристаллизации отливки.

Работы по данному направлению проводились при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проекта «Разработка теоретических и технологических решений снижения водорода в составе алюминия и низколегированных алюминиевых сплавов» (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57816X0193) по Соглашению №14.578.21.0193 от 03.10.2016 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михайловский, Ю.Н. Атмосферная коррозия металлов и методы их защиты. – М.: Металлургия, 1989. – 103 с.
2. Каблов, Е.Н. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии / Е.Н. Каблов, О.В. Старцев, И.М. Медведев // Авиационные материалы и технологии. – 2015. – № 2 (35). – С. 76–87.
3. Lunarska, E. Effect of precipitates on hydrogen transport and hydrogen embrittlement of aluminum alloys / E. Lunarska, O. Chernyaeva // Materials Science. – 2004. – Vol. 40. – №3. – Pp. 399–407.

INFLUENCE OF HYDROGENOUS INCLUSIONS ON SPEED AND NATURE OF CORROSION PROCESSES OF ALUMINIUM AND ITS ALLOYS

S.V.Belyaev [1], V.F. Frolov [2], T.A. Bogdanova [1], B.P. Kulikov [1], A.I. Bezrukih [1], E.G. Partyko [1], A.A. Kosovich [1], G.S.Sanacheva [1], I.V. Dubova [1], P.O. Yuriev [1]

[1] Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

[2] «RUSAL Engineering and Technology Center» LLC, Krasnoyarsk, Russia

Corrosion is the erosion of metallic material caused by interaction with the environment. The high affinity of aluminum for oxygen contributes to the fact that freshly-purified aluminum in the air is sufficiently tightened by the oxide film. With the same prior machining, the corrosion resistance of the aluminum material is better, that the higher its purity, i.e. less it contains impurities due to manufacturing technology.

Corrosion resistance of aluminum alloys depends, besides, on type of concentration of the alloying elements or impurity: whether are distributed he in the form of heterogeneous components – pores, intermetallic connections, or are dissolved in homogeneous solid solution. One of the main prerequisites of corrosion destruction is existence of hydrogenous inclusions.

The purpose of this work - research of influence of the hydrogen inclusion form on the nature of course of inter-crystalline corrosion in silumin castings.

For the research of inter-crystalline corrosion, 5 silumin samples without a protective coating and with different forms of hydrogen inclusions (atomic and molecular) have been selected and marked. The content of dissolved hydrogen in all the samples is 0.2 cm^3/100 g of metal. The sample size is 20x10x5 mm.

The samples were immersed in a solution containing a 3 % solution of NaCl plus 1 % HCl. Temperature of solution is 18-25 °C. After the end of experiment, samples were washed with flowing and distilled water, then dried at 100 ± 5 °C for 5 minutes.

Evaluation of the influence of inter-crystalline corrosion on silumin samples was carried out using the metallographic method on the OLYMPUS GX51 microscope less than 7 days after the tests. Average depth of distribution of inter-crystalline corrosion for samples with atomic and molecular form of hydrogen inclusions has made respectively: 27 and 361 microns after 24 h in solution; 44 and 1215 microns after 72 h in solution.

Thus, by a metallographic method it has been established that depth of distribution of inter-crystalline corrosion in silumin castings is influenced not by the content of hydrogen in alloy, but his form. Primary presence of hydrogen at a molecular form promotes corrosion processes and decrease operational properties of designs from aluminum alloys.

The work in this line of research was carried out with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation under the scope of project «Development of theoretical and technological solution to reduce hydrogen in aluminum and low-alloy aluminum alloys» (unique project identifier RFMEFI57816X0193) under Agreement №14.578.21.0193 of 03.10.2016.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АВТОМОБИЛЬНЫХ ДИСКОВ КОЛЕС ИЗ ОПЫТНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al-Si-Mg

П.А. Удод [1], *В.Р. Абалымов* [1,2], *Т.А. Орелкина* [1], *Т.Н. Дроздова* [1]

[1] Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
[2] ООО «ЛМЗ «СКАД», г. Дивногорск, Россия

Качество автомобильных колес из алюминиевых сплавов определяется их прочностными и эксплуатационными характеристиками [1]. Автомобильные диски колес различных форм и размеров изготавливают литьем под низким давлением из силуминов типа АК7 и АК12. Важнейшим литейным свойством отливок является жидкотекучесть. Способность заполнять форму зависит от температурного интервала кристаллизации сплавов. Сплавы с узким интервалом затвердевания, к которым относятся эвтектические силумины, характеризуются высокими литейными свойствами. Сплав АК12 обладает высокими литейными свойствами, однако он не упрочняется термической обработкой и имеет невысокие прочностные свойства [2]. Более высокие прочностные свойства имеют автомобильные диски колес, изготовленные из сплавов типа АК7, которые легированы магнием и упрочняются термической обработкой. По сравнению со сплавом АК12 доэвтектические термически упрочняемые силумины характеризуются более низкими литейными свойствами [3, 4].

В связи с этим **целью** данной работы является исследование влияния добавок магния к высокотехнологичному сплаву АК12 на литейные, механические и эксплуатационные свойства колес. Из опытных сплавов Al-12Si-(0,15-0,30)Mg были изготовлены автомобильные диски колес литьем под низким давлением и показана возможность повышения их литейных, механических и эксплуатационных свойств путем термического упрочнения и легирования.

Методика проведения исследований

Для проведения исследования отлиты опытные партии колес системы Al-Si с содержанием кремния на верхнем пределе (11-12% Si) и содержанием магния: 0,15; 0,20; 0,25 и 0,30 % Mg. Исследование опытных сплавов проводили на образцах, вырезанных из внешней закраины, спицы, ступицы колеса.

При производстве колес из литейных алюминиевых сплавов в качестве шихтовых материалов использовали мелкогабаритную чушку первичного алюминия и магния, а также отходы собственного производства. В качестве модификаторов применяли прутковую лигатуру Al-Ti5-B1 для модифицирования твердого раствора и лигатуру Al-Sr10 для модифицирования эвтектики.

Металлографические исследования осуществляли с помощью оптического микроскопа Carl Zeiss AXIO Observer A1m.

Температуры фазовых превращений опытных сплавов Al-12Si-(0,15-0,30 %)Mg определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установке Netzsch STA 449C Jupiter. Термограммы нагрева и охлаждения опытных сплавов были получены со скоростью 1,5 К/мин, а сплавы АК12 и АК7пч – со скоростью 10 К/мин. Технологической пробой на жидкотекучесть, в соответствии с ГОСТ 16438-70, является прутковая или спиральная металлическая, а также песчаная формы. Жидкотекучесть опытных сплавов определяли по спиральной пробе в соответствии со стандартом. В качестве характеристики жидкотекучести принимали длину (в мм) залитого полностью в поперечном сечении спирального измерительного канала.

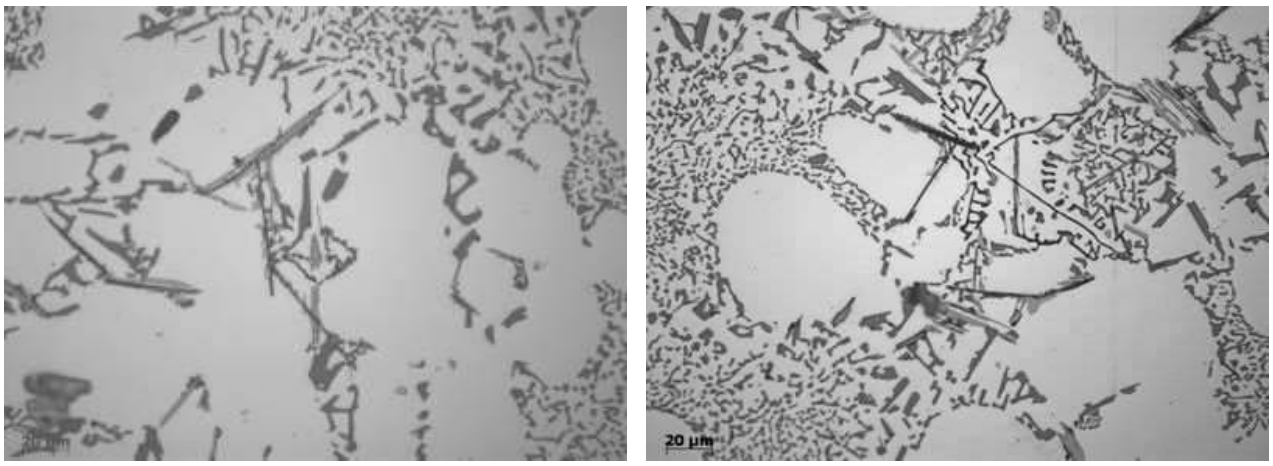
Механические свойства образцов определяли по результатам испытаний на одноосное растяжение на универсальной испытательной машине TesT Winner, испытания на твердость

проводили на приборе 2109ТБ. Измерение механических свойств производили на образцах из внешней закраины обода колеса с целью уменьшения влияния пористости. Твердость измеряли на образцах из ступицы колеса, наиболее массивной части колеса.

Стендовые испытания по определению эксплуатационных свойств проводили в соответствии с Правилами ЕЭК ООН № 124, ГОСТ Р 50511-93 и ГОСТ Р 52390-2005. Исследование эксплуатационных характеристик колес на изгиб с вращением с изгибающим моментом 3691 Н·м осуществляли на установках Leonardo Bending Machine 10 KHm FR12 и Borli MK 818. Испытания эксплуатационных характеристик на удар под углом 13° проводили на установке Borli MK 715. Удар был приложен на бортовую закраину обода колеса в сборе с шиной.

Результаты исследований

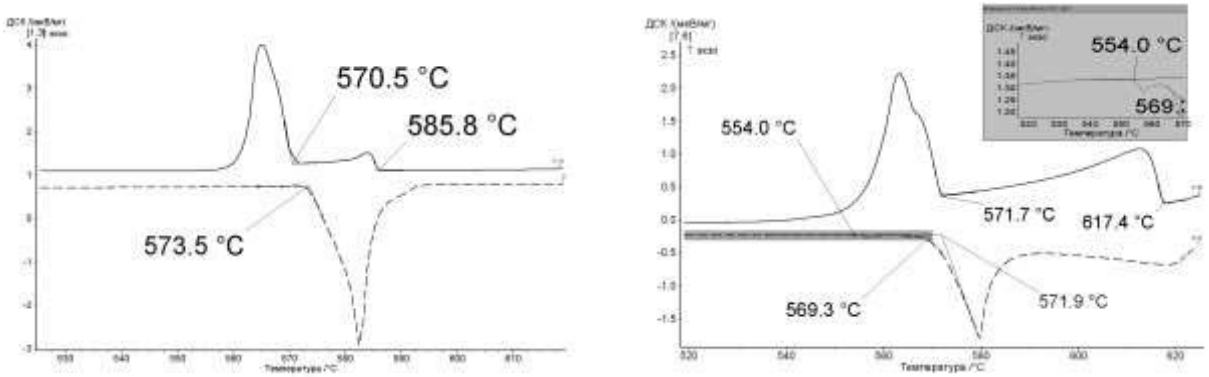
Микроструктура опытных сплавов в литом состоянии состоит из дендритов Al(α)-твердого раствора, эвтектических колоний (Al(α)+Si)э, включений железосодержащих β-фазы (Al_5FeSi) и α-фазы (Al_8Fe_2Si), а также включений β-фазы (Mg_2Si), рис.1.



а б

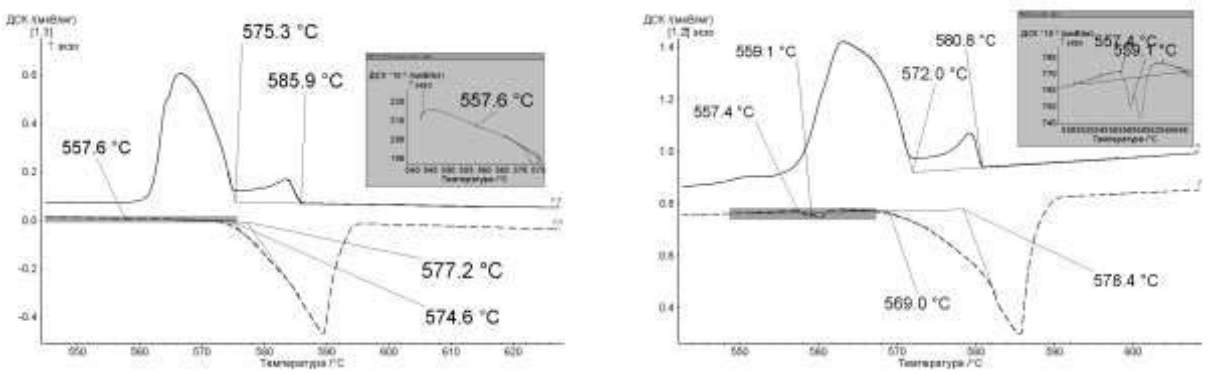
Рис.1. Микроструктура опытных сплавов в литом состоянии, ×500:
а – 0,15 % Mg; б – 0,30% Mg

Термический анализ был проведен методом ДСК для определения температур ликвидуса, равновесного и неравновесного солидуса, а также интервала кристаллизации в неравновесных условиях. Полученные термограммы нагрева и охлаждения сплавов представлены на рисунках 2, 3.



а б

Рис. 2. Термограммы нагрева и охлаждения сплавов со скоростью 10 К/мин:
сплошная линия – охлаждение; пунктирная линия – нагрев;
а – АК12; б – АК7пч



а б

Рис. 3. Термограммы нагрева и охлаждения опытных сплавов со скоростью 1,5 К/мин: сплошная линия – охлаждение; пунктирная линия – нагрев; а – 0,15% Mg; б – 0,30% Mg

На ДСК-кривых нагрева и охлаждения силуминов наблюдаются тепловые эффекты и фиксируются пики, соответствующие плавлению и кристаллизации первичных кристаллов Al(α)-твердого раствора и двойной эвтектики (Al(α)+Si)э (рис. 2, 3).

Известно, что в безмедистых силуминах, легированных магнием, в неравновесных условиях кристаллизации образуется тройная эвтектика (Al(α)+(Si)+Mg_2Si) при температуре 558 °С [5] или 555 °С [6]. Сплав АК7пч содержит 0,33% Mg, и при нагреве сплава со скоростью 10 К/мин на термической кривой наблюдается тепловой эффект, связанный с плавлением тройной эвтектики, который соответствует температуре 554 ºС (рис. 2 б).

В опытных сплавах с содержанием магния 0,15-0,30 % на термических кривых нагрева и охлаждения не четко выявлены тепловые эффекты, из-за плавления и кристаллизации тройной эвтектики, что связано с малым количеством жидкой фазы. Такие тепловые эффекты в опытных сплавах, соответствуют плавлению тройной эвтектики при температуре в среднем 558 °С (рис. 3). Наименее выражен пик, показывающий температуру плавления тройной эвтектики, выявлен в опытном сплаве с содержанием магния 0,15 % (рис. 3 а). С увеличением содержания магния в опытных сплавах наблюдается рост теплового эффекта при температуре неравновесного солидуса.

Таким образом, по результатам термического анализа были определены температуры ликвидуса, равновесного и неравновесного солидуса, а также интервал кристаллизации в неравновесных условиях опытных сплавов с различным содержанием магния, данные приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Результаты термического анализа методом ДСК

Сплав	Ликвидус, С	Равновесный солидус, С	Неравновесный солидус, °С	Интервал кристаллизации в неравновесных условиях, °С
АК7пч	617	569	554	63
АК12	586	574	-	-
Al-12Si-**0,15%Mg**	586	575	558	28
Al-12Si-**0,20%Mg**	586	576	557	29
Al-12Si-**0,25%Mg**	586	575	558	28
Al-12Si-**0,30%Mg**	581	569	558	23

Из таблицы 1 следует, что содержание магния в исследуемом интервале концентраций, практически не влияет на интервал кристаллизации в неравновесных условиях. Следует отметить, что в новых сплавах Al-12Si-(0,15-0,30)Mg, по сравнению со сплавом АК7пч, интервал

кристаллизации в неравновесных условиях уменьшается более чем в два раза, что оказывает положительное влияние на литейные свойства новых сплавов, в том числе на жидкотекучесть. Известно, что чем меньше эффективный интервал кристаллизации, тем выше жидкотекучесть [2].

Для определения литейных свойств опытных сплавов, дополнительно легированных магнием, было проведено исследование жидкотекучести. Средние значения жидкотекучести сплавов разного состава, измеренные по спиральной пробе, приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Значения жидкотекучести сплавов

Сплав	Жидкотекучесть, мм
АК7пч	390
АК12	450
Al-12Si-**0,15%Mg**	480-510
Al-12Si-**0,20%Mg**	
Al-12Si-**0,25%Mg**	
Al-12Si-**0,30%Mg**	

Выявленное повышение жидкотекучести опытных сплавов Al-12Si-(0,15-0,30)Mg, связано с уменьшением интервала кристаллизации по сравнению с АК7пч. Наблюдается незначительное повышение жидкотекучести опытных сплавов, в сравнение со сплавом АК12.

Таким образом, легирование магнием сплава АК12 не ухудшает жидкотекучесть опытных сплавов Al-12Si-(0,15-0,30)Mg.

Соответствие механических свойств внешней закраины опытных сплавов свойствам типового сплава АК12 по требованиям стандарта представлены в таблице 3. Механические свойства опытных сплавов приведены в литом (F) и термообработанном после закалки и полного искусственного старения (Т6) состояниях.

Таблица 3.

Соответствие требованиям ГОСТ Р 50511-93 механических свойств внешней закраины опытных колес в литом и термоупрочненном состояниях

Партии колес	Mg, %	$\sigma_в$, МПа		$\sigma_{0,2}$, МПа		δ, %		НВ	
		F	Т6	F	Т6	F	Т6	F	Т6
1	0,15	201	Неудов.	89	Неудов.	12,8	Удов.	58	Неудов.
2	0,20	198	Удов.	86	Неудов.	7,5	Удов.	61	Неудов.
3	0,25	197	Удов.	92	Удов.	5,7	Удов.	65	Удов.
4	0,30	194	Удов.	91	Удов.	3,8	Удов.	65	Удов.
Сплав АК12 (ГОСТ Р 50511-93)			*≥210*	-	*≥140*	-	*≥5*	-	*75-95*

Известно, что увеличение содержания магния в силуминах уменьшает пластичность, как в литом, так и в термообработанном состояниях [3]. Результаты испытаний на растяжение литых образцов опытных сплавов показали, что пластичность уменьшается с ростом концентрации магния от 0,15 до 0,30 %. Увеличение содержания магния в литых сплавах приводит к незначительному повышению твердости и условного предела текучести литых образцов (табл. 3).

В термоупрочненном состоянии временное сопротивление разрыву, предел текучести и твердость образцов опытных сплавов с содержанием магния 0,25 и 0,30 % соответствуют требованиям стандарта. Значения относительного удлинения сплавов с изучаемыми концентрациями магния после закалки и старения также соответствуют стандарту (табл. 3).

Эксплуатационные свойства определяют различными видами стендовых испытаний, которые имитируют ужесточенные условия их эксплуатации. Длительную прочность колес оценивают стендовыми испытаниями на изгиб с вращением, которые моделируют боковые силы, воздействующие на колесо при движении автомобиля в повороте. Сопротивление колеса удару определяют под углом 13°, данное стендовое испытание имитирует столкновение колеса с бордюром или дорожным препятствием.

Результаты стендовых испытаний для исследуемой модели колес из опытных сплавов системы Al-Si с содержанием магния 0,15-0,30 % должны удовлетворять следующим требованиям: при *испытании на изгиб с вращением* колесо должно выдержать не менее 200000 циклов с изгибающим моментом 3691 Н·м, который прилагался к ступице; при *испытании на удар под углом 13°* колесо должно выдержать стандартную нагрузку не менее 750 кг при максимально 4 ударах в спицу и обод по очереди или до появления трещины.

Колеса из опытных сплавов прошли стандартные испытания на изгиб с вращением, последующие испытания колес проводили до появления дефекта в виде трещины. При испытании на удар колеса из опытных сплавов показали положительный результат при нагрузке 750 кг, далее испытание продолжали с увеличением нагрузки до 950 кг при максимально 4 ударах или до появления трещины в колесе. Результаты эксплуатационных характеристик представлены в таблице 4.

Таблица 4.

Результаты испытаний эксплуатационных характеристик опытных автомобильных колес

Опытный сплав	Испытания на удар под углом 13°		Испытания на изгиб	
	Результаты испытаний на удар под углом 13° при стандартной нагрузке 750 кг	Результаты испытаний на удар под углом 13° при нагрузке 950 кг	Кол-во циклов при изгиб. моменте 3691 Н·м	Результаты испытаний на изгиб
Al-12Si-**0,15%Mg**	после четырех ударов трещин не обнаружено	после третьего удара трещина внутри спицы	1 141 000	трещина на внутренней стороне 5-ти спиц
Al-12Si-**0,20%Mg**		после четырех ударов трещин не обнаружено	1 391 910	трещина на внутренней стороне 5-ти спиц
Al-12Si-**0,25%Mg**		после первого удара трещина в спице	730 000	трещина на внутренней стороне 3-х спиц
Al-12Si-**0,30%Mg**		после первого удара отделение части внешней закраины	1 653 005	трещина на внутренней стороне 1-ой спицы

Были исследованы и проанализированы изломы разрушенных колес после дополнительных стендовых испытаний. Колесо из изучаемого сплава, содержащего 0,15 % Mg, при испытании на изгиб с вращением выдержало 1 141 000 циклов, после чего в пяти спицах ко-

леса образовался дефект в виде трещины. Исследование излома показало, что причинами появления трещин являлась грубая пористость. Колесо из сплава, содержащего 0,20 % Mg, выдержало 1 391 910 циклов, после чего в пяти спицах колеса образовалась трещина, причиной которой также являлась высокая пористость. Наименее устойчивое колесо к испытанию на изгиб с вращением соответствовало составу сплава с 0,25 % Mg. Колесо выдержало 730 000 циклов, в трех спицах колеса обнаружен дефект в виде трещины, которые образовались из-за пораженности спиц грубой пористостью. Колесо с высокой концентрацией магния 0,30 % обладает максимальной длительной прочностью, оно выдержало 1 653 005 циклов, при этом трещина образовалась только в одной спице. Исследование излома спицы выявило минимальное количество пор в колесе (табл. 4).

При испытании дисков колес на удар с концентрацией магния 0,15 % и 0,25 % в условиях повышенной нагрузки до 950 кг в спице после третьего удара появился дефект в виде трещины, что связано с большим количеством крупных пор размером до 0,8 мм в изломе колеса. В колесе с концентрацией 0,30 % Mg произошло отделение части внешней закраины, что может быть связано с резким снижением пластичности и хрупкому разрушению колеса при увеличении содержания магния. Колесо из сплава, содержащего 0,20 % Mg, имеет максимальное сопротивление удару при повышенной нагрузке 950 кг, так как после четырех ударов трещин не обнаружено (табл. 4).

Анализ экспериментальных результатов по исследованиям литейных, механических свойств и эксплуатационных характеристик показал, что рекомендуемое содержание магния при разработке составов новых сплавов на основе системы Al-Si-Mg соответствует 0,20-0,25 % магния. Необходимо продолжить исследования новых сплавов с концентрацией магния 0,20-0,25 %, направленные на снижение литейных дефектов в колесах и подбор оптимального режима упрочняющей термической обработки.

Выводы

1. Методом термического анализа показано, что в опытных сплавах Al-12Si-(0,15-0,30)Mg, по сравнению со сплавом АК7пч, интервал кристаллизации в неравновесных условиях уменьшается более чем в два раза. Снижение интервала кристаллизации в сплавах Al-12Si-(0,15-0,30)Mg, по сравнению с АК7пч, приводит к повышению их жидкотекучести.
2. Механические свойства партий колес из опытных термоупрочняемых сплавов с содержанием кремния 11-12 %, магния 0,25-0,30 % удовлетворяют и превышают уровень механических свойств колес, указанных в стандарте.
3. Результаты исследования стандартных эксплуатационных характеристик показали, что все колеса из опытных сплавов успешно прошли испытания и имеют большой запас длительной прочности и сопротивлению удару.
4. Дополнительные испытания на изгиб с вращением показали, что максимальное количество циклов выдержало колесо с содержанием 0,30% Mg. При повышенных нагрузках при дополнительных испытаниях на удар наиболее высокое сопротивление удару показало колесо с содержанием 0,20% Mg.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белов, Н.А. Фазовый состав и структура силуминов: Справочное издание / Н. А. Белов, С. В. Савченко, А. В. Хван. – Москва: МИСиС, 2008. – 283 с.
2. Золоторевский, В.С. Металловедение литейных алюминиевых сплавов / В.С. Золоторевский, Н.А. Белов. – Москва: МИСиС, 2005. – 375 с.
3. Клейменов Ю.А. Оценка влияния пористости на свойства фасонных отливок из сплава АК12 / Ю.А. Клейменов, Н.В. Окладникова, В.С. Бирон т, А.А. Перебоева, Т.А. Орелкина // Цветные металлы, 2007. – №12. – С. 82-85.

4. Гончаренко Е.С. Перспективы применения отливок из алюминиевых сплавов / Е.С. Гончаренко, И.С. Корнышева // Литейное производство, 2012. – №1. – С.21 -23.
5. Захаров, А.М. Фазовый состав и структурные составляющие алюминиевых сплавов / А.М. Захаров. – Москва: Металлургия, 1980. – 580 с.
6. Мондольфо, А. Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / А.Ф. Мондольфо; перевод с английского под редакцией Ф.И. Квалова, Г.Б. Строганова, И.Н. Фринндляндера. – Москва: Металлургия, 1977. – 639 с.

TECHNOLOGICAL AND OPERATIONAL PROPERTIES OF AUTOMOBILE WHEEL DISKS FROM EXPERIMENTAL ALLOYS OF THE Al-Si-Mg

P.A. Udod [1], *V.R. Abalymov* [1,2], *T.A.Orelkina* [1], *T.N. Drozdova* [1]

[1] Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

[2] Casting and Mechanical Plant "SKAD" Ltd, Divnogorsk, Russia

The quality of automobile wheels from aluminum alloys is determined by their strength and performance characteristics. Automobile wheel disks of various shapes and sizes are made by low-pressure casting from siluminins such as AK7 and AK12. The most important casting property of castings is fluidity. The ability to fill the mold depends on the temperature range of crystallization of the alloys. Alloys with a narrow hardening interval, which include eutectic silumin, are characterized by high casting properties. AK12 alloy has high casting properties, but it is not hardened by heat treatment and has low strength properties. Higher strength properties have automobile wheel disks made of alloys of the AK7 type, which are doped with magnesium and hardened by heat treatment. In comparison with the AK12 alloy, pre-eutectic thermally strengthened siluminins are characterized by lower casting properties.

In this regard, the purpose of this paper is to investigate the effect of magnesium additives to the high-tech alloy AK12 on the foundry, mechanical and operational properties of the wheels. From the experimental Al-12Si-(0,15-0,30)Mg alloys, automobile wheel disks were cast using low-pressure casting and the possibility of increasing their casting, mechanical and operational properties by thermal hardening and alloying was demonstrated.

For the study, experimental batches of Al-Si wheels with a silicon content at the upper limit (11-12% Si) and a magnesium content of 0,15; 0,20; 0,25 and 0,30 % Mg. Investigation of experimental alloys was carried out on samples cut from the outer rim, spoke, wheel hub.

In the production of cast aluminum alloy wheels, small-size chutes of primary aluminum and magnesium, as well as wastes of own production, were used as charge materials. As modifiers, Al-Ti5-B1 ligature was used to modify the solid solution and Al-Sr10 ligature to modify the eutectic. To conduct the research, we used: metallographic analysis, differential-scanning calorimetry, determination of fluidity by a spiral technological breakdown, determination of mechanical properties and performance characteristics of automobile wheel disks.

As a result of the tests, the following conclusions can be drawn:

1. The thermal analysis method shows that in the experimental Al-12Si-(0,15-0,30)Mg alloys, compared with the AK7 alloy, the crystallization interval under non-equilibrium conditions is more than halved. Reduction of the crystallization interval in the Al-12Si-(0,15-0,30)Mg alloys, in comparison with AK7, leads to an increase in their fluidity.

2. The mechanical properties of batches of wheels from experimental heat-strengthened alloys with a silicon content of 11-12 %, magnesium of 0,25-0,30 % satisfy and exceed the level of mechanical properties of the wheels specified in the standard.

3. The results of the study of standard performance characteristics have shown that all wheels from experimental alloys have successfully passed the tests and have a large stock of long-term strength and impact resistance.

4. Additional bending tests with rotation showed that the maximum number of cycles withstood the wheel with a content of 0,30% Mg. At higher loads, with additional impact tests, the highest resistance to impact was shown by a wheel with a content of 0,20 % Mg.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ МОДИФИКАТОРА ИЗ СТРУЖКИ А85 НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

О.В. Юшкова (Белоногова) [1], *А.С. Надолько*[1], *В.Ф. Фролов* [2], *В.В. Юшков* [3] , *А.И. Безруких* [1], *С.Б. Сидельников* [1], *Н.Н. Загиров* [1], *П.М. Юрьев* [1], *А.Ф. Крюков* [1], *М.А. Балабанов* [1]

[1] Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия
[2] ООО « РУСАЛ ИТЦ» г. Красноярск, Россия
[3] ООО «Объединенный центр исследований и разработок» г. Москва, Россия

Памяти Кулебакина Виктора Григорьевича и Маминой Людмилы Ивановны – д.т.н., посвящается.

Алюминий и его сплавы широко применяется в машиностроении, т.к. обладают хорошими физическими свойствами. Основная отрасль, использования алюминия — это авиация, т.к в авиации наиболее полно нашли применение все важные характеристики алюминия. Алюминиевые сплавы системы Al – Mg, которые называются магналиями, широко используют в судостроении, т. к. имеют высокую коррозионную стойкость в естественной атмосфере, морской воде, растворах многих солей и химикатов. Если конструкции не подвергаются частому намоканию, то эти сплавы не подвержены сильной коррозии в течение длительного времени при контакте с бетоном, строительным раствором, штукатуркой. Сплавы алюминия используются в большом объеме в строительстве в виде облицовочных панелей, дверей, оконных рам, электрических кабелей.

Цель работы – познакомиться с последними достижениями в области материаловедения нового класса стружковых материалов, на основе чего представляется возможным дальнейшее расширение сферы применения таких относительно дешевых материалов и позволяющих гибко реагировать на запросы промышленности для создания широкого класса изделий для разнообразных условий их эксплуатации.

Использование механической активации стружки, которая позволит, за счет сколов кристаллов, образования и введения дефектов повысить реакционную способность стружки, и улучшить механические свойства модифицированных алюминиевых сплавов.

Поставлены и решены следующие задачи:

1. Определение механических свойств сплавов А85 и, полученного сплава, по составу близкого к АМг1 после введения стружкового модификатора А85 и АМг6 до и после механоактивации (МА).
2. Исследование макроструктуры сплавов А85 и АМг1 до и после МА после введения брикетированных модификаторов.

Развитие технологий получения материалов, полуфабрикатов и готовых изделий из стружки, являвшейся до последнего времени отходами машиностроительного и металлургического производства определило название таких технологий «стружковые технологии», по аналогии с порошковыми, а название материалов – «стружковые материалы».

При реализации стружковых технологий, во многом, могут быть использованы технологические подходы, разработанные и многократно опробованные в области порошковой металлургии. Однако особенности геометрии и структуры стружки, как исходного сырья для получения изделий, по сравнению с порошками требует разработки ряда теоретических положений и новых подходов к организации технологии производства, без которых оказывается невозможным достижение заданных структуры и свойств полуфабрикатов и готовой продукции [1]

Как и порошковые, стружковые технологии предусматривают выполнение таких элементов, как:

– анализ состояния исходного сырья, учет его состава, строения и с необходимыми геометрическими характеристиками и структурным состоянием частиц (стружки);
– компактирование стружки в пресс-заготовки соответствующего размера и формы;
– превращения пресс-заготовок в компактные с регулируемой пористостью или в беспористые изделия путём спекания при высоких температурах и в контролируемых средах;
– формирование окончательных размеров, формы и структуры при помощи операций обработки давлением (штамповки, прокатки, волочения, экструзии и т.д.), необходимых доводочных операций механической обработки и различных режимов термической обработки изделий.

В процессе механической обработки полуфабрикатов из цветных металлов и сплавов на машиностроительных заводах образуется значительное количество стружки, достигающее в отдельных случаях до 30 % и более по отношению к весу готовых изделий. Так, например, в машиностроительных отраслях промышленности действует около 1 млн единиц металлорежущего оборудования. В настоящее время сбор стружки производится преимущественно вручную, при этом не должно быть смешивания различных марок металла. В случае смешения стружки возникает необходимость определения хотя бы приблизительного содержания составляющих смеси для поиска путей использования таких смешанных отходов.

Качество изделий из стружковых материалов зависит от свойств и характеристик частиц исходной стружки. Важное свойство - это чистота, но среди остальных наиболее значимыми являются: зернистость (фракционность), распределение зернистости и форма частиц. Они оказывают существенное влияние на такие свойства стружки, как насыпная плотность, способность к заполнению пресс-формы, текучесть, сжимаемость, способность к формовке, спекаемость и механические свойства полученных сплавов.

Сстружку по её виду разделяют на вьюнообразную, с длиной нитка более 100 мм; сыпучую, с длиной нитка до 100 мм; смешанную, состоящую из смеси вьюнообразной и сыпучей стружек согласно ГОСТ 1 8978-73,.

По виду стружки можно выделить ещё несколько групп: витая, чешуйчатая, игольчатая, пластинчатая. [2].

Известно, что алюминий обладает высокой тепло- и электропроводностью, стойкостью к коррозии за счёт быстрого образования прочных оксидных плёнок, защищающих поверхность от дальнейшего взаимодействия. Плотность – 2,7 г/см³, температура плавления у технического алюминия – 658 °С, у алюминия высокой чистоты – 660 °С, удельная теплота плавления – 390 кДж/кг, температура кипения – 2500 °С, удельная теплота испарения – 10,53 МДж/кг, временное сопротивление литого алюминия – 10…12 кг/мм², деформируемого – 18…25 кг/мм², сплавов – 38…42 кг/мм². Твёрдость по Бринеллю – 24…32 кгс/мм², высокая пластичность: у технического –35 %, у чистого – 50 %, прокатывается в тонкий лист и даже фольгу. Модуль Юнга – 70 Гпа. Алюминий обладает высокой электропроводностью (0,0265 мкОм·м) и теплопроводностью ($1{,}24\times10^{-3}$ Вт/(м·К)), 65 % от электропроводности меди, обладает высокой светоотражательной способностью. Слабый парамагнетик. Температурный коэффициент линейного расширения $24{,}58\times10^{-6}$ $К^{-1}$ (20…200 °С). Легко реагирует с простыми веществами:

- с кислородом:

$$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$$

Технический алюминий А85.

Алюминий А85 применяется: для производства тянутой и сварочной (СвА85Т) проволоки; чушек, плоских слитков, отлитых методом полунепрерывного или непрерывного литья и предназначенных для прокатки на листы, ленты и других полуфабрикатов, катанки; алюминиевой комкованной пудры марок АПС-1А, АПС-1Б, АПС-2, АПС-3, предназначенной для изготовления теплопрочного деформируемого материала типа САП.

Примечание

Алюминий технической чистоты. Марка алюминия А85 (табл.1) соответствует по химическому составу марке алюминия EN AW-1085, установленной в Европейском стандарте EN 573-3-94 и маркам 1085 и 1185, зарегистрированных Американской алюминиевой ассоциацией.

Таблица 1.

Химический состав технического алюминия А85

Элементы	Fe	Si	Mn	Cu	Mg0	Al	Примеси
Содержание, %	до 0.08	до 0.06	до 0.01	до 0.01	до 0.02	min 99.85	Всего 0,1

Алюминиевый деформируемый сплав **АМг1**. Применяется для изготовления полуфабрикатов (листов, лент, полос, плит, профилей, панелей, труб, проволоки, штамповок и поковок) методом горячей или холодной деформации; коррозионная стойкость высокая.

Известно, что с магнием необходимо обращаться очень осторожно. Это

металл серебристо-белого цвета с гексагональной решёткой, обладает металлическим блеском; пространственная группа P $6_3/mmc$, параметры решётки $a = 0{,}32029$ нм, $c = 0{,}52000$ нм, Z = 2. При обычных условиях поверхность магния покрыта довольно прочной защитной плёнкой оксида магния MgO, которая разрушается при нагреве на воздухе до примерно 600 °C, после чего металл сгорает с ослепительно белым пламенем с образованием оксида и нитрида магния Mg_3N_2. Скорость воспламенения магния намного выше скорости одёргивания руки, поэтому при поджоге магния человек не успевает одёрнуть руку и получает ожог. На горящий магний желательно смотреть только через темные очки или стекло, так как в противном случае есть риск получить световой ожог сетчатки и на время ослепнуть.

Плотность магния при 20 °C – 1,738 г/см³, температура плавления 650 °C, температура кипения 1090 °C[2], теплопроводность при 20 °C – 156 Вт/(м·К).

Магний высокой чистоты (табл.2) пластичен, хорошо прессуется, прокатывается и поддаётся обработке резанием [3].

Таблица 2.

Химический состав магния

Элементы	Fe	Si	Mn	Cu	Mg0	Al	Примеси
Содержание, %	до 0,1	до 0,1	до 0,2	до 0,1	0,7-1,6	98,02 – 99,5	Всего 0,1

Фазовый состав сплавов системы Al-Mg [4]

Магний с алюминием с образует диаграмму эвтектического типа (рис.1). Область содержания магния в сплаве от 0 до 37,5% является эвтектической. Эвтектика образуется при температуре 449 °C и содержании 34,5% Mg [5].

Растворимость магния в алюминии при температуре эвтектики по равновесной диаграмме состояния системы Al–Mg, при температуре соответствует 17,4 % Mg. При понижении температуры растворимость магния значительно уменьшается и при комнатной температуре составляет около 1,4 % [5]. Неравновесные условия кристаллизации приводят к изменению линий диаграммы в сторону уменьшения растворимости магния в твердом растворе. Поэтому в большинстве магналиев при кристаллизации происходит эвтектическое превращение и образуется неравновесная эвтектика в основном как включения β-фазы (Al_3Mg_2) [5].

Структура сплавов Al-Mg представляет собой твердый раствор с включением эвтектической фазы (Mg_5Al_8), количество и размер которой зависят от содержания магния. С повышением содержания магния количество β – фазы растет при одновременном уменьшении размеров включений [6].

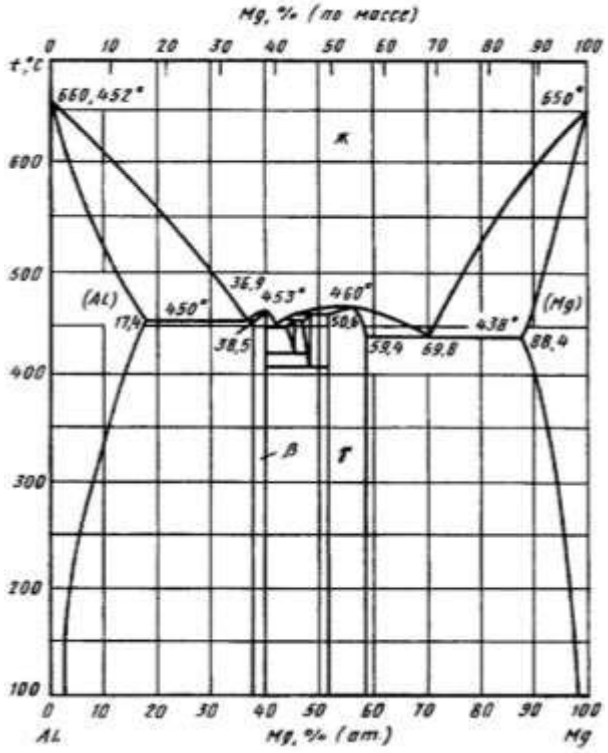


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Al–Mg[1]

Магний является эффективным твердорастворным упрочнителем. С увеличением содержания магния возрастают прочность и текучесть, а относительное удлинение меняется слабо. Такое изменение свойств связано с увеличением растворимости магния в твердом растворе с ростом концентрации магния. При увеличении содержания Mg от 1 до 6 % прочностные свойства сплавов в отожженном состоянии меняются от 110 до 310 МПа. Относительное удлинение во всех случаях не превышает 25 %.

Сплавы Al-Mg отличаются высокой коррозионной стойкостью. Магналии имеют высокую сопротивляемость коррозионному разрушению в морской воде. К недостаткам сплавов Al-Mg с высоким содержанием магния относится их чувствительность к межкристаллитной коррозии и коррозии под напряжением при не благоприятных условиях термической обработки.

Механическая активация

Механическую активацию стружки или порошков проводили для образованияв их частицах дефектной структуры, вызывающей ускорение процессов в различных технологиях. Каждому виду активации соответствует определенный набор возникающих дефектов [8].

Виды активации твердых кристаллических веществ подразделяются на слабо и сильно разрушаемые, при измельчении, и не разрушающиеся, а сопровождающиеся изменением только дефектной структуры. Применяя методы интенсификации [9] твердофазных процессов можно управлять химическими реакциями в твердом состоянии, чтобы впоследствии перейти к новым, более совершенным, экономически выгодным и экологически чистым процессам. При воздействии на твердое тело механоактивацией изменяются свойства не отдельных молекул, а их совокупности, образующей кристалл. Реакционная способность твердых веществ при этом зависит от их предыстории, способа получения, условий хранения и предварительной обработки. Развитие химической реакции в твердой фазе происходит не только во времени, но и в пространстве, а процессы переноса в ней осуществляются посредством переноса дефектов, в первую очередь точечных, что стало основой для детального и более глубокого исследования роли дефектов, в повышении реакционной способности активированного вещества. Полученные результаты делают реальным получение материалов со свойствами, которые другими

способами получить невозможно [9]. Физико-химические свойства активированного вещества резко изменяются при достижении частицами активированного вещества размеров, соизмеримых с размерами его элементарной ячейки, проявляющиеся, например, в аморфизации кристаллической решетки, повышении растворимости, химической активности [10-13].

Изменение энергии осуществляется за счет фазовых переходов, аморфизации, локального повышения температуры в момент удара мелющих тел, образования различного вида дефектов [11]. Поэтому измельчение веществ рассматривается как процесс увеличения их поверхности и энергии Гиббса, то есть, как химический, что приводит к смещению химических и фазовых равновесий.

По работе [12-14], разрушение, деформирование и трение твердых тел сопровождается переходом упругой (механической) энергии в другие ее виды: потенциальную, характеризующуюся нарушением межатомных связей, кинетическую, приводящую в движение атомы, возбуждающую электроны и приводящую вещество в ионизованное состояние.

Авторы в работе [13-15] описывают существенное повышение реакционной способности минерального сырья при обработке в высокоэнергонапряженном аппарате и объясняют это концентрированием энергии в поверхностных слоях или в так называемых зонах остаточных напряжений. Последующие процессы, связанные с поглощением энергии, – механохимические: аморфизация кристаллической структуры, полиморфные переходы, различные твердофазные реакции. К повышению реакционной способности, включая возникновение пластических деформаций и точечных дефектов, разрыв химических связей и появление свободных радикалов, приводят уменьшение размеров частиц активируемых слоистых силикатов, их глубокие физико-химические преобразования, связанные с нарушением исходной структуры вплоть до рентгеноаморфного состояния, образование качественно новой поверхности частиц, минералов этого класса [14-16]

Как известно, основной задачей модифицирования является повышение механических, технологических и эксплуатационных свойств отливок, слитков, а также получаемых из них изделий и полуфабрикатов посредством измельчения литой структуры. Получение отливок и слитков с мелкозернистым строением осуществляют спомощью модифицирования

Модифицирование направлено на решение ряда задач:

- измельчение макрозерна;
- измельчение микрозерна (дендритных ячеек);
- измельчение фазовых составляющих эвтектик, перитектик, в т.ч. хрупких и легкоплавких фаз (с изменением их состава путем введения присадок, образующих с этими фазами химические соединения);
- измельчение первичных кристаллов, выпадающих при кристаллизации, в до- или заэвтектических сплавах;
- измельчение формы и изменение размера и распределения неметаллических включений (интерметаллидов, карбидов, графита, оксидов, сульфидов, оксисульфидов, нитридов, фосфидов).

Применение комплексных модификаторов продиктовано несколькими причинами:

1. совместное действие двух и более модификаторов усиливает эффект, получаемый при использовании одиночного модификатора. Это связано с отмеченным выше зарождением центров кристаллизации на нерастворимых примесях в слое жидкой фазы с диффузионным переохлаждением, обусловленным введением растворимой примеси (особенно поверхностно-активной);
2. при использовании комплексного модификатора создается возможность минимизировать содержание каждого из его компонентов, что облегчает выполнение условий ограничения состава сплава по примесям;

Сочетание модификаторов с физическими воздействиями усиливает эффект от действия модификаторов и создает возможность получения особо-мелких и специальных структур.

В соответствии с поставленными задачами и основными направлениями исследования выполнялись следующие работы:

1. Оценили влияние механоактивации алюминиевой стружки, используемой в качестве лигатуры на макроструктуру и механические свойства отливок.
   1.1. Исследовали макроструктуру отливок, полученных с помощью лигатуры из алюминиевой стружки;
   1.2. Исследовали макроструктуру образцов из алюминиевой стружки, полученных горячим и холодным брикетированием;
2. Исследовали механические свойства слитков, полученных с использованием лигатуры из алюминиевой стружки;
   2.1. Твердость;
   2.2. Пределы прочности и текучести после испытаний на растяжение;
3. Определили размер зерна методом секущих.

Механоактивацию проводили на планетарной мельнице марки «RETSCHPM 400 MA» (рис. 2, а). Время механоактивации проб всего ($\tau_{МА}$= 10 с) при усилии = 50 g.

а

б

Рис. 2. Общий вид: а – планетарной мельницы марки «RETSCHPM 400 MA»; б – печи ИСТ-0,06Т1

Плавку проводили в индукциооной печи ИСТ-0,06 (рис.2, б). Пробы для определения макроструктуры готовили на станках Saphir 520 , Germany и расходных материалах фирмы LamPlan, France по методикам, предоставленным ООО «Митэлла». Определение размера зерна проводили при помощи микроскопа Carl Zeiss Stemi 2000-C.

Объект исследования

Алюминий марки А85 (куски и стружка) и магний (в кусках), который был промыт при помощи моющих средств «Пемолюкс сода 5».

Стружку А85 промывали, сушили и сделали навески для механоактивации. Подготовили образцы, которые представлены на рис. 3 и табл.3.

а б

Рис. 3. Внешний вид: стружки из А85 (а), и металла А85 (в кусках)

Методы исследования

Механические свойства определяли по стандартным методикам

Предел прочности, Предел текучести, Относительное удлинение, Относительное сужение измеряли по ГОСТ 1497-84 Металлы. Методы испытания на растяжение.

Твердость мерили согласно ГОСТ 9012 – 59Металлы. Метод измерения твердости по Бринеллю.

Размер зерна мерили ГОСТ 21073.3-75 – Металлы цветные. Определение величины зерна методом подсчета пересечений зерен.

Стереомикроскоп Stemi 2000 обеспечивает трёхмерное, широкопольное, кристально чёткое изображение без искажений благодаря высококачественной оптике Carl Zeiss с высокой разрешающей способностью

Таблица 3.

Характеристика образцов

№ п/п	Металл, А85	Стружка, Марка сплава	Легирующие элементы	Механо-активация	Брикетирование
1	А85	А85	-	-	Холодное
2	А85	А85	-	50 g, $\tau_{МА}$= 10 с	Холодное
3	А85	А85	-		Горячее
4	А85	А85	-	50 g, $\tau_{МА}$= 10 с	Горячее
5	А85	А85 (94%) + Mg (6%)	Mg		Холодное
6	А85	А85 А85 (94%) + Mg (6%)	Mg	50 g, $\tau_{МА}$= 10 с	Холодное

Образцы до и после механоактивации брикетировали (рис.4). Проводили холодное (х/б) при Т = 20°С и горячее брикетирование (г/б) при Т = 400°С (таблица 4).

а

б

Рис.4. Образцы брикетировали:
а – приспособление для брикетирования; б – стружка исходная (АМг6)

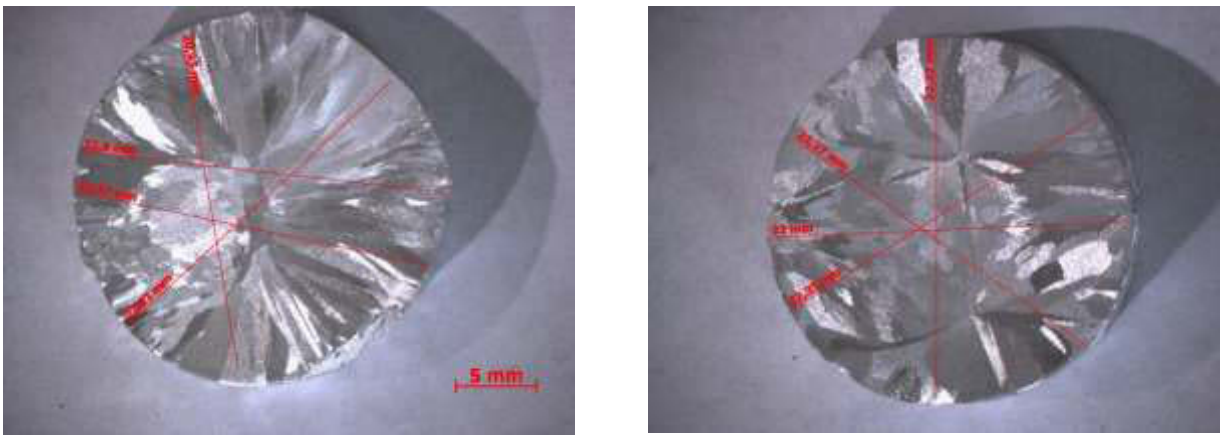
Таблица 4.

Результаты экспериментов

№ образца п/п	Наименование образца	Механические свойств					
		Предел прочности, МРа	Предел текучести, RP, МПа	Относит. удлинение, %	Отн. Сужение, ψ %.	Твердость, НВ, 2,5/62,5/30/ 300	Размер зерна, мкм
1	А85, х/б	47,	23	12	14	18	1,76
2	А85, х/б, МА	59	23	15	21	32	1,47
3	А85, г/б	55	23	12	4	18	1,77
4	А85, г/б, МА	59	27	53	85	18	1,48
5	А85+АМg6, х/б	49	25	12	13	17	1,44
6	А85+АМg6, х/б, МА	75	28	10	10	22	1,42

а б

Рис.1. Образцы из А85: а – до МА, б – после МА,
модифицированные хл холоднобрикетированной стружкой А85



а б

Рис.2. Образцы 3 и 4 из А85 модифицированные стружкой А85 :
а – до МА (образец 3), б – после МА (образец 4).
Метод введения модификатора – горячее брикетирование.

а б

Рис. 3. Образцы 5 и 6 из А85 модифицированные стружкой АМг6 :
А – до МА (образец 5), б – после МА (образец 6).
Метод введения модификатора – холодное брикетирование

После модифицирования стружкой сплава А85 (94%) с Mg(6%) мы получили новый сплав близкий по свойствам к АМг1

Заключение

1. В результате введения механоактивированного модификатора методом холодного брикетирования в сплавы А85 и АМг1 повышаются механические свойства; для сплава А85 предел прочности увеличился с 47 МПа и до 59 МПа; для полученного после модифицирования с магнием сплава АМг1 предел прочности увеличился с 49 МПа до 75 МПа. Пластичность сплава А85 увеличилась (относительное удлинение увеличилось на 3%, относительное сужение – на 7 %) , а сплава АМг1 уменьшилась.
2. В результате введения механоактивированного модификатора в сплав А85 методом горячего брикетирования - предел прочности увеличился с 55МПа до 59МПа; характеристики пластичности увеличились: относительное удлинение с 12 % до 53 %, сужение с 4 % до 85%.
3. Макроструктура во всех образцах неоднородная. Применение механоактивированных стружковых модификаторов приводит к уменьшению размера зерна, в среднем в 1.2 раза. С использованием механоактивированных брикетированных модификаторов увеличивается площадь занятая мелкими зернами.
4. Холодное брикетирование дешевле, что с использованием механоактивации уровень прочностных свойств увеличился. При добавлении модификаторов в виде горячих брикетов образуется много шлака и копоти от выгорания масел и смазки брикетов и эффект механоактивации уменьшается.
5. В результате применения механоактивированных брикетированных стружковых модификаторов А85 и АМг1 увеличиваются показатели по механическим свойствам, уменьшается размер зерна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беляев А.И. Металлургия легких металлов / А.И. Беляев. М.: Металлургия, 1970. 366 с.
2. Бирон т, В.С.Матераиловедение. Формирование структуры нового класса стружковых материалов. Аникина В.И., Загиров Н.Н. - Красноярск 2005г., 80с.
3. Википедия https://ru.wikipedia.org/wiki/Магний
4. Википедия http://ru.wikipedia.org/wiki/Алюминий
5. Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов: моногр. / Н. А Белов. – М: Изд. Дом МИСиС, 2010.-511с.
6. Мондольфо Л. Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов: М.:Металлургия, 1979.:40с.
7. Справочное издание. Алиева С.Г., Альтман М.Б., Амбарцмян С.М. и др. 2-е изд. Промышленные алюминиевые сплавы. М.:Металлургия, 1984. 528 с.
8. А.М. Захаров Промышленные сплавы цветных металлов. Фазовый состав и структурные составляющие - М: Металлургия, 1980, 256 с.
9. Болдырев В.В. Реакционная способность твердых веществ (на примере реакций термического разложения) / В.В. Болдырев. Новосибирск Изд-во СО РАН, 1997. 304 с
10. Болдырев В.В. Реферативный обзор работ Сибирского отделения АН СССР в области механохимии / В.В. Болдырев, В.И. Молчанов, Е.Г. Аввакумов // Механохимические явления при сверхтонком измельчении: сборник науч. трудов ИГиГ СО АН СССР. Новосибирск, 1971. С. 5-22.
11. Медведев А.С. Современные методы интенсификации гидрометаллургических процессов / А.С. Медведев, Б.Г. Коршунов // Цветные металлы. 1993. № 9. С. 10-19.
12. Бутягин П.Ю. Химические силы в деформационном перемешивании и механохимическом синтезе / П.Ю. Бутягин // Дезинтеграторная технология: сборник статей и докл. Таллинн, 1990. Т.2. С. 3-47.

13. Szantho E. Untersuchung der Änderung physikalischer und chemischer Eigenschäften des Mahlgutes bei der Feinzerkleinerung / E.Szantho, K.H. Linder // Aufbereit-Techn., 1967. Bd. 8. N 3. P. 125-129.
16. Лаптева Е.С. Физико-химические изменения слоистых силикатов в процессе механической активации / Е. С. Лаптева, Т. С. Юсупов, А.С. Бергер. Новосибирск: Наука, 1981. 87 с
17. Гольдштейн Я. Е., Мизин В.Г. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали. М.: Металлургия, 1986. – 272 с.
18. Роднянская, А.Л. Механические свойства металлов: сборник задач и упражнений/А.Л. Роднянская// – Красноярск, 1999.

EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION OF THE MODIFIER FROM SHAVINGS AFTER CUTTING A85 ON THE STRENGTH CHARACTERISTICS OF ALUMINUM ALLOYS

O.V. Yushkova (Belonogova) [1], *A.S. Nadolko* [1], *V.F. Frolov* [2], *V.V. Yushkov* [3], *A.I. Bezrukikh* [1], *S.B. Sidelnikov* [1], *N.N. Zagirov* [1], *P.M. Yuryev* [1], *A.F. Kryukov* [1], *M.A. Balabanov* [1]

[1] Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

[2] RUSAL Engineering and Technology Center, Krasnoyarsk, Russia

[3] LLC "United Center for Research and Development", Moscow, Russia

In memory of Victor Grigorevich Kulebakin and Mamina Lyudmila Ivanovna – doctor of technical sciences, is dedicated.

The aim of this work is to get acquainted with the latest achievements in the field of materials science a new class "materials from shavings" on the basis of which possible further extension of the scope of such relatively cheap materials and allows the flexibility to respond to the demands of industry to create a wide range of products for a variety of conditions.

The use of mechanical activation of the shavings, which will, due to the cleavages of the crystals, education and the introduction of defects to increase the reactivity of the shavings, and to improve the mechanical properties of modified aluminum alloys.

Mechanical activation of powders or shavings conducted for their education in the particles of the defect structure, causing acceleration processes in various technologies. Each activation corresponds to a certain set of failures. The main objective of the modification is to increase the mechanical, technological and operational properties of castings, ingots, as well as derived products and semi-finished products by grinding the cast structure.

The object of study 1. Aluminum brand A85 (chunks and shavings) and magnesium (in pieces) which was washed with detergents. The shavings A85 were washed, dried and made linkage to mechanical activation

Mechanical properties were determined according to standard procedures

The samples before and after mechanical activation was briquetting. Conducted cold (x/b) at T = 20 °C and hot briquetting (g/b) at T = 400 °C (table 4).

Conclusions

1. The introduction of mechanically activated of modifier by a method of cold briquetting in alloys Amg1 A85 and increase mechanical properties; alloy A85 tensile strength increased from 47 MPa to 59 MPa; obtained after modification with magnesium alloy Amg1 tensile strength increased from 49 MPa to 75 MPa. The ductility of the alloy A85 increased (elongation increased by 3 %, relative narrowing – 7 %), and alloy Amg1 decreased.

2. The introduction of mechanically activated the modifier in the alloy A85 by hot briquetting, the tensile strength increased with 55МПа to 59МПа; performance ductility increased elongation from 12 % to 53 %, narrowing from 4 % to 85 %.

3. The macrostructure of all samples is not uniform. The use of the mechanically activated modifiers from shavings leads to a decrease in grain size, with an average of 1.2 times. Using the mechanically activated and briquetted modifiers increases the area occupied by fine grains.

4. Cold briquetting is cheaper that using mechanical activation level of the strength properties increased. When adding modifiers in the form of hot briquettes produced a lot of slag and soot from burning of oils and greases briquettes and the effect of mechanical activation decreases.

5. As a result of application of mechanically activated and briquetted modifiers from shavings A85 and Amg1 increase performance on mechanical properties, decreasing the grain size

БЕЗОТХОДНОЕ ПРОИЗВОДСТВО АВТОМОБИЛЬНЫХ ДИСКОВ ИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

В.Р. Абалымов [1], *В.П. Жереб* [1], *Ю.А. Клейменов* [2]

[1] «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия
[2] ООО «ЛМЗ «СКАД», г. Дивногорск, Россия

На основе полученных результатов, по исследованию зависимости прочностных свойств литых автомобильных дисков от состава шихты в настоящей работе оптимизировано количество вовлечения отходов производства в эвтектический силумин, для получения требуемых заказчиком характеристик продукции.

Результаты исследований и их обсуждение

Для очистки расплава от водорода и неметаллических включений проводится рафинирующая обработка, суть которой заключается в высокоскоростной продувке расплава аргоном совместно с флюсовым рафинированием. Опыт работы предприятия ООО «ЛМЗ «СКАД» показал, что для качественной очистки расплава, при вовлечении больших объёмов стружки в качестве шихты, не достаточно стандартного для сплава AlSi11 времени (460 сек) продувки аргоном. В связи с этим были проведены исследования, и опытным путём было найдено оптимальное время обработки расплава, которое составило 660 сек.

Для определения влияния вовлечения стружки в качестве шихты на механические свойства и устойчивость к разрушению готовой продукции в течение полу года в промышленных условиях готовились плавки серийного сплава AlSi11, с различным вовлечением отходов, и производилось литьё колёс разных моделей, по стандартным параметрам. Состав шихтовых материалов четырёх таких сплавов, представлен на рисунке 1.

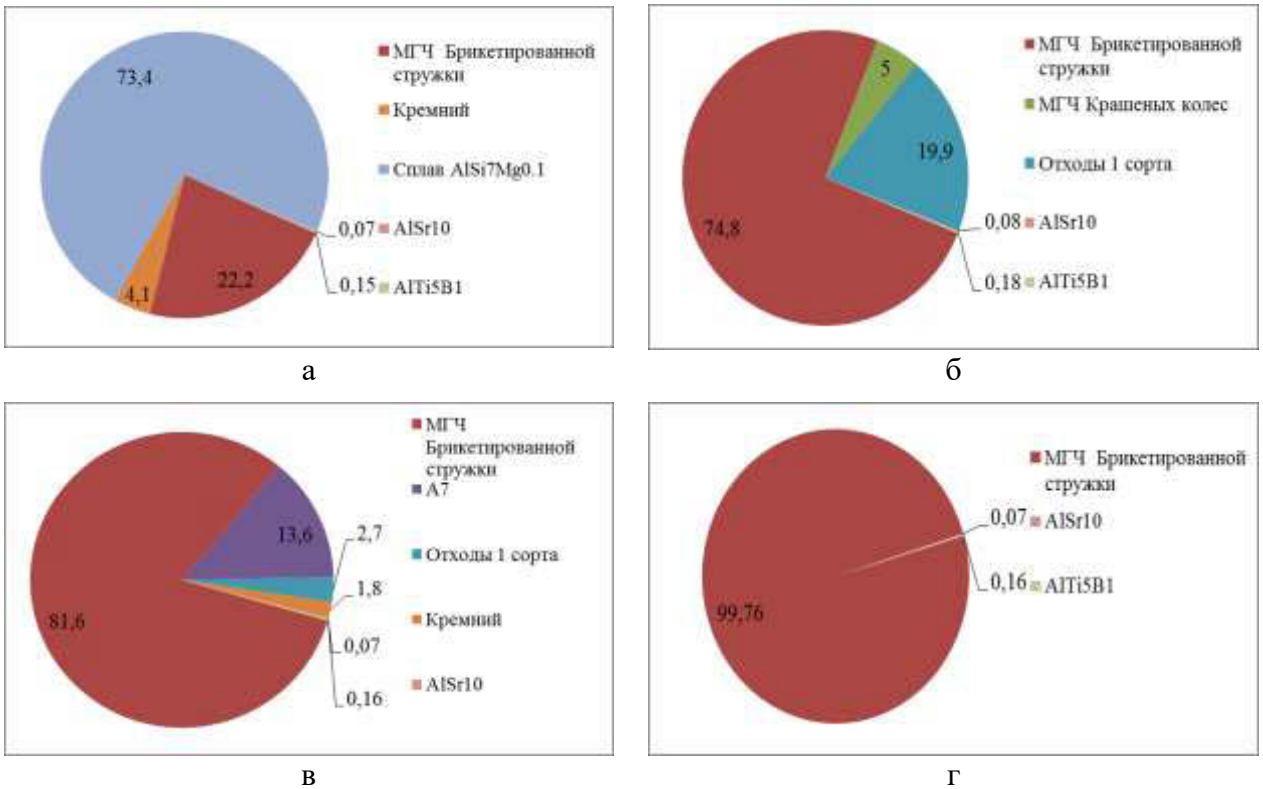


Рис.1 Сплавы с различным содержанием МГЧ переплава стружки в качестве шихты, %: а – 22,2; б – 74,8; в – 81,6; г – 99,76

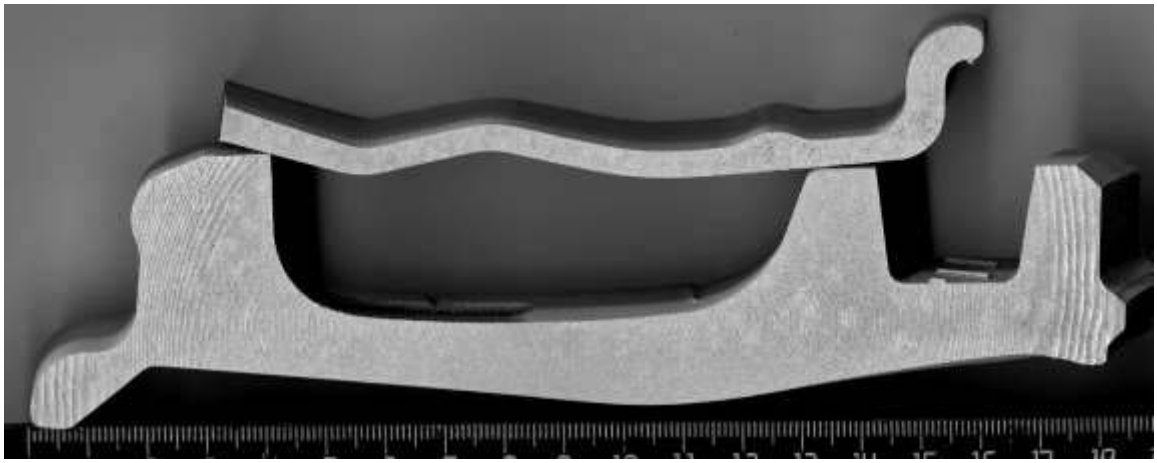
Объёмная доля всех химических элементов в опытных плавках удовлетворяет требованиям ГОСТ 1583-93, химический состав полученных сплавов представлен в таблице 1.

Таблица 1

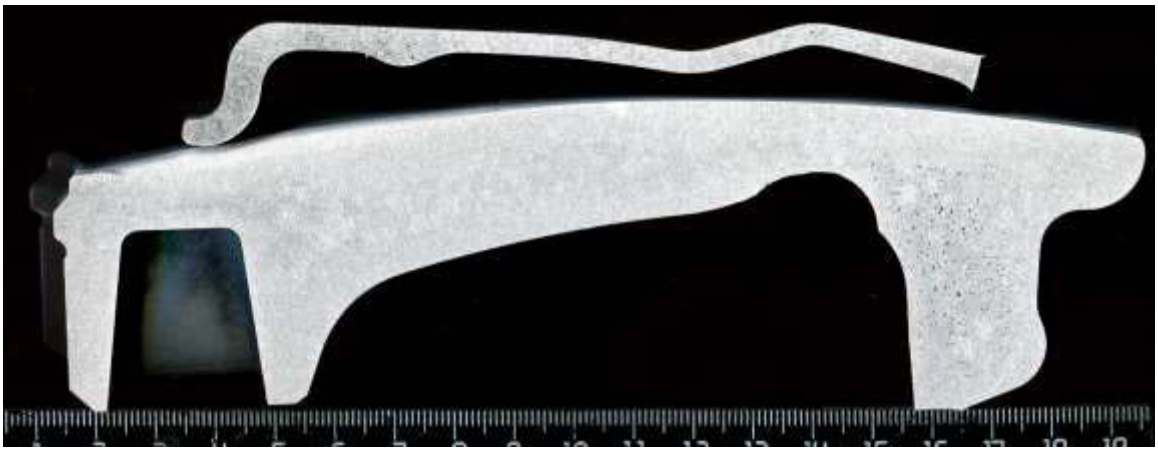
Химический состав опытных сплавов

Объём стружки, %	Химические элементы, %					
	Si	Mg	Ti	Sr	Fe	B
22,2	10,7	0,09	0,11	0,012	0,11	0,0014
74,8	10,8	0,14	0,12	0,024	0,13	0,0011
81,6	10,6	0,12	0,11	0,012	0,12	0,0013
99,8	10,7	0,11	0,11	0,014	0,12	0,0013

На рисунке 2 представлена макроструктура двух отливок, изготовленных из сплавов с самой маленькой и самой большой объёмной долей стружки. Структура получилась достаточно качественная, наличия грубых литейных дефектов и неметаллических включений обнаружено не было, однако по некоторым зонам наблюдается небольшое скопление пористости.



а



б

Рис. 2 Макроструктура отливок, изготовленных из сплава с минимальной и максимальной объёмной долей МГЧ переплава стружки, %: а – 22,2; б – 99,76

Согласно ГОСТ Р 50511-93, механические свойства нетермообрабатываемого сплава на образцах, вырезанных из колес, должны составлять: σ_B = 160 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 80 МПа, δ = 5 %, твердость = 45-60 НВ.

Анализ влияния состава шихты на механические свойства (рис. 3) производился на образцах, вырезанных из спицы (испытание на разрыв) и ступицы (твердость). Выбор именно

зоны спиц обусловлен тем, что она является наиболее нагруженной зоной, а так же в связи с тем, что образцы вырезались из готовой продукции, толщина других зон в которой, в зависимости от модели колеса, может быть недостаточной для изготовления образцов.

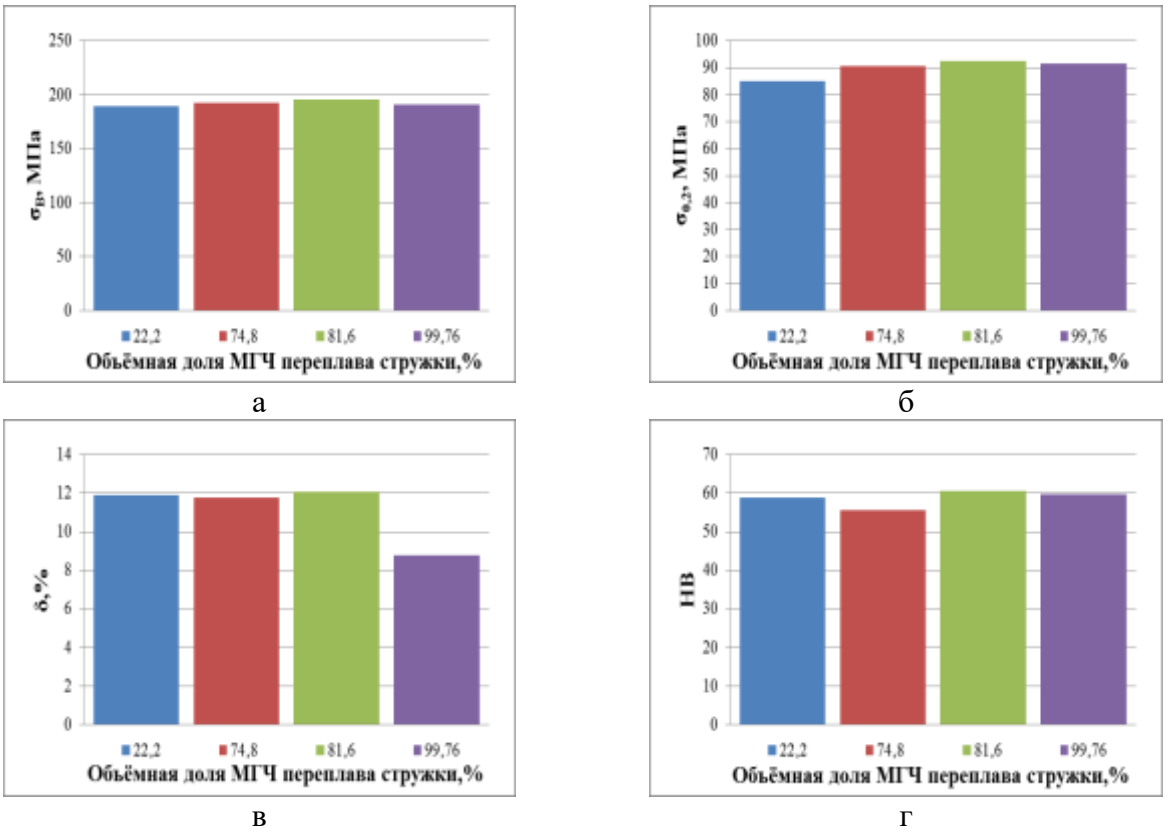


Рис. 3 Механические свойства колёс изготовленых с различной объёмной доли вовлечения МГЧ переплава стружки в шихту: а – временное сопротивление разрыву; б – предел текучести; в – относительное удлинение; г – твердость

Анализ механических свойств исследуемых сплавов показал, что даже при вовлечении максимального количества стружки, свойства находятся на достаточно высоком уровне и удовлетворяют требованию ГОСТа. Однако при вовлечении 99 % стружки значительно снизилась пластичность, в связи с этим был разработан технический регламент ограничивающий вовлечение переплава стружки на уровне 85 %. Следует так же отметить, что все исследуемые колеса прошли стендовые испытания с положительным результатом.

Выводы

Доказана возможность производства качественных автомобильных дисков из отходов производства, используемых в качестве шихты при приготовлении сплава, содержащих до 6% переплава крашеных колёс и до 99 % стружки. Однако при вовлечении такого объёма стружки значительно снижается пластичность (8,8 %). Наиболее оптимальным сочетанием свойств будет обладать сплав, приготовленный из ~85 % переплава стружки и ~15 % первичных шихтовых материалов.

NON-WASTE PRODUCTION OF ALLOY WHEELS FROM ALUMINIUM ALLOYS

V.R. Abalymov [1], *V.P. Zhereb* [2], *Yu.A. Kleimenov* [3]

[1,2] Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

[3] Casting and Mechanical Plant "SKAD" Ltd, Divnogorsk, Russia

Currently in production of light alloy car wheels are used primarily alloys of Al-Si. For all casting alloys the main characteristics are high fluidity, ability to fill the mold, low tendency to shrinkage and gas voids formation, cracking and blistering.

Casting quality must meet the following requirements: the presence of finely granular uniform dense structure, lack of caverns, nonmetallic inclusions, pores, cracks and internal stresses.

Production of car wheels in our country is regulated by requirements of TR, UNECE Regulation number 124 and State Standard GOST R 50511-93. These documents, contain all the essential requirements to the wheels, including the regulated level of mechanical properties.

Any company tries to reduce the cost of production, in this regard, use the maximum involvement of waste production. The main scrap material for casting alloy wheels is shavings.

For purification of the melt of hydrogen and non-metallic inclusions is carried out refining treatment, the essence of which is the high speed blowing of the melt argon, together with flux refining.

This study demonstrates optimization of scrap material involvement into eutectic silumin in order to provide customer required product characteristics. Optimization was performed based on research of relation of durability/hardness properties to chemical composition of batch.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ФАЗ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ - МАГНИЙ – ЦИНК С СУММОЙ МАГНИЙ + ЦИНК = 8 %

Г.А. Меркулова

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

Введение

Деформируемые сплавы системы Al-Mg-Zn давно применяют в России и за рубежом. Они обладают хорошими механическими и коррозионными свойствами, свариваются, имеют повышенную деформируемость при обработке давлением, способны самозакаливаться при охлаждении на воздухе после горячей деформации [1]. Al-Mg-Zn сплавы применяют в транспортном машиностроении, строительстве, военной, ракетной и космической технике.

В зависимости от суммы магния и цинка различают сплавы низко-, средне- и высоколегированные [2]. Сплавы с суммой магния и цинка до 5,5 % считают низколегированными. Сварные швы у них достаточно прочные, пластичные, они обладают хорошей обшей коррозионной стойкостью. Максимальное временное сопротивление составляет 300-350 МПа. Сплавы с суммой магния и цинка до 7 % считают среднелегированными, а сплавы с суммой магния и цинка до 8-9 % – высоколегированными, у которых временное сопротивление повышается до 500-550 МПа. Наиболее широко применяют низко- и среднелегированные сплавы [2]. При сумме магния и цинка = 6-8 % прочность сплавов еще высокая, но деформируемость и свариваемость намного улучшаются [3]. В работах [4-5] перспективными считают алюминий – магний-цинковые сплавы с суммой магния и цинка, равной 8 %.

Диаграмме состояния системы Al-Mg-Zn посвящено большое количество работ [6-11], начиная с 1913 г.

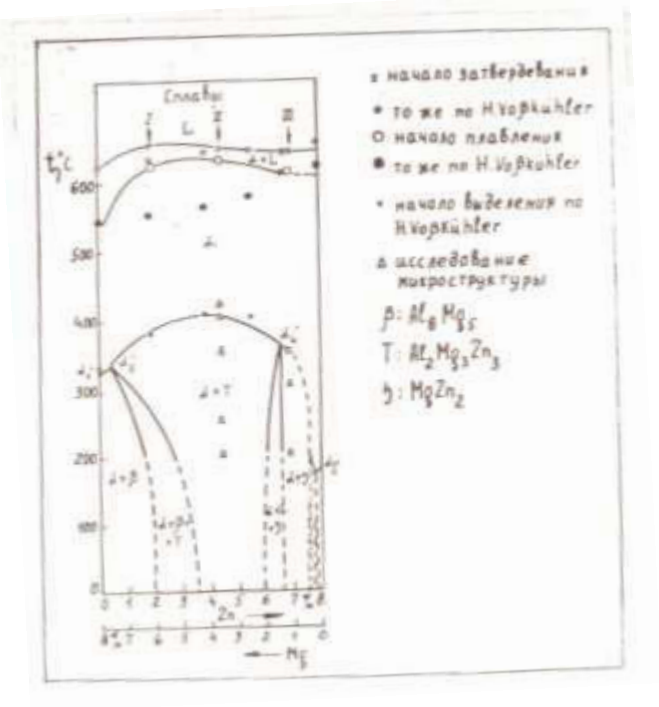


Рис. 1. Политермический разрез диаграммы состояния системы Al-Mg-Zn при ∑ (Mg+Zn) = 8 % [10]

Известно, что в сплавах системы Al-Mg-Zn, содержащих до 16 % магния и до 16 % цинка в равновесии с алюминиевым твердым раствором находятся следующие фазы: Mg_5Al_8, $Mg_3Zn_3Al_2$ [$(AlZn)_{49}Mg_{32}$], $MgZn_2$ [3].

Фазу Mg_5Al_8 часто обозначают как Mg_2Al_3 (β). В тройных сплавах ее состав заметно не меняется. Молекулярная масса 129, 55. Плотность 2,23 г/см^3. Температура плавления фазы 449 ºС. Микротвердость 2000-3400 МПа. Она постепенно снижается до 1600 МПа при 327 ºС и затем падает до нуля при 450 ºС.

Наиболее достоверной для фазы Mg_5Al_8 считают [3] следующую структуру: пространственная группа Pm3m; 108 атомов в элементарной ячейке: a=1,2419 нм.

Соединение Mg_5Al_8 очень хрупкое при температуре ниже 327 ºС, с повышением температуры оно обнаруживает некоторую пластичность [3].

Фаза Т имеет молекулярную массу 323,04 [12]. Микротвердость фазы Т – 4200 МПа при концентрации 25 % магния и цинка [10]. Сообщается также, что при 26 % магния и 52 % цинка микротвердость 3400 МПа, уменьшаясь до 2200 МПа при 627 ºС [3]. Температура плавления фазы Т составляет 535 ºС, плотность 3,78 ± 0,07 г/см^3. Фаза Т имеет кубическую (ОЦК) решетку [13]. Параметр решетки изменяется от 1,429 до 1,471 нм при увеличении содержания цинка [14].

В работе [2] сообщается, что частицы кубической фазы Т имеют форму квадратов или близкую к ним.

Фоскюлер, исследуя сплав Al – 4,5 % Zn – 3,5% Mg [9], которому дана марка гидроналиум 43, построил политермический разрез системы Al-Mg-Zn при ∑(Mg+Zn) = 8 %.

Авторы работы [10], используя данные Финка и Вилли [15] и Фоскюлера [9], и не проводя собственных исследований по изучению растворимости в твердом состоянии, а также определив линии ликвидус и солидус, приводят политермический разрез системы Al-Mg-Zn при сумме магния и цинка, равной 8 % (рис.1.).

Цель данной работы: изучить структуру Al-Mg-Zn сплавов с суммой магния и цинка = 8 % при 250 ºС и идентифицировать фазы β и Т. В связи с этим перед настоящей работой были поставлены следующие *задачи:*

1. получить образцы сплавов системы Al-Mg-Zn с суммой магния + цинка = 8 %;
2. исследовать микроструктуру (световая и электронная микроскопия);
3. выполнить рентгенофазовый анализ.

Материалы и методика проведения исследований

Шихтовые материалы и выплавка сплавов

Для исследования были приготовлены сплавы системы Al-Mg-Zn с суммой (Mg+Zn) = 8 %. Химический состав сплавов приведен в табл.1.

Таблица 1.

Химический состав алюминиевых сплавов, % по массе

Маркировка	Al	Mg	Zn
1	Основа	6,5	1,5
2	Основа	6,0	2,0
3	Основа	5,5	2,5
4	Основа	5,0	3,0
5	Основа	4.5	3,5

Плавку вели в электропечи сопротивления типа СШОЛ - 1.1,6/12 в алундовых тиглях. Получали слитки весом 150 г. Алюминий перегревали до 850 С, затем в него вводили Mg и, в последний момент перед разливкой, цинк. После тщательного перемешивания сплавы разливали при температуре 750-770 С в предварительно подогретые металлические изложницы круглого сечения, внутренние стенки которых были покрыты графитом. Отлиты слитки диаметром 20 мм и длиной 110 мм.

Пластическая обработка

Слитки после гомогенизации подвергали прессованию на механическом прессе усилием 618030 Н (63 тс) при 450 С. Степень деформации составляла 37,8 %. Получали пруток диаметром 15 мм, который нарезали на образцы толщиной 10 мм и их использовали для дальнейшего исследования.

Термическая обработка

Нагрев и выдержку (две недели – 336 ч.) образцов для достижения равновесия проводили при 250 С в лабораторных камерных электропечах типа СНОЛ-1,6. 2,5.1/11. Охлаждение вели в воде.

Контроль температуры осуществляли с помощью хромель-алюмелевой термопары.

Световая микроскопия

Подготовленные микрошлифы травили в реактиве Келлера. Время травления составляло 10-15 секунд.

Исследования микроструктуры сплавов проводили на микроскопе фирмы CARL ZEISS Axio Observer A1m при увеличении 100, 200, 500, 1000 крат. На этом же микроскопе структуры фотографировали при помощи камеры, входящей в состав микроскопа, а изображения сохраняли в электронном виде.

Оксидирование

С целью идентификации фаз β и Т образцы сплава № 3 подвергали оксидированию на установке Kristall-620. Напряжение составляло 29,9 В, ток – 0,25-0,36 А. Температура – комнатная. Время – 50 секунд. Состав реактива: 1000 мл H_2O, 15 мл HF, 5,5 г (порошок) HB.

Электронная микроскопия

Исследования провели с использованием растрового электронного микроскопа EVO 50 с энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy 350.

Рентгенофазовый анализ

Рентгеновский анализ проводили на японском дифрактометре фирмы Shimadzu XRD-6000. Он является компактным рентгеновским дифрактометром общего назначения с вертикальным гониометром, поставляемым в качестве стандартного.

Применение прецизионного вертикального гониометра позволяет проводить анализ различных образцов, таких как порошки, тонкие пленки, трудно растворимые и легкоплавкие образцы.

Использовали трубку с медным анодом. Шаг сканирования 0,03. Скорость – 1,5 / мин. Запись углов 2Ѳ проводили в интервале 15-80 . Исследовали порошки, полученные от сплавов 1-5.

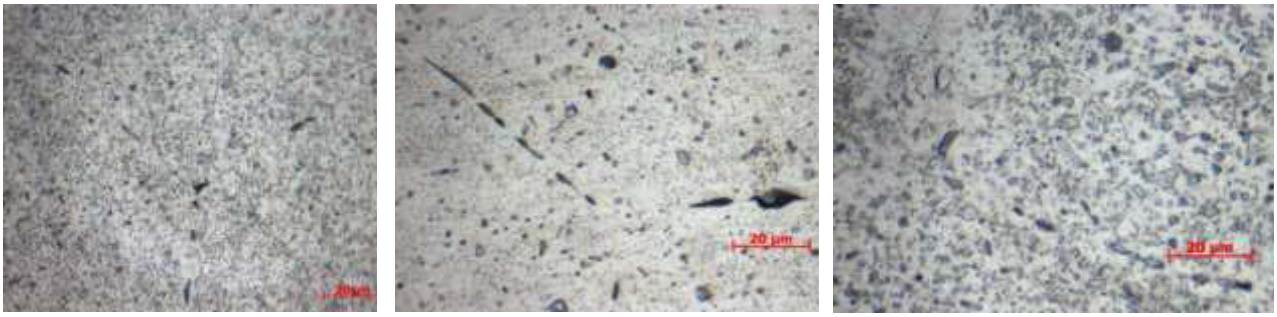
Результаты исследований

Металлографический анализ

В структуре обнаружены (рис. 2) в большом количестве мелкие фазы: по границам зерен и по телу зерна. Вдоль границ зерен выявлена светлая зона, свободная от выделений. Частицы по границам зерен более крупные. Согласно литературным данным в структуре исследуемых сплавов [3] должны присутствовать: α – твердый раствор на основе алюминия, двойная β (Al-Mg), тройная Т (Al-Mg-Zn) фазы. На приведенных микроструктурах (рис. 2) различить

фазы β и Т сложно. Поэтому была исследована структура сплава 5 (Al – 4,5 % Mg – 3,5 % Zn) с помощью электронного растрового микроскопа EVO-50 (рис. 3). Обнаружили наличие фазы β: спектр 3, в котором содержится 95,37% Al, 3,16 % Mg, 1,47 % Zn (см.рис.3). Фаза β-темная, игольчатого вида. Выявили также наличие тройной светлой фазы Т округлой формы. Состав фазы – спектр 2: 63,26 % Al, 23,89 % Zn, 12,84 % Mg (% вес.).

Следует отметить, что частицы темной β фазы более крупные, размером 2-10 мкм, светлые частицы Т фазы- более мелкие, размером примерно 2 мкм (см. рис. 3). Выполнено оксидирование образцов сплава 3. Структуры приведены на рисунке 4. Проведенные исследования позволили идентифицировать наличие β и Т фаз. В структуре ясно видны выделения светлой Т фазы. По границам зерен наблюдаются выделения темной β фазы. Выявлено наличие субзеренной структуры (см. рис. 4).



а б в

Рис. 2. Структура сплавов системы Al-Mg-Zn:
а) Al-6,0 % Mg- 2,0 % Zn; б) Al-5,5 % Mg-2,5 % Zn; в) Al – 5,0 % Mg- 3,0 % Zn. × 1000

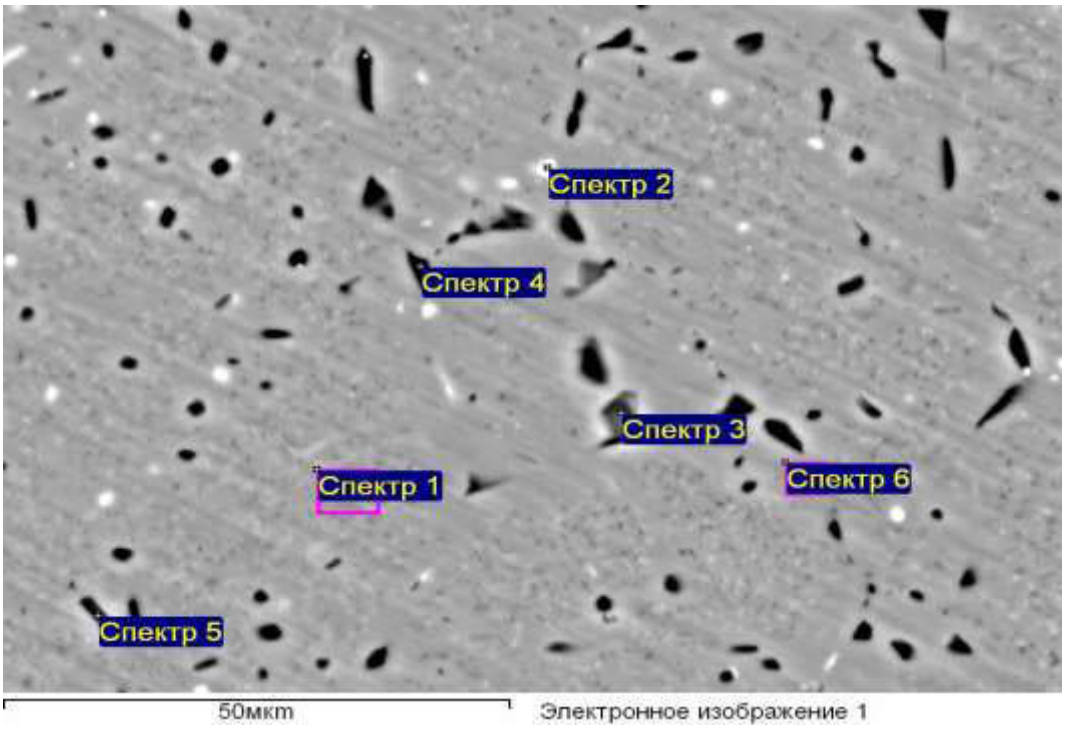
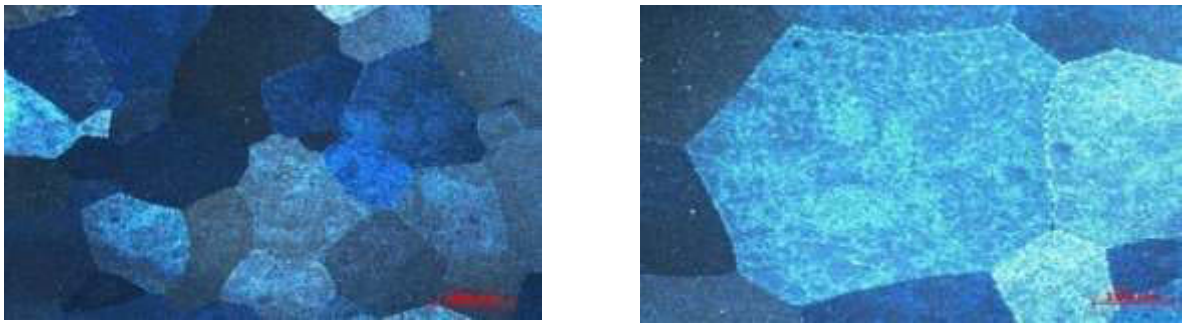


Рис. 3. Структура сплава Al – 4, 5 % Mg – 3, 5 % Zn (сплав 5). × 2600

Таблица 2.

Анализ элементов (%, весовой)

Спектр	Mg	Al	Zn	Итог
Спектр 1	3.72	94.22	2.06	100.00
Спектр 2	12.84	63.26	23.89	100.00
Спектр 3	3.16	95.37	1.47	100.00
Спектр 4	3.91	87.06	9.03	100.00
Спектр 5	3.33	95.03	1.63	100.00
Спектр 6	3.26	94.95	1.79	100.00
Среднее	5.04	88.32	6.65	100.00
Станд. отклонение	3.83	12.67	8.94	
Макс.	12.84	95.37	23.89	
Мин.	3.16	63.26	1.47	



а б

Рис. 4. Структура сплава Al-5,5 % Mg-2,5 % Zn (сплав 3): а)×100; б) ×200

Рентгенофазовый анализ

Выполнен рентгенофазовый анализ сплавов 1-5. Исследованы порошки, полученные из указанных сплавов. Результаты представлены на рис. 5-6. В исследуемых сплавах обнаружили наличие α-твердого раствора на основе алюминия, β-фазы Mg_2Al_3 , Т фазы Mg_{32} [Al, Zn]$_{49}$. Количество фаз в сплавах разное. Установлено, что чем больше в сплавах количества цинка, тем больше количество фазы Т (рис. 7).

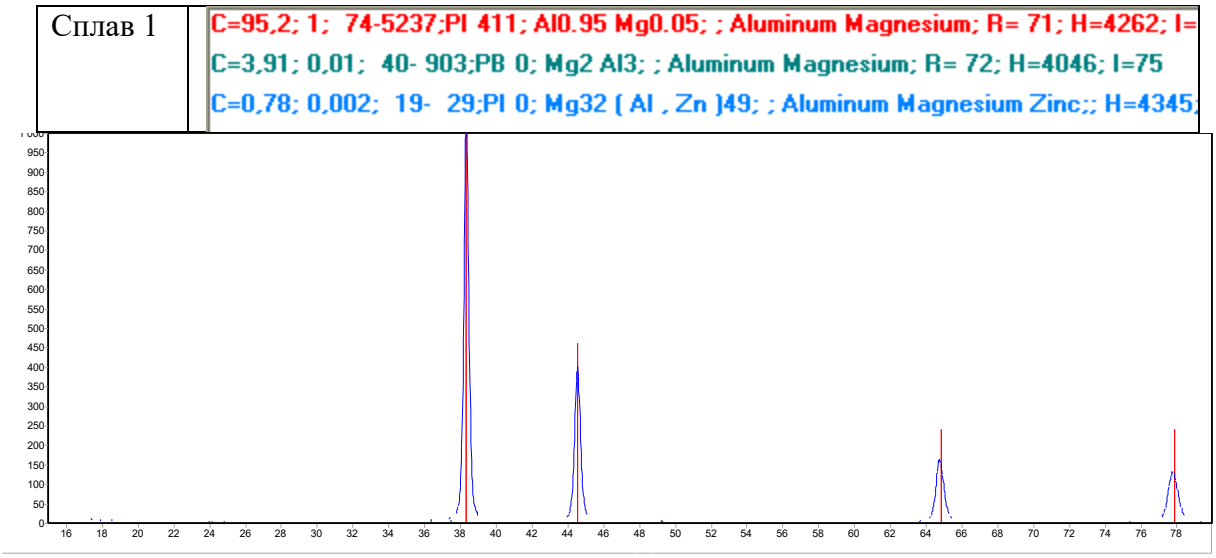


Рис. 5. Рентгенофазовый анализ сплава 1: Al-6, 5 % Mg-1, 5 % Zn:
обнаружены фазы α, β (Mg_2Al_3), T: Mg_{32}[Al, Zn]$_{49}$

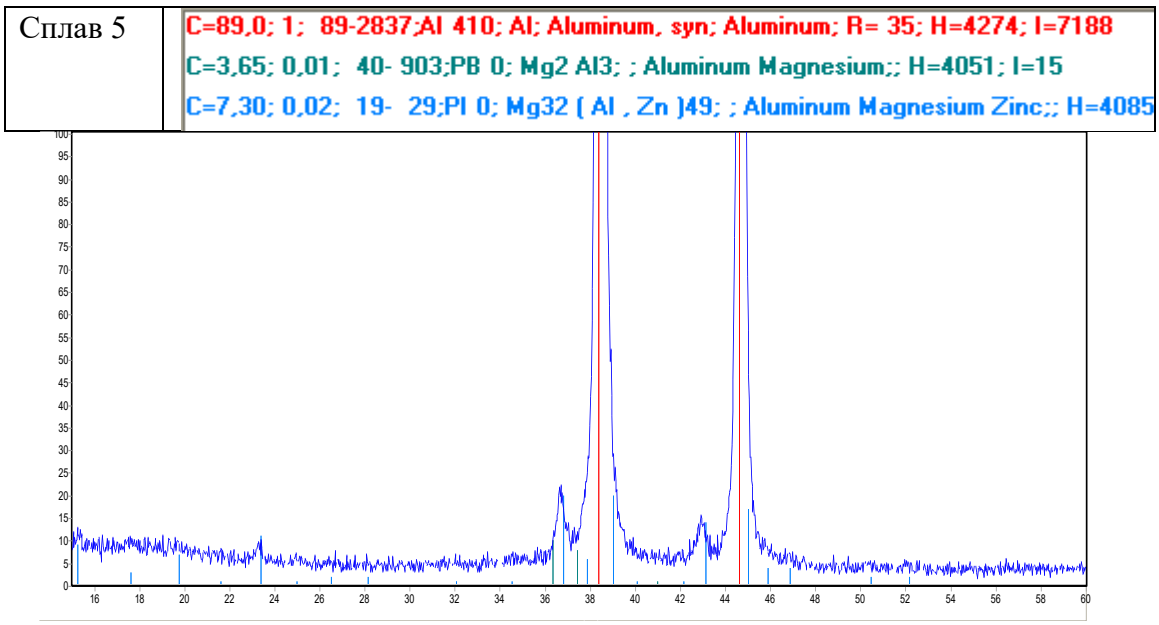


Рис. 6. Рентгенофазовый анализ сплава 5: Al-4, 5 % Mg-3, 5% Zn.
Обнаружены фазы α, β (Mg_2Al_3), T: $Mg_{32}[Al, Zn]_{49}$

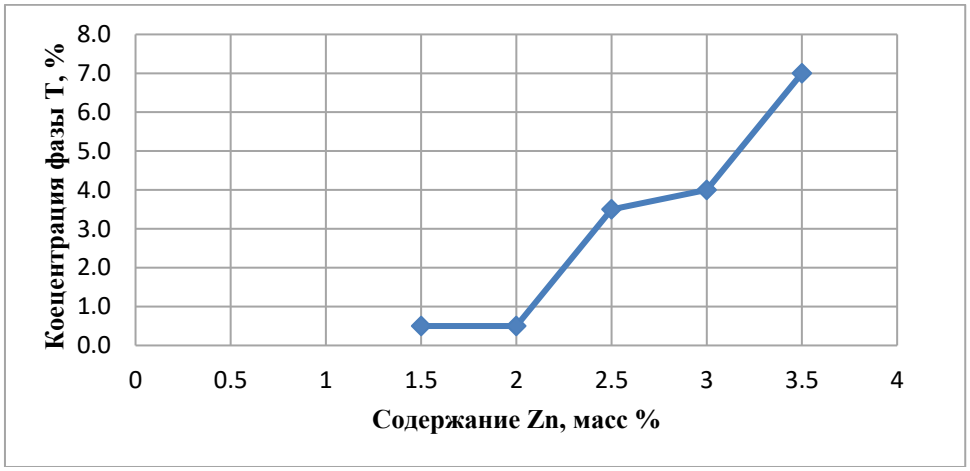


Рис. 7. Концентрация фазы Т в сплавах системы Al-Mg-Zn (данные РФА)

Выводы

1. Изучена структура тройных Al-Mg-Zn сплавов при 250 C. С помощью электронной микроскопии идентифицировали фазы β и Т: β-фаза темная, игольчатая; Т фаза светлая, округлая (квадратная). Определены размеры фаз: β фаза имеет размеры от 2 до 10 мкм; размер Т фазы – около 2 мкм.

2. Методом рентгенофазового анализа в сплавах обнаружили наличие α-твердого раствора на основе алюминия, β фазы Mg_2Al_3, Т фазы Mg_{32} $[Al, Zn]_{49}$. Количество фаз в сплавах разное. Установлено, что чем больше в сплавах количества цинка, тем больше количество фазы Т.

ЛИТЕРАТУРА

1. Елагин В.И., Захаров В.В., Дриц А.М. Структура и свойства сплавов системы Al – Zn – Mg. М.: Металлургия, 1982. 224 с.
2. Герчикова Н.С. Тонкая структура и коррозионное растрескивание алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1982. 128 с.
3. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1979. 640 с.

4. Пат. № 56-9226 (Япония). Пластичный высокопрочный алюминий – цинк - магниевый сплав / Баба Йосио, Уно Тэруо.- Опубл. 27. 02.81.
5. Szymanski J., Klyszewski A., Zelechowski J. etc. Wlasnosci stopow Al-Zn-Mg o sumarycznej zawartosci Zn + Mg okoto 8 %. - Rudy i met. niezel, 1982, v.27, № 6, s. 259-262.
6. Eger G. Studie uber die Konstitution der Ternaren Magnesium-Aluminium-Zink-Legierungen. – Intern. z. j. Metallographie, 1913, № 4, s. 29.
7. Замоторин М.И. Совместная растворимость магния и цинка в алюминии в твердом состоянии. - Труды ЛПИ, 1955, № 180, с. 38-43.
8. Сальдау П.Я. О диаграмме равновесия системы алюминий-магний-цинк. - Изв. СФХА АН СССР, 1949, т.19, с.487-497.
9. Vobkuhler H. Konstitutionsuntersuchungen an einer Aluminium-Magnesium-Zink-Legierung mit 4,5 % Zn und 3,5 % Mg (Hy 43).- Z. Metallkunde, 1944, № 36, s. 195-197.
10. Hanemann H., Schrader A. Ternare Legierungen der Aluminiums.-Dusseldorf: Verlag Stahleisen, 1952, Bd. 3, T.2, 170 s.
11. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. – М.: Металлургиздат, 1962, т.1.- 608 с.
12. Металловедение алюминия и его сплавов: Справ. изд. – 2-е изд., перераб. и доп. / А.И. Беляев, О.С .Бочвар, Н.Н. Буйнов и др.- М.: Металлургия, 1983.- 280 с.
13. Laves F., Lonberg K., Witte H. Uber die Isomorphie der ternaren Verbindungen $Mg_3Zn_3Al_2$ und Mg_4CuAl_6. – Metallwirtschaft, 1935, 14, № 40, s. 793-794.
14. Riederer K. Das System Aluminium-Magnesium-Zink. - Z. Metallkunde, 1936, № 28, s. 312-317.
15. Fink W. L., Willey L.A. Equilibrium Relations in Aluminium- Magnesium-Zinc Alloys of High Purity.-A.I.M.E., Technical Publication, 1936, № 761, p.1-31.

IDENTIFICATION OF PHASES IN ALLOYS OF ALUMINUM - MAGNESIUM - ZINC SYSTEM WITH AMOUNT MAGNESIUM + ZINC = 8%

G.A. Merkulova

Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

The deformable alloys of the Al-Mg-Zn system have long been used in Russia and abroad. They have good mechanical and corrosion properties, are welded, have increased deformability during pressure treatment, are able to **self-hardening** when cooled in air after hot deformation. Depending on the amount of magnesium and zinc, alloys are distinguished low (up to 5, 5 %), medium (up to 7 %) and highly alloyed (up to 8-9 %).

The most widely used are low- and medium-alloy alloys. When the sum of magnesium and zinc is 6-8 %, the strength of the alloys is still high, but the deformability and weldability are much improved.

It is known that in the alloys of the Al-Mg-Zn system containing up to 16 % of magnesium and up to 16 % of zinc in equilibrium with the aluminum solid solution, the following phases are present: Mg_5Al_8 (Mg_2Al_3), $Mg_3Zn_3Al_2$ [(Al, Zn)$_{49}$ Mg_{32}], $MgZn_2$.

The purpose of this work is to study the structure of Al-Mg-Zn alloys with the sum of magnesium and zinc = 8 % at 250 °C and identify phases β and T. In this connection, the following tasks were set before the present work: 1. Obtain samples of Al- Mg-Zn with the sum of magnesium + zinc = 8 %; 2. Investigate the microstructure (light and electron microscopy); 3. Perform X-ray phase analysis.

For the study alloys of the Al-Mg-Zn system with the sum (Mg + Zn) = 8 % Zn were prepared.

Melting was conducted in an electric resistance furnace in crucibles made of alundum. Received ingots weighing 150 g. Aluminum was superheated to 850 °C, then Mg was injected into it and, at the last moment before casting, zinc. After thorough mixing, the alloys were cast at temperature of 750-770 °C into pre-heated metal molds of circular cross-section, the internal walls of which were covered with graphite. Cast ingots with a diameter of 20 mm and a length of 110 mm are cast.

The ingots after homogenization were pressed on a mechanical press with a force of 618030 N (63 tf) at 450 °C. The degree of deformation was 37, 8 %. A bar with a diameter of 15 mm was obtained, which was cut into 10 mm thick samples and used for further investigation.

Heating and holding (two weeks, 336 hours) of samples to achieve equilibrium were carried out at 250 °C. Cooling was conducted in water.

Alloys microstructure studies were carried out on CARL ZEISS Axio Observer A1m microscope and using an EVO 50 scanning electron microscope with an INCA Energ 350 energy dispersive microanalyzer.

X-ray analysis was performed on a Japanese diffractometer by Shimadzu XRD-6000.

The structure of ternary Al-Mg-Zn alloys at 250 °C was studied. Electron microscopy was used to identify the phases of β and T: the β phase was dark, needle-like; T phase is light, rounded (square). The dimensions of the phases are determined: the β phase has dimensions from 2 to 10 μm; the T phase size is about 2 μm.

The presence of an α-solid solution based on aluminum, the β phase of Mg_2Al_3, the T phase of Mg_{32} [Al, Zn] $_{49}$ was detected by X-ray phase analysis in alloys. The number of phases in alloys is different. It is established that the more zinc in alloys, the greater the amount of phase T.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ В ОПЫТНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ МАГНИЯ КОМПАНИИ СТРОЙБИС

И.М. Комелин

ООО «ОК Стройбис», г. Москва, Россия

Магний обладает уникальными свойствами, по удельной прочности магниевые сплавы превосходят многие стали, чугуны и алюминиевые сплавы. Магниевые детали очень хорошо поглощают вибрацию. Их удельная вибрационная прочность почти в 100 раз больше, чем у алюминиевых сплавов, и в 20 раз больше, чем у легированной стали. Это очень важно при создании разнообразных транспортных средств. Магниевые сплавы превосходят сталь и алюминий по удельной жесткости и поэтому применяются для изготовления деталей, подвергающихся изгибающим нагрузкам. Магниевые сплавы немагнитны, совершенно не дают искры при ударах и трении, легко обрабатываются резанием (в 6 - 7 раз легче, чем сталь, в 2-2,5 раза – чем алюминий), а также обладают очень высокой хладостойкостью. Низкая плотность и высокая удельная прочность обусловили его применение как энергосберегающего материала в авиации, ракетной и космической технике. Но материал с такими свойствами должен применяться также в конструкциях различных наземных транспортных средств от автомобилей до велосипедов а также в товарах широкого потребления, таких как ручные тележки, удочки, корпуса телефонов, биноклей и тп. Расширению сферы его применения препятствует высокая цена, которая на доллар за килограмм выше основного конкурента магния среди лёгких металлов – алюминия. Современная цена магния МГ90 в России составляет 170-190 руб/кг (2,8-3,2 $/кг). Цена алюминия на LME (Лондонская Биржа Металлов) 4 июля 2017 г составляла 1,9 $/кг. Как прогнозируют ведущие аналитики в Международной Магниевой Ассоциации (IMA) как только сравняются цены магния и алюминия, магний начнёт вытеснять алюминий, особенно быстро в конструкциях транспортных средств.

Производство магния базируется на применении двух принципиально отличных технологий: электролизе хлорида магния в хлоридных расплавах и термическом восстановлении магния из оксидных соединений в вакууме. Обе технологии имеют недостатки, которые препятствуют более широкому потреблению магния, прежде всего для изготовления изделий гражданского назначения и товаров широкого потребления. Электролитическое производство характеризуется высокой капитало- и энергоемкостью, многостадийностью, неизбежным образованием большого количества вредных твёрдых и жидких отходов, а также выбросов вредных газов. Термический способ, который обеспечил бурный рост производства магния первого десятилетия 21 века, прежде всего в Китае, основывается на использовании аппаратов малой единичной мощности, вследствие чего является трудоемким и малопроизводительным. Кроме того, использование в качестве базового энергоносителя угля вызывает значительный вред окружающей среде от загрязнения атмосферного воздуха неочищенными продуктами от его сгорания. Таким образом, фактором, сдерживающим развитие и широкое применение магния являются отсутствие технологии, которая бы обеспечила, в первую очередь, экологическую безопасность производства и одновременно была конкурентоспособной по отношению, прежде всего, к производству алюминия.

Производство магния в бывшем СССР начиналось, по сути, с немецкой технологии электролиза карналлитового расплава, усовершенствованной и освоенной на Днепровском магниевом заводе в 1935 г [1]. В 1936 г. был пущен Соликамский магниевый завод по такой же технологии. На обоих предприятиях сырьём служил карналлит Верхнекамского месторождения. С тех пор технология производства магния в России принципиально не изменялась, несмотря на изменения в стоимости сырья и энергоресурсов. В современных условиях, вследствие многократного увеличения цен на карналлит и электроэнергию, электролитический способ

производства магния из карналлита стал неконкурентоспособен термическим способам производства, особенно китайскому методу Пиджена. Об этом говорят следующие факты:

– СМЗ основной производитель товарного магния в России по итогам 2016 года и предыдущих лет убыточен. Об этом сообщается в опубликованных годовых отчётах завода;
– два проекта по созданию производства магния электролизом синтетического карналлита с использованием Волгоградского бишофита (ОАО «Магний, г Волгоград) и отходов асбеста (Асбестовский магниевый завод, г. Асбест, Свердловской обл.) прекращены вследствие банкротства;
– в конце 90-х – первом десятилетии 2000-х годов в период наращивания производства магния китайскими производителями остановлены электролитические магниевые заводы, такие как Magnola, Noranda, Norsk Hydro (два завода), MagCan, Калушский магниевый завод. Прекращены проекты строительства магниевых заводов в Австралии (AusMagCorp), Конго, Египте и в ЮАР предполагавших электролитический способ производства. Закрыты также производства магния термическими методами в Италии (метод Больцано) и во Франции фирма Pechiney (метод Магнетерм).

В результате конкуренции с китайским магнием, производство товарного магния электролизом сохранилось только на заводах, использующих собственные источники хлор-магниевого сырья, таких как Соликамский магниевый завод и Израильский магниевый завод.

Термические производства магния в Бразилии, Японии, Канаде, Сербии выдержали конкурентное давление китайских производителей. В последнее время даже наметилось расширение производства по силикотермическому методу Пиджена. Так в 2009 году пущен магниевый завод в Турции (15000 т/год), а в 2011 г. начата эксплуатация первой очереди Иранского магниевого завода (6000 т/год).

У термического способа производства магния промышленно освоены три метода:
– Пиджена (применяется в Китае, Японии, Южной Корее, Канаде, Сербии, Турции, Иране);
– Больцано и Бразмаг (Италия и Бразилия). В настоящее время применяется только в Бразилии «RIMA»;
– Магнетерм (Франция, Pishene). В настоящее время остановлено.

Во всех трёх вариантах термических технологий использован однотипный процесс. Магний из оксида восстанавливается кремнием, содержащимся в 75 %-ном ферросилиции:

$$2MgO{\bullet}CaO + Si(Fe) \rightarrow Ca_2SiO_4 + 2Mg_{(пар)} \quad (1)$$

Методы отличаются аппаратурным оформлением, подготовкой шихты и температурой процесса. Использование в качестве восстановителя ферросилиция обусловлено тем, что это наиболее дешёвый источник кремния. Известно [2], что железо, входящее в состав ферросилиция не участвует в процессе восстановления магния и целиком переходит в шлак.

Использование ферросилиция имеет следующие недостатки:

- снижение степени использования кремния входящего в шихту из-за уменьшения активности кремния вследствие разбавления кремния железом;
- увеличение расхода энергии на нагрев балластного железа в шихте;
- уменьшение производительности аппарата, в котором осуществляется процесс восстановления вследствие замены целевых компонентов шихты (MgO, CaO, Si) балластным железом.

Опыт Китая показывает, что с использованием метода Пиджена может быть получен магний с низкой себестоимостью. Себестоимость производимого сейчас на СМЗ и БТМК магния, выше мировых цен из-за высоких цен на электроэнергию и сырьё. Вследствие этого на рынке России присутствует магний, импортируемый из Китая, несмотря на возрастание в 1,25 раза цены из-за транспортных расходов и таможенной пошлины (6%).

Требования к сырью.

Среди всех возможных видов сырья для производства магния по методу Пиджена, доломит самый дешёвый и легкодоступный, а его переработка в шихту для термического восстановления магния наиболее проста, и заключается в простом обжиге при 850 ºС и совместном помоле с восстановителем и фторидом кальция. Добыча доломита осуществляется открытым способом (см. рис.1). Поэтому затраты на производство доломита минимальны. Для дальнейшего использования доломита в промышленности требуется только его крупное дробление и обжиг с целью декарбонизации. Остальные виды оксидного сырья, пригодные для термического восстановления магния (магнезит, брусит) кроме дробления и обжига, требуют добавки в шихту обожжённой извести, что усложняет и удорожает производственный процесс.

Рис.1. Добыча доломита Щёлковского месторождения
в Щелковском районе Московской области с запасами 11,4 млн т.

В России имеется много месторождений доломита, но производство магния из него отсутствует. Для оценки пригодности доломитов для производства магния необходимо было сформулировать технические требования к ним. Технические требования к сырому доломиту для производства магния в России не лимитируются никаким документом.

Теоретическое содержание MgO в 100 %-ном доломите 21,9% (13,2% Mg). Теоретическое содержание CaO в 100 %-ном доломите 30,4 %. По реакции (1), для получения 1 кг магния требуется 1,66 кг MgO и 2,31 кг CaO (соотношение CaO/MgO=1.4).

Экспериментальные данные (см.рис.2) показывают, что наибольший выход магния из шихты происходит при CaO/MgO = 2.

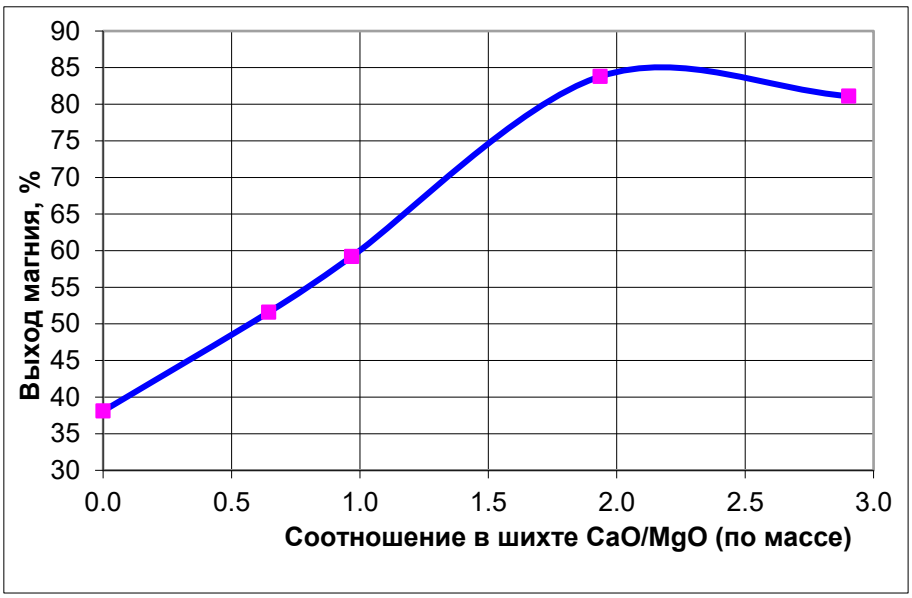


Рис.2. Влияние соотношения CaO/MgO в шихте на выход магния

Для обеспечения максимального выхода магния из шихты, наилучшим является содержание MgO в интервале 20,5-22,5 %, а содержание CaO в интервале 35-45 %, а соотношение CaO/MgO по массе должно стремиться к 2. Увеличение или снижение концентраций MgO и CaO, выше или ниже указанных интервалов, приводит к снижению выхода магния из шихты вследствие появления избыточного компонента, который играет роль балласта, увеличивая удельные энергозатраты и уменьшая производительность оборудования по магнию.

Вредными примесями в доломите для производства магния являются SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, и окислы других элементов (Cr, Mn, Zn, Na, K, P, S). Содержание SiO_2 не должно превышать 1,5%, окислов железа в пересчёте на Fe_2O_3 не более 0,1 %, Al_2O_3 не более 1,0 %. Содержание щелочных металлов не должно превышать 0,1 % в сумме.

Доломит сырой металлургический по ГСТУ 322-14-006-97, по содержанию MgO не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к сырью, использующемуся для получения магния. Требования к доломиту для стекольной промышленности более близки к требованиям к сырому доломиту для производства магния, хотя в нём не лимитируется содержание щелочных металлов и низкое содержание оксида магния (19 %). Доломит для стекольной промышленности по ГОСТ 23672-79 марки ДК 19-0,05 должен содержать MgO более 19 %, SiO_2 – менее 1,5 %, Al_2O_3 – менее 1,0 %, Fe_2O_3 менее 0,05 %. Для доломита, предназначенного для производства магния необходимо разработать специальные технические условия.

Требования к доломиту для производства магния силикотермическим способом по методу «Пиджена» приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Требования к химическому составу сырого доломита

Компонент	Содержание, %	
MgO	не менее	20,5
CaO	не менее	35,0
SiO_2	не более	1,5
Na+K	не более	0,1
Fe_2O_3	не более	0,1
MnO	не более	0,5
Al_2O_3	не более	1,0

Фракционный состав доломита определяется выбранным типом обжиговой печи (шахтной, вращающейся или кипящего слоя) и для вращающейся печи должен соответствовать следующему фракционному составу: - 70 мм - +25 мм – не менее 95%; -25 мм – не более 5%; + 70мм – 100 мм – не более 1%.

Требования к восстановителю

Магний из оксида может быть восстановлен не только кремнием или ферросилицием, но и другими восстановителями, например, углеродом, алюминием, кальцием или карбидом кальция. Поэтому для обоснованного выбора восстановителя необходимо сформулировать технические требования. Таковыми являются:

– Восстановитель должен восстанавливать магний из оксида при минимальной температуре, определяемой стойкостью материалов установки восстановления;
– Восстановитель должен быть дешёвым, удельный расход его должен быть минимальным. Затраты на восстановитель не должны превышать 30% цены магния;
– Восстановитель должен легко измельчаться до фракции -0,05 мм либо расплавляться при температуре восстановления;

Исходя из этих требований углерод не соответствует первому требованию – восстановление магния возможно только при 2000ºС и выше. При такой температуре высоки энергозатраты, из шихты активно испаряются примеси, загрязняющие металл, а конденсат получается в виде 80%-ной смеси магния с углеродом, переработка которой сопряжена с большими потерями. Карбид кальция не соответствует второму – теоретический расход на 1 т магния 2,77 т/т, практический расход 3,3-3,5 т/т, а цена 0,7-1,1 $/кг делает его применение неконкурентоспособным.

Ферросилиций вследствие широкого применения в производстве чугуна и стали в России имеет высокий спрос и соответственно цену 1,33 $/кг сплава 75 % Si (с НДС), что при лучшем практическом расходе, достигнутом на Китайских магниевых заводах 1,1 кг/кг ставит производство на грань убыточности. Но указанная цена ферросилиция относится к кусковому ферросилицию, который возможно вводить в расплав стали или чугуна. Мелкие фракции ферросилиция могут использоваться только в составе порошковых проволок или вдуваться (инжектироваться) различными газами. Но в варианте порошковой проволоки повышаются затраты на её приобретение, эксплуатацию и ремонт трайб-аппаратов. А в инжекционном варианте - возрастают затраты на приобретение фурм, на обслуживание инжекционных установок (бункера, трубопроводы, подъёмник фурм, сжатые газы и др.). По данным учебника по производству ферросплавов [3], мелкие фракции ферросилиция и кремния, образующиеся при дроблении слитков ферросилиция возвращают в руднотермическую печь на переплавку, но этот приём вряд ли целесообразен с точки зрения потерь на угар и двойных удельных энергозатрат. При более корректном подсчёте выгоднее продавать такой ферросилиций за половину рыночной цены, не тратя на него энергию на нагрев и плавление, а также восстановитель на повторное восстановление окислившейся части порошка ферросилиция. Попутно решается проблема дешёвого восстановителя магния.

Требования к фториду кальция

Добавка фторида кальция в шихту из обожжённого доломита и 75%-ного ферросилиция увеличивает выход магния в процессе восстановления, но при этом происходит разбавление шихты нецелевым компонентом и соответственно чрезмерная добавка приводит к обратному эффекту. Влияние добавки фторида кальция на выход магния из шихты по данным [2] показано на рис. 3.

Как следует из данных рисунка 3, оптимальной по выходу магния из шихты, является добавка от 2,5 % до 5 % CaF_2. Примеси карбонатов кальция или магния при попадании в шихту с фторидом кальция при нагреве в реторте выделяют углекислый газ, который препятствует быстрому её вакуумированию и окисляя выделяющиеся пары магния. А оксид кремния, как

уже указывалось ранее, является вредной примесью, связывая CaO, которого и так не хватает в реальных доломитах для получения соотношения CaO/MgO = 2. Наилучшим по содержанию вредных примесей SiO_2 и $CaCO_3$, является флюоритовый концентрат флотационный марки ФФ-97А по ГОСТ 22219-91 с содержанием CaF_2 не менее 97 % и не более 0,8%SiO_2, 1% $CaCO_3$.

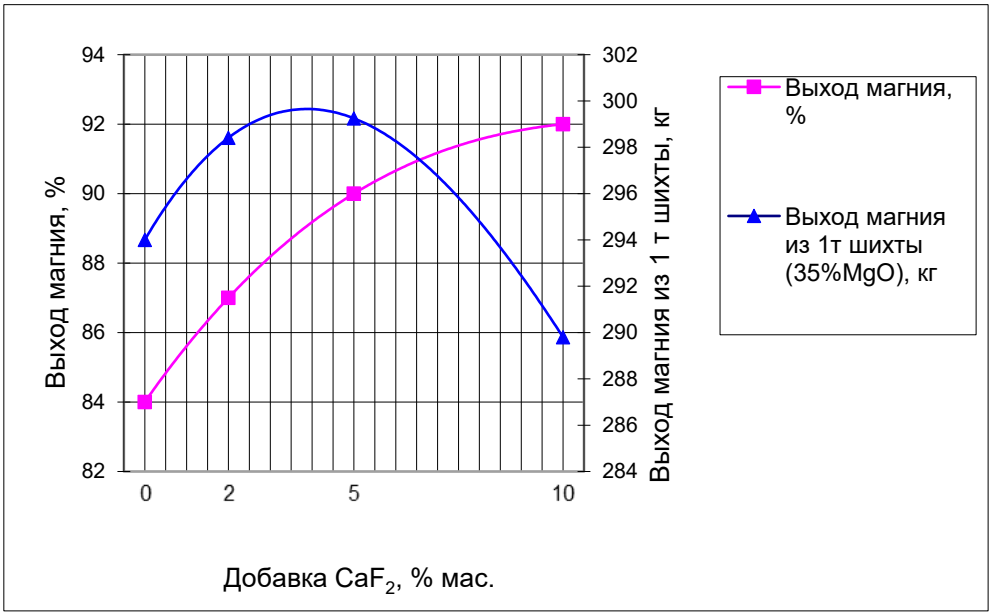


Рис. 3. Влияние добавки фторида кальция на выход магния из шихты

Сырьё и материалы

В настоящей работе был использован концентрат марки ФФ-92А, который был прокалён при 850 ºС (вместе с обжигом доломита). Состав сырого доломита Щёлковского месторождения: 20,46%MgO, 31,03%CaO, 0,5%SiO_2, 0,71%Fe_2O_3, 0,25%Al_2O_3, 0,072%Na_2O, 0,039%K_2O, 0,20%MnO.

Состав ферросилиция, кремния и алюминиевых опилок, использованных в работе приведен в таблице 2.

Таблица 2.

Состав ферросилиция, кремния и алюминиевых опилок

Восстановитель	Содержание, % масс.				
	Si	Fe	Al	Ca	Прочие
ФС75	75,00	22,40	1,60	0,30	0,70
Кр2	97,50	0,80	0,90	0,60	0,20
Алюминиевые опилки	9,00	0,80	89,40	0,01	0,79

Обжиг доломита производился в электрической шахтной печи со стальным тиглём. Температура обжига 850ºС продолжительность обжига 4 часа. Обожжённый доломит , восстановитель (ферросилиций и кремний) и плавиковошпатный концентрат дозировались и измельчались в шаровой мельнице до фракции 0,00-0,05 мм. Шихта с алюминиевыми опилками готовилась путём измельчения обожжённого доломита и плавиковошпатного концентрата в шаровой мельнице и загружалась в смеситель, сюда же дозировались алюминиевые опилки и смесь перемешивалась. Готовая шихта брикетировалась на брикетировочном прессе с удельным давлением 1000 кг/см^2. Размеры брикетов овальные 15х25 мм (см. рис.4).

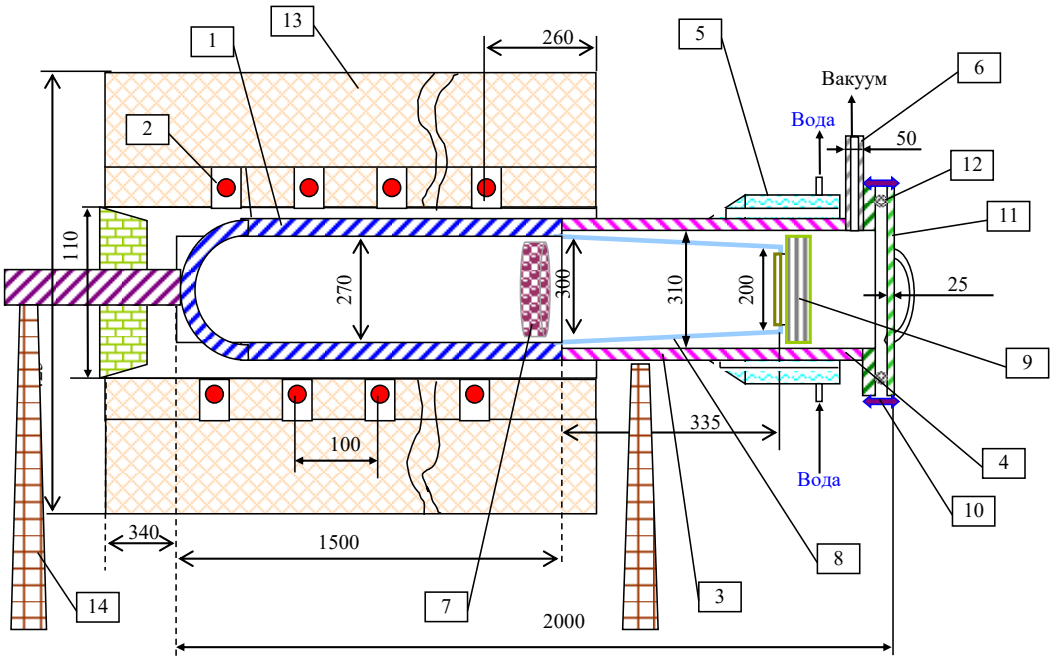
Рис. 4. Брикетированная шихта

Далее брикеты загружались в бумажные мешки и, до использования, хранились в бочках стальные сварных по ГОСТ 13950-91 тип 1А2, вместимостью 200 дм^3 с закрывающейся крышкой с резиновой прокладкой и прижимом крышки специальным обручем.

Описание опытной установки восстановления и методика экспериментов

С целью технологического опробования доломита Щёлковского месторождения в производстве магния методом Пиджена была создана опытная установка восстановления.

Установка состоит из специально спроектированной электрической печи с силитовыми нагревателями. В печь горизонтально установлена реторта как показано на рис. 5. Вакуумирование реторты осуществлялось вакуумным насосом 2 НВР-250 Д. Вакуумная линия изготовлена из трубы диаметром 76 мм. Перед насосом установлена ловушка пыли объёмом 100 л, заполненная стальной стружкой, смоченной вакуумным маслом.



1 - Литая труба (Cr 28%, Ni 20%)
2 – Силитовый нагреватель
3 - Бесшовная труба из 09Г2С
4 - Фланец с пазом под прокладку
5 – Кессон
6 - Штуцер
7 - Экран из жаростойкой стали
8 – Гильза из углеродистой стали
9 - Ловушка щелочных металлов
10 - Откидные болты
11 - Крышка
12 - Резиновая прокладка
13 - Стенка печи восстановления
14 - Опора

Рис. 5. Установка для восстановления магния

Основная часть реторты, в которой происходит восстановление (поз.1, рис.5)), находится внутри печи и представляет собой литую трубу диаметром 330 мм со сферическим днищем. Для восстановления магния из шихты с кремнием или ферросилицием температура в зоне расположения нагревателей печи поддерживается 1250ºС±10 ºС. Температура шихты внутри реторты в конце цикла 1150-1170 ºС. Для восстановления магния из шихты с алюминием температура в зоне расположения нагревателей печи поддерживается 1000 ºС±10 ºС. Температура шихты внутри реторты в конце цикла 910ºС-940ºС. К открытому концу литой трубы с днищем приварена водоохлаждаемая часть реторты, изготовленная из углеродистой стали. Эта часть реторты служит зоной конденсации. Холодный конец реторты герметически закрывается крышкой (11), которая позволяет проводить загрузку шихты, извлекать магний и удалять остаток шихты (шлак) из реторты. В реторту единовременно загружают пять бумажных мешков с брикетированной шихтой по 25 ÷ 30 кг каждый. После загрузки шихты, реторту закрывают крышкой и открывают вентиль сильфонный на вакуумной линии, подсоединённой к штуцеру (6). Магний, испаряющийся в высокотемпературной зоне реторты, осаждается на стенках вставной конической гильзы (8) в виде плотного осадка кристаллов (друзы) конической формы. Наиболее плотные друзы получаются, когда в зоне конденсации поддерживается температура 475÷550 ºС. Регулирование температуры в зоне конденсации осуществляется изменением расхода охлаждающей воды в кессон (5). В ловушке щелочных металлов (9) конденсируется налёт калия и натрия массой 15-20 г, который сразу после извлечения из реторты погружался в ведро с водой, подкисленой серной кислотой для нейтрализации щёлочи. Загрузка шихты в реторту в среднем составляла 140 кг, съём магния из одного цикла 21-23 кг. Продолжительность цикла 10 часов, в случае загрузки шихты в реторту при температуре в печи 1250 ºС (или 1000 ºС для шихты с алюминием). После извлечения из конденсатора друзы магния взвешивали и расплавляли с карналлитовым флюсом, разливали расплав отливали в изложницы и взвешивали полученные чушки.

Результаты работы

Магний после переплавки с карналлитовым флюсом содержал 0,034%Fe, 0,0046%Si, 0,026% Al, 0,002% Ni, 0,0018% Ca, 0,020%Mn, 0,08% C.

В результате опытных работ получены следующие технико-экономические показатели (табл. 3).

Таблица 3.

Наименование	Расход на 1 т Mg чушкового, т	Цена с НДС, $/т	Температура обжига или восстановления, ºС
Доломит сырой	10,5	13,3	-
Доломит обожжённый	5,38	-	850
Ферросилиций ФС75	1,05	1400	1160
Кремний Кр2	0,82	1750	1160
Алюминиевые опилки (9%Si)	0,89	1400	910
Плавиковошпатный концентрат ФФ-92	0,17	750	850

Удельный расход электроэнергии на процесс восстановления ферросилицием и кремнием составил 17,1 кВт·ч/кг магния, на процесс восстановления алюминиевыми опилками – 15,4 кВт·ч/кг магния. Здесь следует отметить, что при установке в печь нескольких реторт, удельный расход энергии будет уменьшаться.

Среднее по 10 циклам восстановления кремнием извлечение магния из шихты 82,5 %, ферросилицием 80,3 %, алюминием 87 %.

Обсуждение результатов

Если принять расходные нормы сырья и энергоресурсов, достигнутые на лучших китайских заводах производства магния и посчитать себестоимость магния по российским ценам, то получится, что такое производство не окупит затраты на строительство завода (см. табл. 4).

Себестоимость при замене ферросилиция отсевами технического кремния (при прочих равных затратах составит 2605 $/т. При использовании алюминиевых опилок – 2703 $/т. Но за счёт более низкой температуры восстановления в варианте использования алюминиевых опилок должны быть снижены затраты на газ природный и сталь жаропрочную ориентировочно на 15%. В таком случае себестоимость составит 2610 $/т, что делает эти два варианта с точки зрения экономической эффективности практически равнозначными. Таким образом, нахождение дешёвого восстановителя для производства магния из доломита термическим способом обеспечит возможность получать магний с минимальными затратами на производство.

Таблица 4.

Расходные нормы сырья и энергоресурсов завода компании Gold River

Наименование	Ед. изм.	Расход на 1 т Mg в чушках, ед./т	Цена в России с НДС, $/ед.	Сумма, $
Доломит сырой	т	11,0	13,3	146,3
Ферросилиций (75% Si)	т	1,1	1400	1540
Концентрат плавиковошпатный	т	0,175	1083	189,5
Электроэнергия	кВт*ч	888	0,083	73,7
Природный газ (или уголь)	тыс. $м^3$ (т)	5 (10,5)	67,4 (55)	337 (577,5)
Сталь жаропрочная для реторт	т	0,056	5000	280
Вода оборотная	$м^3$	0,3	8	2,4
Прочие материалы* (10%)	-	-	-	250
Зарплата	-	-	-	211
Попутная продукция – шлак	т	5,5	6	-33
Всего себестоимость	-	-	-	2996,9

* масло вакуумное, флюс, сера, тигли, поддоны деревянные, лента ПВХ и т.п.

Используя полученные в настоящей работе удельные расходы сырья и восстановителя, а также принимая энергозатраты, как на лучшем из китайских заводов – Gold River, можно рекомендовать технологическую схему для производства магния из доломита в России показанную на рис. 6.

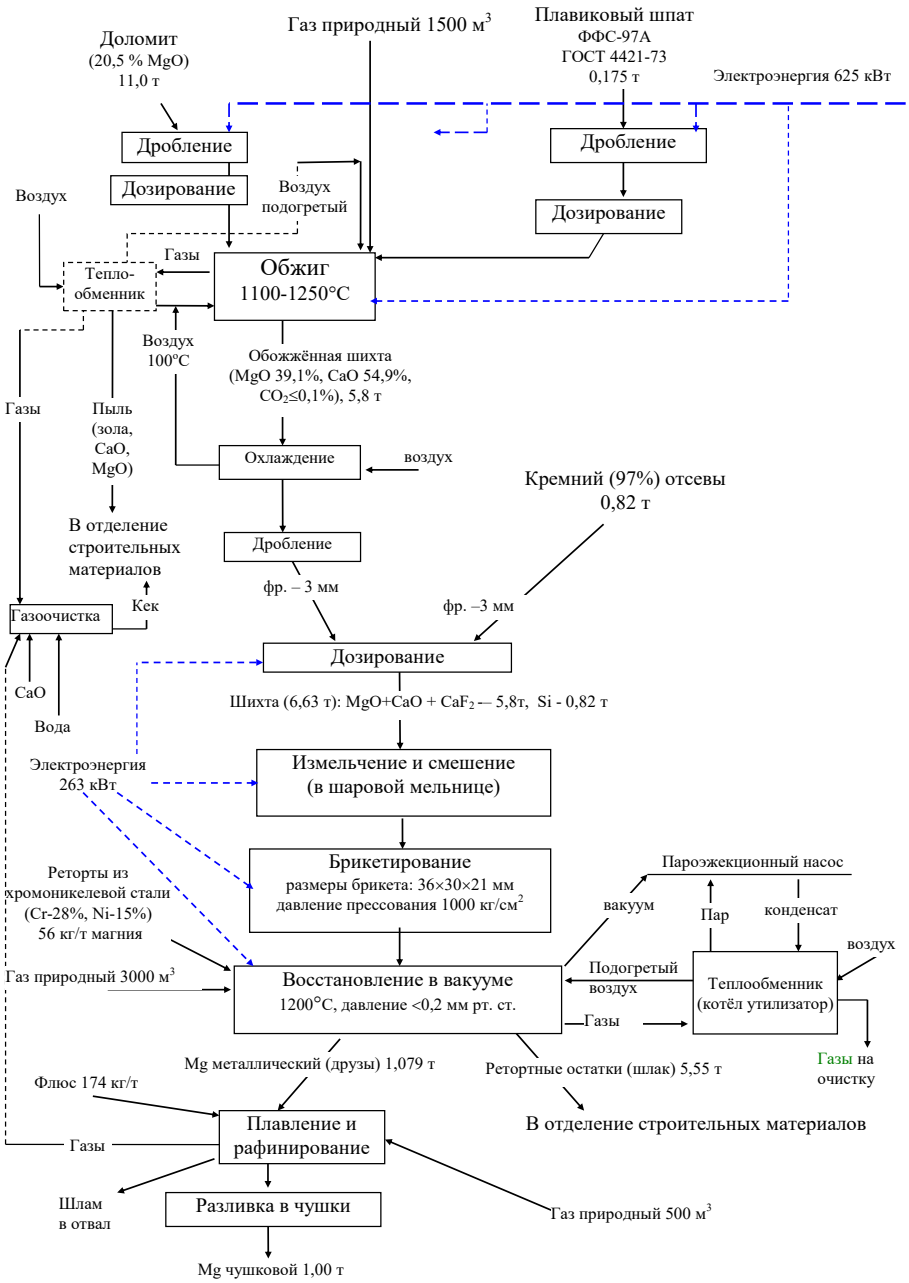


Рис. 6. Рекомендуемая технологическая схема производства из доломита

Выводы

1) В сложившихся экономических условиях производство магния из доломита с использованием ферросилиция экономически нецелесообразно;

2) Использование более дешёвых по сравнению с кусковым кремнием отсевов кремния или опилок алюминиевых сплавов на данный момент может обеспечить производство магния из доломита в России с себестоимостью 2,6-2,7 $/кг.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беляев А.И. История магния / А.И.Беляев. - М.: Наука, 1974. 105 с
2. Х.Л. Стрелец, А.Ю. Тайц, Б.С. Гуляницкий. Металлургия магния. М.: Металлургиздат, 1950 г.
3. М.И. Гасик, Н.П. Лякишев, Б.И. Емлин. Теория и технология производства ферросплавов. М.: Металлургия, 1988, 784 с.

COMPARATIVE VALUE ENGINEERING OF THE USE OF VARIOUS REDUCING AGENTS IN THE PILOT PRODUCTION OF MAGNESIUM BY OK STROIBIS COMPANY

I.M. Komelin

LLC «UC Stroybis», Moscow, Russia

Extension of its scope is restricted by high price which is one dollar per kilo higher than for aluminium – the main competitor of magnesium among light metals. Production of magnesium in the former USSR and in Russian is based on electrolytic decomposition of magnesium chloride with the use of anhydrous carnallite melt which is produced via processing of natural carnallite from the Verkhnekamskoye Deposit. Under current conditions due to multiple increase of prices for carnallite and electricity the use of electrolytic method of magnesium production from carnallite has become noncompetitive versus thermal methods, in particular the Chinese method of Pigeon. That method is based on reduction of magnesium with silicon which is found in 75%-ferrosilicon under vacuum at 1200 ºC.

The use of ferrosilicon as a reducing agent is conditioned by the fact that it is the cheapest source of silicon. It is known that [2], iron being a part of ferrosilicon is not involved in reduction of magnesium and completely goes to dross.

The application of ferrosilicon has the following disadvantages:

– decrease of utilization degree of silicon which is a part of charging material due to decrease of activity of silicon caused by its dilution with iron;
– increase of energy consumption for heating of ballast iron in the charge;
– decrease of performance of a device in which reduction is performed due to replacement of target components of the charge (MgO, CaO, Si) with ballast iron.

Chinas's experience demonstrates that using the method of Pigeon can help produce low cost magnesium. The cost of magnesium currently produced at Solikamsk Magensium Plant and Berezniki Titanium and Magnesium Plant is higher than the world prices because of high prices for electricity and raw materials.

Among all possible types of raw materials for production of magnesium by the method of Pigeon dolomite is the cheapest and the most available. And its processing into charging material for thermal reduction of magnesium is the simplest, it consists in simple baking at 850 ºC and mixed grinding together with reducing agent and calcium fluoride. Dolomite is open-pit mined (see pic. 1). That is why the cost of production of dolomite is minimal. It was required to formulate technical specifications to dolomite and the reducing agent in order to use these materials for thermal production of magnesium.

A pilot plant of reduction was made for the purpose of technological testing of dolomite from the Shchelkovo Deposit in production of magnesium by the method of Pigeon and various reducing agents. The plant gave basic technical and economical indicators of the reduction process.

Based on the experimental data a process flow chart of thermal production of magnesium was recommended ensuring economic efficiency in modern conditions of Russia.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ШТАМПОВОЙ СТАЛИ 4Х5МФС

Н.В.Ларионова, А.М.Токмин

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

Основная задача современных технологий состоит в получении изделий различного назначения с высоким комплексом физико-механических свойств. В частности, применение ресурсосберегающих технологий для получения высококачественных отливок для прессового инструмента алюминиевых сплавов является весьма актуальной.

Влияние теплового поля на формирующуюся структуру отливки во многих случаях является определяющим на ее эксплуатационные свойства. Для изучения возможности управления процессом кристаллизации отливок был использован метод, основанный на анализе кинетики процессов зарождения и роста кристаллов, при этом учитывались особенности теплообмена: геометрические и физические свойства отливки и формы, характер течения жидкого расплава, выделение теплоты кристаллизации в материале отливки, изменение теплофизических коэффициентов материалов отливки и формы.

В настоящее время существует несколько методов исследований кинетики кристаллизации. Метод математического моделирования исследования процесса кристаллизации и дальнейшего охлаждения отливок является наиболее распространенным, так как именно он несет наибольшую информацию при наименьших материальных затратах [1]. Численно-экспериментальный метод с применением компьютерного моделирования в среде ProCast для анализа процессов кристаллизации и охлаждения слитков также нашел широкое применение в последнее время [2].

Электрошлаковое кокильное литье в инструментальном производстве

Для получения изделий различной конфигурации, массы и назначения широко применяется электрошлаковое кокильное литье (ЭКЛ) [3,4]. Применение ЭКЛ открывает большие возможности по управлению конфигурации теплового поля в процессе кристаллизации и дальнейшего охлаждения отливки. Это достигается изменением условий заливки, геометрии, толщины стенок кокиля, а также применением принудительного охлаждения заданных участков кокиля. Важной теоретической и практической задачей является изучение закономерностей, определяющих структурообразование отливки, в зависимости от условий теплообмена между, отливкой, гарнисажем и кокилем. Следует также отметить, что тепловое состояние кокиля является одним из решающих факторов его долговечности.

Следует отметить, что при ЭКЛ не происходит перемешивание металла и шлака. При заливке металла со шлаком на носик тигля и в кокиль первым попадает шлак, а затем металл, покрытый сверху ламинарным потоком шлака. При попадании металла и шлака в форму, шлак, контактируя с поверхностью кокиля, перемещаясь снизу вверх, образует на ней шлаковый гарнисаж. Шлак, находящийся сверху заливаемого металла, вытесняется в верхнюю часть и выполняет функцию тепловой насадки, подогревая отливку в процессе кристаллизации и ее охлаждения, создавая большое термическое сопротивление. Применяя жидкий шлак, можно отказаться от использования защитных покрытий внутренней поверхности кокиля и от устройств, обогревающих верхнюю часть отливки [5].

Моделирование процесса кристаллизующейся отливки

С помощью программы конечно-элементного анализа ANSYS 11.0 выполнялось моделирование процесса охлаждения кокиля и находящегося в нем металла. Объектом моделирования является отливка цилиндрической формы из легированной штамповой стали 4Х5МФС,

получаемая литьем в кокиль (рис. 1). Вычисления проводились с целью изучения кинетики охлаждения отливок при электрошлаковом кокильном литье, что напрямую влияет на структуру отливки и как следствие на свойства металла.

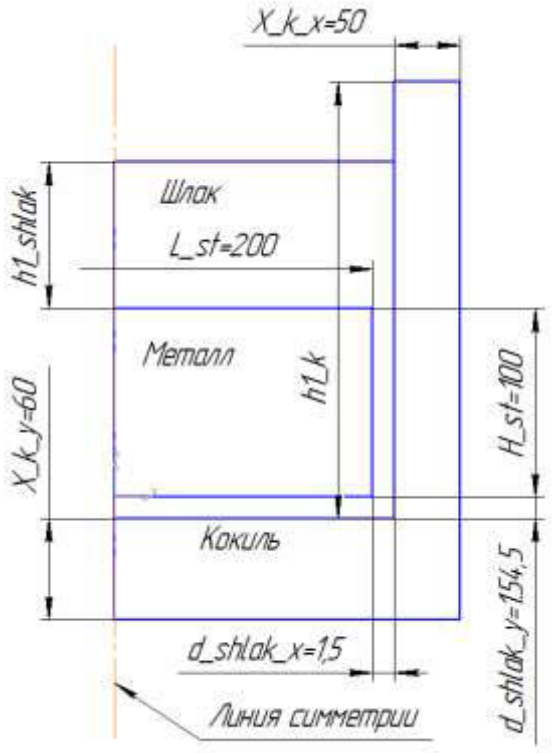


Рис. 1. Расчетная схема, получаемой методом ЭКЛ

Для построения модели использовались следующие данные: толщина боковой стенки кокиля – 50 мм; толщина донной части – 60 и 120 мм, толщина гарнисажа – 1,5 мм; толщина шлаковой надставки – 20 мм и 60 мм, диаметр отливки – 200 мм; высота отливки – 100 мм. Для расчета использовались такие данные как: коэффициент теплопроводности расплавленного металла 27 Вт/м град; шлака 1,16 Вт/м град при температуре заливки, плотность металла и шлака 7495 кг/м^3 и 2800 кг/м^3 соответственно. Задавались начальные условия: температура заливки жидкого металла 1560 ^{0}C, температура окружающей среды 20 ^{0}C, коэффициенты теплоотдачи металл-воздух 10 Вт/м^2 К, шлак-воздух 3,8 Вт/м^2 К. Следует обратить внимание, что цветовая гамма полей распределения температуры различна в зависимости от конкретных условий получения отливки.

Перенос тепла осуществлялся через стенки кокиля, покрытые слоем гарнисажа. Скорость охлаждения отливки изменялась в зависимости от изменения геометрических размеров кокиля, толщины утепляющей шлаковой надставки, а также дополнительным охлаждением донной части кокиля.

Построение моделей распределения температуры в отливке и кокиле выполнялось для трех вариантов:

1 – толщина стенок кокиля составляла 50 мм, донной части 120 мм, при толщине верхнего шлакового слоя 60 мм;

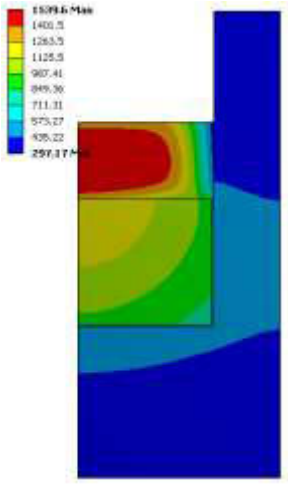
2 – толщина стенок кокиля составляла 50 мм, донной части 120 мм, причем она принудительно подвергалась охлаждению, при толщине верхнего шлакового слоя 60 мм

3 – толщина стенок кокиля составляла 50 мм, донной части 60 мм, при толщине верхнего шлакового слоя 20 мм.

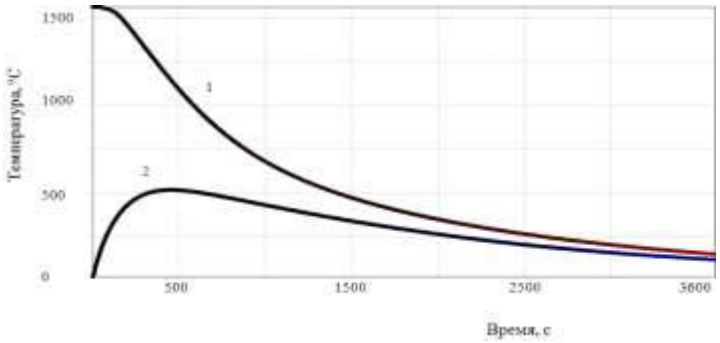
Первый вариант

Модель распределения температуры металла, шлака и кокиля при толщине верхнего шлакового слоя 60 мм и донной части 120 мм без охлаждения представлена на рисунке 2 (а). Как видно через 1080 с после заливки температура в середине слитка высокая, происходит интенсивный нагрев стенок кокиля. По полученным расчетным данным были построены температурные зависимости отливки и кокиля от времени (рис. 2 б). После заливки жидкого металла температура наружной поверхности кокиля повышается, что приводит к значительным тепловым потерям. Толщина стенок кокиля существенно влияет на интенсивность поглощения ею тепла, а также на скорость затвердевания отливки.

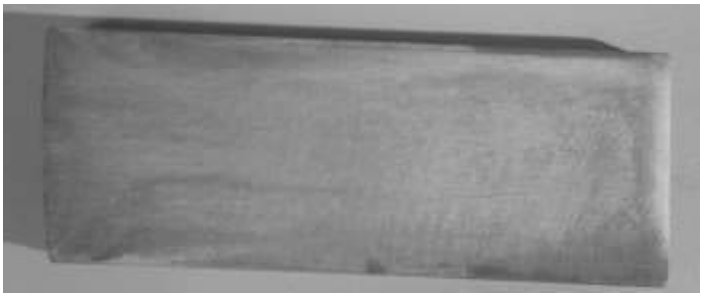
Можно отчетливо наблюдать, что при заливки расплавленного металла под слоем шлака происходит интенсивное охлаждение шлака у стенок кокиля. Одновременно происходит интенсивный разогрев стенок кокиля и увеличение температуры с момента соприкосновения с жидким шлаком, в дальнейшем температура отливки и кокиля снижаются с постепенным уменьшением градиента температур между кокилем и отливкой (рис. 2 б).Полученные отливки разрезались по диаметру параллельно оси на пластины толщиной 15 мм и длиной равной радиусу отливки. Визуальное исследование макроструктуры выполнялось после соответствующего травления.



а)



б)



в)

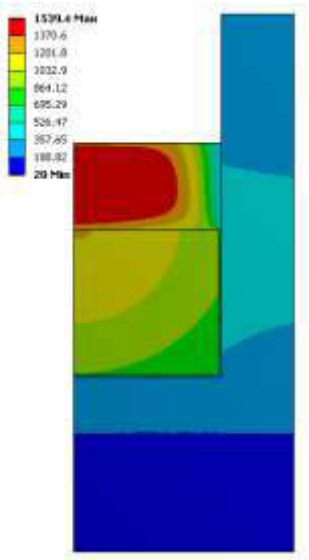
г)

Рис. 2. Отливка, полученная при толщине стенок кокиля – 50 мм, донной части 120 мм, толщине шлаковой надставки –60 мм: а) модель распределения температурных полей спустя 1080 с после заливки расплавленного металла в форму; б) график зависимости температуры отливки (1) и стенки кокиля (2) от времени охлаждения; в – макроструктура отливки; г – микроструктура отливки.

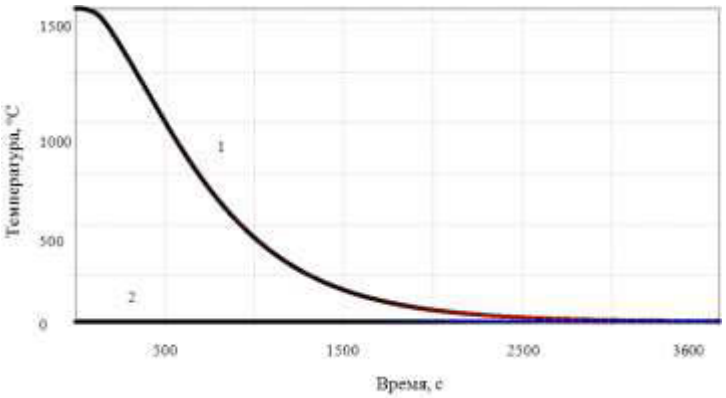
В структуре отливки, полученной в условиях обычного охлаждения (рис. 2 в) обнаруживаются крупные кристаллы, вытянутые в направлении отвода тепла. Ширина этих кристаллов увеличивается по направлению к центру сечения отливки. Это происходит вследствие медленного охлаждения отливки. Исследование микроструктуры образцов выявило наличие менее дисперсной структуры и наибольшего расстояния между ветвями дендритов (рис.2).

Второй вариант

Модель распределения температуры металла, шлака и кокиля при толщине верхнего шлакового слоя 60 мм и донной части 120 мм с принудительным охлаждением донной части представлены на рисунке 3. Через 1080 с после заливки расплавленного металла нагрев стенок кокиля происходит не так интенсивно, как рассматривалось выше. Температура донной водоохлаждаемой части кокиля имеет практически постоянное значение, что отражается на процессе кристаллизации и формировании макроструктуры.



а)



б)

в)

г)

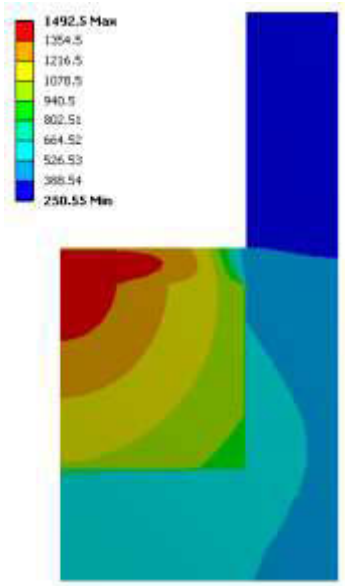
Рис. 3. Отливка, полученная при толщине стенок кокиля – 50 мм, донной части 120 мм с принудительным охлаждением донной части: а – модель распределения температурных полей спустя 1080 с после заливки расплавленного металла в форму; б – график зависимости температуры отливки (1) и стенки кокиля (2) от времени охлаждения; в – макроструктура отливки; г – микроструктура отливки.

В случае принудительного охлаждения донной части кокиля формируется максимальный температурный градиент вдоль вертикальной оси отливки (рис. 3 б). На рисунке 3 (в) показана макроструктура отливки, полученной в условиях принудительного охлаждения донной части. В этом случае наблюдается преимущественно вертикальная ориентация зерен на большей площади, хотя в левой части имеется область, в которой зерна ориентированы под углом 45^0. Это следствие значительного отвода тепла за счет боковых стенок кокиля, поскольку они имеют непосредственный контакт с охлаждаемой донной частью.

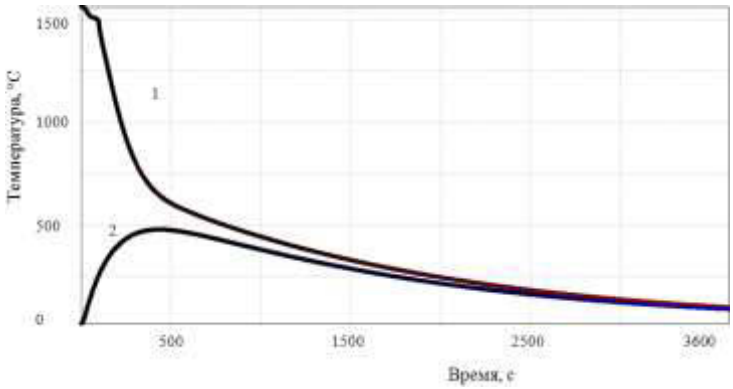
Как видно из рисунка 3 (г) микроструктура отливки с принудительным охлаждением донной части имеет более дисперсную структуру и наименьшее расстояние между ветвями дендритов, по сравнению с отливками обычного охлаждения.

Третий вариант

В процессе заливки жидкого металла со шлаком, образующийся над свободной поверхностью отливки шлаковый слой, в данном случае играет роль обогревающей надставки. Толщина шлаковой надставки оказывает существенное влияние, как на конфигурацию температурного поля, так и на размеры и форму усадочной раковины (рис. 4 а).



а)



б)

в)

г)

Рис. 4. Отливка, полученная при толщине стенок кокиля – 50 мм, донной части 60 мм, толщине шлака – 20 мм: а – модель распределения температурных полей спустя 960 с после заливки расплавленного металла в форму; б – график зависимости температуры отливки (1) и стенки кокиля (2) от времени охлаждения; в – макроструктура отливки; г – микроструктура отливки.

Известно, при кристаллизации расплавленного металла происходит процесс усадки на свободной поверхности отливки. Она увеличивается и становится более крутой при уменьшении толщины тепловой надставки. Также существенно изменяется характер изменения температуры отливки и кокиля при уменьшении толщины шлаковой надставки. В этом случае увеличивается скорость охлаждения отливки за счет увеличения теплопередачи в верхней части отливки (рис. 4 б). Структура отливки не имеет выраженной направленности (рис. 4 в). Следует отметить, что в этом случае образуется усадочная раковина наибольшей глубины, что указывает на неблагоприятные условия кристаллизации отливки. Наблюдается различие микроструктуры по сечению (рис.4 г).

Механические свойства отливок

Как уже отмечалось выше, условия кристаллизации менялись путем изменения скорости охлаждения отливки. В ходе работы изучены основные закономерности формирования структуры при разных скоростях охлаждения, установлены зависимости механических свойств от скорости охлаждения отливки. Образцы для механических испытаний вырезались во всех отливках из аналогичных зон. Механические свойства образцов, полученных при различных скоростях охлаждения, определялись в отливках после термической обработки.

Как видно из табл. (1) в отливках, полученных в кокиле с принудительным охлаждением донной части (№ 1), механические свойства несколько выше, чем в отливках в условиях обычного охлаждения (№ 2) и в отливках с небольшой тепловой надставкой (№ 3). Отсюда при малых скоростях охлаждения, за счет сформировавшейся укрупненной структуры, происходит ухудшение механических свойств.

Таблица 1.

Механические свойства образцов, полученных при различных скоростях охлаждения

№ отливки	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_т$, МПа	δ, %	Ψ, %	KCU, МДж/м^2
1	163,3	133,1	7,24	26,8	0,22
2	132,7	113,9	5,9	10,4	0,17
3	130,8	109,4	5,6	10,2	0,16

Выводы

1. Построенные модели распределения температурных полей в отливках, полученных ЭКЛ в различных условиях кристаллизации позволяют спрогнозировать структурное состояние металла и морфологию распределения фаз.

2. Применение электрошлакового кокильного литья с использованием кокиля специальной конструкции позволяет получать отливки с регулируемой макроструктурой, микроструктурой и свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колокольцев В.М., Синицкий Е.В., Савинов А.С. Моделирование температурных полей при получении отливок // Вестник магнитогорского государственного университета им. Г.И.Носова. 2015. № 3.С.39-43.
2. Труфанов Н.А., Шаяхметова Л.Р. Численно-экспериментальный анализ процесса кристаллизации слитка // Научно-технический вестник Поволжья. 2015. № 5. С. 291-294.
3. Патон Б.Е. Электрошлаковая тигельная плавка и разливка металла /Медовар Б.И., Шевцов В.Л., Мартын В.М. и др.; Под ред. Патона Б.Е., Медовара Б.И. Киев.: Наук, думка, 1988. - 214 с.
4. Ларионова Н.В., Масанский О.А., Свечникова Л.А., Токмин А.М. - Анализ тепловых процессов в отливках электрошлакового кокильного литья - Материалы XXII Международного симпозиума «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред» им. А.Г.Горшкова, Московский авиационный институт (национальный исследовательский институт), Москва, 2015.
5. Жадкевич М.Л., Богаченко А.Г., Шевцов В.Л., Маринский Г.С. Электрошлаковые технологии получения высоконагруженных деталей и инструмента // Металлобработка. 2003. №4. С. 30-36.

A STUDY OF THE INFLUENCE OF THERMAL PROCESSES DURING SOLIDIFICATION ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF DIE STEELS H13

N.V. Larionova, A.M. Tokmin

Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

The main objective of modern technologies consists in receiving products of different function with a high complex of physical and mechanical properties. In particular, use of resource-saving technologies for receiving high-quality castings for the press tool of aluminum alloys is very urgent.

The electroslag chill casting is widely applied to receiving products of various configuration, weight and appointment. Application of electroslag chill casting opens great opportunities for management of a configuration of the thermal field in the course of crystallization and further cooling of casting.

At electroslag chill casting there is no hashing of metal and slag. When filling metal with slag on a nose of a crucible and slag, and then the metal covered from above with a laminar stream of slag gets to the chill mold the first.

In contact with metal and slag to form a slag contacting with the surface of the chill mould, moving from the bottom up, creating a slag skull. Slag on top of molten metal, forced into the top and performs the function of thermal nozzles, heated up the casting in the process of crystallization and cooling. At hit of metal and slag in a form, slag, contacting to the surface of the chill mold, moving from below up, forms on her slag skul. The slag which is from above the filled-in metal is forced out in the top part and performs function of a thermal nozzle, warming up casting in the course of crystallization and its cooling.

By means of the program of the final and element analysis ANSYS 11.0 modeling of process of cooling of the chill mold and the metal which is in him was carried out. Subject to modeling is the casting of a cylindrical form from the alloyed die steel H13 received by casting in the chill mold.

Transfer of heat was carried out through the chill mold walls covered with a layer of a skull. Speed of cooling of casting changed depending on change of the geometrical sizes of the chill mold, thickness of the warming slag extension, and also additional cooling of a ground part of the chill mold.

Creation of models of distribution of temperature in casting and the chill mold was carried out for three options:

1 – thickness of walls of the chill mold made 50 mm, a ground part of 120 mm, at a thickness of top slag layer of 60 mm;

2 – thickness of walls of the chill mold made 50 mm, a ground part of 120 mm, and it forcibly was exposed to cooling, at a thickness of top slag layer of 60 mm

3 – thickness of walls of the chill mold made 50 mm, a ground part of 60 mm, at a thickness of top slag layer of 20 mm.

The constructed models of distribution of temperature fields in the castings received by electroslag chill casting in various conditions of crystallization allow to predict a structural condition of metal and morphology of distribution of phases.

During work the main regularities of formation of structure are studied at different speeds of cooling, dependences of mechanical properties on casting cooling speed are established. Samples for mechanical tests were cut out in all castings from similar zones. Mechanical properties of the samples received at various speeds of cooling were defined in castings after heat treatment. In the castings received in the chill mold with compulsory cooling of a ground part (No. 1), mechanical properties are slightly higher, than in castings in the conditions of usual cooling (No. 2) and in castings with a small thermal extension (No. 3). From here at small speeds of cooling, at the expense of the created integrated structure, there is a deterioration in mechanical properties.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ

EQUIPMENT FOR MATERIAL TREATMENT

МОДЕРНИЗАЦИЯ КОНСТРУКЦИИ УСТАНОВКИ КОНФОРМ

Ю.В. Горохов, В.Н. Тимофеев, И.Ю. Губанов, Т.А. Плотникова, А.Г. Иванов

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

Изучение новых возможностей процесса Конформ при изготовлении продукции из сплавов на основе алюминия и меди, остается весьма актуальной задачей для зарубежных и отечественных исследователей, что подтверждает объем публикаций в технической литературе [1-6]. Ведущими в этом направлении фирмами Babcock Wire Equipment и Holton Machinery Co., Ltd. (Англия) с середины 70-х годов прошлого столетия, а фирмой Dalian Konform Technical Co., Ltd. (Китай) с 2008 года реализовано несколько тысяч линий, действующих по способу Конформ.

Однако в нашей стране исследование этого метода непрерывного прессования весьма ограничено в силу ряда причин, основной из которых является недостаточный объем результатов теоретических и экспериментальных исследований, необходимых для проектирования и эксплуатации прессового инструмента, оборудования, разработки технологических режимов обработки металлов в промышленных условиях.

Способ Конформ основан на применении разъемного контейнера, неподвижная часть которого, (рис 1) называемая башмаком, сопрягается с канавкой (ручьем) по периферии приводного колеса, причем в башмаке установлена матрица и кольцевая вставка с упором, перекрывающим поперечное сечение ручья колеса [1]. Давление экструдирования достигается за счет напряжения контактного трения между поверхностью ручья и подаваемой в него заготовкой. Поэтому величина контактной площади заготовки с подвижной частью контейнера определяет давление прессования, крутящий момент на валу колеса и мощность привода установки, т. е. энергосиловые параметры процесса непрерывного прессования.

При подаче прутка в зазор между ручьем колеса 2 и прижимным валком 9 происходит обжатие заготовки, при этом возникает сила контактного трения по поверхности зоне неполного контакта подвижной части контейнера, на которой создается сила трения, необходимая для расспрессовки по сечению контейнера металла по зоне полного контакта. Назначение этой зоны – создание силы контактного трения, достаточной для экструдирования заготовки 7 в отверстие матрицы 6.

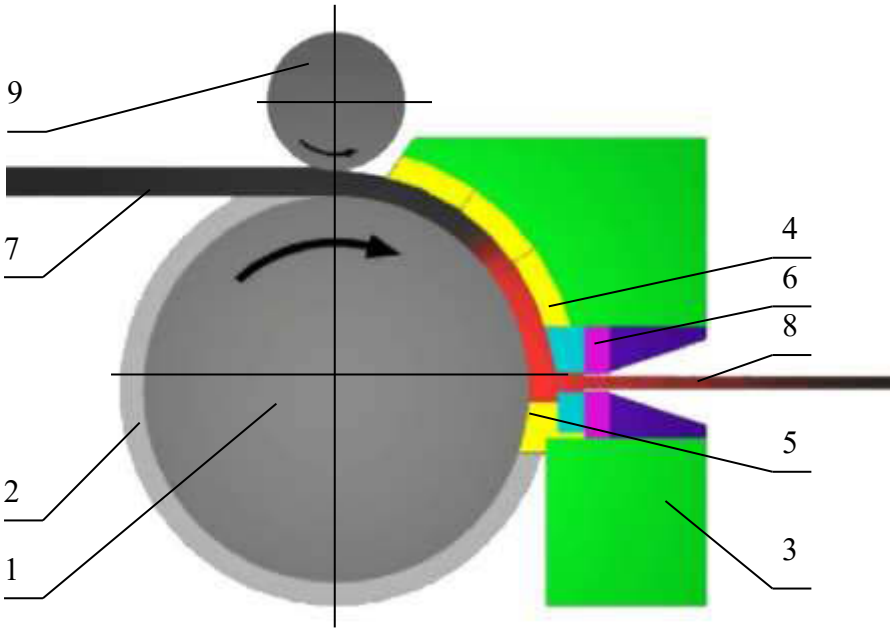


Рис. 1. Схема непрерывного прессования способом Конформ:
1 – рабочее колесо, 2 – кольцевая канавка, 3 – башмак, 4 – кольцевая вставка,
5 – упор, 6 – матрица, 7 – заготовка, 8 – пресс - изделие, 9 – прижимной валок

Величину дуги контакта заготовки с подвижной частью контейнера в зонах полного и неполного контакта определяют центральные углы φ_1 и φ_2, порядок расчета которых представлен в работе [2].

$$\varphi_1 = \frac{2bh\ln\left(\frac{R}{r}\right)}{\sqrt{3}\mu((2h+b)R_2 - bR_1)}\left\{\frac{2\mu}{\sin\beta} + \frac{1}{27\left(\tan\frac{\beta}{2}\right)^2}\left[\left(12+9\left(\tan\frac{\beta}{2}\right)^2\right)^{\frac{3}{2}} - 12^{\frac{3}{2}}\right]\right\} \quad (1)$$

$$\phi_2 = \frac{K\,bh_1}{\mu R_K\left(2h_1+b\right)} \quad (2)$$

где R_K – радиус колеса до середины высоты ручья;
R_1, R_2 – радиус колеса до вершины и дна ручья, соответственно;
h, b – высота и ширина кольцевого контейнера; $R_1 - R_2 = h = b$
K – эмпирический коэффициент [8].
R – радиус большего основания входного конуса матрицы;
R – радиус калибрующего отверстия матрицы.
β – входной угол матрицы;
μ – показатель трения;
ω – угловая скорость вращения колеса;
h_1 – начальная высота обжатой валком заготовки, поступающей в контейнер.

Суммируя углы φ_1 и φ_2, можно найти угол охвата неподвижным кольцевым сегментом ручья приводного колеса φ и протяженность контейнера:

$$L_{конт} = R_к\left(\varphi_1 + \varphi_2\right) = R_к\varphi. \quad (3)$$

Достоверность полученных теоретических зависимостей была подтверждена серией опытов на лабораторной установке Конформ (рис. 2).

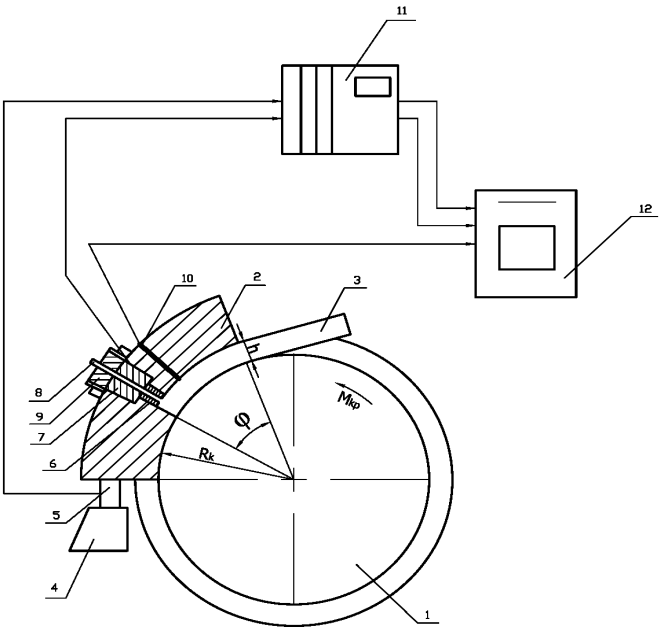


Рис. 2. Схема измерения параметров непрерывного прессования на установке Конформ: 1 – приводное колесо с калибром, 2 – кольцевая вставка, 3 – заготовка, 4 – упор, 5 – месдоза момента, 6 – пресс-матрица, 7 – месдоза давления, 8 – пресс-изделие, 9 – упорная гайка, 10 – термопара, 11 – усилитель, 12 – осциллограф

В процессе промышленной эксплуатации установок Конформ были выявлены недостатки, связанные с частым выходом из строя элементов привода в связи с повышенным уровенем радиальной нагрузки на вал и, соответственно, на подшипники в стойках станины.

Для снижкния силы, действующей на вал, авторами предложена схема фиксированием башмака в радиальном относительно колеса направлении путем его крепления к втулкам подшипников, надетых на вал по обе стороны колеса. При этом реализуется замкнутая силовая раму с разнонаправленностью сил, действующих при работе устновки на неподвижный башмак и канавку колеса (рис. 3-7).

Проектирование формы и размеров элементов привода и рабочих частей опытной установки Конформ проводилось на основании расчетов энергосиловых параметров экструдирования алюминиевых и медных сплавов, значения которых определялись по формулам, приведенным в технической литературе [2-5].

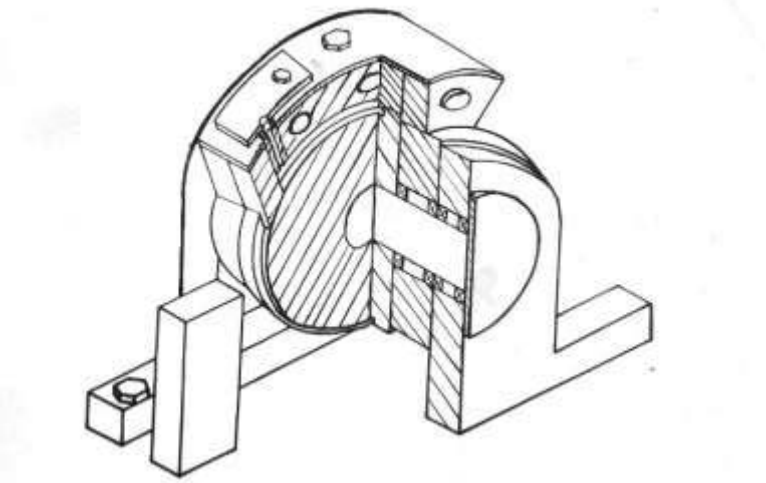


Рис. 5. Возможная схема крепления башмака

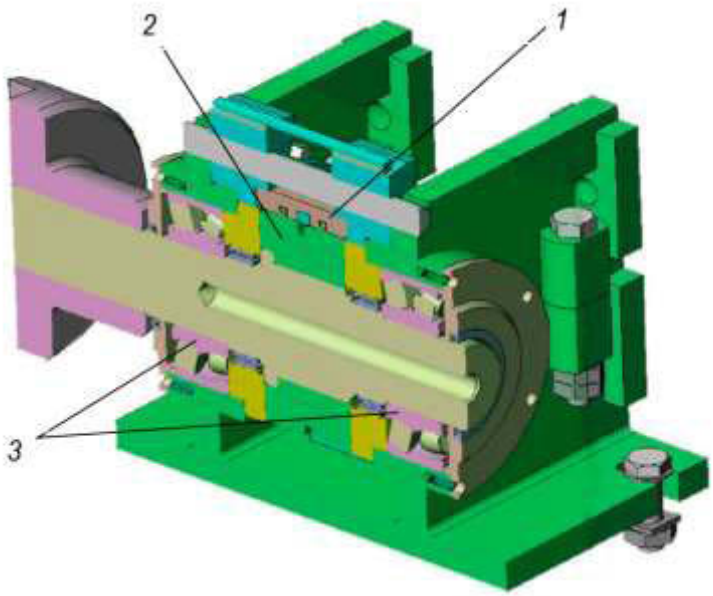


Рис. 6. Прессовый узел установки Конформ (разрез) с новой системой крепления башмака:
1 – кольцевая вставка башмака; 2 – колесо с канавкой; 3 – подшипником

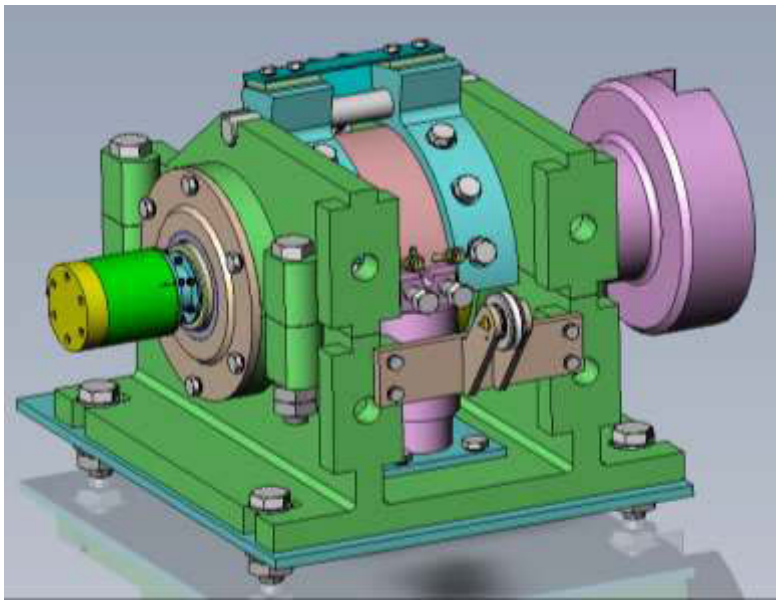


Рис. 7. Прессовый узел установки Конформ (общий вид)
с новой системой крепления башмака

На рисунках 3-5 видно, что фиксация башмака в рабочем положении выполнена без влияния радиального биения вала на высоту сечения камеры прессования, с возможностью регулирования положения кольцевой вставки и матрицы в ручье колеса, замены рабочего инструмента и регистрации энергосиловых и температурных параметров процесса экструдирования металла. Башмак имеет форму кольцевого сегмента, внутренний диаметр которого равен диаметру втулок, посаженных на подшипники качения, надетых на вал по обе стороны бандажа колеса. Башмак внутренней поверхностью прилегает к втулкам подшипников и крепится к ним болтами, причем между поверхностями бандажа колеса и башмака сохраняется зазор определенной величины. Таким образом, башмак, связанный с валом, поворачивается вокруг его оси независимо от вращения рабочего колеса. При этом радиальная сила, действующая на башмак, передается на вал во встречном относительно приложению

силы на подшипники крепления вала в стойках станины направлении, уменьшая ее на равновеликую величину. Для размещения вставки и матрицы в башмаке предусмотрен кольцевой фигурный паз типа «ласточкиного хвоста». Вставка, являясь четвертой стороной калибра, входит в него на некоторую глубину, обеспечивая герметичность камеры прессования в радиальном направлении.

Фиксирование башмака относительно канавки в тангециальном относительно вращения колеса направлении достигается с помощью неподвижного упора, закрепленного в основании станины и обеспечивающего стабильное протекание процесса прессования.

Опытная установка Конформ, элементы которой представлены на рис.4-6. смонтирована в лаборатории СФУ. С целью расширения промышленного применения [6] разработанной конструкции установок, действующих по способу Конформ, были проведены исследования по отработке технологических режимов получения конкурентноспособной продукции из цветных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Goodes, I.M. Continuous Extrusion by the Conform process. // Wire Ind. 1975. Vol. 501. P. 677.
2. Горохов Ю.В., Шеркунов В.Г., Довженко Н.Н., Беляев С.В., Довженко И.Н. Основы проектирования процессов непрерывного прессования металлов. Красноярск: СФУ, 2013. – 268 с.
3. Сидельников С.Б., Горохов Ю.В., Беляев С.В. Инновационные совмещенные технологии при обработке металлов. // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. 2015. Т. 8. - № 2. С. 185-191.
4. Морозов А.А. Непрерывное прессование способом «конформ» // Инновационная наука. 2015. № 12-2. С. 104-105.
5. Горохов Ю.В., Сергеев В.М., Шеркунов В.Г., и др. Аналитическое определение силовых условий процесса прессования проволоки из алюминиевых сплавов / Ю.В. Горохов, // Изв. Академии наук СССР «Металлы». - 1989.- № 5.-С. 72-75.
6. Аборкин А.В., Елкин А.И., Бабин Д.М. Особенности изменения энергосиловых параметров, температуры и гидростатического давления при непрерывном прессовании некомпактного алюминиевого материала // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. 2015. № 6. С. 23–29.
7. Горохов Ю.В., Беляев С.В., Усков И.В., и др. Применение процесса совмещенного литья – прессования при изготовлении алюминиевой проволоки для пайки волноводов // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2016. № 6. С. 65–70.

MODERNISATION OF CONFORM SYSTEM

Yu.V, Gorokhov, V.N. Timofeev, I.Yu. Gubanov, T.A. Plotnikova, A.G. Ivanov

Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

We consider the technical features of schemes of press products from non-ferrous metals continuous pressing Conform. Identified characteristic of many installations Conform disadvantage on the basis of the analysis of the structure of varieties of press equipment - lack of communication between the system of fixing the fixed part of the releasable container (shoe) to the shaft of the drive wheel. It is not possible to observe the process of installing a controlled clearance between the shoe and the bottom of the groove, which, in turn, gives stability to the bar stock feed matrix.

The purpose of work - development of design documentation for the production of a pilot plant with a new system of fixing the shoe, providing a steady flow of continuous metal extrusion process. This task was to create a tight and strong connection between the shoe and the shaft of the impeller system of levers and rods. original technical solution forging unit Conform installation was developed As a result, the solution of the problem. The practical use of the proposed structure will provide new opportunities to obtain a pressed steel, non-ferrous metals with a consistently high level of properties.

Development of design documentation for a pilot installation Conform made in OOO "NPC Magnetic Hydrodynamics" under the project "Development of technology for the production of wire made of special aluminum alloys for the needs of the aerospace industry," supported by the Government of Krasnoyarsk Territory and KGAU "Krasnoyarsk Regional Fund of support scientific and technical activities "the competition of scientific and technical projects aimed at cooperation of institutions and organizations of scientific and educational complex of Krasnoyarsk region commissioned by industrial enterprises in 2016.

The test of the plant was carried out by continuous pressing of a cast bar with a diameter of 12 mm into a matrix with a calibration hole of 5 mm installed in a radial wheel direction. In this case, the extrusion process was stably followed by a comparative load distribution between the shoe and the impeller.

The rotational speed of the wheel with a diameter of 300 mm was 4 revolutions per minute, flowing water was supplied to the forced cooling system of the press tool. The temperature of the wire emerging from the matrix was measured by a pyrometer and amounted to 400 degrees Celsius. Then the wire was cooled and wound on a coil.

Samples of wire were selected for carrying out metallographic investigations and determining the mechanical properties of the aluminum alloy.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИНДУКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ НА ХАРАКТЕР ОБРАЗОВАНИЯ ЖИДКОЙ ФАЗЫ ТИТАНОВОЙ ЗАГОТОВКИ

В.Б. Демидович [1], М.Ю. Хацаюк [2], В.Н. Тимофеев [2], А.А. Максимов [2]

[1] Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», г. Санкт-Петербург, Россия

[2] Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

С помощью разработанного алгоритма сопряжения двух программ ANSYS и Fluent смоделированы электромагнитные и термогидродинамические процессы, а также процессы плавления цилиндрической титановой заготовки в электромагнитном поле индуктора. Расчет процесса плавления осуществлен методом «энтальпия – пористость» с применением модели турбулентных течений k-ω SST в нестационарной постановке. Электромагнитные источники движения и тепла определялись путем решения методом конечных элементов гармонической задачи на векторный магнитный потенциал в системе «индуктор – заготовка» на каждый итерации гидродинамической задачи. На основе построенной модели выполнено исследование влияния геометрических параметров на характер образования жидкой фазы внутри титановой заготовки [1].

Введение

Из-за уникальных физических свойств титана, есть возможность получения, индукционным способом, жидкой фазы внутри титановой заготовки, что обеспечивает создание новой технологии плавления титановых сплавов на воздухе.

Динамику изменения температурного поля по сечению заготовки в процессе индукционного нагрева и получения расплава внутри слитка иллюстрирует рис. 1.

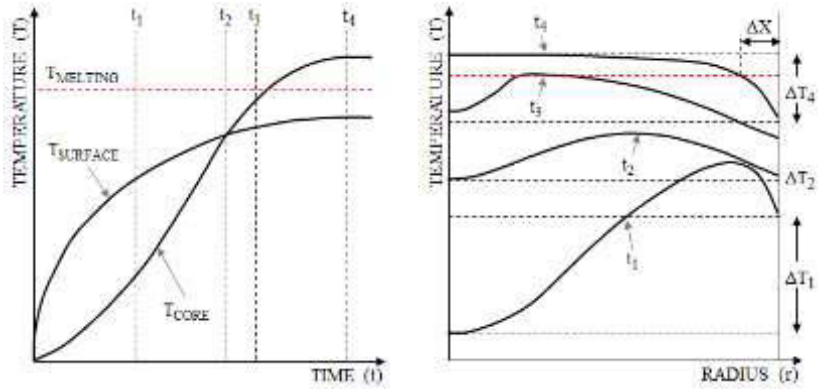


Рис. 1. Динамика изменения температурного поля по радиусу заготовки.

До момента времени t_1 происходит интенсивный нагрев поверхности заготовки при постоянном значении подаваемой мощности, температура поверхности значительно превышает температуру центра ($T_{SURFCE} > T_{CORE}$). Далее значение мощности снижается, из-за тепловых потерь с поверхности заготовки максимум температуры начинает смещаться на некоторую глубину от поверхности и температурный перепад между поверхностью и центром выравнивается. В момент времени t_2 температуры на поверхности и в центре равны ($T_{SURFCE} = T_{CORE}$) и соответственно $\Delta T_2 = 0$. Это явление имеет место при индукционном нагреве всех металлов, однако для титановых сплавов оно проявляется сильнее из-за низкой теплопроводности и

высокой температуры плавления. Перегрев внутренних слоев металла может привести, в конечном счете, к началу их расплавления в момент времени t_3. Процесс плавления происходит до наступления термодинамического равновесия между энергией, поступающей в заготовку, и тепловыми потерями с её поверхности, когда внутри заготовки образуется зона расплава, отделенная от внешней среды слоем защитного гарнисажа ΔX (момент времени t_4) [1].

Оценка мощности

Чтобы оценить необходимую мощность для плавления титана, был построен график тепловых потерь излучением и конвекцией с реальными физическими данными и размерами титановой заготовки (Таблица 1). Соответственно, эти тепловые потери определяются законом Стефана-Больцмана и законом Ньютона-Рихмана, определяемые уравнениями 1 и 2.

Таблица 1.

Физические и геометрические характеристики титановой заготовки

Физические характеристики		Геометрические размеры	
Степень черноты	0,5	Высота, мм	33
Темп. плавления, К	1937	Радиус, мм	10

На рисунке 2 представлен график тепловых потерь конвекцией и излучением с поверхности титановой заготовки. По данному графику можно узнать необходимую мощность, чтобы нагреть титановую заготовку до температуры плавления. В нашем случае при степени черноты равной ε=0,5 получается примерно P_2=1100 Вт.

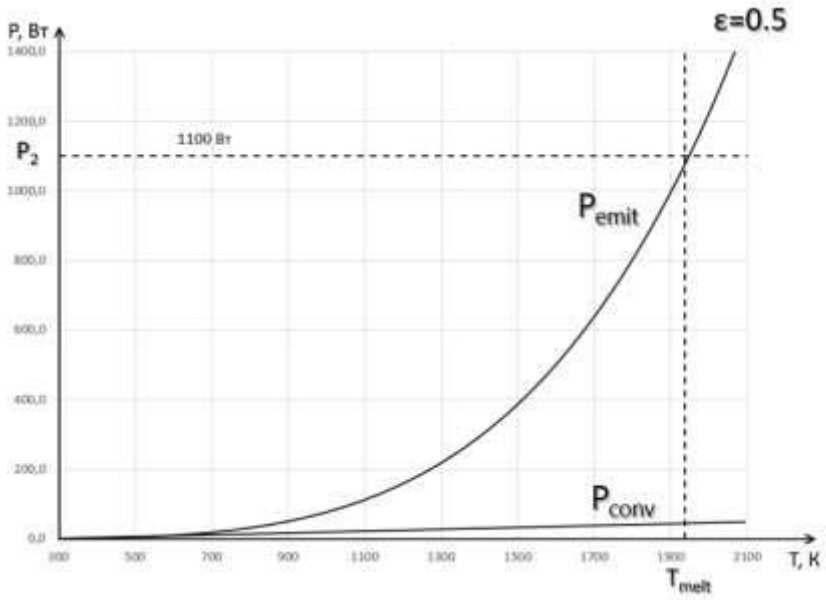


Рис. 2. График тепловых потерь конвекцией и излучением с поверхности титановой заготовки

$$P_{emit} = \varepsilon\sigma T^4 S, \quad (1)$$

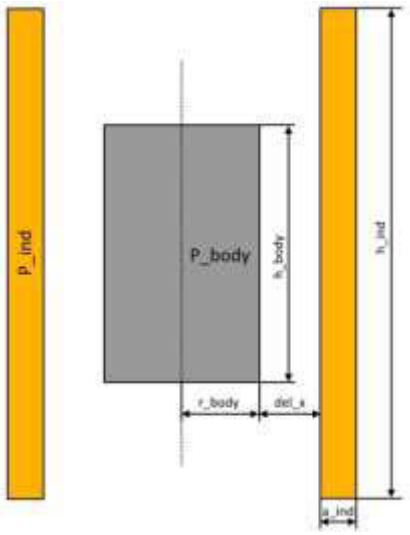
где ε – степень черноты, σ – постоянная Стефана-Больцмана [Вт/м^2·К^4], S – площадь поверхности заготовки [м^2], T – температура плавления титана [К].

$$P_{conv} = \alpha(T - T_0)S, \quad (2)$$

где α – коэффициент теплоотдачи, T_0 – температура окружающей среды [К].

Постановка задачи

На основе разработанной математической модели [2] был проведен численный эксперимент по образованию жидкой фазы внутри цилиндрической титановой заготовки. Основные геометрические и электрические параметры системы приведены на рис. 3.

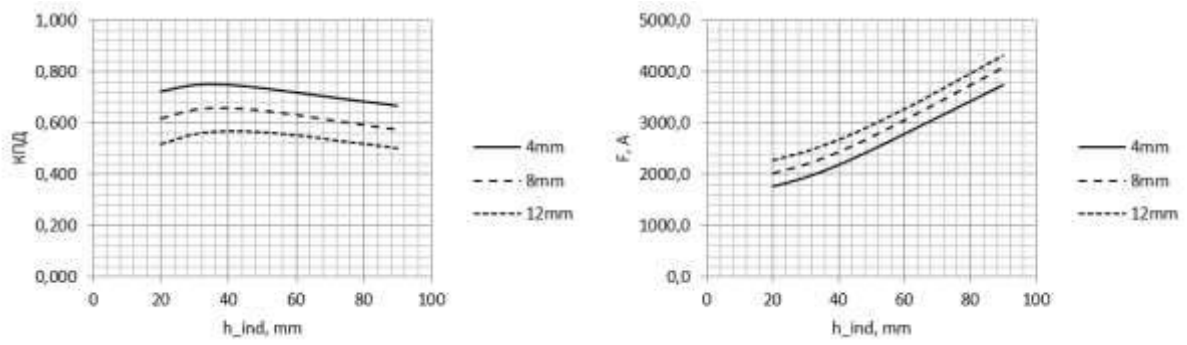


Геометрические параметры	
r_body, мм	10
h_body, мм	33
a_ind, мм	4,5
del_x, мм	4; 8; 12
h_ind, мм	20; 40; 60
Электрические параметры	
f_ind, КГц	20
P_body, Вт	1100
i_ind, А	var

Рис. 3. Геометрия и принятые параметры системы.

Первым делом решается оптимизационная электромагнитная задача в программе Ansys Maxwell для нахождения величины тока, обеспечивающая выделения тепла в заготовке в P_2 = 1100 Вт, при различной высоте индуктора и зазоре между заготовкой и индуктором. Далее решается термогидродинамическая задача с найденными токами в сопряжении Ansys APDL и Fluent. Подробное описание использованной модели и ранее полученные результаты представлены в [2].

Анализ результатов



(а) (б)

Рис.4. График зависимости: а) КПД от высоты индуктора и б) токовой нагрузки при разных зазорах между индуктором и заготовкой

На рисунке 4 представлены результаты решения оптимизационной задачи с двумя изменяющимися переменными: высота индуктора и зазор между заготовкой и индуктором. По данным графикам можно оценить эффективность индукционной установки. Как видно, при увеличении зазора между заготовкой и индуктором экстремумы линий КПД смещаются в большую сторону высоты индуктора.

Для дальнейших термогидродинамических задач был выбран среднее значение зазора (8 мм).

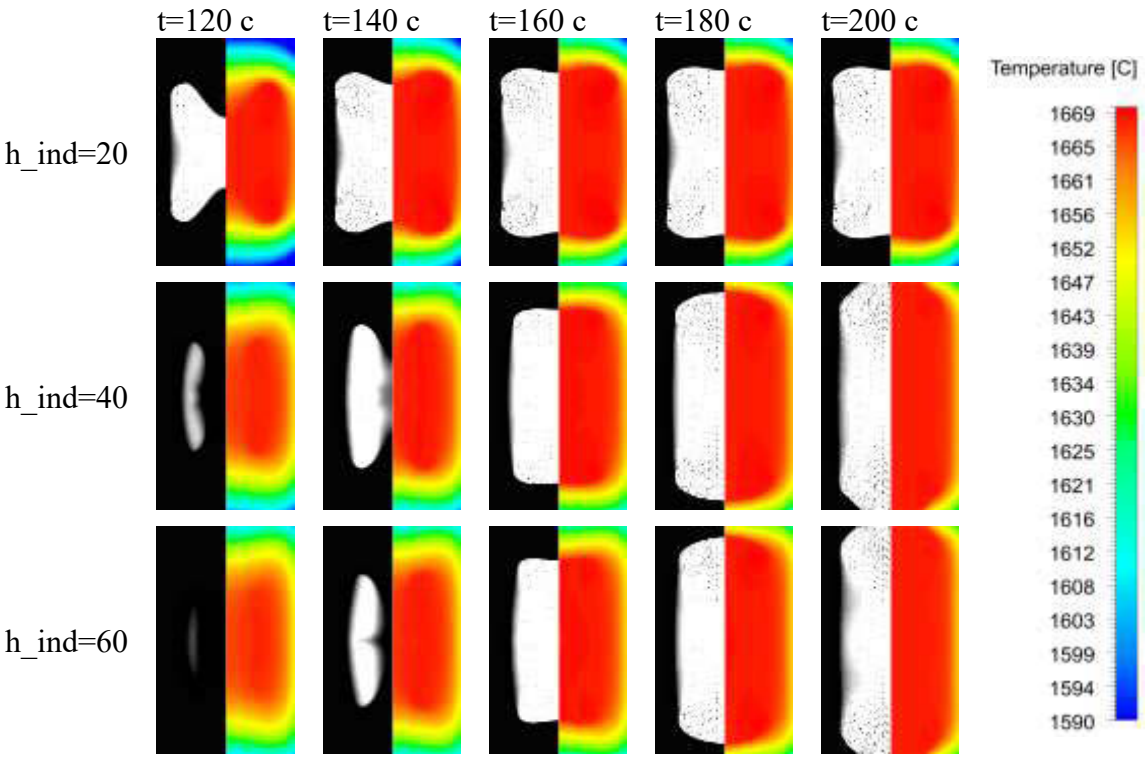


Рис. 5. Доля жидкой фазы с векторами скорости и температурное поле в сечении заготовки

На рисунке 5 представлены результаты решения термогидродинамической задачи по найденным токам решения оптимизационной электромагнитной задачи. По полученным результатам видно, что при высоте индуктора 40 и 60 мм большой разницы не наблюдается. К моменту времени 200 сек происходит проплавление твердой корки в торцевых частях заготовки при высоте индуктора 40 и 60 мм. Как видно из полученных картинок, чем меньше высота индуктора, тем быстрее начинается процесс плавления, сокращая при этом общий процесс плавления, но при этом объем жидкой фазы уменьшается по сравнению с другими случаями. При высоте индуктора 20 мм с момента времени 160 сек происходит установившийся режим. Объем жидкой фазы при дальнейшем нагревании не меняется.

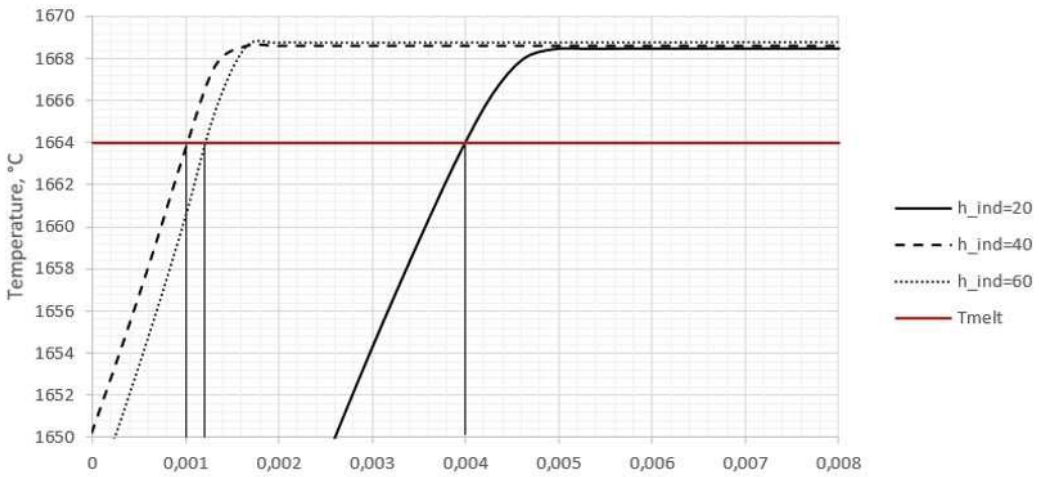


Рис. 6. График температуры по вертикальной оси заготовки

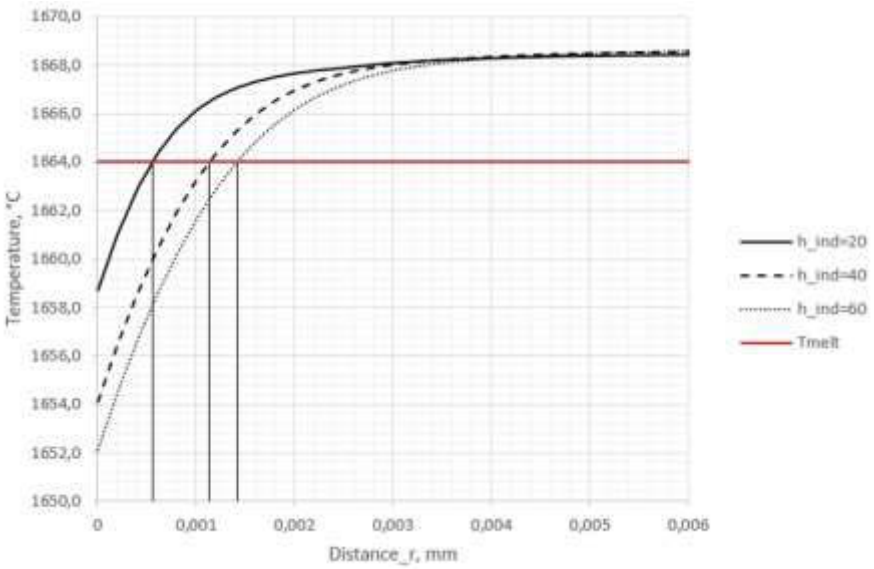


Рис. 7. График температуры по горизонтальной оси заготовки

Построены графики по температуры по вертикальным и горизонтальным осям (рис. 7). По этим графикам можно оценить толщину стенки заготовки в торцевой и боковой части. Был выбран момент времени равной 180 сек, так как при дальнейшем нагревании происходит проплавление стенок в торцевых частях заготовки (при h_ind = 40 и 60). Из полученных результатов более высокий процент жидкой фазы получается при высоте индуктора 40 мм. Так как она наиболее близка к высоте заготовки (высота заготовки 33 мм). Толщины стенок при трех случаях представлена в таблице 2.

Таблица 2.

Толщина торцевой и боковой стенки заготовки

h_ind, мм	Δx, мм	Δy, мм
20	0,55	4,00
40	1,12	1,00
60	1,41	1,20

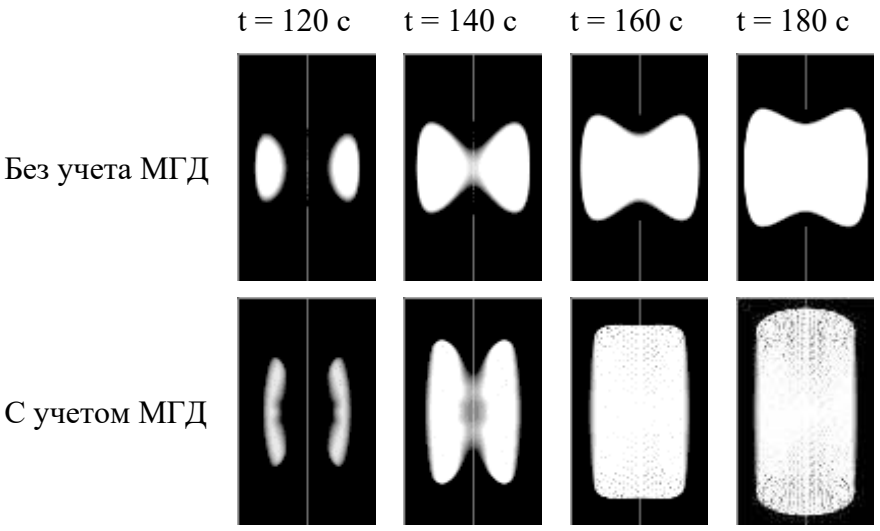


Рис. 8. Динамика образования жидкой фазы внутри титановой заготовки

Также на характер образования жидкой фазы влияет учет МГД процессов (рис.8). Так что для исследования динамики образования жидкой фазы обязательно учитывать МГД процессы для получения правдивых результатов.

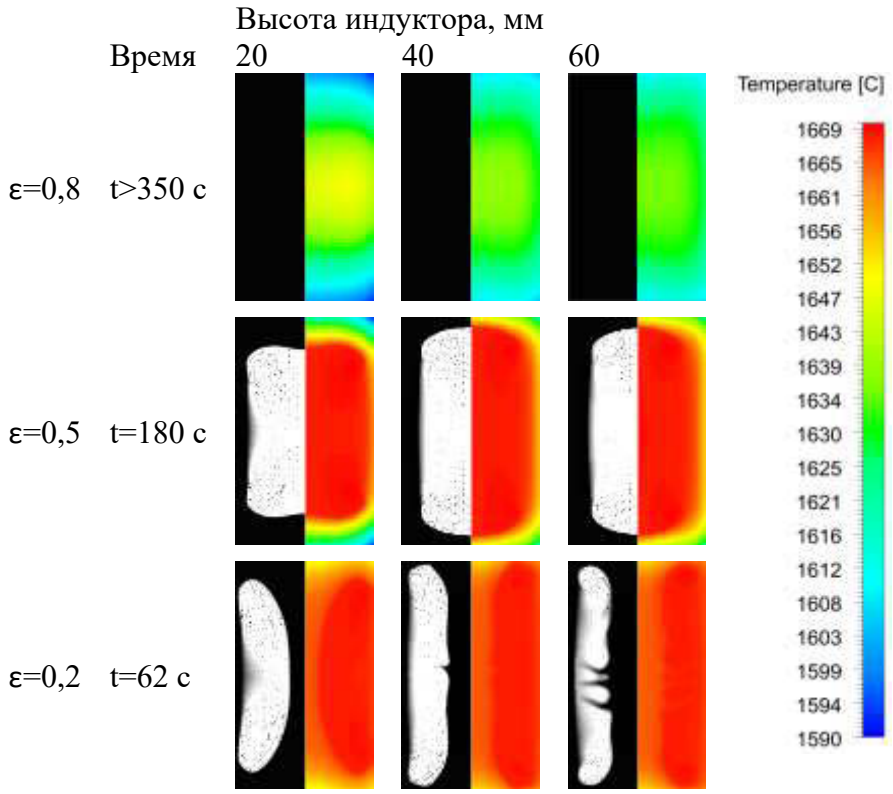


Рис. 9. Процент жидкой фазы и температурное поле с векторами скорости при различной степени черноты

По полученным результатам (рис.9) можно сделать вывод, что для данной задачи, влияние коэффициента черноты очень значительно. При степени черноты равной 0,2 во всех трех случаях происходит проплавлении стенки заготовки, так как отвод тепла излучением уменьшается. А при 0,8 не хватает мощности для плавления, так как все потери идут на излучение.

Заключение

При низкой высоте индуктора начало плавления происходит быстрее, но объем жидкой фазы уменьшается. Однако при высоте индуктора близкой к высоте заготовки, толщина стенки становится тонким, отсюда объем жидкой фазы максимальный. Этот случай является наиболее оптимальным для эффективного использования титанового сплава. При больших высотах индуктора долгое нагревание приводит к проплавлению торцевой части стенок. Большое влияние на процесс плавления оказывает степень черноты заготовки, но также не стоит забывать учитывать магнитогидродинамические процессы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности в рамках научного проекта №16-48-242018 р_офи_м.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технологии электромагнитного получения литых изделий из титана и титановых сплавов / В.Б. Демидович, П.А. Масликов, Д.А. Баранов, А.А. Ковинька // Индукционный нагрев. – 2012. – №2(20), С.14-18
2. Numerical simulation of non-crucible melting of titanium alloy in the alternating electromagnetic field / V.B. Demidovich, M.Y. Khatsayuk, I.I. Rastvorova, V.N. Timofeev, A.A. Maksimov // Магнитогидродинамика. – 2015. – №3(51), С.579-588

RESEARCH OF THE INFLUENCE OF GEOMETRIC PARAMETERS OF THE INDUCTION SYSTEM ON THE CHARACTER OF FORMATION OF THE LIQUID PHASE OF TITANIUM BLANK

V.B. Demidovich [1], M.Y. Khatsayuk [2], A.A. Maksimov [2], V.N. Timofeev [2]

[1] Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI», Saint Petersburg, Russia

[2] Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

Unique possibility of receiving a liquid phase of a titanic alloy in cylindrical blank at induction heating opens prospects of development of essentially new technology of non-vacuum molding of titanic alloys.

By coupling ANSYS and Fluent developed a numerical model of the melting process of the cylindrical blank in variable electromagnetic field. The calculation of the melting process is performed by the "enthalpy-porosity" method with application of model of turbulent flows of k-ω SST in non-stationary setting. Electromagnetic sources of momentum and heat were determined by solving the finite element harmonic tasks on the magnetic vector potential in the system "inductor – blank" on everyone iterations of a hydrodynamic task. On the basis of the constructed model, the effect of geometric parameters on the character of the formation of the liquid phase inside the titanium blank is studied.

To estimate the required melting power of titanium, a plot of thermal losses by radiation and convection with real physical data and dimensions of the titanium blank was constructed.

The initial stage was the optimization electromagnetic problem in the program Ansys Maxwell to find the magnitude of the current at different heights of the inductor and the gap between the workpiece and the inductor. Next, a thermohydrodynamic problem was solved with the currents found in the conjugation of Ansys APDL and Fluent.

The results of the solution of the thermohydrodynamic problem on the found currents of the solution of the optimization electromagnetic problem were obtained and the patterns of the distribution of the temperature field and the liquid phase in the cross section of the billet were made. The temperature graphs are plotted along the vertical and horizontal axes. According to these graphs, the thickness of the workpiece wall in the end and side parts is estimated. The influence of accounting for MHD processes and the degree of blackness on the character of the formation of the liquid phase was also evaluated.

According to the results obtained, it was concluded that at a low height of the inductor, the onset of melting occurs faster, but the volume of the liquid phase decreases. However, when the height of the inductor is close to the height of the workpiece, the wall thickness becomes thin, hence the volume of the liquid phase is the maximum. At high heights of the inductor, long heating leads to penetration of the end part of the walls. A great influence on the melting process is due to the degree of blackness of the workpiece, but also do not forget to take into account the magnetohydrodynamic processes.

XXIII КОНФЕРЕНЦИЯ «АЛЮМИНИЙ СИБИРИ»

XXIII CONFERENCE «ALUMINIUM OF SIBERIA»

Раздел V
ЛИТЬЕ, ОМД И 3D АЛЮМИНИЯ И СПЛАВОВ

Part V
CASTING, TREATMENT AND 3D OF ALUMINIUM AND ALLOYS

ЛИТЬЕ АЛЮМИНИЯ И СПЛАВОВ
CASTING OF ALUMINIUM AND ALLOYS

УПРАВЛЕНИЕ КАЧЕСТВОМ ЛИТЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СИЛУМИНОВ НА ОСНОВЕ ЯВЛЕНИЯ СТРУКТУРНОЙ НАСЛЕДСТВЕННОСТИ

К.В. Никитин, В.И. Никитин

Самарский государственный технический университет, г. Самара, Россия

Анализ общемировых тенденций по управлению качеством литых изделий из сплавов системы Al-Si показывает, что основным направлением является модифицирование их структуры. Модифицирование структуры силуминов может осуществляться с помощью физических воздействий на расплавы, а также за счет введения различных модифицирующих добавок (как правило, лигатур различных составов).

Актуальными являются способы, которые основаны на высокотемпературной обработке расплавов [1-4]. При этом, основное внимание уделяется заэвтектическим сплавам с содержанием кремния 17-20% [2, 3]. Это, вероятно, связано с тем, что данные сплавы могут использоваться как в качестве лигатур, так и в качестве основы для приготовления сплавов поршневого назначения. Показано, что различные виды температурно-временн***о***й обработки заэвтектических расплавов способствуют изменению морфологии и существенному измельчению кристаллов первичного кремния в структуре твердых сплавов. Исследования перегретых расплавов на основе алюминия с различным содержанием кремния с помощью малоуглового рассеяния нейтронов (Small Angle Neutron Scattering – SANS) показали, что в них присутствуют частицы (элементы структуры расплавов), унаследованные от исходных шихтовых материалов [5]

Влияние комплексной обработки на структуру и свойства силуминов исследовалось в работах [6-8]. Обработка сплавов в твердожидком состоянии сдвиговыми деформациями [6] или синтезирование упрочняющих фаз непосредственно в расплаве [7] обеспечивает формирование благоприятных структурных составляющих и высоких физико-механических свойств силуминов. Значительное измельчение кристаллов эвтектического кремния в силумине марки А356.2 (по стандарту США ASTM B179-92) установлено при совместном модифицировании добавками стронция и термовременн***о***й обработкой расплава [9].

По-прежнему большое внимание исследователей уделяется вопросам модифицирования алюминиевых сплавов и разработкам новых составов модификаторов с металлической матрицей [10-12]. В данном направлении можно отметить, что, в основном, исследуется влияние лигатур Al-Ti и Al-Ti-B различных составов. Отмечается [12], что перспективными модификаторами для алюминиевых сплавов являются лигатуры Al-6Ti-0,02C, Al-3Ti-0,15C, Al-1Sc, Al-2Sc, а также лигатуры более сложных составов Al-Ti-C-Sr, которые одновременно воздействуют на кристаллы кремния и на дендриты алюминия в силуминах. При этом подчеркивается, что наибольшую эффективность имеют прутковые лигатуры, которые получаются или твердофазной деформацией из слитков, или совмещенными процессами литья и деформации.

Следует отметить, что в работах по модифицированию сплавов системы Al-Si практически не уделяется внимание эффективности модифицирования в зависимости от суммы легирующих элементов в сплавах.

Наиболее существенным недостатком силуминов является их невысокая пластичность (0,5-5%), что не позволяет использовать их в качестве деформируемых материалов. Применение модифицирования флюсовыми реагентами, длительные режимы термообработки (Т4, Т5), повышенные скорости охлаждения при кристаллизации способствуют увеличению пластичности, но при этом не повышают склонность силуминов к деформационной обработке.

В настоящей работе представлены результаты по эффективности различных модификаторов с металлической матрицей в зависимости от суммы легирующих элементов в силуминах промышленных марок, а также по комплексному влиянию ряда технологических параметров на деформируемость бинарных силуминов эвтектического и заэвтектического составов.

Материалы и методика экспериментов

Исследовали влияние микрокристаллических модификаторов на структуру и свойства пяти марок промышленных силуминов.

Компоненты шихты и виды реагентов для рафинирования сплавов представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Компоненты шихты, используемые для приготовления сплавов

Марка сплава	ГОСТ	Компоненты шихты	Вид реагентов для рафинирования
АК7ч	1583-93	чушковые алюминий марки А7, силумин марки СИЛ0, магний марки Мг90	Рафинирование хлористым цинком в количестве 0,2% от массы плавки
АК9ч		чушковые алюминий марки А7, силумин марки СИЛ0, магний марки Мг90, лигатура AlMn10	Рафинирование смесью солей 33%NaCl+67%KCl в количестве 0,1% от массы плавки
АК8М3ч		Чушковый сплав	-
АК6М2		Отходы в виде кокильных образцов для механических испытаний	-
АК10М2Н	30620-98	Отходы в виде бракованных поршней	-

Сплавы готовили в печи сопротивления в графито-шамотном тигле емкостью 10 кг по алюминию. Небольшую часть готовых сплавов заливали в водоохлаждаемый валковый кристаллизатор, получая ленты толщиной 1,5-2,0 мм. Кристаллизация сплавов при этом происходила со скоростью охлаждения $\upsilon_{охл} \sim 10^3$ ^{0}C/c. Согласно классификации такой вид шихты относится к модифицирующим микрокристаллическим переплавам (ММкП) [13-15]. Оставшуюся часть готовых сплавов заливали в чугунные изложницы, получая чушки толщиной 20-25 мм. Химические составы сплавов соответствовали требованиям ГОСТ.

Эксперименты по модифицированию сплавов проводили в настольных печах сопротивления GRAFICARBO в стальных, окрашенных противопригарной краской, тиглях емкостью 0,4 кг по алюминию. Навески сплавов раздельно расплавляли и при температуре 740 ± 10^0C осуществляли модифицирование. После выдержки в течение 10 мин производили заливку расплавов в чугунный кокиль, получая опытную отливку типа «Пластина» толщиной 15 мм. Характеристики применяемых модификаторов и их количества, вводимые в расплавы, представлены в табл. 2.

Временное сопротивление и относительное удлинение определяли в литом состоянии на вырезанных из отливки образцах (ГОСТ 1497-84).

Таблица 2

Характеристика применяемых модификаторов

№ п/п	Состав модификатора	Количество, вводимое в сплав, %	Способ получения (производитель)
1	ММкП*	0,1-1,5 (по массе)	Заливка в валковый водоохлаждаемый кристаллизатор ($\upsilon_{охл}$~10^3 ^{0}C/c)
2	AlTi5	0,01-0,03 (по Ti)	Заливка в водоохлаждаемый кристаллизатор ($\upsilon_{охл}$~10^2 ^{0}C/c)
3	AlSr10	0,01-0,03 (по Sr)	Заливка в валковый водоохлаждаемый кристаллизатор ($\upsilon_{охл}$~10^3 ^{0}C/c)
4	AlTi5B1	0,005-0,02 (по Ti)	Пруток, получаемый деформацией (фирма КБМ, Нидерланды)

*ММкП – модифицирующий микрокристаллический переплав соответствующего сплава по табл. 1.

** Модификаторы 1-3 получали в Центре литейных технологий СамГТУ.

*** Химические составы модификаторов 2-4 соответствовали ГОСТ 53777-2010.

Эксперименты по деформируемости силуминов проводили в Центре литейных технологий СамГТУ и в лаборатории кафедры ОМД СГУ им. С.П. Королева. Готовили бинарные силумины 2-х составов с содержанием кремния 10,5 и 18% из шихтовых материалов технической и повышенной чистоты. Плавки проводили в печи сопротивления, получая предварительные чушковые сплавы заливкой в чугунные изложницы. В отдельных экспериментах осуществляли модифицирование малыми добавками ММкП соответствующих бинарных силуминов. В качестве дополнительной обработки применяли перегрев расплавов до 1100$\pm^0$C с изотермической выдержкой при температуре перегрева 10 мин. Плоские слитки толщиной 7 мм для деформации получали литьем погружением стального кокиля специальной конструкции в готовый расплав. Деформацию опытных слитков на комбинированном прокатном стане «DIMA Machinen GmbH» по трем схемам деформации: холодная, горячая и комбинированная (горячая+холодная).

Результаты экспериментов и их обсуждение

Влияние степени легированности промышленных силуминов на эффективность модификаторов

Исследуемые сплавы существенно отличаются друг от друга суммой легирующих элементов, интервалы которых регламентируются соответствующими стандартами (рис. 1).

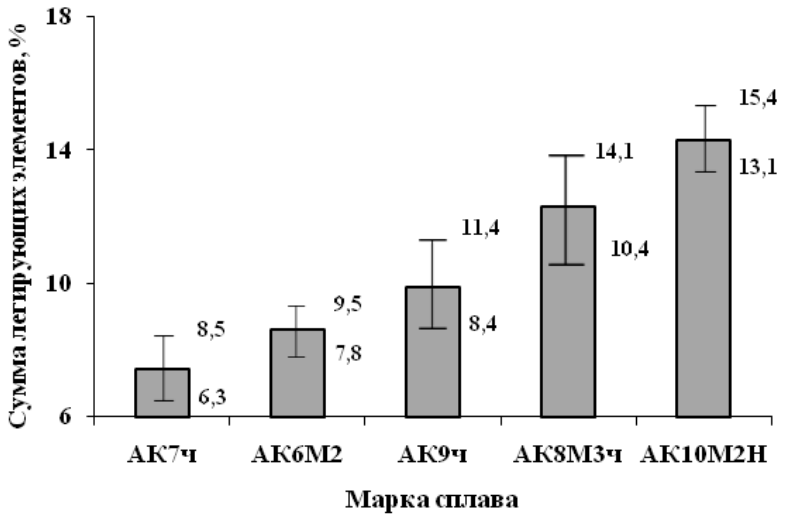


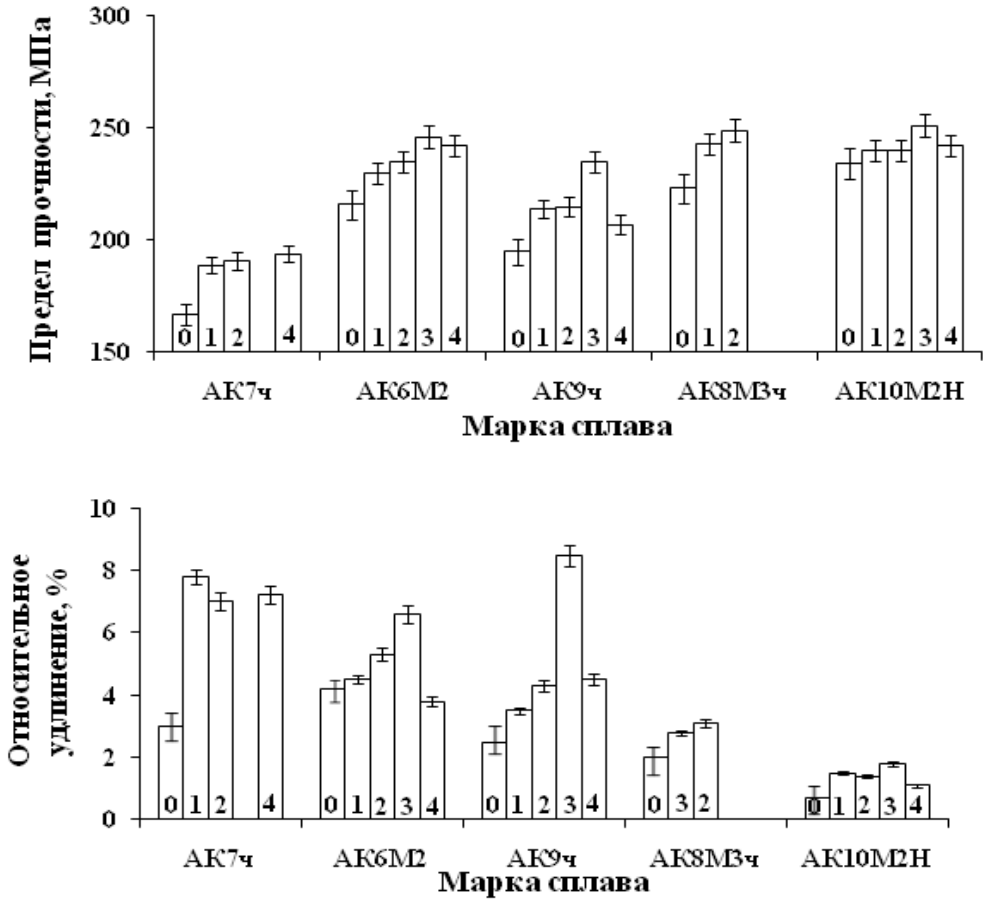
Рис. 1. Распределение сплавов по сумме легирующих элементов (цифры у планок – минимально и максимально допустимое содержание суммы легирующих)

В табл. 3 приведены оптимальные количества модификаторов, при которых были получены наиболее высокие значения физико-механических свойств у исследуемых силуминов. На рис. 2 представлено влияние модификаторов при их оптимальной добавке (по табл. 3) на механические свойства сплавов.

Таблица 3.

Оптимальные количества модификаторов в зависимости от марки силуминов

Марка сплава	Состав модификатора и его оптимальное количество (%)			
	ММкП (по массе)	AlTi5 (по Ti)	AlSr10 (по Sr)	AlTi5B1 (по Ti)
АК7ч	0,6	0,05	-	0,02
АК6М2	0,5	0,02	0,02	0,015
АК9ч	0,5	0,02	0,015	0,01
АК8М3ч	0,4	0,03	-	-
АК10М2Н	0,3	0,01	0,01	0,01



0 – без модифицирования; 1-4 – модификаторы по табл. 2

Рис. 2. Влияние вида модификаторов при их оптимальном количестве (по табл. 3) на механические свойства сплавов

Анализ полученных результатов позволил установить взаимосвязь между суммой легирующих элементов в силуминах и оптимальным количеством вводимых модификаторов (рис. 3).

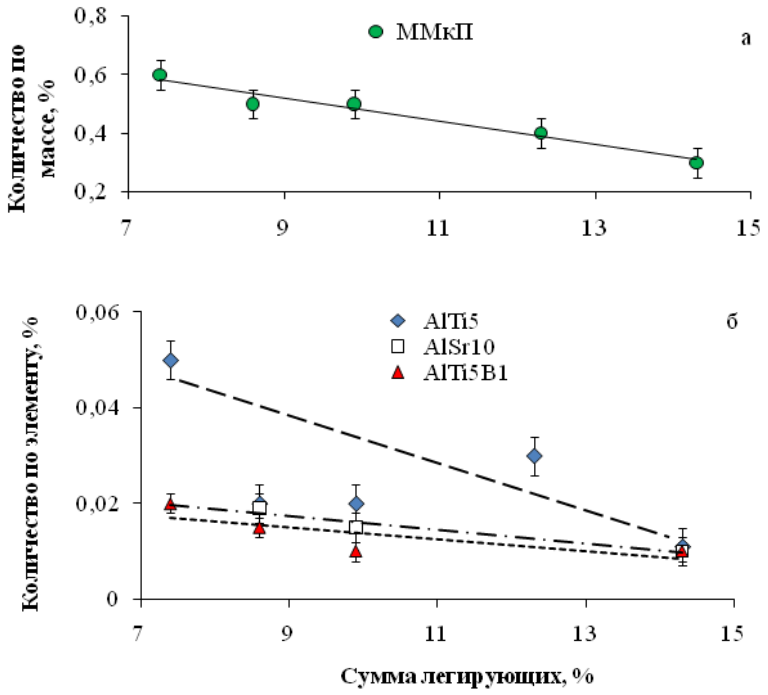


Рис. 3. Влияние суммы легирующих элементов в силуминах на оптимальное количество модификаторов, обеспечивающее наибольший прирост свойств в исследованном диапазоне: а – при модифицировании добавками ММкП; б – при модифицировании микрокристаллическими лигатурами

Обобщенный анализ полученных результатов показал, что с увеличением суммы легирующих элементов в сплавах отмечается устойчивая тенденция к снижению расхода модификаторов.

Увеличение суммы легирующих элементов способствует формированию дисперсной структуры сплавов и избыточных интерметаллидных фаз. При внесении металлических модификаторов выше некоторого определенного количества, вероятно, происходит перемодифицирование и огрубление структурных составляющих, что вызывает снижение механических свойств.

С увеличением содержания кремния усиливается модифицирующее воздействие лигатуры AlSr10, причем, при меньших количествах вводимого в сплавы стронция.

Следует отметить эффективность модифицирующих микрокристаллических переплавов. Причем, с увеличением суммы легирующих элементов в сплавах растет и эффективность добавок ММкП со снижением их расхода от 0,6 до 0,3% по массе.

Деформируемость бинарных силуминов

Испытания слитков бинарных силуминов Al+10,5%Si и Al+18,0%Si до деформации показали, что наибольшие значения относительного удлинения достигали у сплавов, приготовленных из шихтовых материалов повышенной чистоты. Модифицирование добавками ММкП и перегрев способствовали дальнейшему увеличению пластичности.

При холодной прокатке степень деформации не превышала 9-12%. При этом отмечалось растрескивание боковых граней слитков. При дальнейшем увеличении степени деформации происходило разрушение образцов.

Горячей деформации подвергались слитки эвтектического состава Al+10,5%Si. Степень деформации при этом составляла 61-62%.

Наибольшую степень деформации (91-93%) без разрушения образцов достигали при комбинированной прокатке.

Эксперименты по разработке технологии получения деформируемых силуминов продолжаются.

Заключение

На основании проведенных исследований установлена зависимость расхода модификатора от суммы легирующих элементов в промышленных силуминах. С увеличением данного показателя от 7,35% (АК7ч) до 14,3% (АК10М2Н) оптимальный расход модифицирующего микрокристаллического переплава (ММкП) снижается с 0,6 до 0,3% по массе. Снижается оптимальное количество вводимого титана с 0,05 до 0,01% при использовании лигатуры AlTi5 и с 0,02 до 0,01% при использовании лигатуры AlTi5B1. Такая же тенденция установлена и для лигатуры AlSr10. Результаты исследований позволяют сформулировать важный практический вывод: *оптимальный расход металлического модификатора зависит от его модифицирующей способности, а также суммы легирующих элементов в модифицируемом силумине.*

Использование основных закономерностей явления структурной наследственности и применение комбинированных схем деформации позволяют получать деформируемые бинарные силумины, способные прокатываться при высоких степенях деформации (до 93%).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Mishra R.K., Venkatesh R.* Theoretical evaluation of structural and various associated properties of Al-Si melts // Chemical Physics. 2008. Vol. 354. No 1-3. P. 112-117.
2. *Piątkowski J.* The effect of Al-17wt.%Si alloy melt overheating on solidification process and microstructure evolution // Solid State Phenomena. 2011. Vol. 176. P. 29-34.
3. *Shittu M.D., Ibitoye S.A., Olawale J.O., Popoola A.P.I.* Superheat influence on mechanical properties of cast hypoeutectic aluminium-silicon alloy // International Journal of Cast Metals Research. 2012. Vol. 25. No 3. P. 170-175.
4. *Piątkowski J., Gajdzik B., Matuła T.* Crystallization and structure of cast A390.0 alloy with melt overheating temperature // Metalurgija. 2012. Vol. 51. No 3. P. 321-324.
5. Calvo-Dahlborg M., Popel P.S., Kramer M.J., Besser M., Morris J.R., Dahlborg U. Superheat-dependent microstructure of molten Al–Si alloys of different compositions studied by small angle neutron scattering // Journal of Alloys and Compounds. 2013. Vol. 550. P. 9-22.
6. *Dhindaw B.K*. Effect of intensive shearing on morphology of primary silicon and properties of hypereutectic Al-Si alloy // Materials Science and Technology. 2010. Vol. 26. No 8. P. 975-980.
7. *Liu Z., Xie M.* Hypereutectic Al-Si-Mg in situ composite prepared by melt superheating // Advanced Materials Research. 2011. Vol. 194-196. P. 113-116.
8. *Sun Y., Wang Q., Geng H.* Effects of complex modificating technique on microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al-Si alloys // Journal of Materials Science. 2012. Vol. 47. No 5. P. 2104-2109.
9. *Al Kahtani S.A.* Effect of melt thermal treatment on eutectic silicon particles characteristics in cast Al-Si-Mg alloys // Advances in Materials Science and Applications. 2013. – Vol. 2. – Issue 4. P. 144-153.
10. *Nagendra Prasad K., Kumar R.* Investigations on effects of grain refinement on aluminum alloy casting // International Journal of Emerging Trends in Engineering and Development. 2015. Vol. 4. Issue 5. P. 490-501.
11. *Rathod N. R., Manghani J.V.* Effect of modifier and grain refiner on cast Al-7Si aluminum alloy: a review // International journal of emerging trends in engineering and development. 2012. Issue 2. Vol.5. P. 574-581.

12. *Geetesh G., Rupinderpreet S.* Review of the Latest Developments in Grain Refinement // International Journal of Modern Engineering Research. 2012. Issue.4. Vol.2. P. 2724-2727.
13. *Никитин В.И., Никитин К.В.* Научные принципы создания нового класса мелкокристаллических модификаторов для металлических расплавов // Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов: Матер. IV-й междунар. конф. (г. Москва, 26-29 апреля 2005 г.). М.: Знание, 2005. С.297-307.
14. *Никитин В.И., Никитин К.В.* Наследственность в литых сплавах. М.: Машиностроение-1, 2005.
15. *Никитин К.В., Никитин В.И., Тимошкин И.Ю.* Управление качеством литых изделий из алюминиевых сплавов на основе явления структурной наследственности. М.: Радуница, 2015.

QUALITY CONTROL OF Al-Si CASTINGS BASED ON THE STRUCTURAL HEREDITY EFFECT

K.V. Nikitin, V.I. Nikitin, I. Yu. Timoshkin

Samara State Technical University, Samara, Russia

Increasing of the amount of alloying elements in the industrial silumins causes the formation of the structure of excess intermetallic phases.

When incorporated in such alloys modifiers above a certain amount occurs the coarsening of structural components, that may cause the decrease of physico-mechanical properties of cast alloys. With increasing amount of alloying elements in alloys of 7.35% (AK7ch) to 14.3% (AK10M2N) the optimum flow rate of the modifier of microcrystalline remelting (MMcR) is reduced from 0.6 to 0.3 mass%. Reduces the optimal amount of titanium from 0,05 to 0,01% when using master alloy AlTi5 and from 0,02 to 0,01% when using the master alloy AlTi5B1. With increasing silicon content increases the modifying effect of the AlSr10 master alloy, and, in smaller amounts injected into the alloys of strontium.

It is shown, that the flow modifiers must be determined based on their ability modifier and the amount of alloying elements in the modified alloy.

The results of research on technologies for producing wrought silumin given. It is shown, that the use of the basic regularities of structural heredity allows rolling binary silumins with the degree of deformation of up to 93%.

Key words: industrial silumins, the amount of alloying elements in the alloy, the modifier of microcrystalline remelting (MMcR), microcrystalline modifying master alloy, optimized flow of modifiers, phenomenon of structural heredity, deformability, rolling silumins

ПЕРЕРАБОТКА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ 6XXX – ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Samuel R. Wagstaff

Novelis Inc., Sierre, Швейцария

Введение

Экономические и экологические преимущества переработки хорошо известны и задокументированы. В сравнении с другими материалами, производимыми повсеместно в больших количествах, алюминий предоставляет значительные энергетические преимущества в отношении первичного и вторичного производства: 186 МДж/кг для производства первичного алюминия и 10-20 МДж/кг для вторичного [1]. При наличии финансовых, энергетических и экологических диапазонов, определяемых на уровне правительства или руководства, многие производители алюминия имеют фиксированные целевые показатели для использования вторичных материалов. К сожалению, в продуктах переработки химический состав редко соответствует исходному на 100%, поскольку при использовании и переработке происходит накопление примесей, что затрудняет достижение поставленных целей [2].

В рамках поисков путей увеличения объемов продуктов переработки научные исследования говорят о том, что накопление примесных элементов вызывает глубокую озабоченность. В случае алюминия имеется обширный перечень проблемных элементов, которые могут влиять на механические или химические свойства сплавов, в том числе: Si, Mg, Ni, Pb, Cr, Fe, Cu, V, и Mn [3-4, 5, 6, 7, 8, 9]. Использование вторичных металлов вызвано металлургическим решением, руководствующимся законами термодинамики, при этом цена отделения нежелательных элементов определена. Без наличия экономичных или четко определенных процедур удаления этих примесных элементов производственники, работающие с расплавами, должны принимать во внимание потребности заказчиков при включении таких веществ в производственный поток.

Обоснование

Одним из элементов, представляющих особый интерес алюминиевой промышленности, является железо и его влияние на показатели продуктов, полученных деформацией, после термомеханической обработки. Низкая растворимость в твердом состоянии означает, что железо почти однородно находится по границам зерен, образующих сложную интерметаллидную систему, которая обеспечивает некоторые преимущества в ходе дальнейшей переработки (например, рекристаллизация). Железосодержащее соединение образуется обычно за счет жёсткого контроля диапазона составов. Однако по мере приближения к границам этих диапазонов за счет увеличения содержания вторичного материалов точные показатели объемных долей и даже тип таких соединений могут измениться (см. Приложение 1).

Железо является типичной примесью при производстве первичного алюминия процессом Байера, в ходе которого боксит (природная руда) преобразуется в глинозем (сырье), и последующим процессом электролитического восстановления Эру–Холла, в ходе которого глинозем преобразуется в расплав алюминия (> 950 °C). В зависимости от качества руды и технологических параметров в расплаве первичного глинозема обычно содержится 0.02-0.15% железа, в среднем около 0.07-0.10%.

На данном этапе не существует общепризнанной процедуры экономичного удаления железа из алюминия, поэтому упомянутые значения железа являются типичными начальными показателями, дальнейшие операции плавки приводят лишь к их повышению. Железо может попадать в расплав на следующие этапах переработки за счет двух основных механизмов:

- Жидкий алюминий может растворять железо, находящееся на незащищенных инструментах и/или печном оборудовании. При равновесных условиях уровни железа могут

достигать 2.5 вес.% в жидкой фазе при обычных температурах переработки (~700 °C) и до 5.0 вес. % для расплава, выдерживаемого при 800 °C [**Ошибка! Закладка не определена.**].

- Железо может попадать в расплав алюминия за счет добавления низкокачественных легирующих материалов, например, кремния, или за счет добавления лома, в котором содержание железа выше базовых показателей первичного металла.

Эти два механизма совместно являются причиной продолжающегося роста содержания железа при каждом последующем цикле переплавки, а также более высокого содержания железа во вторичных сплавах (после переработки) в сравнении с исходным первичным материалом. Обычно в коммерческих сплавах содержится умеренное количество железа, обеспечивающее равновесие между преимуществами за счет цен восстановленного металла и приемлемой утраты некоторых механических характеристик.

Хотя железо считается растворяемым в жидком алюминии и его различных сплавах, его растворимость в твердом состоянии весьма низка (макс. 0.05 вес.%, 0.025 ат. %) [**Ошибка! Закладка не определена.**], а значит, имеется тенденция к его осаждению с прочими элементами и образованию различных интерметаллических соединений [11]. При отсутствии Si основными образующимися фазами являются Al_3Fe и Al_6Fe, однако при наличии кремния, как это имеет место в основных коммерческих сплавах, основными фазами являются гексагональная фаза α-Al_8Fe_2Si и моноклинная/орторомбическая фаза β-Al_5FeSi [12]. Если наряду с кремнием присутствует магний, альтернативной образующейся фазой может являться π-$Al_8FeMg_3Si_6$. Более подробную информацию по железосодержащим интерметаллическим фазам можно найти в ряде экспериментальных исследований и обзорных работ, опубликованных в разное время [13, 14, 15, 16, 17, 18].

Многие авторы анализировали влияние железа на механические свойства сплавов алюминия и кремния [15, 16, 18,]. Отрицательное влияние The железа начинает сказываться непосредственно при низком содержании железа, но становится значительным после превышения критического уровня (в зависимости от состава сплава). Критический уровень железа напрямую зависит от концентрации кремния в сплаве. По мере увеличения содержания кремния в сплаве содержание железа, которое является приемлемым до начала образования β-фазы, также начинает возрастать.

Все эти выводы были подтверждены для ряда литейных сплавов, но очень мало исследований было проведено для аналогичных деформируемых сплавов. С учетом возможных изменений интерметаллических соединений за счет магния и кремния в этой работе проводились исследования на слитках марки 6XXX (Al-Mg-Si) с целью определения возможного влияния содержания железа на рабочие механические характеристики таких сплавов.

Экспериментальная часть

Экспериментальные данные получены в ходе кампании, проводимой с 950 промышленными слитками, полученными технологией полунепрерывного литья. С учетом наличия слитков и времени обработки в качестве подходящего сплава был выбран AA6008. Диапазоны химического состава сплава AA6008 приведены в Таблице 1.

Таблица 1.

Технические характеристики сплава AA6008, использованного для подготовки исходного материала

Si (%)	Mg (%)	Fe (%)	Mn (%)	Cu (%)	Cr (%)
0.5-0.9	0.4-0.7	0.35 Max	0.3 Max	0.30 Max	0.30 Max

Исходный материал приготавливали из различных составов в рамках свойств нужного сплава. Из расплавов удаляли газы пузырьками аргона во вращающемся дегазаторе, подвергали фильтрации и рафинированию зерна согласно промышленным процедурам. Поскольку

точный контроль каждого параметра невозможен для всех 950 слитков, последующий статистический анализ показал, что отклонения в рамках этих процедур не оказали влияния на эти исследования.

После отливки слитки обрабатывали, гомогенизировали и очищали. Затем их подвергали предварительному нагреву и горячей прокатке на реверсивном стане, параметры обработки старались обеспечивать одинаковыми для всех экспериментальных слитков. Затем слитки подвергали завершающей холодной прокате и направляли на линию непрерывного отжига с получением твердого раствора (CASH) для окончательной закалки. После этой обработки из каждой катушки брали пробы для анализа механических свойств. Определение механических свойств приведено в Приложении 2.

Результаты

На Рис. 1 представлена контурная диаграмма зависимости предела прочности (Rp0.2) от содержания железа и кремния. Можно видеть, что предел прочности меняется примерно в пределах 30 МПа, минимальное значение находится в правом нижнем углу и соответствует зоне с высоким содержанием железа и низким содержанием кремния. Самая высокая прочность находится в верхнем левом углу и соответствует зоне с низким содержанием железа и высоким содержанием кремния.

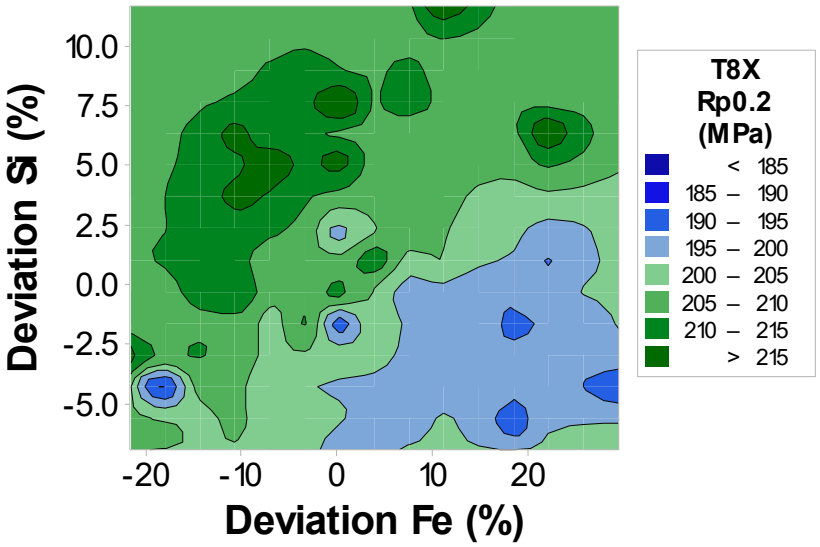


Рис. 1. Контурная диаграмма зависимости предела прочности T8X (Rp0.2) от содержания железа и кремния.

На Рис. 2 представлена контурная диаграмма зависимости прочности на растяжение (Rm) от содержания железа и кремния. Как и на Рис. 1, можно видеть, что Rm меняется примерно в диапазоне 30 МПа, минимальные значения Rm находятся в нижнем правом углу, что соответствует зоне с высоким содержанием железа и низким содержанием кремния. Максимальные значения находятся в верхнем левом углу, что соответствует зоне с низким содержанием железа и высоким содержанием кремния.

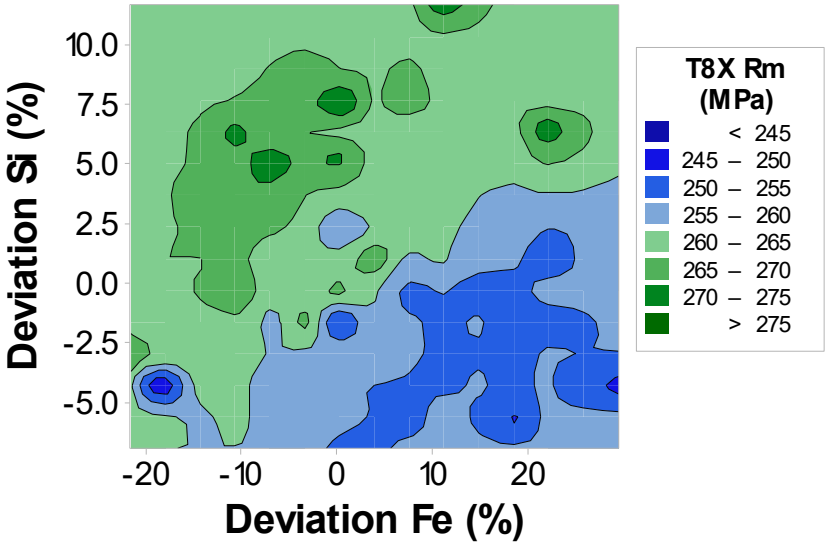


Рис. 2. Контурная диаграмма зависимости предела прочности на растяжение T8X (Rm) от содержания железа и кремния.

На Рис. 3 представлена контурная диаграмма зависимости общего удлинения от содержания железа и кремния. Можно видеть, что общее удлинение меняется примерно в диапазоне 2.0 %, минимальные значения удлинения находятся в верхнем левом углу, что соответствует зоне с высоким содержанием кремния и низким содержанием железа.

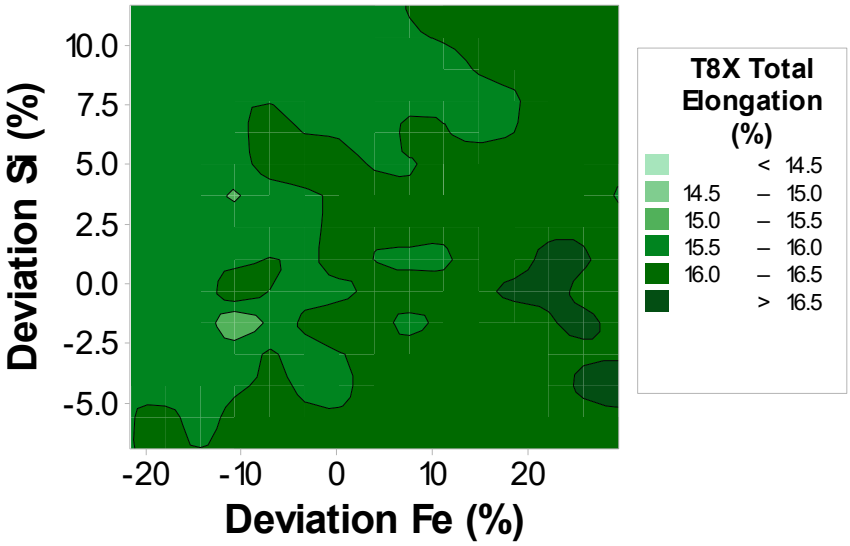


Рис. 3. Контурная диаграмма зависимости общего удлинения T8X от содержания железа и кремния.

На Рис. 4 представлена контурная диаграмма зависимости однородного удлинения от содержания железа и кремния. Как и в случае общего удлинения, однородное удлинение меняется примерно в диапазоне 2.0 %. Карта однородного удлинения однородна в диапазоне 12.5-13.0%. Однако имеется область более высокого удлинения в правом нижнем углу, что соответствует зоне с высоким содержанием железа и низким содержанием кремния.

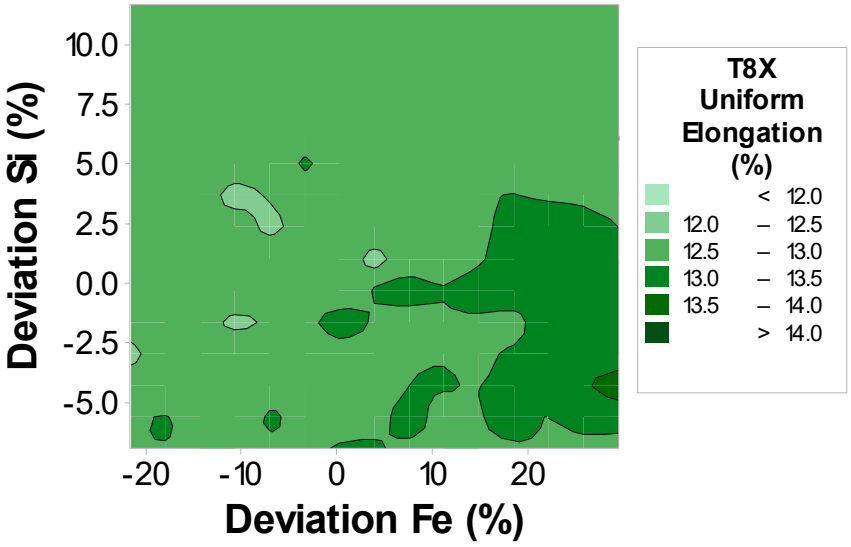


Рис. 4. Контурная диаграмма зависимости однородного удлинения T8X от содержания железа и кремния.

Обсуждение

Основной целью этих исследований было изучение влияния увеличения примесных продуктов при переработке слитков AA6008. Одним из наиболее интересных результатов является наличие почти 30 МПа размаха свойств гибкости в зависимости от содержания железа и кремния. Из Рис. 1 и 2 следует, что минимальная прочность соответствует зонам с высоким содержанием железа и низким содержанием кремния. Вероятно, это вызвано связями между фазами, содержащими кремний (и магний), с фазами, содержащими железо, во время их кристаллизации или разложения твердого раствора. Это означает, что кремний, необходимый для образования упрочняющей фазы Mg_2Si, будет недоступен после упрочняющей закалки, что приведет к снижению прочности (Rp0.2 и Rm). Как и в работах других исследователей сплавов Al-Si [**Ошибка! Закладка не определена.**,**Ошибка! Закладка не определена.**,**Ошибка! Закладка не определена.**] в отношении критического содержания кремния (см. Обоснование), можно видеть, что существует линия разграничения между высокой и низкой прочностью, пролегающая от нижнего левого (низкое содержание железа и кремния) вверх и до правого угла (возрастающее содержание кремния и железа). На основании расчетов по фазовой диаграмме мы может проверить, что фазы, содержащие железо, могут связывать до 50 вес. % кремния (0.2% Fe связывает 0.1% Si), что примерно соответствует наклоны линии разграничения на Рис. 1 и 2. Важно, что высокой содержание железа не всегда на 100% негативно влияет на показатели прочности, если имеется избыток кремния для замены связанного фазами железа.

Обычно добавление железа в алюминиевые сплавы связано с соответствующим снижением удлинения и даже преждевременного отказа за счет образования трещин вокруг зон избыточного содержания железа. В рамках наших исследований такие наблюдения были ограничены, поскольку ранее верхний предел железа был ограничен во избежание такого сценария. Вопреки очевидному, зоны с высоким содержанием железа и низким содержанием кремния имеют более высокое удлинение, чем зоны с низким содержанием железа и высоким содержанием кремния. Вероятно, это вызвано снижением содержания упрочняющих фаз (Mg_2Si) в составах с высоким содержанием железа. Недостаток упрочняющих фаз соответствует снижению взаимодействию при осаждении–дислокации, что приводит к более высокому удлинению, но и к меньшей прочности.

Выводы

Мы провели ряд экспериментов по исследованию влияния увеличенного содержания примесей при переработке на механические свойства алюминиевого деформируемого сплава AA6008. Увеличение содержания железа без увеличения содержания кремния может уменьшить механические свойства на 15 МПа, тогда как обеспечение высокого содержания кремния при низком содержании железа может улучшить механические свойств на 15 МПа в диапазоне состава сплава AA6008. Такие размахи могут быть значительными, и хорошо известно, что незначительные изменения состава могут привести к существенным изменениям механических свойств алюминиевых сплавов. Принимая этого во внимание, важно признать, что нельзя относиться к диапазонам составов как к абсолютной технологической карте. Напротив, следует анализировать термодинамические реакции, происходящие на всем производственном маршруте. В случае со сплавом AA6008 увеличение содержания примесных элементов при переработке (повышенное содержание железа) должно быть компенсировано содержанием кремния для равновесных реакций железо–кремний. Предварительный анализ такого рода является единственной стратегией, которую можно применять при попытках увеличения использования вторичного материала в деформируемых сплавах.

Приложение 1

Термодинамика конкурентного зарождения центров кристаллизации

Движущая сила начала осаждения (D^{α}) фазы (α) из жидкости с составом X_0^L схематически представлена ниже на Рис. 5.

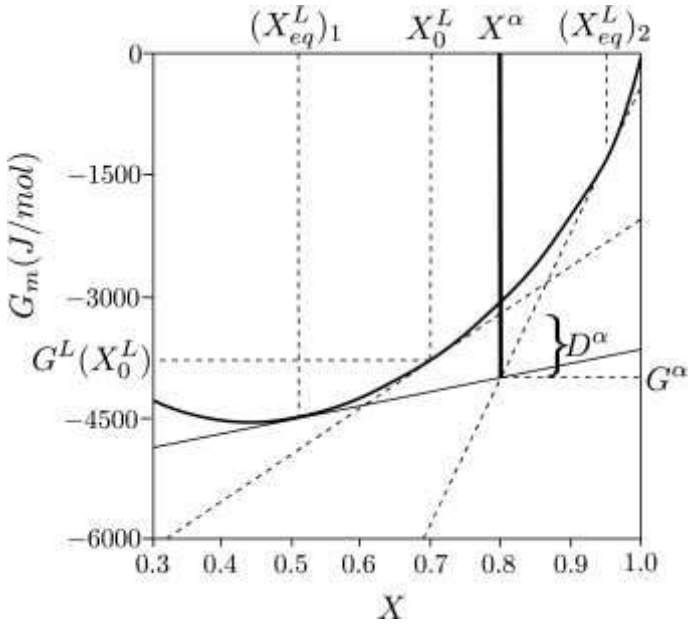


Рис. 5. Движущая сила осаждения бинарной α фазы
из перенасыщенного жидкого раствора.

Исходя из этого, D^{α}можно переписать следующим образом:

$$D^{\alpha} = G^L(X_0^L) + \left(\frac{\partial G^L}{\partial X^L}\right)_{X_0^L}(X^{\alpha} - X_0^L) - G^{\alpha}$$

Кроме того, можно переписать это уравнения таким образом:

$$D^{\alpha} = G^L(X_0^L) + \left(\frac{\partial G^L}{\partial X^L}\right)_{X_0^L}(X^{\alpha} - X_0^L) - G^L(X_{eq}^L) - \left(\frac{\partial G^L}{\partial X^L}\right)_{X_{eq}^L}(X^{\alpha} - X_{eq}^L)$$

Если мы разложим $\left(\frac{\partial G^L}{\partial X^L}\right)_{X_0^L}$ и $G^L(X_{eq}^L)$ с использованием усеченного ряда Тейлора, это уравнение примет следующий вид:

$$D^\alpha = (X^\alpha - X_0^L)\, x \left(\frac{\partial^2 G^L}{(\partial X^L)^2}\right)_{X_0^L} x \left(X_0^L - X_{eq}^L\right)$$

Можно видеть, что при низком перенасыщении движущая сила D^α линейно зависит от перенасыщения $X_0^L - X_{eq}^L$, разницей между исходным составом жидкости и стехиометрической фазы $X^\alpha - X_{eq}^L$, а также от наклона кривой зависимости свободной энергии Гиббса жидкой фазы $\left(\frac{\partial^2 G^L}{(\partial X^L)^2}\right)_{X_0^L}$. от концентрации.

При обобщении этих результатов по системе из K компонентов получим:

$$D^\alpha = \left(X_2^\propto - X_{2,eq}^L, \ldots., X_K^\propto - X_{K,eq}^L\right) x \, \boldsymbol{H} \, x \begin{bmatrix} X_{2,0}^\propto - X_{2,eq}^L \\ \vdots \\ X_K^\propto - X_{K,eq}^L \end{bmatrix}$$

где $\boldsymbol{H}$ – матрица Гессе молярной энергии Гиббса.

Принимая во внимание, что осаждение фазы возможно только при $D^\alpha > 0$, имеются некоторые зоны концентрации, где это условие исполняется и может быть определено. Мы называем такие зоны "зонами возможного образования центров кристаллизации", они не могут распространяться на все поле концентрации. На Рис. 6 показана зона образования центра кристаллизации для нашей осаждаемой фазы (α).

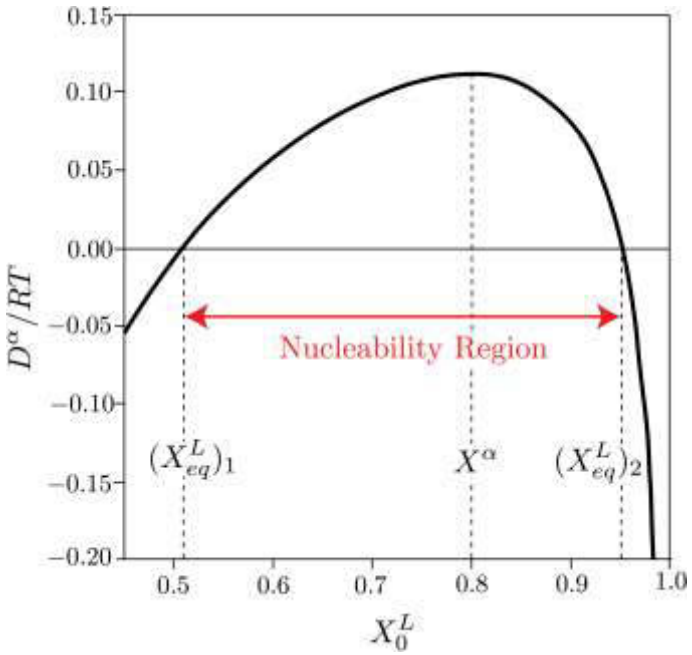


Рис. 5. Пример зависимости движущей силы осаждения от исходного состава расплава.

– В зонах образования центров кристаллизации (α) между $(X_{eq}^L)_1$ и $(X_{eq}^L)_2$ движущие силы осаждения положительны, может произойти кристаллизация (α).
– В этом случае, когда две стехиометрические фазы могут быть осаждены из расплава (Рис. 7), можно записать следующее уравнение:

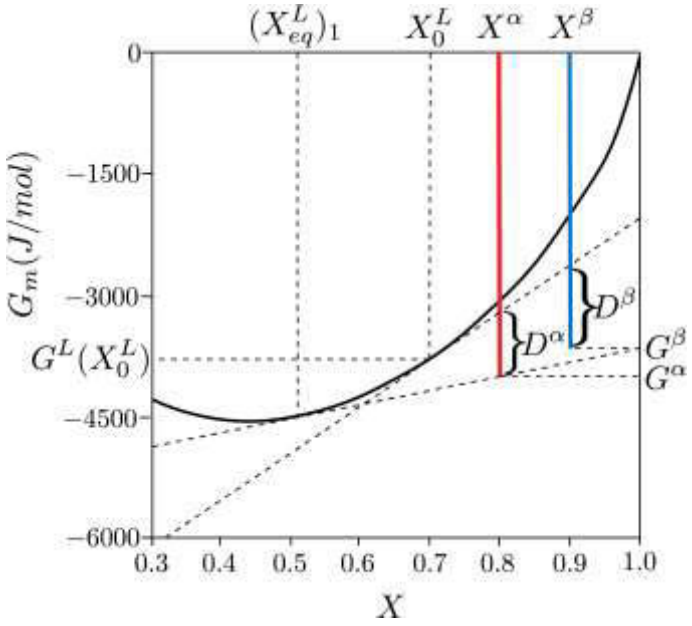


Рис. 6. Движущие силы начала осаждения двух конкурирующих фаз.

$$D^{\beta\alpha} = D^\beta - D^\alpha$$
$$= \left[G^L(X_0^L) + \left(\frac{\partial G^L}{\partial X^L}\right)_{X_0^L}(X^\beta - X_0^L) - G^\beta\right] - \left[G^L(X_0^L) + \left(\frac{\partial G^L}{\partial X^L}\right)_{X_0^L}(X^\alpha - X_0^L) - G^\alpha\right]$$
$$= \left(\frac{\partial G^L}{\partial X^L}\right)_{X_0^L}(X^\beta - X^\alpha) - (G^\beta - G^\alpha)$$

На Рис. 8 показаны различия движущих сил для осаждения фаз (α) и (β) при изменении состава. Следует отметить, как исходный состав влияет на движущие силы осаждения этих фаз. Можно видеть, что при увеличении перенасыщения расплава вероятность образования фазы (β) возрастает.

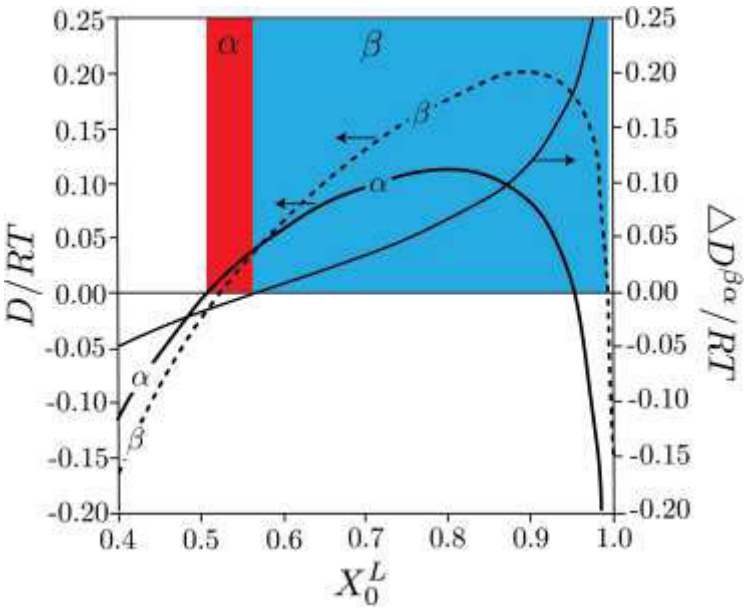


Рис. 7. Зависимость образования фаз от исходного состава расплава.

Приложение 2

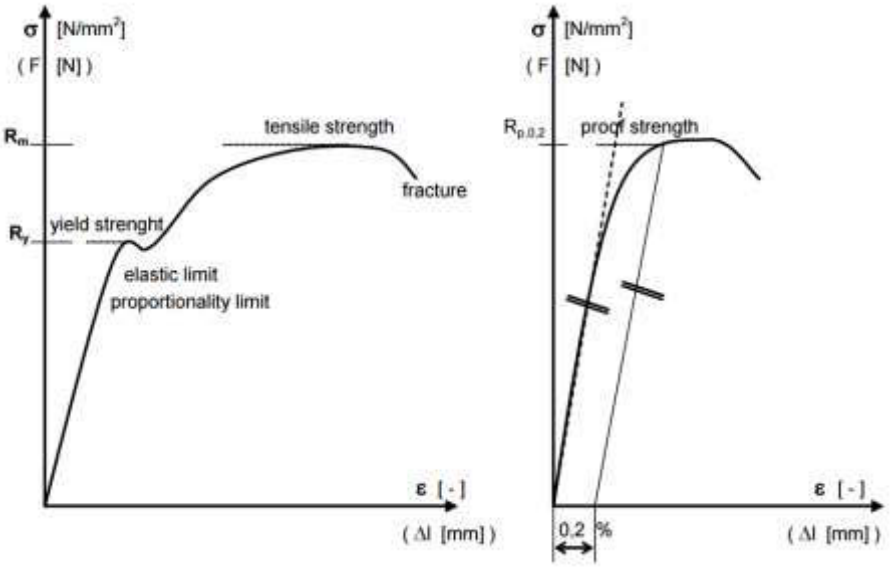


Рис. 8. Определение механических свойств, исследуемых для каждой партии материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. J.A.S. Green: “Aluminum recycling and processing for energy conservation and sustainability”. (Materials Park, OH: ASM International, 2007).
2. Z-K. Liu: Effect of impurities on alloys. I.T. Program. Washington, DC: Energy Efficiency and Renewable Energy, US Department of Energy, 2003.
3. A. Gesing: Journal of Materials. 2004, vol. 56. pp. 18–27.
4. J-Y. Kim, S-J. Kim, I-K. Song, J-H. Han: Aging characteristics of recycled ACSR wires for distribution lines. Electrical insulation conference and electrical manufacturing & coil winding conference; 1997
5. C. Viklund-White and N. Menad: Impurity accumulation as a consequence of increased scrap recycling. Stockholm, Sweden: Minerals and Metals Recycling Research Centre, MiMeR Lulea University of Technology; 1999, pp. 35.
6. U. Lundqvist, B. Andersson, M. Axsater, P. Forsberg, K. Heikkila, and U. Jonson et al: Design for recycling in the transport sector – future scenarios and challenges. Goteborg, Sweden: Chalmers University of Technology, Goteberg University; 2004.
7. S.K. Das: Light Metals, TMS, 2006, pp. 911-916.
1. A. Gesing and H. Harbeck: Particle sorting of light-metal alloys and expanded use of manufacturing scrap in automotive, marine, and aerospace markets. In: Global symposium on recycling, waste treatment, and clean technology (REWAS); 2008.
9. G. Gaustad, E. Olivetti, R. Kirchain: Journal of Industrial Ecology, 2010, vol. 14. Pp. 286–308.
10. H.W.L. Phillips. Annotated equilibrium diagrams of some aluminium alloy systems. London, Institute of Metals, 1959.
11. L.F. Mondolfo. Aluminium alloys: structure and properties. London: Boston, Butterworths, 1976.
12. M.V. Kral. A crystallographic identification of intermetallic phases in Al-Si alloys, Materials Letters. 2005. vol 59, pp. 2271-2276
13. H.W.L. Phillips and P. C. Varley. The constitution of alloys of aluminium with manganese, silicon and iron. III - The ternary system: aluminium-silicon-iron. IV - The quaternary system: aluminiummanganese-silicon-iron, Journal of the Institute of Metals. 1943. Vol. 69, pp. 317-350.

14. G. Phragmén. *On the phases occurring in alloys of aluminium with copper, magnesium, manganese, iron and silicon*, Journal of the Institute of Metals. 1950. Vol. 77, pp. 489-552.
15. A. Couture. *Iron in aluminium casting alloys - a literature survey, American Foundryman's Society.* International Cast Metals Journal. 1981. Vol 6 (4), pp. 9-17.
16. P.N. Crepeau. *Effect of iron in Al-Si alloys: a critical review*, Transactions of the American Foundryman's Society. 1995. Vol 103, pp. 361-366.
17. J.A. Taylor. *Metal-related castability effects in aluminium foundry alloys*, Cast Metals. 1995. Vol 8 (4), pp. 225- 252.
18. T.O. Mbuya et al. *Influence of iron on castability and properties of aluminium silicon alloys: literature review*, International Journal of Cast Metals Research. 2003. Vol 16 (5), pp. 451-465.

RECYCLING OF 6XXX SERIES ALUMINUM ALLOYS-A STUDY ON MECHANICAL PROPERTIES

Samuel R. Wagstaff

Novelis Inc., Sierre, Switzerland

Introduction

The economic and environmental benefits of recycling are well known and documented. Compared to other materials with high worldwide production volumes, aluminum has one of the largest energy incentives when comparing primary and secondary production: 186 MJ/kg for primary compared to 10-20 MJ/kg for secondary [1]. With financial, energy, and environmental savings goals imposed by government or management, many aluminum producers have fixed targets for the use of secondary stream materials. Unfortunately, there is rarely a 100% compositional return on recycled products, as impurities accumulate during use and processing, which makes the achievement of these goals increasingly more difficult [2].

As the search for increased recycle content continues, an increasing number of scientific studies indicate that the accumulation of so-called "tramp elements" is a growing problem and concern. For aluminum, there is a significant list of problematic elements which can impact mechanical or chemical properties of alloys which includes: Si, Mg, Ni, Pb, Cr, Fe, Cu, V, and Mn [3-9]. The incorporation of secondary metals is a metallurgical decision, which is fundamentally governed by the laws of thermodynamics, where the separation of unwanted elements has a given cost of removal. Without an economical or evident methodology to remove these undesired "tramp" elements, melt practitioners must keep in mind customer needs and desires when incorporating them into the production stream.

Background

One element of particular interest to the aluminum industry as a whole is iron and how it influences performance of wrought products following thermo-mechanical processing. It's low solid solubility means that iron is nearly uniformly found along grain boundaries forming complex intermetallic networks which have some benefits in subsequent downstream processes (recrystallization for example). The desired iron compound is generally formed by tightly controlling the compositional windows. However, as the limits of these windows are approached due to increased secondary material, the precise volume fraction and even species of these compounds can change (see Appendix 1).

Iron is a common impurity that arises during the production of primary aluminum via the Bayer Process which converts bauxite (naturally occurring ore) into alumina (feedstock) and the subsequent Hall-Héroult electrolytic reduction process which converts the alumina into molten aluminum (> 950 ºC). Variations of the ore quality and process parameters, molten primary aluminum typically contains between 0.02-0.15% iron, the average being around 0.07-0.10%.

There is no currently known methodology of economically removing iron from aluminum, thus these baseline iron levels are the typical starting point and all further melt activities only serve to increase the iron level. Iron can enter the melt during subsequent downstream processing through two primary mechanisms:

- Liquid aluminum is capable of dissolving iron from unprotected tools and/or furnace equipment. Under equilibrium conditions, iron levels can reach 2.5 wt% in the liquid phase at typical processing temperatures (~700ºC) and up to 5.0 wt% for melts held at 800 ºC [10].
- Iron can potentially enter aluminum melts via the addition of low purity alloying materials, e.g. silicon, or via the addition of scrap that contains higher base levels of iron than primary metal.

Combinations of these two mechanisms are the reason why iron levels in aluminum alloys continue to increase with each remelt cycle, and why secondary alloys (recycle based), can have much higher iron levels than initial primary based material. Typical iron levels in commercial alloys are generally moderate, striking the commercial balance between the benefits of reduced metal cost and the acceptable loss of some mechanical properties.

Although iron can be considered soluble in liquid aluminum and its various alloys, it has extremely low solubility in the solid (maximum 0.05 wt%, 0.025 atm%) [10]. and thus it tends to precipitate out with other elements to form intermetallic compounds of various types [11]. In the absence of Si, the dominant phases that form are Al_3Fe and Al_6Fe, but in the presence of silicon, as is the case in most commercial alloys, the dominant phases are hexagonal α-Al_8Fe_2Si phase and the monoclinic/orthorhombic β-Al_5FeSi [12]. If magnesium is present with silicon, an alternative phase can also form π-$Al_8FeMg_3Si_6$. More detailed information on iron-bearing intermetallic phases can be found in several experimental studies and review papers published over the years [13-18].

The impact of iron on the mechanical properties of aluminum-silicon alloys has been extensively reviewed by several authors [15, 16, 18]. The detrimental effect of iron begins generally at low primary iron levels but becomes more serious once a critical iron level (dependent on alloy composition) is exceeded. The critical iron level is directly related to the silicon concentration of the alloy. As the silicon content of the alloy increases, the amount of iron that can be tolerated before the β-phase starts to form also increases.

While these conclusions have been justified for a range of foundry alloys, very little work has been done on similar wrought alloys. Given the potential modification of iron intermetallic compounds by magnesium and silicon the present research has been launched on a campaign of 6XXX (Al-Mg-Si) ingots in an attempt to understand the potential influence of iron content on the in-service mechanical properties of this family of alloys.

Experimental Procedure

These experiments were collected from a campaign of 950 industrial ingots produced using the DC process. Given the availability of ingots and processing time, AA6008 was chosen as a suitable example alloy. The chemical composition limits for AA6008 are reproduced below in Table 1.

Table 2.

AA6008 composition specification used to prepare melt charges

Si (%)	Mg (%)	Fe (%)	Mn (%)	Cu (%)	Cr (%)
0.5-0.9	0.4-0.7	0.35 Max	0.3 Max	0.30 Max	0.30 Max

The charges were prepared using a variety of compositions all within the processing window of the desired alloy. The molten alloys were degassed with a rotary degasser bubbling argon, filtered, and grain refined all according to industrial practice. While precise control of each parameter could not be ensured through the entirely of 950 ingots, subsequent statistical analysis illustrated that the variations in these practices were irrelevant to the current investigation.

Following casting, the ingot was trimmed, homogenized, and scalped. They were then preheated and hot-rolled on a reversing mill where the processing parameters were controlled to be identical for each of the trial ingots. The ingots were then cold rolled to a final gauge and passed on a Continuous Annealing Solution Heat Treatment (CASH) line to bring them into their final temper. Following CASH treatment, samples were taken from each coil and analyzed for their relevant mechanical properties. Definitions of the mechanical properties can be found in Appendix 2.

Results

Figure 1 is a contour plot of the Yield Strength (Rp0.2) as a function of both iron and silicon composition. We can see that the yield strength varies through approximately 30 Mpa, with lower yield strength values in the lower right-hand corner, corresponding to the region of high iron and low silicon content. The highest yield strengths are found in the upper left-hand corner, corresponding to regions of low iron and high silicon content.

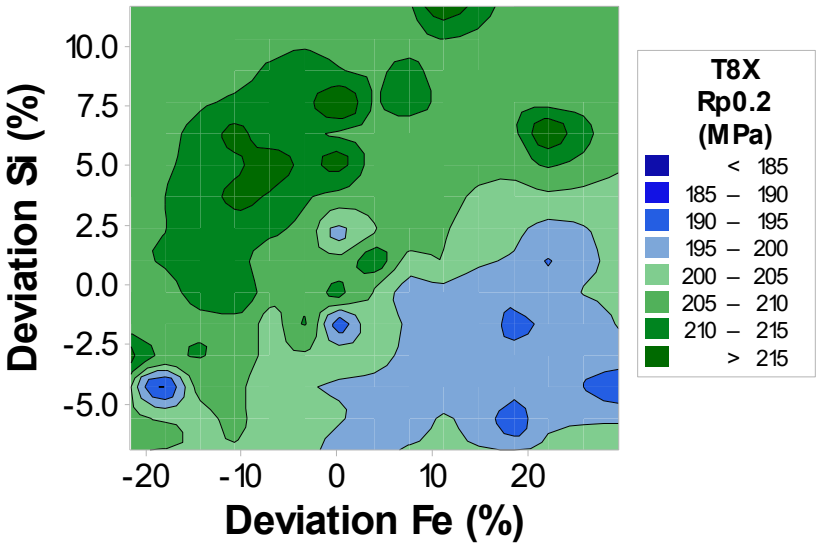


Fig. 9. Contour plot of the T8X Yield Strength (Rp0.2)
as a function of Iron and Silicon content

Figure 2 is a contour plot of the Ultimate Tensile Strength (Rm) as a function of both iron and silicon composition. Similarly to Figure 1, we can see that the Rm varies through approximately 30 Mpa, with lower Rm values in the lower right-hand corner, corresponding to the region of high iron and low silicon content. The highest ultimate tensile strengths are found in the upper left-hand corner, corresponding to regions of low iron and high silicon content.

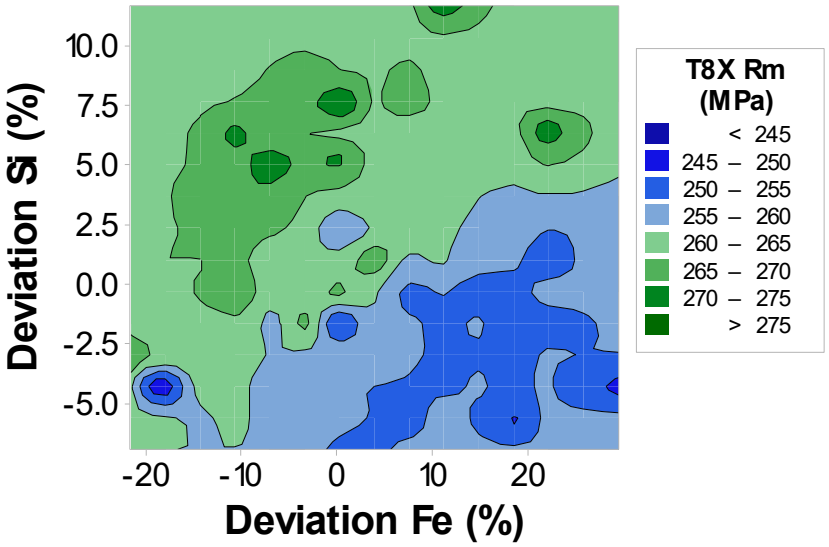


Fig. 10. Contour plot of the T8X Ultimate Tensile Strength (Rm)
as a function of Iron and Silicon content

Figure 3 is a contour plot of the Total Elongation as a function of both iron and silicon composition. We can see that the total elongation varies through approximately 2.0 %, with lower elongation values roughly corresponding to the upper left-hand corner corresponding to higher silicon, and lower iron concentrations.

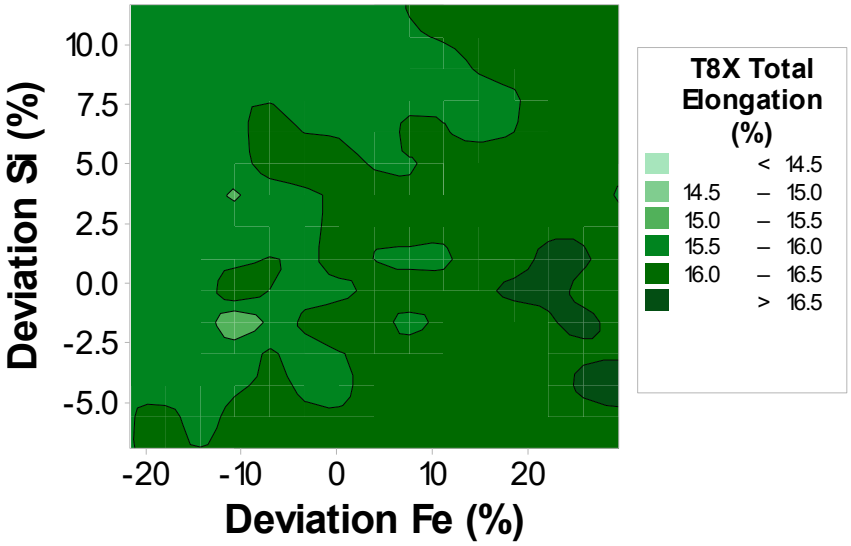


Fig. 11. Contour plot of the T8X Total Elongation as a function of Iron and Silicon content

Figure 4 is a contour plot of the Uniform Elongation as a function of both iron and silicon composition. Similar to the total elongation, uniform elongation varies through approximately 2.0 %. The map of uniform elongation is fairly constant in the range of 12.5-13.0%. However, there is a region of higher elongation in the lower right-hand corner corresponding to a region of higher iron and lower silicon.

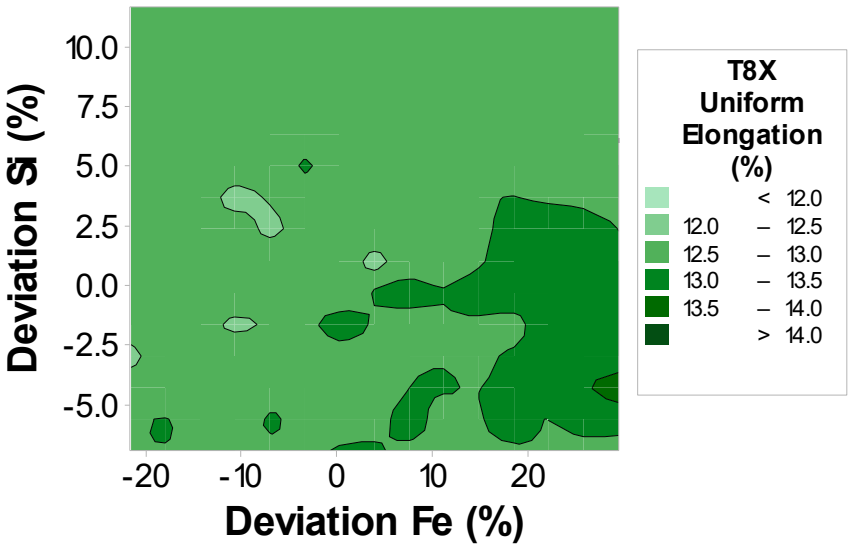


Fig. 12. Contour plot of the T8X Uniform Elongation as a function of Iron and Silicon content

Discussion

The primary motivation of this study was to examine the effects of increasing recycle content on AA6008 ingots. One of the more interesting results of this study was the nearly 30 MPa swing in tensile properties as a function of iron and silicon content. From Figures 1 and 2 we can see that the lowest strengths corresponded to regions of high iron and low silicon. This is likely due to the binding of silicon (and magnesium) to iron containing phases during either solidification or the decomposition of the solid solution. This means that silicon, requisite for the formation of the strengthening Mg_2Si phase will be unavailable following quenching for precipitation strengthening, thus causing the decrease in strengths (Rp0.2 and Rm). Similar to the results of other authors for Al-Si alloys [15, 16, 18] regarding a critical silicon content (see Background), we can see there exists a line of demarcation between higher and lower strengths, extending from the bottom left (low iron and silicon), upwards and to the right (rising silicon and iron levels). From phase diagram calculations we can ascertain that iron phases can bind up to 50% of their weight percent of silicon (0.2% Fe binds 0.1% Si), which roughly corresponds to the slope of the demarcation line in Figures 1 and 2. Importantly, high iron contents are not 100% detrimental to strength values as long as there is excess silicon to replace that bound by the iron phases.

Typically, the introduction of iron into aluminum alloys is associated with a corresponding decrease in elongation and even pre-mature failure due to cracking around the excess iron phases. In the course of this study, such observations were limited as the upper limit of iron had been previously limited to avoid such a scenario. Perhaps counterintuitively, regions with high iron and low silicon tend to have higher elongation than those low iron and high silicon. This is likely due to the decrease in hardening phases (Mg_2Si) in compositions with high iron. The lack of hardening phases corresponds to a reduction in precipitate-dislocation interactions, which leads to a higher elongation, but also a lower strength.

Conclusion

We have performed a set of experiments investigating the impact of increased recycle content on the mechanical properties of an AA6008 wrought aluminum alloy. Increasing iron content without increasing silicon content can reduce mechanical properties by 15MPa, while maintaining high silicon content with low iron content can increase mechanical properties by up to 15 MPa, all within the composition limits of AA6008. While these swings may be drastic, it is well known that slight changes in composition can lead to dramatic changes in mechanical properties for aluminum alloys. Given that, it is important to recognize that composition windows should not be treated as blind processing maps. Instead, thought should be taken into the thermodynamic reactions occurring through the entire process stream. In the case of AA6008, increased recycle content (increased iron) should be compensated by an increase in silicon in order to balance the iron-silicon reaction. This type of forethought is the only strategy which can be employed when attempting to increase secondary material in wrought alloys.

Appendix 1

Thermodynamics of competitive nucleation

The driving force for the onset of precipitation (D^{α}) of a phase (α) from a liquid with composition X_0^L is schematically represented below in Figure 5.

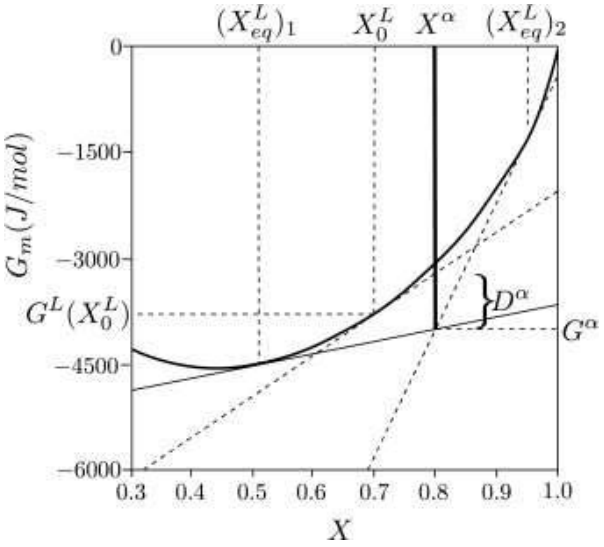


Fig. 13. Illustration of the driving force of precipitation of a binary phase α from a supersaturated liquid solution

From this figure, D^{α}can be written as:

$$D^{\alpha} = G^L(X_0^L) + \left(\frac{\partial G^L}{\partial X^L}\right)_{X_0^L}(X^{\alpha} - X_0^L) - G^{\alpha}$$

This equation can also be rewritten the following way:

$$D^{\alpha} = G^L(X_0^L) + \left(\frac{\partial G^L}{\partial X^L}\right)_{X_0^L}(X^{\alpha} - X_0^L) - G^L(X_{eq}^L) - \left(\frac{\partial G^L}{\partial X^L}\right)_{X_{eq}^L}(X^{\alpha} - X_{eq}^L)$$

If we expand $\left(\frac{\partial G^L}{\partial X^L}\right)_{X_0^L}$ and $G^L(X_{eq}^L)$ using a truncated Taylor's series, this equation then becomes:

$$D^{\alpha} = (X^{\alpha} - X_0^L)\, x \left(\frac{\partial^2 G^L}{(\partial X^L)^2}\right)_{X_0^L} x\,(X_0^L - X_{eq}^L)$$

As we can see, at low supersaturations, the driving force D^{α} linearly depends on the supersaturation $X_0^L - X_{eq}^L$, the difference between the initial composition of the liquid and stoichiometric phase $X^{\alpha} - X_{eq}^L$, and on the curvature of the concentration dependence of the molar Gibb's free energy of the liquid phase $\left(\frac{\partial^2 G^L}{(\partial X^L)^2}\right)_{X_0^L}$.

If we generalize these results to a system of K components, we get:

$$D^{\alpha} = \left(X_2^{\propto} - X_{2,eq}^L, \ldots., X_K^{\propto} - X_{K,eq}^L\right) x\, \boldsymbol{H}\, x \begin{bmatrix} X_{2,0}^{\propto} - X_{2,eq}^L \\ \vdots \\ X_K^{\propto} - X_{K,eq}^L \end{bmatrix}$$

where $\boldsymbol{H}$ is the Hessian of the molar Gibbs energy.

Recalling that the precipitation of a phase is only possible where $D^{\alpha} > 0$, there are some concentration regions where this condition is satisfied, and can be defined. We call these regions "nucleability regions" or "nucleability fields", and they cannot span over the entire concentration field. Figure 6 is a representation of the nucleability region for our precipitated phase (α).

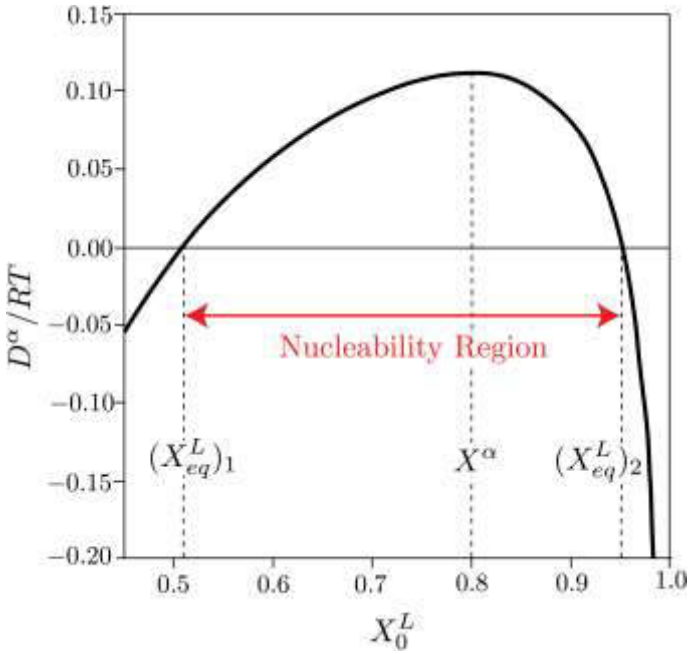


Fig. 14. An example of how the driving force of precipitation depends on the initial melt composition.

– In the nucleability regions of (α) between $(X_{eq}^{L})_1$ and $(X_{eq}^{L})_2$, the driving forces for precipitation are positive and (α) can be nucleated.
– In the case now where two stoichiometric phases have the chance to precipitate from the melt (Figure 7), the following equation can be written:

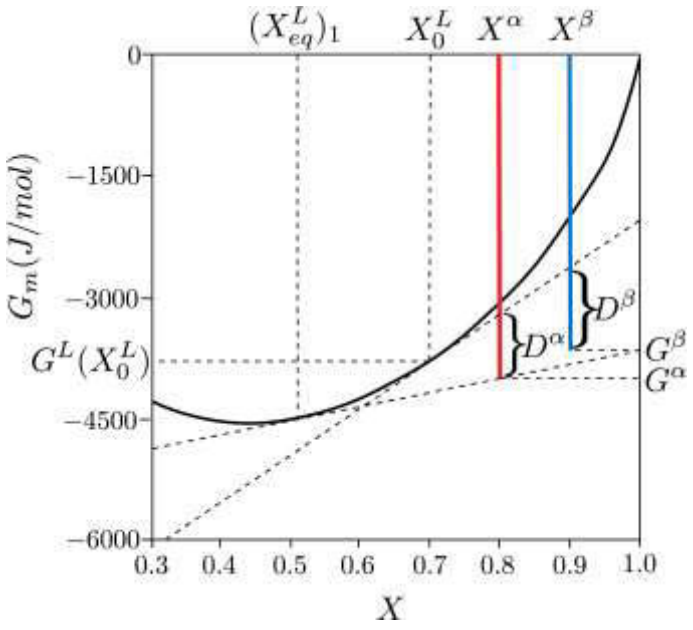


Fig. 15. Driving forces for the onset of precipitation of two competing phases.

$$D^{\beta\alpha} = D^{\beta} - D^{\alpha}$$

$$= \left[G^L(X_0^L) + \left(\frac{\partial G^L}{\partial X^L}\right)_{X_0^L}(X^\beta - X_0^L) - G^\beta\right] - \left[G^L(X_0^L) + \left(\frac{\partial G^L}{\partial X^L}\right)_{X_0^L}(X^\alpha - X_0^L) - G^\alpha\right]$$

$$= \left(\frac{\partial G^L}{\partial X^L}\right)_{X_0^L}(X^\beta - X^\alpha) - (G^\beta - G^\alpha)$$

Figure 8 shows the variation of driving forces for precipitation of (α) and (β) by changing the composition. It is worthy of note how the initial melt composition affects the driving forces for precipitation of these phases. It can be seen that by increasing the supersaturation of the melt, the likelihood of the formation of (β) is increased.

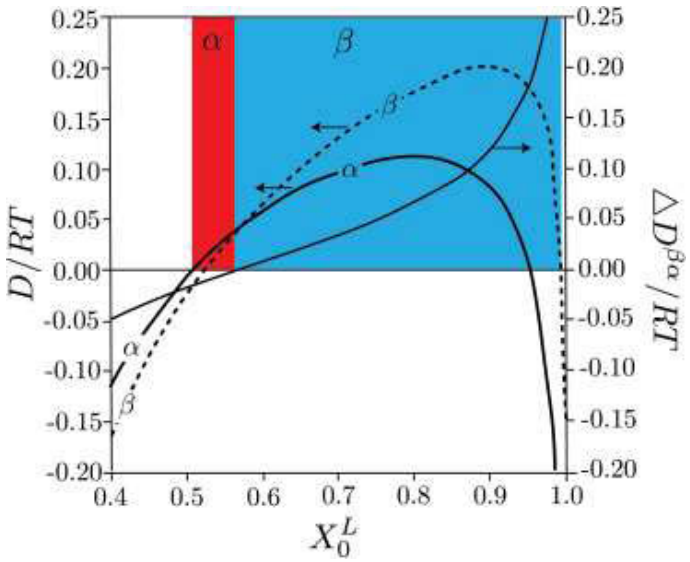


Fig. 16. Illustration of how phase formation depends on the initial composition of the melt.

Appendix 2

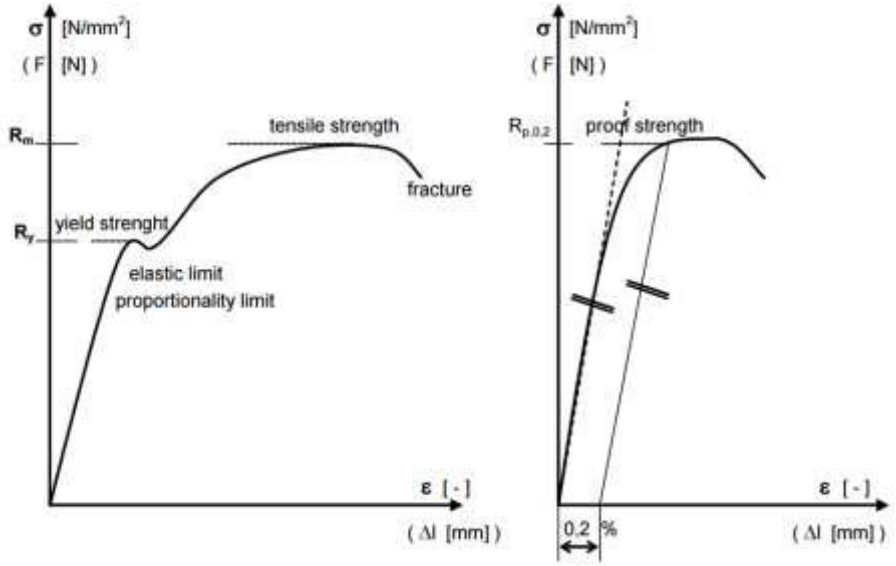


Fig. 17. Definition of relevant mechanical properties examined for each batch of material

REFERENCES

1. J.A.S. Green: “Aluminum recycling and processing for energy conservation and sustainability”. (Materials Park, OH: ASM International, 2007).
2. Z-K. Liu: Effect of impurities on alloys. I.T. Program. Washington, DC: Energy Efficiency and Renewable Energy, US Department of Energy, 2003.
3. A. Gesing: Journal of Materials. 2004, vol. 56. pp. 18–27.
4. J-Y. Kim, S-J. Kim, I-K. Song, J-H. Han: Aging characteristics of recycled ACSR wires for distribution lines. Electrical insulation conference and electrical manufacturing & coil winding conference; 1997
5. C. Viklund-White and N. Menad: Impurity accumulation as a consequence of increased scrap recycling. Stockholm, Sweden: Minerals and Metals Recycling Research Centre, MiMeR Lulea University of Technology; 1999, pp. 35.
6. U. Lundqvist, B. Andersson, M. Axsater, P. Forsberg, K. Heikkila, and U. Jonson et al: Design for recycling in the transport sector – future scenarios and challenges. Goteborg, Sweden: Chalmers University of Technology, Goteberg University; 2004.
7. S.K. Das: Light Metals, TMS, 2006, pp. 911-916.
1. A. Gesing and H. Harbeck: Particle sorting of light-metal alloys and expanded use of manufacturing scrap in automotive, marine, and aerospace markets. In: Global symposium on recycling, waste treatment, and clean technology (REWAS); 2008.
9. G. Gaustad, E. Olivetti, R. Kirchain: Journal of Industrial Ecology, 2010, vol. 14. Pp. 286–308.
10. H.W.L. Phillips. Annotated equilibrium diagrams of some aluminium alloy systems. London, Institute of Metals, 1959.
11. L.F. Mondolfo. Aluminium alloys: structure and properties. London: Boston, Butterworths, 1976.
12. M.V. Kral. A crystallographic identification of intermetallic phases in Al-Si alloys, Materials Letters. 2005. vol 59, pp. 2271-2276
13. H.W.L. Phillips and P. C. Varley. The constitution of alloys of aluminium with manganese, silicon and iron. III - The ternary system: aluminium-silicon-iron. IV - The quaternary system: aluminiummanganese-silicon-iron, Journal of the Institute of Metals. 1943. Vol. 69, pp. 317-350.
14. G. Phragmén. *On the phases occurring in alloys of aluminium with copper, magnesium, manganese, iron and silicon*, Journal of the Institute of Metals. 1950. Vol. 77, pp. 489-552.
15. A. Couture. *Iron in aluminium casting alloys - a literature survey, American Foundryman's Society.* International Cast Metals Journal. 1981. Vol 6 (4), pp. 9-17.
16. P.N. Crepeau. *Effect of iron in Al-Si alloys: a critical review*, Transactions of the American Foundryman's Society. 1995. Vol 103, pp. 361-366.
17. J.A. Taylor. *Metal-related castability effects in aluminium foundry alloys*, Cast Metals. 1995. Vol 8 (4), pp. 225- 252.
18. T.O. Mbuya et al. *Influence of iron on castability and properties of aluminium silicon alloys: literature review*, International Journal of Cast Metals Research. 2003. Vol 16 (5), pp. 451-465.

ПЕРЕПРОЕКТИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ КОНСТРУКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ ДЛЯ ВЫБОРА ЭКОЛОГИЧЕСКИ ПРИЕМЛЕМЫХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

C. Hodonou, M. Balazinski, C. Mascle, M. Brochu

Aluminum Research Centre-REGAL, École Polytechnique Montréal, Montréal, Canada

Введение

Авиационные компоненты проектируются как тонкостенные конструкции из высокопрочных алюминиевых сплавов с целью снижения их веса. На данном этапе эти компоненты в основном проходят машинную обработку, что приводит к образованию отходов материалов в размере от 70 до 90 %. Наряду с экономическими проблемами такие отходы вызывают экологическую озабоченность [1].

Предложено применять процессы изготовления авиационных конструкций, обеспечивающие получение профилей, близких к заданным [2]. Для выбора наиболее подходящего необходимо провести сравнение показателей процессов. Определение экологического воздействия различных процессов производства авиационных компонентов позволит выбрать экологически безопасные варианты.

При производстве необходимо провести тщательный анализ экологических воздействий технологий для определения наиболее экологически безопасных [3-5]. Такой анализ позволит выбрать стратегии, снижающие экологический вред. Кроме того, обеспечивается хороший обзор интересующих процессов с экологической точки зрения.

Исходя из жизненного цикла (LCA), в различных работах приводятся разные параметры охвата, функциональных элементов и используемых методов, что осложняет применение и обобщение имеющихся результатов. Для устранения таких противоречий в докладе *Cooperative Effort on Process Emissions in Manufacturing* (CO2PE!) (Совместные усилия в отношении технологических выбросов при производстве) предложено применять систематический подход к экологическому анализу промышленных предприятий [6]. Такой подход, основанный на стандартах ISO 14040 [7] и ISO 14044 [8], получил признание у сообщества и использован в многих публикациях [5].

Эта работа направлена на оценку экологических воздействий различных технологических процессов производства компонентов, удовлетворяющих механические требования. Приведены ограничения предыдущей работы, особенно в отношении влияния формы деталей, конструкции и технологических параметров на экологические последствия. Используя систематический подход CO2PE!, предложена общая методология выбора экологически безопасных процессов. Эта методология, в состав которой входит этап проектирования в процессе выбора, применяется к анализируемому случаю. В этом варианте проводится сравнение машинной обработки с литьем под давлением при получении профиля авиационной конструкции, при этом для оценки экологического воздействия во внимание принимается только расход энергии и материалов.

Литературный обзор

Анализ жизненного цикла производственных процессов

Среди имеющихся методов экологического анализа продукции и процессов анализ жизненного цикла является наиболее распространённым [4, 5]. Этот анализ состоит из четырех этапов, проиллюстрированных на **Рис. 1**.

Рис. 18 Фазы анализа жизненного цикла [7, 8].

Анализ жизненного цикла использовали для расчета экологического влияния технологических процессов. В упомянутых работах практически не рассматривалась зависимость от формы деталей. Фактически исследования основаны на гипотетическом компоненте единичной массы (кг) или же на изготовлении неопределенной формы за единицу времени (с). При рассмотрении формы детали одна и та же конфигурация используется для сравнения различных процессов, при этом не рассматриваются различия параметров в зависимости от применяемого процесса и ограничений за счет формы. Кроме того, эти исследования проводили в различных условиях, применяя разные системы, функциональные блоки и методы оценки. Поэтому при повторном использовании и обобщении результатов с целью сравнения возникают трудности.

В рамках подхода CO2PE! предложена методология сбора данных и система экологического анализа элементарных процессов [6], обеспечивавшие сравнительные исследования. В этой методологии в качестве функционального блока предложено использовать время производства (секунды). При этом все входные и выходные параметры выражаются в зависимости от времени, накопленные данные можно применять для различных случаев, изменяя время производства. Однако расход энергии в секундах меняется в зависимости от сложности получаемого профиля, как и технологические параметры. Таким образом, данные, полученные по способу CO2PE!, по-прежнему будут оценивать глобальное воздействие.

При этом определяются следующие потребности: 1) Проектирование определенных профилей для обработки, чтобы выполнить требования спецификаций разных первичных процессов производства. 2) Принятие в расчет проектных и технологических параметров в экологическом анализе.

Проектирование для производства

Проектирование легковесных компонентов для производства перед анализом экологического влияния процесса можно провести на основании оптимизации топологии [9]. Такой метод проектирования создает оптимальное распределение материалов в проектном домене для конкретных нагрузок и граничных условий, отвечая определенным требованиям и ограничениям. Этот метод успешно применяли для проектирования авиационных компонентов в оптимизационном модуле Altair Hyperworks [10]. Проектные решения, полученные после оптимизации топологии, нельзя сразу же внедрять в производство. Даже при учете технологических ограничений, включенных в процедуру оптимизации [11], полученное проектное решение требует дополнительной обработки для получения ровного и обрабатываемого профиля.

Расход материалов и энергии

Расход обрабатываемого материала и отходов можно рассчитать по размерам заготовки. При литье расход материала по оценкам составляет менее 10% в случае технологии литья под давлением [12].

Расход энергии на машинную обработку определяется условным расходом энергии (энергия, расходуемая машиной на удаление единицы материала) по уравнению **(1)**. В работе Li et al. [13] разработана модель, определяющая удельный расход энергии в зависимости от интенсивности съема материала по уравнению **(2)**. Расход энергии на машинную обработку можно выразить уравнением **(3)**. При использовании двухлезвийного резца без карбидного покрытия на обрабатывающем центре Mori Seiki NV 1500 DCG, конкретный расход энергии определяется уравнением **(4)** [13]. Аналогичных моделей для оценки расхода энергии при литье под давлением пока что не имеется. Таким образом, расход энергии зависит от количества обрабатываемого материала и составляет около 10 МДж/кг [14].

(1) $E = k * V$ (2) $k = a * MRR + b + \frac{c}{MRR}$ (3) $E = V * (a * MRR + b + \frac{c}{MRR})$ (4) $E = V * (0.0666 * MRR - 0.533 + \frac{1526}{MRR})$	E: расход энергии на обработку (Дж) k: удельный расход энергии (Дж/мм^3) V: объем снятого материала MRR: интенсивность съема материала (мм^3/с) a, b и c: константы, зависящие от используемых машин и резцов

Методология

Методология, предлагаемая для оценки экологического воздействия обработки деталей проиллюстрирован на **Рис. 2,** где показан этап проектирования с последующим экологическим анализом. Методология будет применена к реальным авиационным конструкциям, при обработке которых отходы составляют более 70%.

Первый шаг этапа проектирования заключается в сборе информации по нагрузкам, граничным условиям и функциональным поверхностям компонента.

Затем определяют проектные и непроектные пространства для оптимизации топологии с помощью программы Inspire. Проектное пространство – это максимальное пространство, которое может быть занято компонентом, а к непроектному пространству прилагаются нагрузки и граничные условия. Цель оптимизации заключается в обеспечении распределения материала с учетом уравнений статического равновесия, сведения к минимуму деформируемости всей структуры в определенных процентах от проектного пространства. Кроме того, добавляются технологические ограничения для получения обрабатываемого проектного решения.

Наконец, распределение напряжений в компоненте проверяют методом конечных элементов с помощью программы Abaqus и сравнивают с удельной прочностью материала. На этом этапе принимается во внимание специфика прочности деформируемого и литого алюминиевых сплавов. Затем конструкцию изменяют для достижения коэффициента безопасности 1.1 при использовании конкретного материала в технологическом процессе.

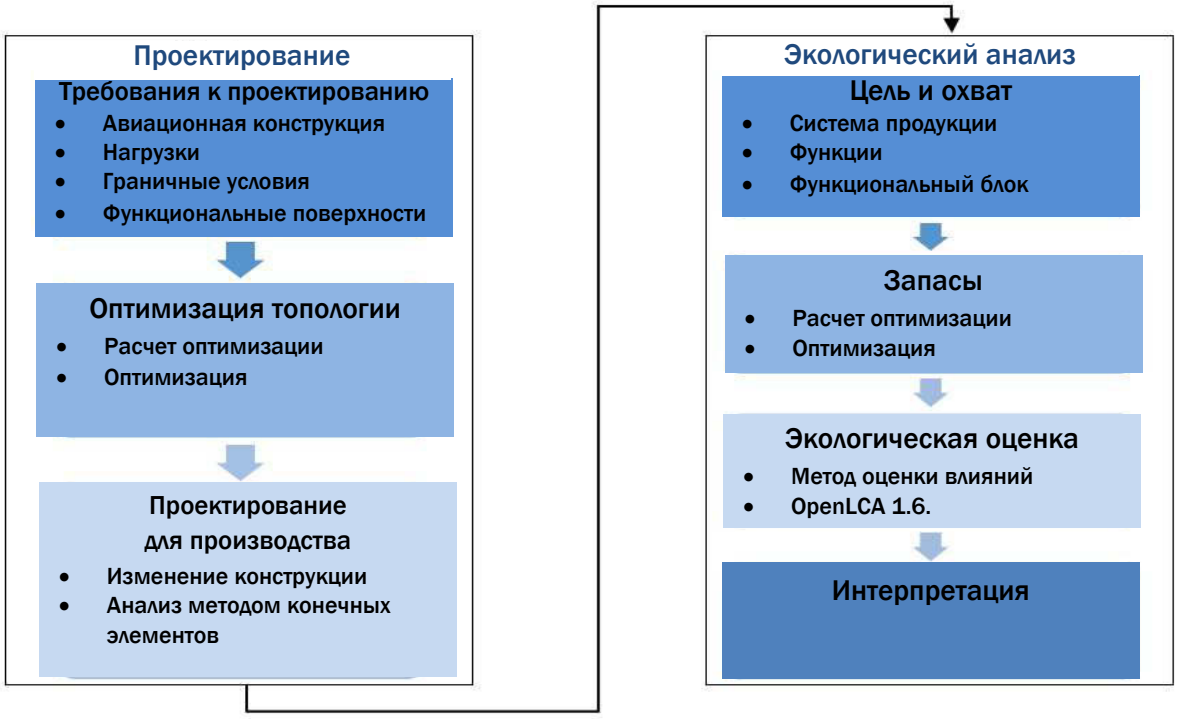


Рис. 19. Схематическое представление методологии

После этап проектирования проводят экологический анализ. Анализ жизненного цикла в рамках всего производственного цикла проводят с помощью программы openLCA 1.6.3.

Цель заключается в сравнении экологического воздействия производства компонента, разработанного для разных технологий. Функциональный блок является одним из компонентов, обеспечивающим минимальный коэффициент безопасности при максимальном напряжении.

Данные по совокупному анализу жизненного цикла, имеющиеся в базе данных ecoinvent 3.2, используются для расчета выбросов при использовании определенных количеств материала и расхода энергии. Показатели коэффициентов диоксида углерода, полученные методом оценки IPCC 2013, используются для перевода выбросов в соответствующие экологические воздействия. Таким образом, становится возможным сравнивать экологические воздействия технологических процессов.

Конкретный пример

Конструкция

В основе наших исследований лежит авиационная конструкция, изготовленная из алюминиевого сплава 7075-T6, показанная на **Рис. 3**. На данном этапе окончательный профиль получают машинной обработкой, при этом отходы материала составляют 88%. Характеристики приведены в таблице рядом с **Рис. 3**.

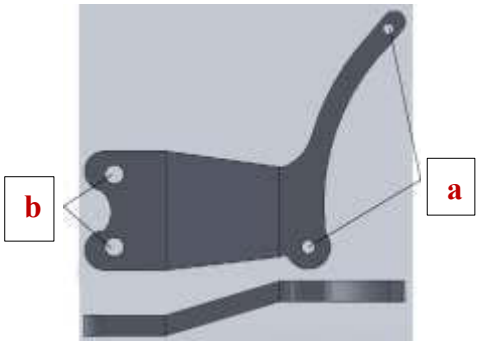


Рис. 20. Исследуемый компонент

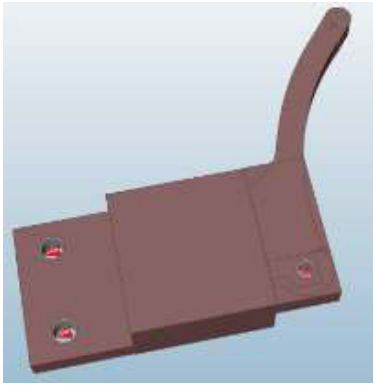
Масса обрабатываемой заготовки: 92 кг

Масса компонента: 11.2 кг

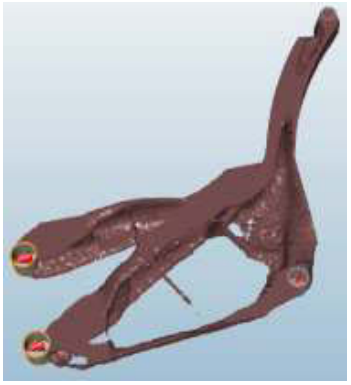
Проектные требования:

- Выдерживать нагрузки на отверстия **a**, отверстия **b** в фиксированном состоянии
- Коэффициент безопасности: не менее 1.1

Планирование оптимизации выполняют с помощью программы Inspire. Четыре отверстия (**a**, **b**) являются непроектным пространством, куда прилагаются усилия и граничные условия. На **Рис. 4** показаны проектное и непроектные пространства, а также решения, полученные в программе Inspire после оптимизации. Применяя технологические ограничения, получают более ровную конструкцию.



(a) Проектные и непроектные пространства



(b) Оптимизация без ограничений

(c) Оптимизация с ограничениями по литью

Рис. 21. Оптимизация и результаты

На основании полученных решений предлагаются конструкции, которые проверяют методом конечных элементов с помощью программы Abaqus 6.13 для достижения минимального коэффициента безопасности 1.1, используя материал из **Таблицы 1**. Предел прочности литого материала составляет примерно 70% от прочности деформируемого материала, что приводит к более обширным участкам в зонах с высоким напряжением.

Таблица 3.

Свойства алюминиевых сплавов, выбранных для изготовления деталей машинной обработкой и литьем

Материал	Плотность (г/см^3)	Модуль Юнга (ГПа)	Коэффициент Пуассона	Предел прочности МПа)
Al 7075-T6 [14]	2.77	75	0.33	530
AlSi10Mg-T6 [15]	2.9	68	0.33	365

На Рис. 5 показаны конструкции, предложенные для машинной обработки и литья. Оптимизированные компоненты имеют меньший вес, чем исходные. Неудивительно, что алюминиевый сплав 7075-T6 обеспечивает меньший вес компонента, чем сплав AlSi10Mg-T6. Подробный анализ технологических ограничений не проводили, это будет сделано в дальнейших работах.

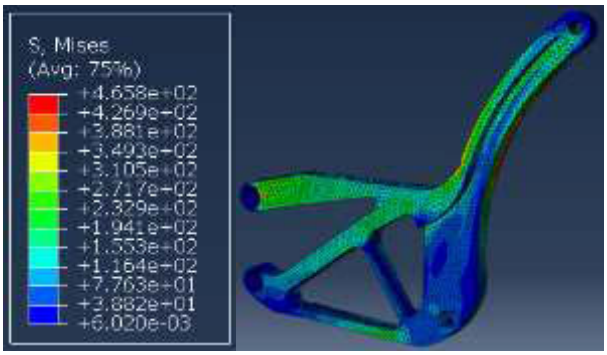
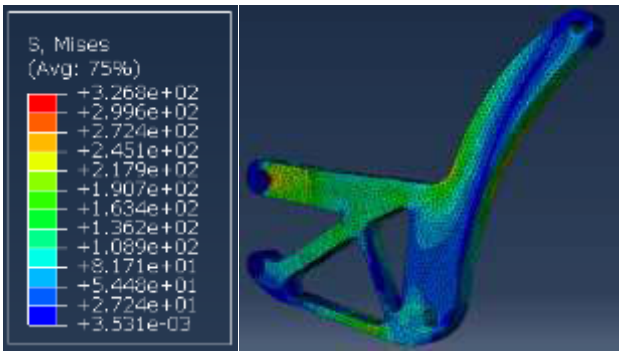
Компонент для машинной обработки	**Компонент для литья**
Макс. напряжение по Мизесу: 466 МПа Коэффициент безопасности: 1.13 Масса компонента: 5.5 кг (-51% от общей)	Макс. напряжение по Мизесу: 327 МПа Коэффициент безопасности: 1.11 Масса компонента: 7.5 кг (-33% от общей)
	

Рис. 22. Конструкции при машинной обработке и литье

Экологический анализ

Целью является сравнением экологических воздействий при машинной обработке и литье под давлением для компонента, конструкция которого была изменена в предыдущем разделе. Исследования ограничены технологическими этапами машинной обработки и литья под давлением, процессы завершающей обработки не рассматриваются. Анализ проводится для полного технологического цикла с помощью базы данных ecoinvent 3.2, как показано на **Рис. 6**.

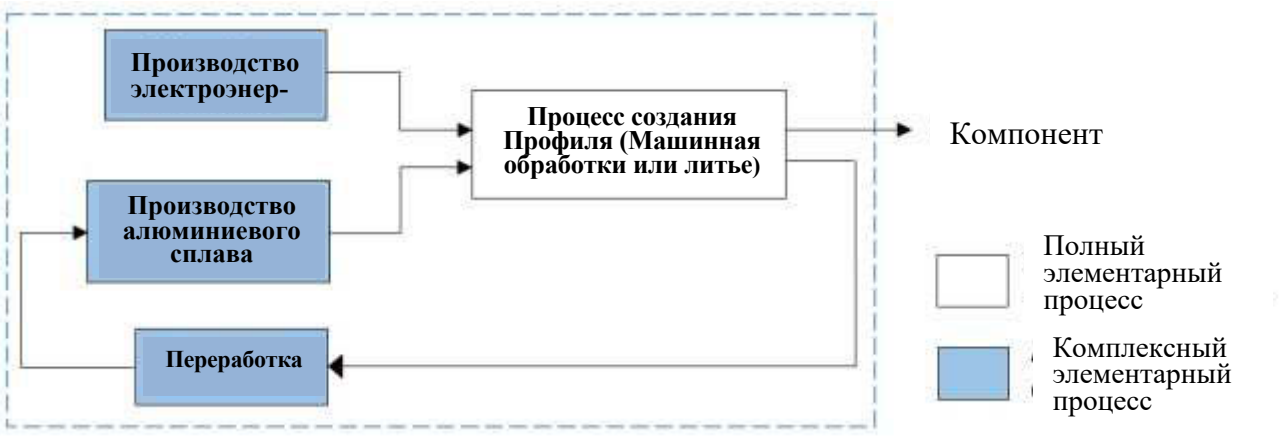


Рис. 23. Исследуемая система

Объем выбросов вычитают из базы данных ecoinvent 3.2 database, используют лишь расход материала и энергии согласно Таблице 2.

Таблица 4.

Расход материала и энергии при машинной обработке и литье

	Машинная обработка (7075-T6)	литье (AlSi10Mg)
Масса компонента (кг)	5.5	7.5
Расход материала (кг)	92	8.3
Снятый объем (мм^3)	3.12 10^7	NA
Расход энергии (МДж)	$E = 2.1 * MRR - 16.8 + \frac{48222}{MRR}$	83

Затем потенциал глобального потепления (IPCC, 100 лет в кг CO_2eq) вычитают из расхода энергии и материала.

Материал для машинной обработки и расход энергии material and energy consumption (MRR от 10 до 200 мм^3/с) более чем в 10 раз выше, чем при литье. Производственные показатели в Таблице 2 достаточны для того, чтобы сделать вывод о том, что литье является более экологически эффективным, чем машинная обработка. Тем не менее, увеличение веса компонента, необходимое для проектирования литого компонента настолько же высокопроизводительным, как и после машинной обработки, приводит к увеличению стоимости и экологического воздействия на этапе использования.

На Рис. 7 показан потенциал глобального потепления (ПГП) при машинной обработке и литье. Выбросы за счет расхода энергии пренебрежимо малы при сравнении с выбросами за счет расхода материала. Это достигается за счет технологии Quebec's electricity mix для производства электричества.

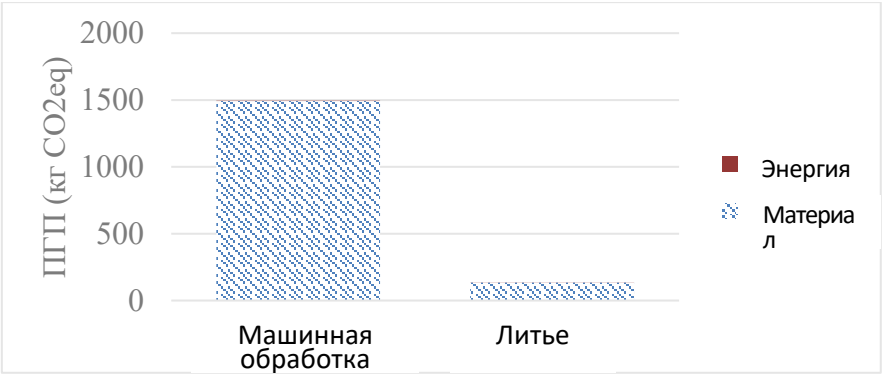


Рис. 24. Потенциал глобального потепления при машинной обработке и литье

Заключение

В этих исследованиях показаны ограничения предыдущей работы при сравнении технологических процессов с использованием той же формы или на основе массы. Возможно дальнейшее улучшение предлагаемых конструкций по оптимизации топологии. Хотя литье имеет лучшие экологические показатели в отношении расхода материалов и энергии, этот технологический процесс не будет выбран для масштабного применения, поскольку на выходе получают более тяжелые компоненты.

Для получения более конкурентоспособной конструкции можно применять аддитивные технологии. Поскольку расход энергии оказывает меньшее влияние на экологию, аддитивное производство может стать предпочтительным кандидатом в сравнении с литьем и машинной обработкой. Соответствующий анализ будет выполнен в следующей работе за счет принятия в расчет экологического влияния процесса распыления.

Благодарности

Работа проводилась при частичной финансовой поддержке фонда Fonds de recherche du Québec - Nature et technologies и посреднического центра Aluminium Research Centre – REGAL.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. S. Babu, L. J. Love, and W. H. Peter, "Workshop Report on Additive Manufacturing for Large Scale Metal Components Development and Deployment of metal Big-Area-Additive-Manufacturing (mBAAM) System," Oak Ridge National Laboratory (ORNL), Oak Ridge, TN (United States). Manufacturing Demonstration Facility (MDF)2016.
2. D. Mietrach and K. Blomeier, "Comparative studies of aircraft components manufactured by various methods from high-strength aluminum alloys," Aluminium Dusseldorf, 1983.
3. D. Gunasegaram and A. Tharumarajah, "Impacts of high-pressure diecasting process parameters on greenhouse gas emissions," Metallurgical and Materials Transactions B, vol. 40, pp. 605-614, 2009.
4. S. K. Kim, H. Cho, H. H. Jo, M. K. Han, S. T. Lim, and T. Hur, "Material life cycle assessment for diecasting process," in Materials Science Forum, 2003, pp. 3353-3358.
5. B. Linke and M. Overcash, "Life cycle analysis of grinding," Leveraging Technology for a Sustainable World, pp. 293-298, 2012.
6. K. Kellens, W. Dewulf, M. Overcash, M. Z. Hauschild, and J. R. Duflou, "Methodology for systematic analysis and improvement of manufacturing unit process life cycle inventory (UPLCI) CO2PE! initiative (cooperative effort on process emissions in manufacturing). Part 1: Methodology description," The International Journal of Life Cycle Assessment, vol. 17, pp. 242-251, 2011.
7. International Standard Organization, "ISO 14040: Environmental Management - Life Cycle Assessment - Principles and Framework," ed, 2006.
8. International Standard Organization, "ISO 14044: Environmental Management - Life Cycle Assessment - Requirements and Guidelines," ed, 2006.
9. M. P. Bendsoe and O. Sigmund, Topology optimization: theory, methods, and applications: Springer Science & Business Media, 2013.
10. J.-H. Zhu, W.-H. Zhang, and L. Xia, "Topology optimization in aircraft and aerospace structures design," Archives of Computational Methods in Engineering, vol. 23, pp. 595-622, 2016.
11. M. Zhou, R. Fleury, Y.-K. Shyy, H. Thomas, and J. Brennan, "Progress in topology optimization with manufacturing constraints," in 9th AIAA/ISSMO Symposium on Multidisciplinary Analysis and Optimization, 2002, pp. 1982-1989.
12. T. Heinemann, "Aluminium Die Casting and Its Environmental Aspects," in Energy and Resource Efficiency in Aluminium Die Casting, ed: Springer, 2016, pp. 7-64.

13. T. Li and C. Yuan, "Numerical Modeling of Specific Energy Consumption in Machining Process," in ASME 2013 International Manufacturing Science and Engineering Conference collocated with the 41st North American Manufacturing Research Conference, 2013, pp. V002T04A009-V002T04A009.
14. M. Ashby, "The CES EduPack database of natural and man-made materials," Cambridge, UK: Cambridge University and Granta Design, 2008.
15. K. Kempen, L. Thijs, J. Van Humbeeck, and J.-P. Kruth, "Mechanical properties of AlSi10Mg produced by selective laser melting," Physics Procedia, vol. 39, pp. 439-446, 2012.

REDESIGN OF ALUMINUM AIRCRAFTS STRUCTURAL PARTS FOR ENVIRONMENT FRIENDLY MANUFACRURING PROCESSES SELECTION

C. Hodonou, M. Balazinski, C. Mascle, M. Brochu

Aluminum Research Centre-REGAL, École Polytechnique Montréal, Montréal, Canada

Introduction

Aircrafts structural components are designed as thin-walled structures, made of high strength aluminum alloys, in order to keep them light. Today, these components are mostly manufactured by machining leading to seventy to ninety percent of material waste. Besides economic problems, this waste causes environmental concerns [1].

Near-net shape manufacturing processes have been suggested to realize aircrafts structural components [2]. Comparing processes performances is then necessary to choose the more appropriate one. For that, determining environmental impacts of manufacturing aircrafts structural components using different processes will allow to select environmentally friendly processes.

In manufacturing, a lot of work have been done to analyse processes' environmental impacts and identify greener ones [3-5]. These analyses allow identifying strategies to reduce manufacturing environmental impacts. They also give a good insight on the interest of processes in comparison to one another, considering the environmental point of view.

Using life cycle analysis (LCA), the scope, the functional unit and methods used vary from one study to another, which complicates the utilization and generalization of available results. To face that, the *Cooperative Effort on Process Emissions in Manufacturing* (CO2PE!) proposed a framework for environmental analysis of unit manufacturing processes [6]. This framework, which is based on standards ISO 14040 [7] and ISO 14044 [8] is well accepted by the community and has been used in many published works [5].

The aim of this study is to evaluate environmental impacts of different manufacturing processes while manufacturing a component which satisfies mechanical requirements. In this paper, limits of previous work are pointed out, especially those concerning the influence of part's shape, design and manufacturing parameters on environmental impacts of manufacturing processes. Based on the CO2PE! framework, a general methodology for the selection of environmentally friendly manufacturing processes is proposed. This methodology which includes the design stage in the selection procedure is applied to a case study. In this application, machining is compared to high pressure die casting for shaping an aircraft's structural component, taking into account only energy and material consumption for the environmental evaluation.

Literature review

Manufacturing processes LCA

Among available methods for environmental analysis of products and processes, life cycle analysis is one of the most commonly used [4, 5]. The analysis follows four steps as shown in **Figure 1**.

Fig. 25. Phases of a life cycle analysis [7, 8]

Life cycle analysis has been used to compute the environmental impact of manufacturing processes. Mentioned studies are mostly independent of the part's shape. In fact, studies are based on a hypothetical component of unitary mass unit (kg) or to manufacture an undefined shape during one

time unit (s). When the part's shape is considered, the same geometry is used to compare different processes, neglecting performance variations with processes used and shape limitations. In addition, these studies have been conducted in different experimental conditions, using different systems, functional units and evaluation methods. Thus reusing and generalizing results for comparative studies are difficult.

The CO2PE! proposed a methodology for collecting data and a framework for environmental analysis of unit processes [6], allowing comparative study. This methodology proposes manufacturing time (second) as the functional unit. This way, all inputs and outputs are expressed as a function of time and collected data can be adapted to different studies by modifying the manufacturing time. However, the quantity of a flux as energy consumption by second varies with the complexity of the produced shape as with manufacturing parameters. Consequently, data collected in the CO2PE! framework still lead to a global impact evaluation.

The following needs are then identified: 1) Design specific shapes to processes in order to meet the requirements specification using different primary manufacturing processes. 2) Take into account design and manufacturing parameters in the environmental analysis.

Design for manufacturing

Designing components for light weight and manufacturing before analysing a process's environmental impact could be performed by using topology optimisation [9]. This design method generates an optimal material distribution within a design domain, for specified loads and boundary conditions, to satisfy given objectives and constraints. It has been successfully used to design aircraft's components in Altair Hyperworks optimization module [10]. Design concepts obtained after topology optimization may not be directly manufactured. Even whith manufacturing constraints included in the optimization sequence [11], the resulting design concept needs to be post-treated to obtain smooth and manufacturable shapes.

Material and energy consumption

Machining material consumption and waste can be computed from blank dimensions. As for casting, the gating material is wasted and has been estimated at less than 10% in the case of pressure die casting [12].

Machining processing energy is given by the specific energy consumption (energy consumed by the machine to remove a unit of material) and defined by equation **(1)**. Li et al. [13] developed a model to determine the specific energy consumption as a function of the material removal rate, given by equation **(2)**. Machining energy consumption can then be expressed by equation **(3)**. Using a two flute uncoated carbide cutter on Mori Seiki NV 1500 DCG, energy consumption is specifically given by equation **(4)** [13]. Similar models to evaluate the energy consumption of die casting do not exist yet. Therefore, energy consumption is a function of the quantity of material processed and is approximately 10 MJ/kg [14].

(5) $E = k * V$	E: processing energy consumption (J)
(6) $k = a * MRR + b + \frac{c}{MRR}$	k: specific energy consumption (J/mm^3)
(7) $E = V * (a * MRR + b + \frac{c}{MRR})$	V: volume of material removed
(8) $E = V * (0.0666 * MRR - 0.533 + \frac{1526}{MRR})$	MRR: material removal rate (mm^3/s)
	a, b and c: constants depending on the machine and the cutting tool used

Methodology

The methodology proposed to evaluate the environmental impacts of part processing is illustrated in **Figure 2** and comprises a design step followed by an environmental analysis. It will be applied to an aircraft structural component, actually machined and generating over 70% of material waste.

The first step in the design stage is to collect information on loads, boundary conditions and functional surfaces of the component.

Secondly, design and non-design spaces are defined for topology optimization in Inspire software. The design space is the maximum space available to be occupied by the component and the non-design space allows for applying loads and boundary conditions. The optimization's aim is to obtain the material distribution respecting static equilibrium equations, minimising the global structure's compliance in a given percent of the design space. In addition, manufacturing constraints are added to obtain a manufacturable design concept.

Finally, the stresses distribution in the component is checked by finite element analysis using Abaqus and compared to the specific material strength. At this step, the strength specificities of wrought and cast aluminum alloys are considered. The design is then modified in order to satisfy the minimum safety factor of 1.1 when using the appropriate material for the manufacturing process.

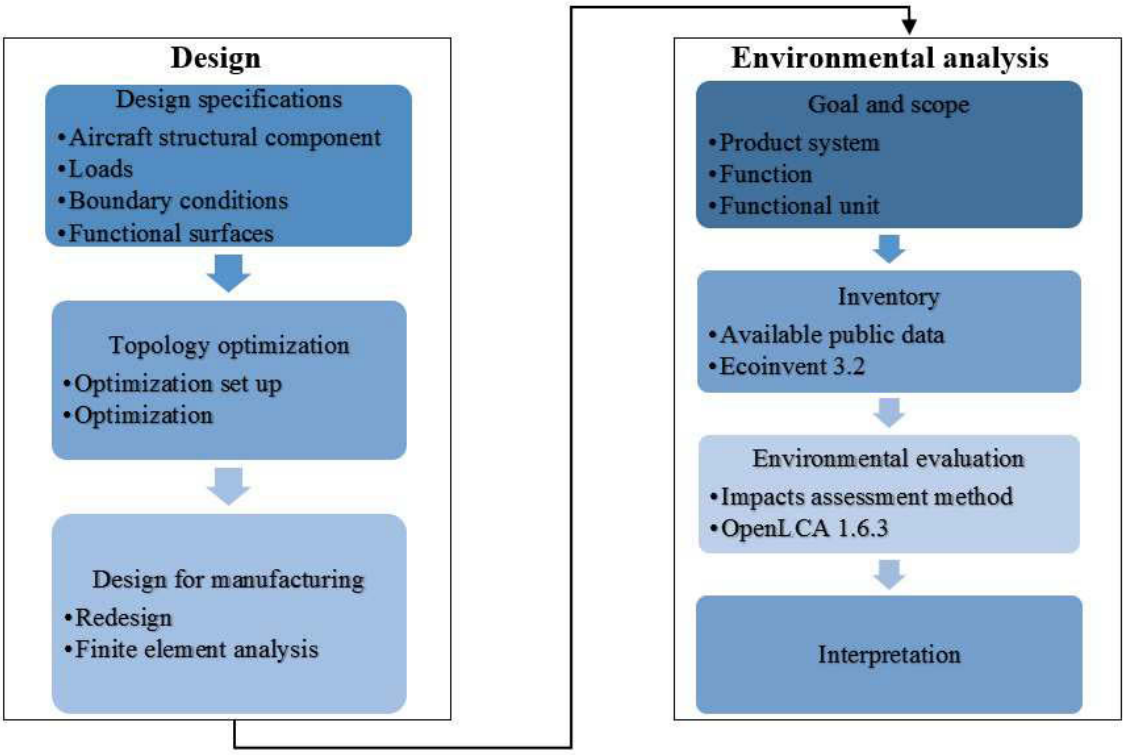


Fig. 26. Methodology flowchart

Following the design step, the environmental analysis is performed. A life cycle analysis is conducted, from cradle to gate, using openLCA 1.6.3.

The objective is to compare the environmental impact of manufacturing a component designed for different manufacturing processes. The functional unit is one component satisfying the minimum safety factor on maximum stress.

Aggregated life cycle processes inventories available in the ecoinvent 3.2 database are used to calculate emissions from quantified material and energy going through the system. Carbon dioxide characterization factors from the IPCC 2013 evaluation method are used to convert emissions into associated environmental impacts. Therefore, environmental impacts of manufacturing processes can be compared.

Case study

Design

The base of our study is an aircraft structural component, originally made of aluminium alloy 7075-T6, shown on **Figure 3**. It is currently shaped by machining, producing 88% of material wastes. Its characteristics are given in the table beside **Figure 3**.

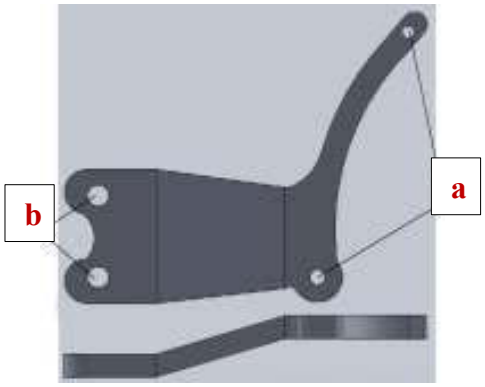


Fig. 27. Studied component

Machining blank's mass: 92 kg

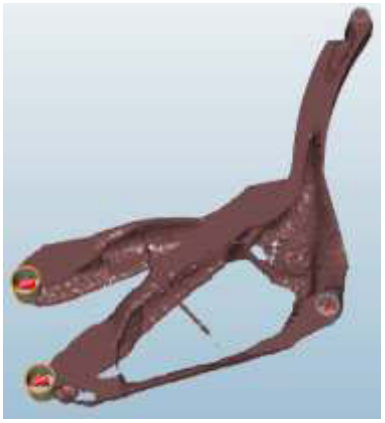
Component mass: 11.2 kg

Design requirements:

- Withstand loads on holes **a**, holes **b** being clamped
- Safety factor: at least 1.1

The optimization set up is realized in the Inspire software. The four holes (**a**, **b**) are non-design spaces where loads and boundary conditions are applied. **Figure 4** shows design and non-design spaces as well as concepts obtained from Inspire after optimization. By adding manufacturing constraints, a smoother concept is generated.

(a) Design and non-design spaces



(b) Optimization without constraints

(c) Optimization with casting constraints

Fig. 28. Optimization set up and results

Based on these concepts, designs are proposed and validated by static finite element analysis in Abaqus 6.13 to satisfy the minimum safety factor of 1.1, using material data from **Table 1**. The cast material yield strength is approximately 70% of the wrought material's one which will result in larger section in highly stresses regions.

Table 5.

Properties of aluminum alloys selected for machined and cast part

Material	Density (g/cm^3)	Young's modulus (GPa)	Poisson's ratio	Yield strength (MPa)
Al 7075-T6 [14].	2.77	75	0.33	530
AlSi10Mg-T6 [15].	2.9	68	0.33	365

Figure 5 shows designs proposed for machining and casting. Optimized components are lighter than the initial one. It is not surprising that aluminum 7075-T6 results in a lighter component than AlSi10Mg-T6 cast alloy. Manufacturability constraints have not been analysed in details and will be in a further study.

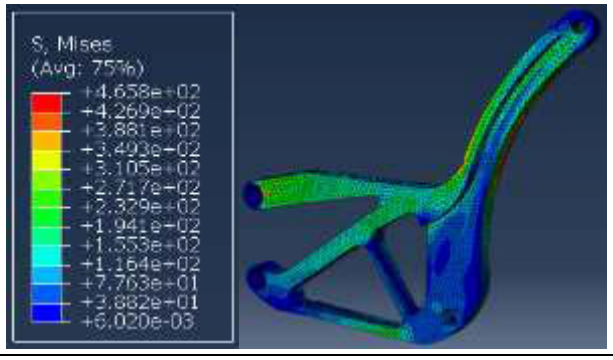
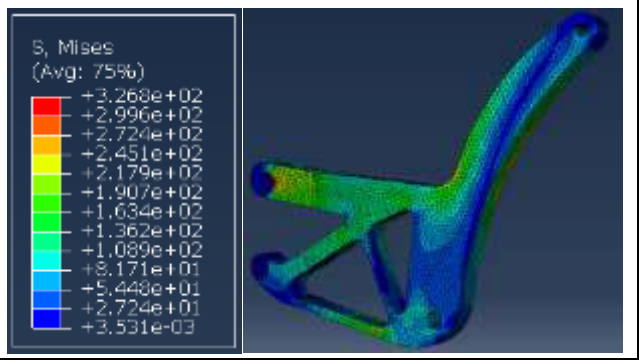
Component for machining	**Component for casting**
Maximum Von Mises stress: 466 MPa Safety factor: 1.13 Component's mass: 5.5 kg (-51% of mass)	Maximum Von Mises stress: 327 MPa Safety factor: 1.11 Component's mass: 7.5 kg (-33% of mass)
	

Fig. 29. Machining and casting designs

Environmental analysis

The objective is to compare environmental impacts of machining and die casting for the component redesigned in the previous section. This study is limited to manufacturing steps of machining and high pressure die casting, finishing processes are not studied. The analysis is performed from cradle to gate using the ecoinvent 3.2 database, as shown on **Figure 6**.

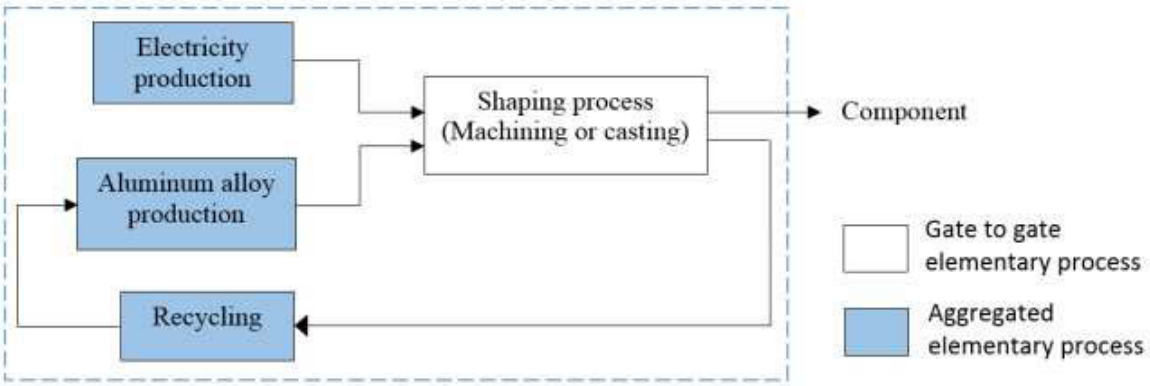


Fig. 30. Studied system

Emissions inventory is deducted from the ecoinvent 3.2 database, using only material and energy consumption as summarized in **Table 2**.

Table 6.

Material and energy consumption used for machining and casting

	Machining (7075-T6)	Casting (AlSi10Mg)
Component mass (kg)	5.5	7.5
Material consumption (kg)	92	8.3
Volume removed (mm^3)	$3.12\ 10^7$	NA
Energy consumption (MJ)	$E = 2.1 * MRR - 16.8 + \frac{48222}{MRR}$	83

Global warming potential (IPCC, 100 years in kg CO_2eq) is then deduced from energy and material consumption.

Machining material and energy consumption (MRR between 10 and 200 mm^3/s) are more than ten times those for casting. The production inventory in **Table 2** is enough to conclude that casting is more environmentally efficient than machining. Nevertheless the increase in component weight necessary to design a cast component as mechanically performant as the machined one result in increasing cost and environmental impact during the use phase.

Figure 7 shows the global warming potential (GWP) of machining and casting. Emissions from energy consumption are negligible compared to those from material consumption. This is due to the Quebec's electricity mix chosen for the electricity production process.

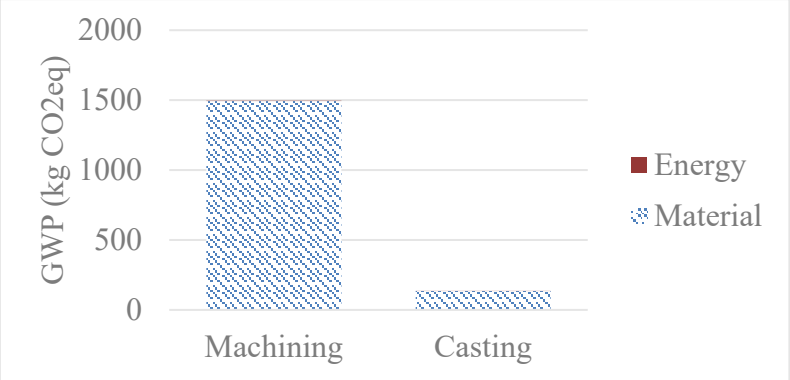


Fig. 31. Global warming potential of machining and casting

Conclusion

This study shows the limits of previous works comparing manufacturing processes using the same shape or per mass basis. Designs proposed from topology optimization can be further refined. Even if casting shows better environmental performances when considering material and energy consumption, this manufacturing process will not be chosen in an industrial context because the resulting component is heavier.

Additive manufacturing can be used to obtain a more competitive design. As energy consumption seems to have few influence on environmental performance, additive manufacturing could be a better candidate than casting and machining. This will be analysed in a further study by taking into account environmental impacts of the atomization process.

Acknowledgements

A part of the research presented in this paper was financed by the Fonds de recherche du Québec - Nature et technologies by the intermediary of the Aluminium Research Centre – REGAL.

REFERENCES

1. S. S. Babu, L. J. Love, and W. H. Peter, "Workshop Report on Additive Manufacturing for Large Scale Metal Components Development and Deployment of metal Big-Area-Additive-Manufacturing (mBAAM) System," Oak Ridge National Laboratory (ORNL), Oak Ridge, TN (United States). Manufacturing Demonstration Facility (MDF)2016.
2. D. Mietrach and K. Blomeier, "Comparative studies of aircraft components manufactured by various methods from high-strength aluminum alloys," Aluminium Dusseldorf, 1983.
3. D. Gunasegaram and A. Tharumarajah, "Impacts of high-pressure diecasting process parameters on greenhouse gas emissions," Metallurgical and Materials Transactions B, vol. 40, pp. 605-614, 2009.
4. S. K. Kim, H. Cho, H. H. Jo, M. K. Han, S. T. Lim, and T. Hur, "Material life cycle assessment for diecasting process," in Materials Science Forum, 2003, pp. 3353-3358.
5. B. Linke and M. Overcash, "Life cycle analysis of grinding," Leveraging Technology for a Sustainable World, pp. 293-298, 2012.
6. K. Kellens, W. Dewulf, M. Overcash, M. Z. Hauschild, and J. R. Duflou, "Methodology for systematic analysis and improvement of manufacturing unit process life cycle inventory (UPLCI) CO2PE! initiative (cooperative effort on process emissions in manufacturing). Part 1: Methodology description," The International Journal of Life Cycle Assessment, vol. 17, pp. 242-251, 2011.
7. International Standard Organization, "ISO 14040: Environmental Management - Life Cycle Assessment - Principles and Framework," ed, 2006.
8. International Standard Organization, "ISO 14044: Environmental Management - Life Cycle Assessment - Requirements and Guidelines," ed, 2006.
9. M. P. Bendsoe and O. Sigmund, Topology optimization: theory, methods, and applications: Springer Science & Business Media, 2013.
10. J.-H. Zhu, W.-H. Zhang, and L. Xia, "Topology optimization in aircraft and aerospace structures design," Archives of Computational Methods in Engineering, vol. 23, pp. 595-622, 2016.
11. M. Zhou, R. Fleury, Y.-K. Shyy, H. Thomas, and J. Brennan, "Progress in topology optimization with manufacturing constraints," in 9th AIAA/ISSMO Symposium on Multidisciplinary Analysis and Optimization, 2002, pp. 1982-1989.
12. T. Heinemann, "Aluminium Die Casting and Its Environmental Aspects," in Energy and Resource Efficiency in Aluminium Die Casting, ed: Springer, 2016, pp. 7-64.
13. T. Li and C. Yuan, "Numerical Modeling of Specific Energy Consumption in Machining Process," in ASME 2013 International Manufacturing Science and Engineering Conference collocated with the 41st North American Manufacturing Research Conference, 2013, pp. V002T04A009-V002T04A009.
14. M. Ashby, "The CES EduPack database of natural and man-made materials," Cambridge, UK: Cambridge University and Granta Design, 2008.
15. K. Kempen, L. Thijs, J. Van Humbeeck, and J.-P. Kruth, "Mechanical properties of AlSi10Mg produced by selective laser melting," Physics Procedia, vol. 39, pp. 439-446, 2012.

CUMITHERM®– СОВРЕМЕННАЯ КЕРАМИКА С НУЛЕВЫМ РАСШИРЕНИЕМ И ЕЁ ПРИМЕНЕНИЕ

Сантану Мандал, Суреш Кумар Чатаконда, Арижит Чаттержи, Шиям С Рао

ОАО «Волжский абразивный завод» - «Карборундум Юниверсал Лимитед», Индия

Введение

Керамика с нулевым термическим расширением имеет значение для применения в строительстве в связи с геометрической стабильностью и, как следствие, свободном от напряжения режиме при повторяющихся циклах нагрева и охлаждения. Титанат алюминия (ТА) обладает нулевым или отрицательным коэффициентом термического расширения в широком диапазоне температур. Околонулевое/отрицательное термическое расширение объясняется тепловым гистерезисом, возникающим в связи с собственной термической анизотропией во время нагревания и охлаждения. Околонулевой/отрицательный коэффициент термического расширения наряду с низкой теплопроводностью и хорошей химостойкостью дают возможность отнести титанат алюминия (ТА) к подходящему материалу для различных областей применения с термической стойкостью и стойкостью к тепловому удару. Термический гистерезис создаёт микротрещины в микроструктуре керамики из титаната алюминия. Микротрещины компенсируют последующее расширение связанное с нагреванием и сохраняют геометрическую стабильность вплоть до повторного процесса нагрева и охлаждения. Данный феномен демонстрирует несколько превосходных свойств керамики из титаната алюминия, таких как устойчивость к термическим ударам, низкая теплопроводность, увеличение прочности в связи с увеличением температуры и несмачиваемостью большинством цветных металлов. Данные сочетания уникальных свойств делают титанат алюминия многообещающим материалом для применения в строительстве. Поэтому, основанные на титанате алюминия изделия CUMITHERM® широко используются в выдерживании и подаче цветных металлов и в других областях, которые будут описаны далее.

Структура и фазовая диаграмма

Титанат алюминия изоморфный с псевдобрукитовой структурой с призматическим строением, где каждый катион Al^{3+} или Ti^{4+} окружён шестью кислородными ионами, формирующими искажённый кислородный октаэдр. Эти октаэдры AlO_6 или TiO_6 (001) образуют упорядоченные связи, слабо соединенные общими краями [1, 2]. Подобная структура ответственна за анизотропию термического расширения.

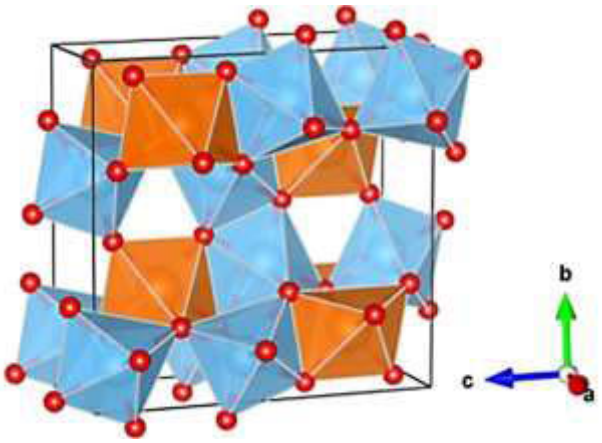


Рис. 1. Кристаллическая структура соединения псевдобрукитового типа [3]

CUMITHERM®, являющийся керамическим материалом, состоящий из смеси глинозёма (Al_2O_3) и диоксида титана (TiO_2), образует твёрдое соединение $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ или Al_2TiO_5 в стехиометрическом соотношении. Он изготавливается путем спекания смеси глинозёма и диоксида титана при очень высоких температурах при атмосферном воздухе и при контролируемом парциальном давлении кислорода. Чистый титанат алюминия нестабилен при температуре в диапазоне 750-1250 °C, когда твёрдое соединение разлагается с последующей эвтектоидной реакцией, приводящей к двум отдельным фазам Al_2O_3 и TiO_2. Именно по этим причинам в керамику на основе титаната алюминия обычно добавляют определенные присадки [4-8] для стабилизации структуры в твёрдой форме.

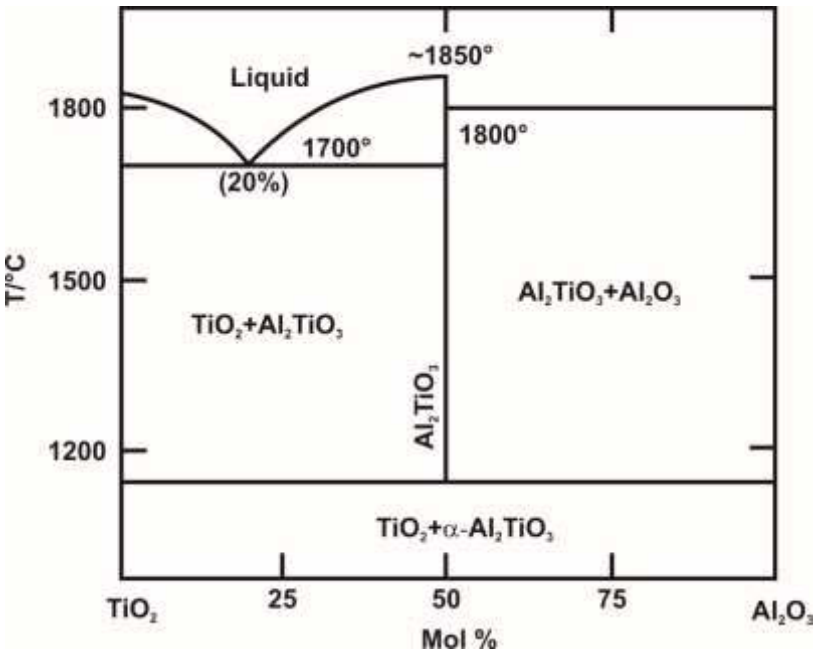


Рис. 2. Фазовая диаграмма Al_2O_3-TiO_2 по Голдбергу (1968) [9]

В материале CUMITHERM® используются подходящие присадки для стабилизации фазы алюминия титаната. Один моль глинозёма вступает в реакцию с одним молем диоксида титана в определённых условиях для образования титаната алюминия, который подвергается обратному распаду на глинозём и диоксид титана, согласно ниже указанной формуле:

$$Al_2O_3 + TiO_2 \rightleftarrows Al_2TiO_5 \quad (1)$$

Роль добавок в стабилизации фазы ТА

Однако основной проблемой является стабилизация фазы титаната алюминия на длительный срок, согласно температуре применения, так как он подвергается процессу обратного распада, уничтожающего его уникальные характеристики. Определённые присадки, упомянутые в литературе [4-8], могут быть использованы для того, чтобы стабилизировать фазу титаната алюминия, а также для облегчения его спекания. Обычно добавки могут сформировать как жидкую фазу, так и спекание в твёрдом состоянии при формировании твёрдого состава, согласно правилу Юм-Розери[10].

Так как различная валентность между катионами добавок и Al^{3+} или Ti^{4+} приводит к ряду переходов для возникновения реакции в твёрдом состоянии и приводит к процессу спекания, добавки с различной валентностью и различными радиусами катионов демонстрируют заметные отличия в процессе кальцинации. Таким образом, кажущаяся плотность керамики обычно улучшается во время процесса спекания. Например, радиус катиона Mg^{2+} около 0.057 нм., что

является сходным с радиусом катиона Al^{3+} (0.054 nm); радиус катиона Si^{4+} и Fe^{3+} составляет 0.026 нм. и 0.064 нм., соответственно.

В продукции, основанной на титанате алюминия, фазовый состав может быть адаптирован (как и обогащением, глинозёмом, так и обогащением оксида титана), учитывая требования при применении.

Процесс производства

Продукция CUMITHERM® из титаната алюминия производят при помощи передового процесса производства керамики (Рис.3), такого как использование сырья с контролем чистоты наряду с запатентованными спекающими присадками, стабилизаторами, противовспенивающими добавками и определенной органической связывающей системой с последующими шаровым помолом, приготовлением смеси для сушки распылением, изостатическим/биосевым прессованием или обработкой резанием с последующим контролируемым процессом обжига для обеспечения необходимый фазовый состав. Парциальное давление кислорода определяет образование и стабильность фазы титаната алюминияе и регулируется в целях образования необходимой фазы в продукции CUMITHERM®.

Определенная пропорция сырья такого как глинозема высокой степени чистоты, диоксида титана, стабилизирующего фазу агента, спекающих присадок и другого органического сырья для приготовления диспергированной смеси взвешивается и обрабатывается как показано в схеме ниже. Строгая пропорция и определенное количество технологической органической связывающей системы также добавляется во время стадии приготовления смеси.

Свойства CUMITHERM®

По сути, CUMITHERM® это уникальный материал, обладающий как хорошей механической прочностью, так и хорошей термической изоляцией. Опять же, в связи со своим химическим составом и уникальной микроструктурой, CUMITHERM® обладает высоким углом контакта, и, как следствие, исключительной несмачиваемостью расплавленными цветными металлами. Свойства реакционно-спечённой продукции на основе титаната алюминия отображены в Таблице 1.

Как обсуждалось ранее, указанные выше характеристики достигаются смешением глинозёма высокой чистоты и оксида титана в точно контролируемой реакции спекания, для создания микропористой микроструктуры продукции CUMITHERM. В связи с этим, она является идеально подходящей для цветной металлургии, выдерживания, подачи и отливки, в отливочных цехах в первичной отливке и отливочных цехах. Характерные свойства продукции CUMITHERM® и ключевые преимущества для потребляющей промышленности отображены в таблице 2.

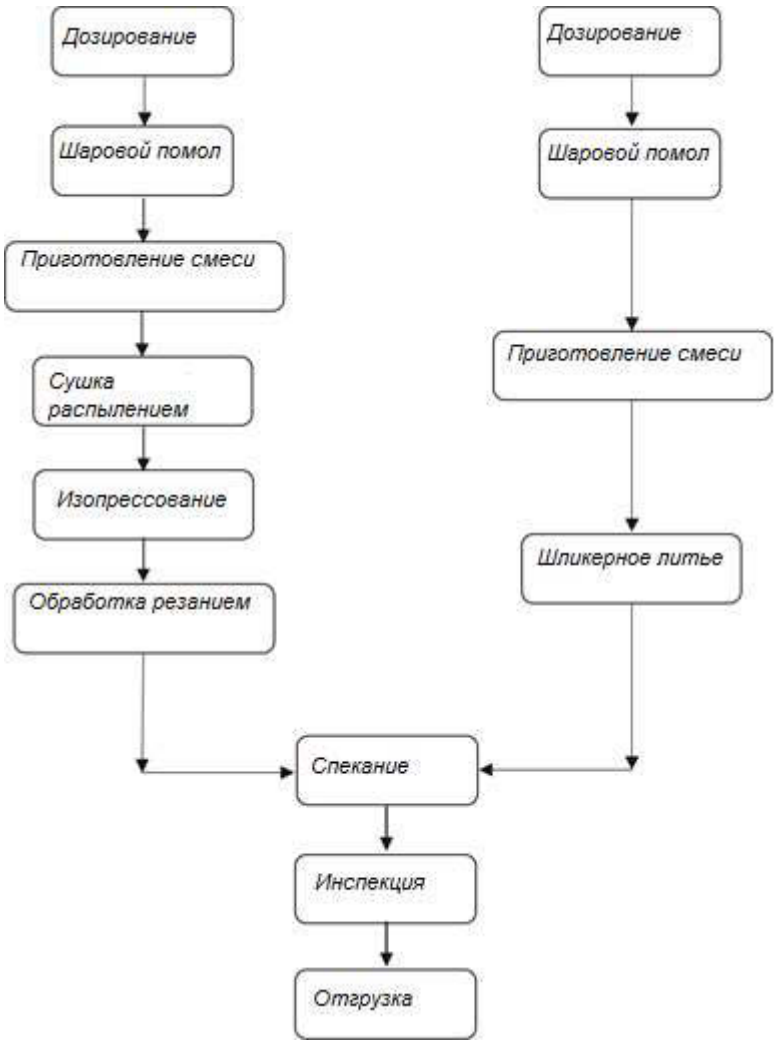


Рис. 3. Схема процесса

Таблица 1.

Свойства CUMITHERM®

Свойства	Единица измерения	Значение
Кажущаяся плотность	г/см^3	3.25
% Открытая пористость	%	8.0
Коэффициент термического расширения	$10^{-6}/^0$C	~ 0.00
Прочность на изгиб при комн. темп.	МПа	25
Прочность на изгиб при 900 ^{0}C	МПа	45
Прочность на изгиб при 10 циклах (от комн. темп. до 850^{0}C)	МПа	25
Прочность на сжатие при комн. темп.	МПа	250
Теплопроводность при комн. темп.	Вт/м/К	0.75
Теплопроводность при 950 ^{0}C	Вт/м/К	1.50
Стойкость к тепловым ударом (от 950 ^{0}C до комн. темп.)	Циклы	30 (минимум)

*Комнатная температура = 25^{0}C

Термические свойства CUMITHERM®

В CUMITHERM® мы используем определённые добавки для предотвращения обратной реакции, и, как следствие, распада фазы титаната алюминия. Распад на алюминий и титанат может привести к термическому несоответствию между глинозёмом/оксидом титана и титанатом алюминия, приводящему к образованию разломов в готовой продукции. Как было упомянуто ранее, из-за термического гистерезиса, создаваемого термальной анизотропией, микротрещины присутствуют в микроструктуре CUMITHERM®.

Область гистерезиса (Рис. 4а) в кривой термического расширения пропорционально плотности микротрещины [12]. Как видно по кривой, эти микротрещины закрываются во время нагревания реакционно-спеченного изделия, относя его к керамическому материалу с нулевым/отрицательным расширением.

В результате нагрев, микротрещины приводят дальнейшее расширение к относительной геометрической стабильности и, как следствие, околонулевому/отрицательному коэффициенту термического расширения в продукции на основе титаната алюминия, как показано на Рис. 4б.

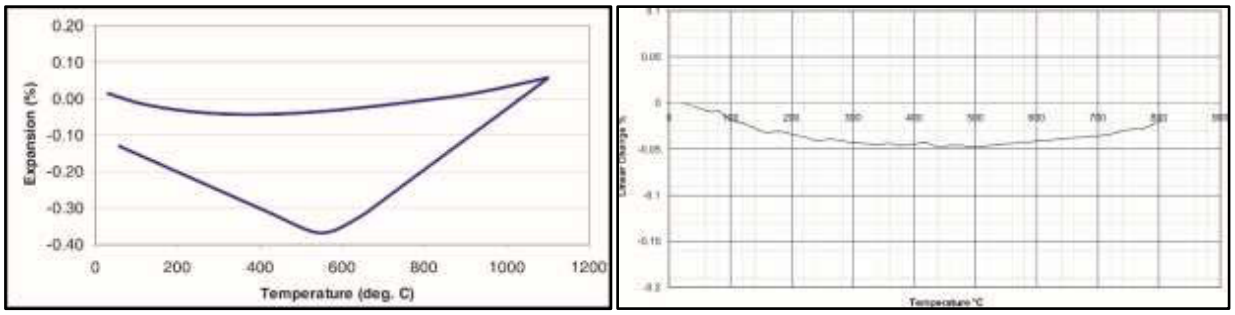


Рис. 4. а) Кривая термического гистерезиса,
б) Кривая термического расширения материала CUMITHERM®

Первичное околонулевое термическое расширение сопровождается другими характеристиками (уравнение 2), создающими отличный материал для устойчивости к термическим ударам (TSR).

$$TSR = \frac{(\lambda * \sigma_B)}{(\alpha * E)} \quad (2)$$

Где $\sigma_B =$ средняя прочность на изгиб
$\lambda =$ Теплопроводность
$\alpha =$ Коэффициент термического расширения
$E =$ Модуль эластичности

Механические свойства CUMITHERM®

Опять же, в связи с присутствием микротрещин, прочность на изгиб титаната алюминия является низкой. Однако прочность на изгиб увеличивается при увеличении температуры, в отличие от других материалов. Причина увеличения прочности на изгиб связана с устранением микротрещин при повышенной температуре и как следствие потребуется большее напряжение, чтобы увеличить трещину до критического размера, чтобы привести к образованию расколу. Однако, в материале CUMITHERM® низкая прочность на изгиб при комнатной температуре относится к использованию спекаемых добавок, и улучшена до 250 кг/см^2 при комнатной температуре и увеличивается до 450 кг/см^2 при 850 °C. Но прочность на сжатие материала CUMITHERM® очень высокая (3500 кг/см^2) и находится в одном ряду со свойствами типичных керамических материалов. Высокая прочность керамики CUMITHERM® достигается при помощи уникальной, запатентованной формулы и рецептом спекания. Прочность на изгиб CUMITHERM® выше, чем сообщалось Джианг Ланом и его соавторами[12].

Микротрещины имеют тенденцию к закрытию при сжатии, именно поэтому CUMITHERM® является более прочным при сжатии, но относительно непрочным при растяжении / изгибании в сравнении с традиционными свойствами керамики. Присутствие микротрещин в титанате алюминия приводит к тому, что он является отличным термическим изолятором.

Ртутная порометрия

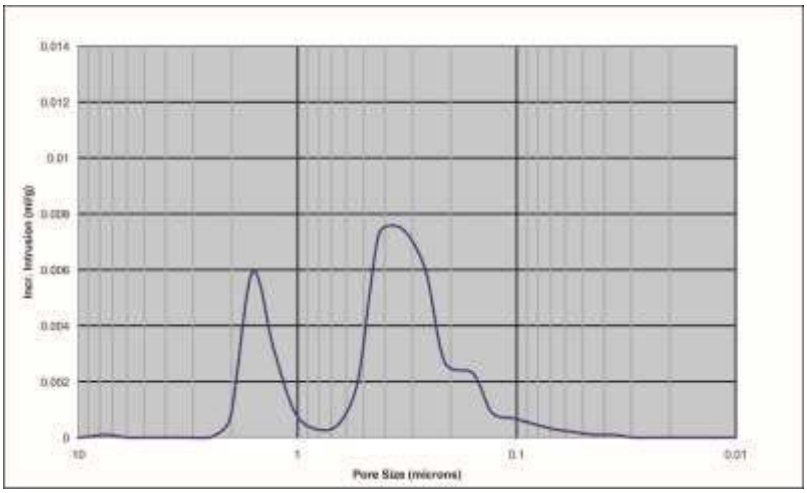


Рис. 5. Схема ртутной порометрии

CUMITHERM® обладает бимодальным распределением пористости, что отображено в схеме ртутной порометрии, которая характеризует плотность и следовательно микроструктуру продукции CUMITHERM®.

Фазовый анализ

Как может быть видно на рентгенограмме выше, все высокоинтенсивные пики относятся к фазе титаната алюминия - Al_2TiO_5, что демонстрирует фазовую чистоту кристаллической структуры. Спекание при высокой температуре и достаточном времени обеспечивает кристаллличность фазы ТА, которая позволяет сохранить термо-механические свойства в применении.

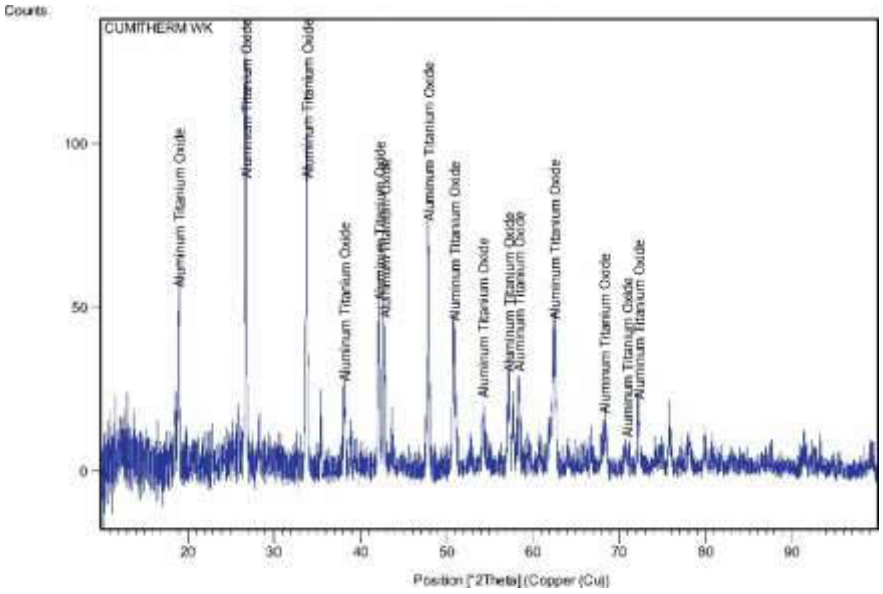


Рис. 6. Рентгенограмма CUMITHERM®

Анализ микроструктуры

Поскольку CUMITHERM® имеет высокую плотность и открытая пористость не просматривается, образуется некоторая внутрикристаллическая пористость (Рис. 7 (б)). Очевидно, что высокая кажущаяся плотность 3.25 г/см^3 и прочность 25 МПа соотносятся с понижением открытой пористости. Более того, внутрикристаллическая пористость является преимуществом для того, чтобы устранить трещины и уменьшить концентрацию напряжения в уголках трещины или расколоть трещину, что соответственно увеличивает прочность материала.

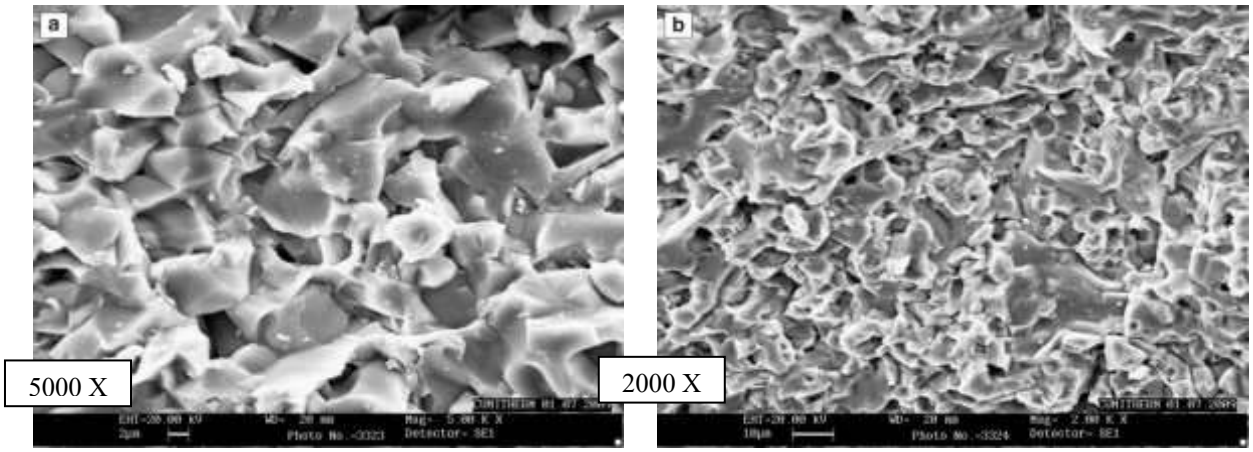


Рис. 7. Микроструктура поверхности излома CUMITHERM®

Применение

Промышленная отрасль по первичной обработке металла:

В промышленности по первичной обработке металла алюминий производят в форме бруска, цилиндрического слитка, плоского слитка путем плавки алюминия по процессу Hall–Héroult. Некоторые типичные области применения перечислены ниже:

- **Желоба:** Желоба, футерованные материалом CUMITHERM®, используются для перемещения расплавленного алюминия для непрерывного литья, для отливки слитков и брусков. Выбор поперечного сечения желоба происходит на основе скорости отливки данной системы для обеспечения оптимальной комбинации свободного от турбулентности потока металла в желобе и минимизированной потери тепла. Использование желоба помогает улучшить тепловой КПД (как изолятор) и снизить время простоя при техническом обслуживании, предотвращая застывание металла. Это также помогает поддерживать чистоту металла благодаря своей износостойкости и коррозионной стойкости к расплавам цветных металлов.
- **Футеровка печей:** Опять же благодаря вышеупомянутым свойствам материала CUMITHERM® футерованная плавильная печь имеет много преимуществ над традиционной футерованной огнеупорными материалами печью. У компании CUMI есть все мощности для предварительного проектирования кирпичей, чтобы соответствовать точным контурам плавильной печи.
- **Керамические рукава/сливные трубы:** Керамические сливные трубы используются для подачи расплава металла из одного желоба в другой, расположенный на другой высоте, а также для перемещения расплав металла из желоба до разливочного желоба для осуществления последующей отливочной операции. Сливные трубы/рукава CUMITHERM® наиболее подходящий материал для осуществления операций с увеличенным сроком службы и бесперебойного технического обслуживания благодаря своим уникальным свойствам, как уже упоминалось ранее.

- **Скиммерная плита:** Скиммерная плита CUMITHERM® помещается в разливочный желоб & и используется для того чтобы отделять расплавленный металл от примесей до начала отливочной операции.
- **Керамические втулки:** Втулка CUMITHERM® это одно из основных применений в области отливки слитков благодаря своей превосходной эрозионной и коррозионной стойкости наряду со свойством несмачиваемости расславленным металлом.
- **Сливные трубы, управляющий штырь и стопорное кольцо:** CUMITHERM® находит свое широкое применение в сливных трубах, управляющих штырях & и стопорных кольцах в процессе отливки брусков.

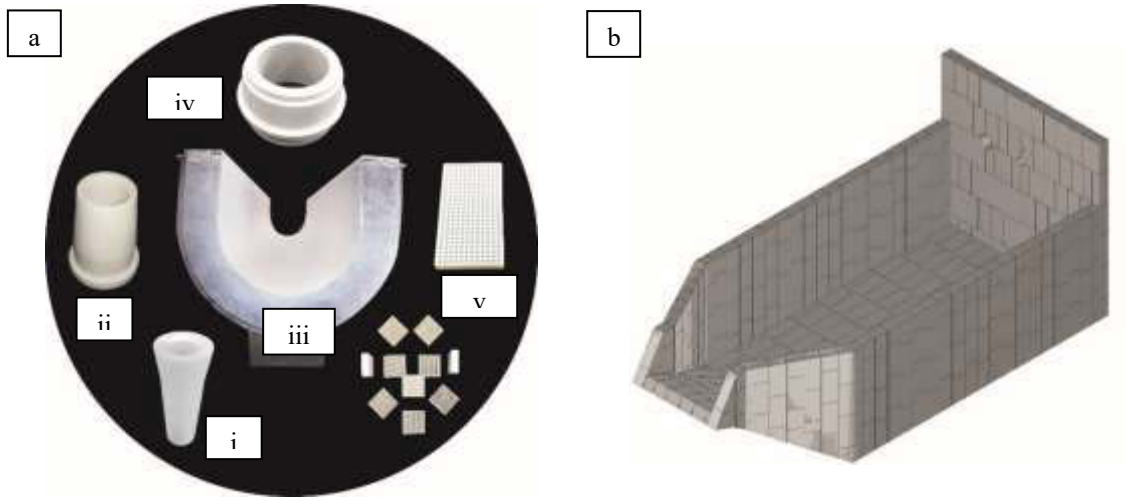


Рис. 8. Продукция CUMITHERM® для: a) Первичной отливки, (i) Сливная труба, (ii) Рукав, (iii) Желоб, (iv) Втулка, (v) Скиммерная плита и фильтры b) Плавильная печь.

Литейное производство

- **Литье под давлением:** Трубы CUMITHERM® используются для подачи расплавленного металла для литья под давлением. Расплавленный алюминий или его сплавы под давлением проходят по ***дозирующей трубе*** CUMITHERM® (для литья под высоким давлением, [Рис. 9 (а)] в печи Striko-Westofen/Krown) и по ***подъемной трубе*** (для литья под низким давлением, [Рис. 9 (б)]) в оформляющую полость матрицы для последующего формовочного процесса. Каждый раз горячий расплавленный металл проходит по дозирующей и подъемной трубе, сердцу соответствующего процесса. Поэтому, термоустойчивость и несмачиваемость наряду со свойством теплоизоляции являются ключевыми требованиями к данной производственной линии. Трубы CUMITHERM® обеспечивают продолжительный срок службы, тепловой КПД и технического обслуживание небольшого объема благодаря своим уникальным свойствам. ***Литниковые втулки, соединительные вставки, распределительные коробки*** могут также быть изготовлены из материала CUMITHERM®.

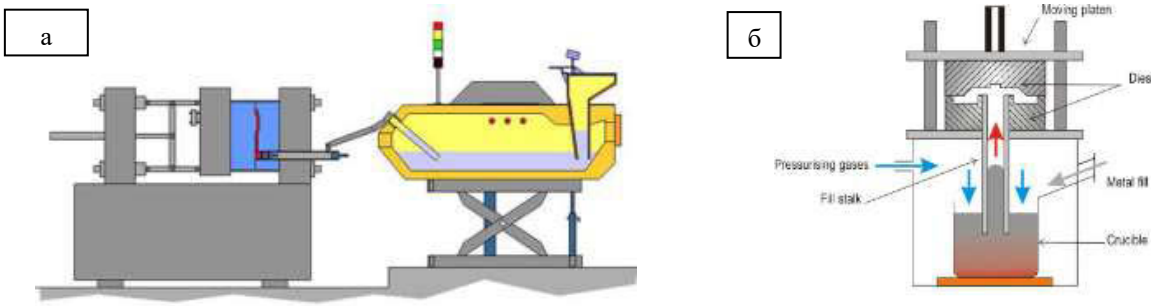


Рис. 9. Литье под высоким давлением, (слева) и литье под низким давлением, (справа)

- **Выпускная заглушка, выпускное кольцо и изолирующее кольцо:** В плавильной печи башенного типа материал CUMITHERM® используется в виде выпускных заглушек и колец, а также изолирующих колец для того, чтобы выпускать расплавленный металл из печи башенного типа в двигающийся ковш.

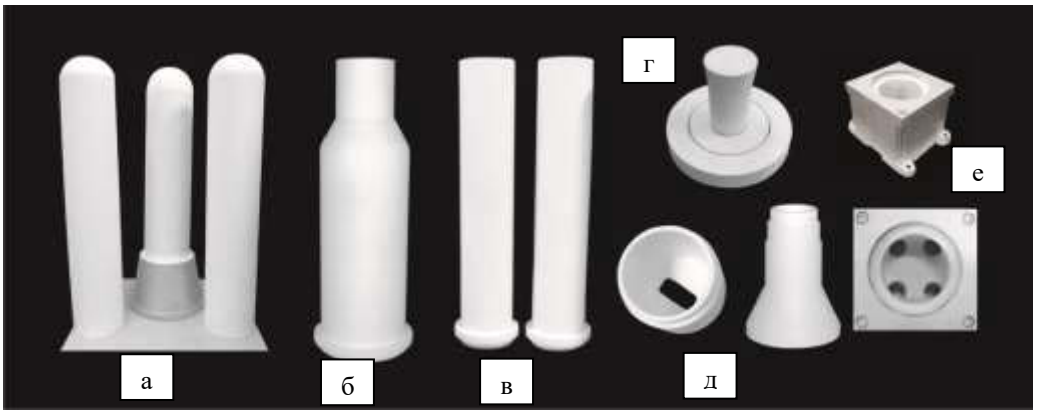


Рис. 10. Изделия CUMITHERM® а) Дозирующая труба, б) труба для литья под низким давлением, в) подъемная труба, г) выпускная заглушка и кольцо, д) литниковые втулки и е) детали распределительной коробки.

Применение в области индукционного нагрева

- **Индукционная керамическая трубка:** Трубки CUMITHERM® используются для перемещения металла до начала процесса горячей формовки. Обычно продолжительность цикла нагрева составляет несколько секунд, и трубка подвергается значительной тепловой нагрузке благодаря повторяющемуся нагреванию. Термостойкость и изоляционные свойства делают данный материал идеальным для применения такого рода. Температура применения намного выше (от 1200 до 1450^{0}C).
- **Фиксаторы для пайки & щипцы:** Фиксаторы для пайки и щипцы используются в процессе пайки методом металлического контакта. Высокая термостойкость и высокая прочность (при высокой температуре) материала CUMITHERM подходят для применения в пайке, где нагревание и пайка должны совершаются за несколько секунд.

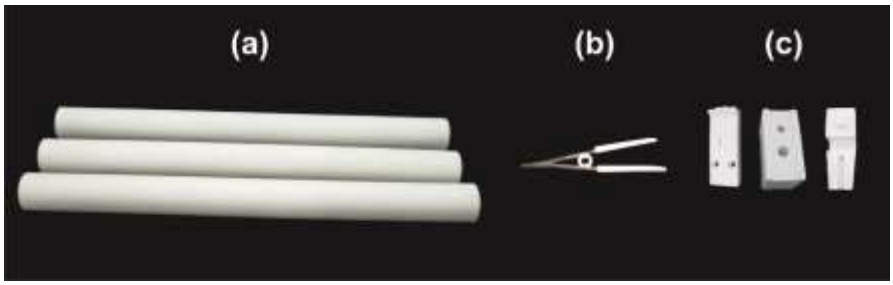


Рис. 11. Изделия CUMITHERM®
(а) Керамическая трубка, (б) Щипцы и (в) Фиксаторы для пайки

Другие области применения

Распылительное сопло: Распылительные сопла используются в автоматическом процессе получения металлического порошка высокого качества из расплавов цветных металлов. Свойства высокой термостойкости и высокой прочности и несмачиваемости (с цветными металлами) CUMITHERM® идеальны для данной области применения.

Заключение

Продукция CUMITHERM®, спроектированная и разработанная подразделением промышленной керамики компании CUMI (CUMI – IC) является лучшей в классе материалов из реакционно-спеченного титаната алюминия, как в отношении полученных свойств, так и в отношении целевого применения. Рецептура разработана таким образом, чтобы добиться превосходных механических и термических свойств, как уже и было описано выше. Фазовый и микроструктурный анализ, продемонстрированный выше, подтверждает типичные свойства титаната алюминия. Превосходные термические свойства материала CUMITHERM® также очевидны по кривым термического расширения и термического гистерезиса. Высокая кажущаяся плотность 3,25 г/см^3 и прочность 25 МПа коррелируются с микроструктурой и бимодальным распределением пористости как показано в схеме ртутной порометрии. Великолепные механические и термические свойства материала CUMITHERM® делают его самым подходящим материалом для разнообразных сфер применения, таких как обработка расплавленных металлов в отраслях первичной обработки металлов, литейного производства, а также s распылительные сопла для производства порошка из цветного металла. Ниже приведены ключевые преимущества для потребителей продукции CUMITHERM® в сравнении с традиционными продуктами, которые потребителя возможно уже используют в данный момент.

Таблица 2.

Преимущества продукции CUMITHERM® для потребителя

Проблемные вопросы потребительской отрасли промышленности	Преимущества материала CUMITHERM®
Термические удары в применении и, как следствие, низкий срок службы	Улучшенная стойкость к термическим ударам в связи с геометрической стабильностью, относящейся к нулевому коэффициенту термического расширения – увеличенный срок службы компонентов/оборудования
Смачиваемость деталей, соприкасающихся с расплавленным металлом – как следствие, увеличение требуемого времени на обслуживание и низкая эффективность предприятия	Несмачиваемость поверхности CUMITHERM® расплавленным металлом – как следствие, сниженная продолжительность простоя и увеличенная эффективность предприятия
Термические потери – как следствие, низкая энергоэффективность	Термическая изоляция – лучшее терморегулирование
Коррозия/Эрозия связанная с расплавленным металлом, в связи с контактом с поверхностью расплавленного металла	Коррозионная и эрозионная стойкость поверхности CUMITHERM® при контакте с расплавленным металлом – как следствие, сохранение чистоты расплава, которая приводит к улучшению качества продукции

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Morosin, *Acta Cryst. B*, 28 (1972) 1040–1044.
2. R.D. Skala, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29 (2009) 67–75.
3. G. Bayer, *J. Less-Common Metals*, 24 (1971) 129-138.
4. Baghizadeh R, *Materials science and engineering B*, 157 (2009) 20-25
5. Korim T, *Ceramics International*, 35 (2009) 1671-1675
6. Zhou Lin-ping, *Journal of Ceramics*, 30 (2009) 79−84.
7. Shi C G, *Materials Research Bulletin*, 33 (1998) 817−824.
8. Dong Xiu-zhen, *China Ceramics*, 44 2008 7−10.
9. Jlang Lan, *Trans. Nonferrous Met Soc.China* 21 (2011) 1574−1579.
10. W. Hume-Rothery, Acta Metallurgica, 14 (1966) 17-20.
11. W.D. Kingery, *J. Am. Chem. Soc.*, 38 (1955) 3-15.
12. Lingenberg, W. (1985), TU Clausthal.

CUMITHERM®– A STATE-OF-THE-ART ZERO EXPANSION CERAMICS AND ITS APPLICATIONS

Santanu Mandal, Suresh Kumar Chatakonda, Arijit Chatterjee, Shyam S Rao

PJSC "Volzhsky Abrasive Works"- "Carborundum Universal Limited", India

Introduction

Zero thermal expansion ceramics is of importance in structural application due to its dimensional stability and hence stress-free characteristics under repeated thermal cycles. Aluminium Titanate (AT) has zero or negative thermal expansion coefficient over a broad range of temperature. The near-zero/negative thermal expansion is attributed to its thermal hysteresis arises due to its thermal anisotropy during heating & cooling. The near-zero/negative coefficient of thermal expansion coupled with low thermal conductivity and good chemical resistance renders aluminium titanate (Al_2TiO_5) as a suitable material for diversified thermal and thermal shock resistance applications. The thermal hysteresis creates micro-fissure in the microstructure of aluminium titanate ceramics. The micro-fissures accommodate subsequent expansion due to heating and make it dimensionally stable upon repeated heating and cooling process. This phenomenon exhibits few wonderful properties in aluminium titanate ceramics such as thermal shock resistance, low thermal conductivity, increasing strength with increase in temperature and non-wettability to most of the non-ferrous metals. These combinations of unique properties make aluminium titanate ceramics a high-potential candidate for structural applications. Therefore aluminium titanate based CUMITHERM® products are used extensively in non-ferrous metal holding, conveying and other applications which is described in detail subsequently.

Structure and Phase Diagram

Aluminium Titanate is isomorphous with pseudobrookite structure with orthorhombic unit cell with each Al^{3+} or Ti^{4+} cation surrounded by six oxygen ions forming distorted oxygen octahedra. These AlO_6 or TiO_6 octahedra form (001) oriented chains weakly bonded by shared edges [1, 2]. Such a structure is responsible for the thermal expansion anisotropy.

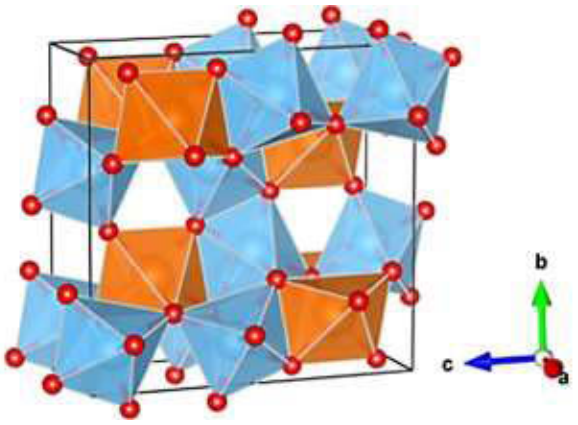


Fig. 1. Crystal structure of pseudobrookite-type compound [3]

CUMITHERM® which is a ceramic material consisting of alumina (Al_2O_3) and Titania (TiO_2) forming solid solution of $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ or Al_2TiO_5 in stoichiometric proportion. It is prepared by sintering a mixture of alumina and Titania at a very high temperature in atmosphere with controlled oxygen partial pressure. Pure Aluminium Titanate is unstable at a temperature in the range of 750-1250 °C when the solid solution decomposes following a eutectoid reaction into two separate phases, Al_2O_3 and TiO_2. For this reason Aluminium Titanate ceramics are doped usually with certain additives [4-8] in order to stabilize the solid solution structure.

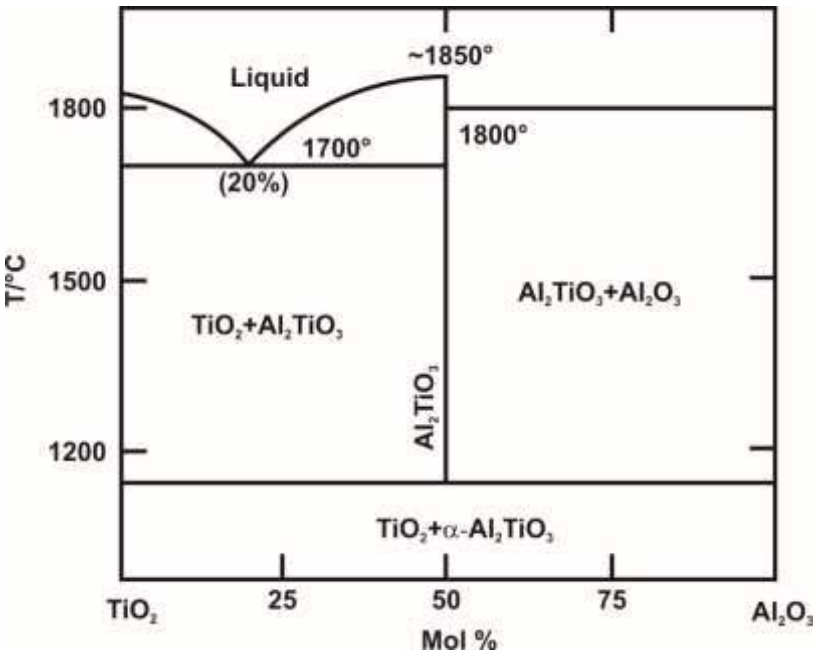


Fig. 2. Al_2O_3-TiO_2 phase diagram as proposed by Goldberg (1968) [9]

In CUMITHERM®, appropriate additive has been used to stabilize the Al-titanate phase. One mole of Alumina reacts with one mole of Titania under certain condition to form aluminium titanate which undergoes reversible decomposition into alumina & Titania as per the reaction below:

$$Al_2O_3 + TiO_2 \rightleftarrows Al_2TiO_5 \quad (1)$$

Role of Additives in stabilization of AT Phase

However, the major challenge is to stabilize aluminium titanate phase for a longer duration over the range of its application temperature as it undergoes reversible decomposition destroying its unique characteristics. Certain additives mentioned in the literature [4-8] are used to stabilize the aluminium titanate phase as well as to facilitate its sintering. Usually, the additives may either form liquid-phase or may promote solid state sintering through solid-solution formation maintaining the Hume-Rothery rule [10].

Since different electrovalence between cations of additives and Al^{3+} or Ti^{4+} results in numerous passages for solid-state reaction and promotes the process of sintering, additives with different electrovalences and different cation radii show remarkable difference in calcination process. Thus the bulk density of ceramics is usually improved during sintering process. For example, the cation radius of Mg^{2+} is about 0.057 nm, which is similar to the cation radius of Al^{3+} (0.054 nm); the cation radii of Si^{4+} and Fe^{3+} are 0.026 nm and 0.064 nm, respectively.

In the aluminium titanate based products, the phase composition can be customized (either alumina-riched or titania-riched) keeping in mind the requirements of its application.

Manufacturing Process

Aluminium Titanate based CUMITHERM® products are produced through advanced ceramic manufacturing process (Fig.3) such as usage of controlled purity raw material along with proprietary sintering additives, deflocculants, defoaming agents and certain organic binder system followed by ball milling, slurry preparation for spray-drying, iso-static/bi-axial pressing or slurry casting process followed by controlled firing process to facilitate the desired phase composition. The partial pressure of oxygen determines the formation and stability of aluminium titanate phase and it is controlled to develop desired phase in CUMITHERM® products.

Appropriate proportion of raw materials such as high purity alumina, titania, phase stabilizing agent, sintering additives and other organic raw materials for the preparation of dispersed slurry are weighed and processed as per the flowchart as below. The exacting proportion and amount of temporary organic binder system is also added during the slurry preparation stage.

Properties of CUMITHERM®

In fact, CUMITHERM® is a unique material having good mechanical strength along with good thermal insulation. Again, due to its chemistry & unique microstructure, CUMITHERM® maintains high contact angle & hence has an exceptional non-wettability against non-ferrous molten metal. The properties of reaction-sintered aluminium titanate product are mentioned in the Table 1.

As discussed earlier, the above properties are achieved by combining High Purity Alumina and Titania in a precision controlled reaction sintered process to engineer a micro-porous microstructure in CUMITHERM® products. Therefore, it is an ideally suited product for Non Ferrous metal handling, conveying & casting application such as cast houses in primary casting and foundries. The salient features of CUMITHERM® products & key benefits to the user industry are discussed later in table 2.

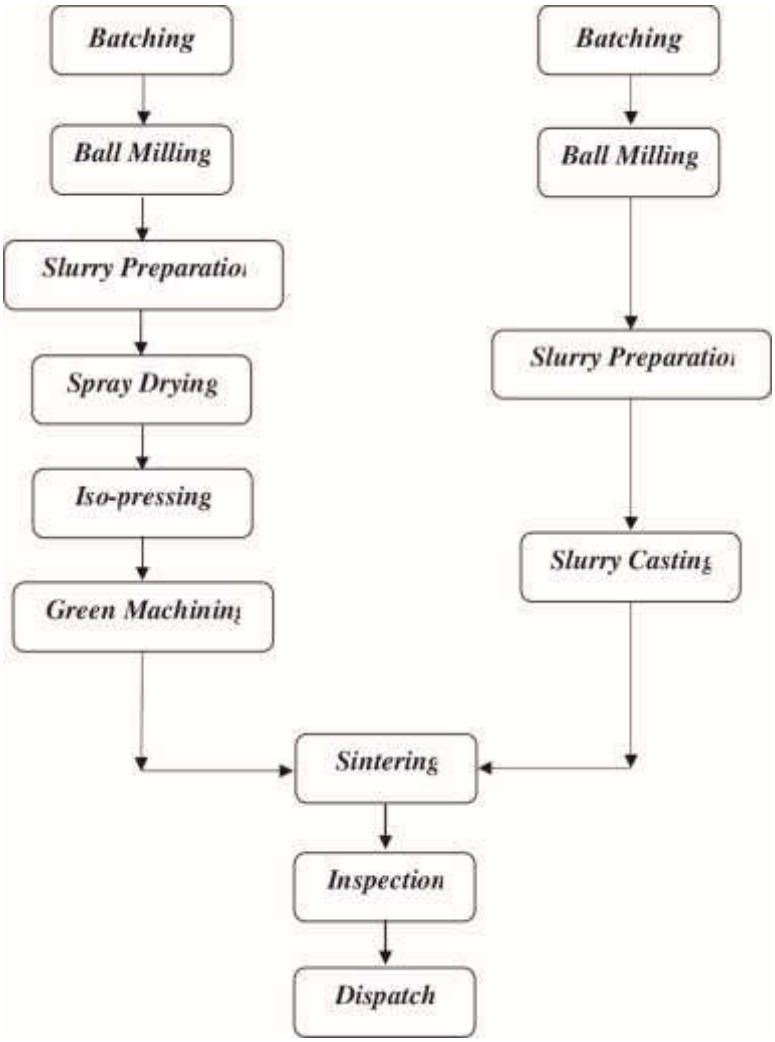


Fig. 3. Process Flowchart

Table 1.

Properties of CUMITHERM®

Attributes	Unit	Value
Bulk Density	g/cc	3.25
% Apparent Porosity	%	8.0
Coefficient of Thermal Expansion	$10^{-6}/^{0}C$	~ 0.00
Flexural Strength at RT	MPa	25
Flexural Strength at $900^{0}C$	MPa	45
Flexural Strength upon 10 Spalling Cycle (RT to $850^{0}C$)	MPa	25
Cold Compressive Strength at RT	MPa	250
Thermal Conductivity at RT	W/m/K	0.75
Thermal Conductivity at $950^{0}C$	W/m/K	1.50
Thermal Shock Resistance ($950^{0}C$ to water quenching at RT)	Cycles	30 (minimum)

*RT = $25^{0}C$

Thermal properties of CUMITHERM®

In CUMITHERM®, we use certain proprietary additives to prevent the reverse reaction & hence decomposition of aluminium titanate phase. The decomposition into aluminium and titanate would generate the thermal mismatch between alumina/titania and aluminium titanate leading to crack development into final product. As mentioned previously, because of thermal hysteresis created from thermal anisotropy, the micros-fissures are present within the CUMITHERM® microstructure.
The area of hysteresis (Fig. 4a) in thermal expansion curves is proportional to micro-fissures density [12]. As seen in the curve, these micro-fissures get healed during heating of the reaction sintered product rendering it to a zero/negative expansion ceramic material.
Upon heating, the micro-fissures accommodate further expansion leading to apparent dimensional stability and hence near-zero/negative coefficient of thermal expansion for aluminium titanate products as can be seen in Fig. 4b.

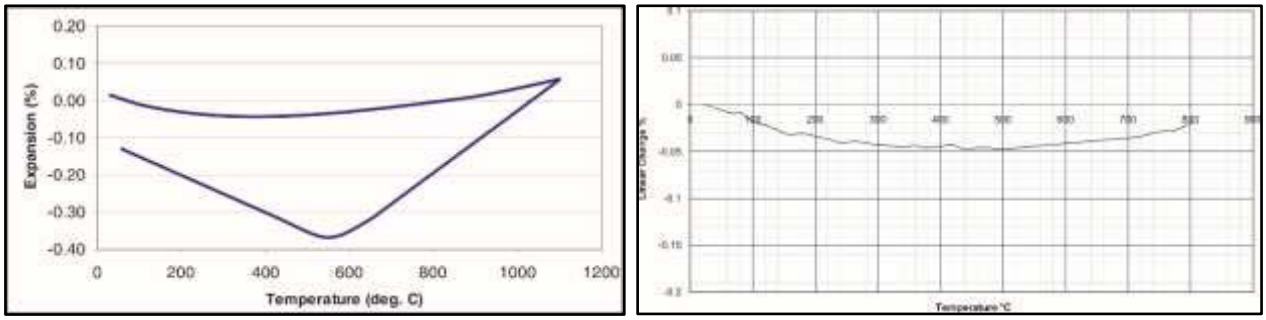


Fig. 4. a) Thermal Hysteresis Curve and b) Thermal Expansion Curve of CUMITHERM®

Primarily near-zero thermal expansion coupled with other properties (equation 2) [11] make it a wonderful candidate for thermal shock resistance (TSR).

$$TSR = \frac{(\lambda * \sigma_B)}{(\alpha * E)} \quad (2)$$

where $\sigma_B = Mean\ Bending\ Strength$
$\lambda = Thermal\ Conductivity$
$\alpha = Coefficient\ of\ Thermal\ Expansion$
$E = Modulus\ of\ Elasticity$

Mechanical properties of CUMITHERM®

Again, due to the presence of micro-fissures, the flexural strength of aluminium titanate is low. However, the flexural strength increases with increase in temperature which is contrary to other materials. The reason for increase in flexural strength is due to the closure of micro-fissures at higher temperature and hence requires higher stress to propagate the crack into critical crack length leading to fracture. In CUMITHERM® the lower flexural strength at room temperature has been addressed through the usages of proper sintering aids and it has been improved to about 250 kg/cm^2 at room temperature and which increases to 450 kg/cm^2 at 850°C. Again the compressive strength of CUMITHERM® is very high (3500 kg/cm^2) and is in line with typical properties of ceramic material. The high strength of the CUMITHERM® ceramic is attributed to the proprietary unique formulation and the sintering profile. The Flexural Strength of CUMITHERM® is higher than that reported by Jlang Lan, et al [9].

The micro-fissures tend to get closed under compression and that is why CUMITHERM® is stronger under compression but relatively weaker under tension/bending in line with conventional ceramic properties. The presence of micro-fissures in aluminium titanate makes it an exceptional thermal insulator.

Hg Porosimetry

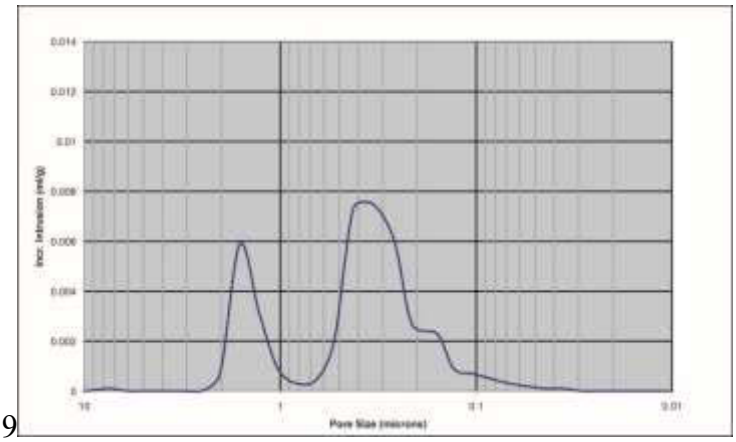


Fig. 5. Hg Porosimetry Plot

CUMITHERM® has a bimodal porosity distribution as seen from the Hg porosimetry plot which characterizes the densification and hence microstructure of CUMITHERM® products.

Phase Analysis

As can be seen in Fig. 6. the XRD pattern all the high intensity peaks are attributed to the Aluminium Titanate (AT) Phase which indicates a phase pure crystalline structure. Sintering at a high temperature for sufficient time promotes crystallinity of the AT phase as is evident from the XRD patterns.

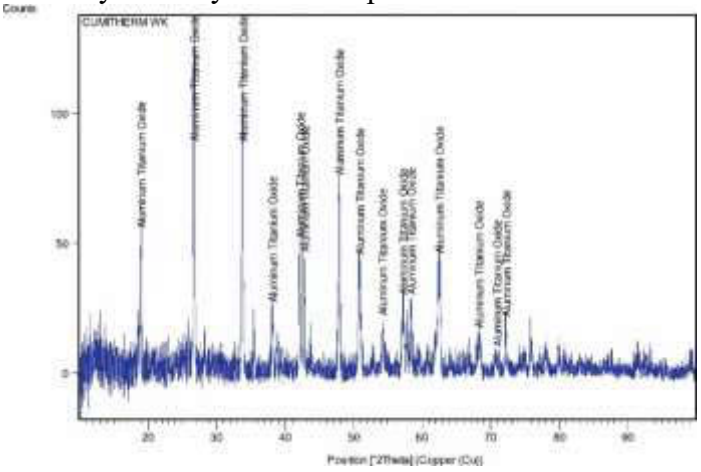


Fig. 6. XRD Pattern for CUMITHERM®

Microstructure Analysis

For CUMITHERM, closely packed and apparent pores could hardly be seen, but some inner-crystal pores are formed (Fig. 7 (b)). It is obvious that the high bulk density of 3.25 g/cm^3 and strength of 25 MPa are correlative with the decrease of apparent pores. Moreover, inner-crystal pores are of benefit to deactivate the main crackle and ease the stress concentration on the tip of main crackle or split the main crackle, which enhance the material strength accordingly.

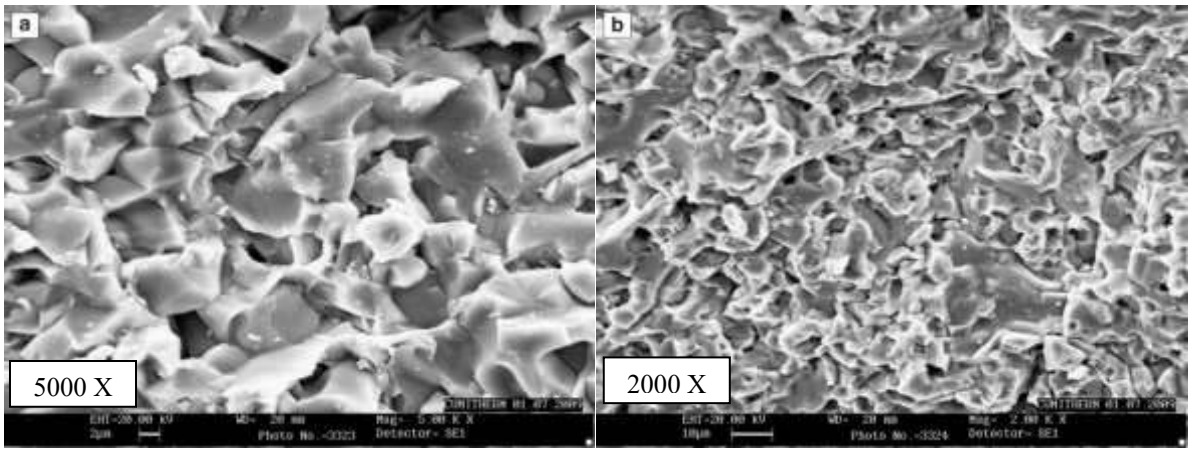


Fig. 7. Microstructures of fracture surface of CUMITHERM®

Applications

Primary Metal Processing Industry:

In primary metal processing industry, aluminium metal is produced in the form of ingot, billet, slab by smelting aluminium metal produced by Hall–Héroult process. Few of the typical applications are mentioned below:

- **Launders:** Launders are lined with CUMITHERM®, used for the transfer of molten aluminium metal for continuous casting, billet casting and ingot casting. The choice of the launder cross-section is made on the basis of the casting speed of the system to ensure an optimal combination of turbulence-free flow of metal in the launder and minimized heat loss. The use of launder helps to improve thermal efficiency (being insulator) and to reduce the maintenance downtime preventing the metal freeze off. It also helps to maintain metal purity due to its excellent wear and corrosion resistance against molten non-ferrous molten metal.
- **Furnace Lining:** Again due to the aforesaid properties CUMITHERM® bricks-lined smelting furnace has many advantages over conventional castable/refractory brick-lined furnace. CUMI has capability to pre-engineer bricks required to develop suitable contour of the smelting furnace.
- **Ceramic Sleeves/Spouts:** The ceramic spouts are used to transfer molten metal from one launder to another positioned at different height level and also to transfer molten metal from launder to tundish for subsequent casting operation. CUMITHERM® spout/sleeve is most suitable to perform with enhanced life and trouble-free maintenance due to its unique properties as mentioned earlier.
- **Skimmer Plate:** CUMITHERM® skimmer plate is placed in tundish & is used to filter molten metal from any impurity prior to casting operation.
- **Ceramic Thimbles:** CUMITHERM® thimble is one of the major application for billet casting due to its excellent erosion and corrosion resistance as well as its non-wettability to molten metal.
- **Spouts, Control Pin and Retainer Ring:** CUMITHERM® finds its extensive application in spout, control pin & retainer rings for ingot casting process.

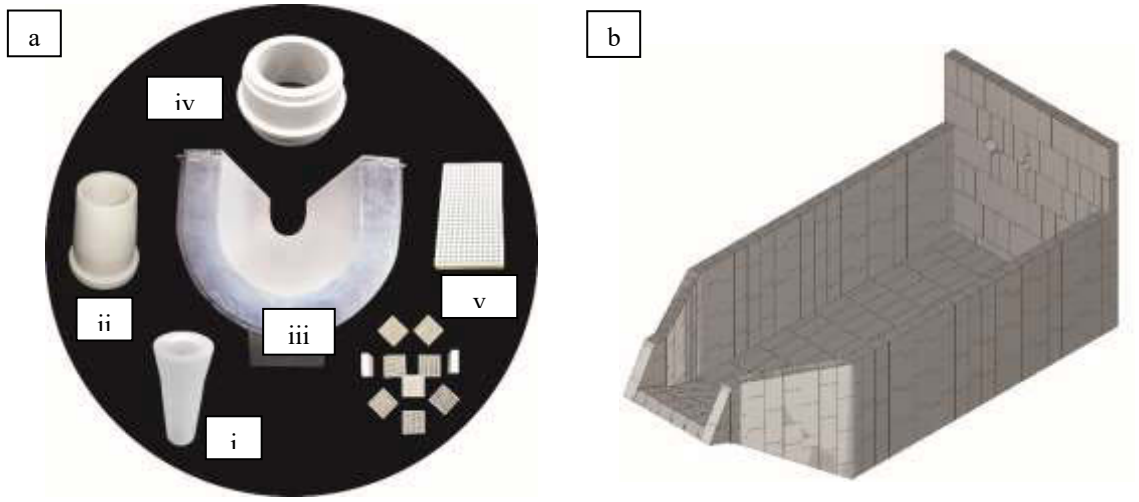


Fig. 8. CUMITHERM® products for a) Primary Casting, (i) Spout, (ii) Sleeve, (iii) Launder, (iv) Thimble, (v) Skimmer plate and filters and b) Smelting Furnace.

Foundries

- **Pressure Die Casting:** CUMITHERM® tube is used to convey molten metal for die casting process, The molten aluminium metal/alloys are pressurized to flow through CUMITHERM® ***dosing tube*** (for high-pressure die casting, HPDC [Fig. 9 (a)] in Striko-Westofen/Krown furnace) and ***riser tubes*** (for low pressure die casting, LPDC [Fig. 9 (b)]) to mould cavity for subsequent forming process. In dosing and riser tube, the heart of respective process, the hot molten metal passes through it in every stroke. Therefore, thermal shock resistance and non-wettability along with thermal insulation property are the key requirements of this line of product. CUMITHERM® tubes provide long life, thermal efficiency and low maintenance due to its unique properties, ***Sprue bushes, Connectors, Feeder box*** can also be made with CUMITHERM® material.
-

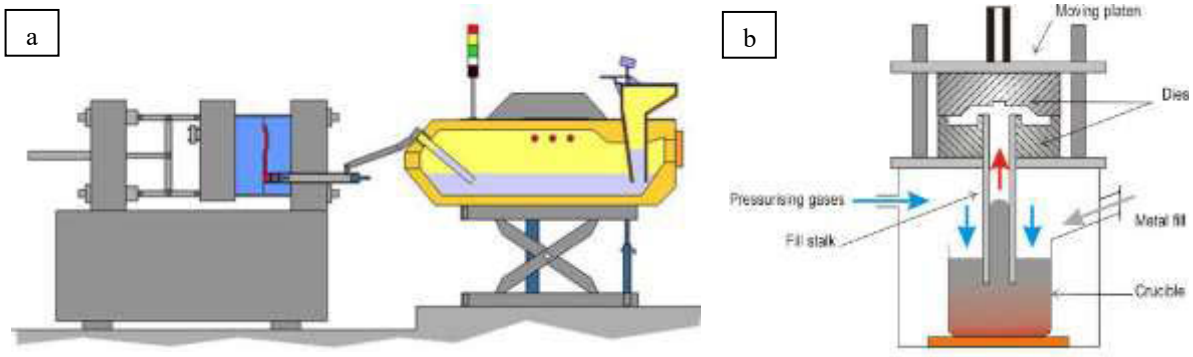


Fig. 9. High pressure die casting, HPDC (left) and Low pressure die casting, LPDC process (right)

- **Tapping Plug, Tapping Ring & Insulating Ring:** In melting tower furnace CUMITHERM® material are being used as tapping plug and ring as well as insulation ring to tap the molten metal to moving ladle from the tower furnace.

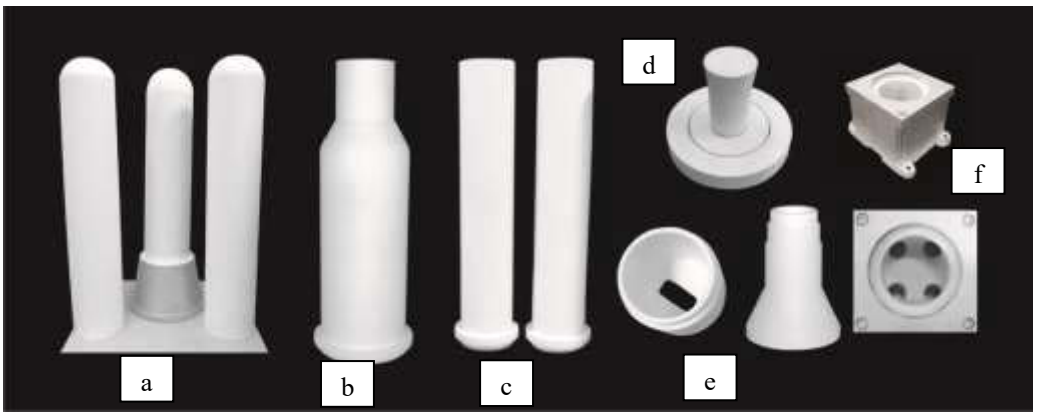


Fig. 10. CUMITHERM® products a) Dosing tube, b) LPS tube, c) Riser tube, d) Tapping plug and ring, e) Sprue bushes and f) Feeder box assembly.

Induction Heating Applications

- **Induction Ceramic Tube:** CUMITHERM® tube is used to convey the job prior to hot forging application. Usually, the cycle time of heating is few seconds and the tube undergoes tremendous thermal stress due to repeated heating. The thermal shock resistance along with insulation properties make it a perfect choice for such application. The application temperature is much higher (1200 to 1450 ^{0}C) and such higher.
- **Brazing Fixtures & Forceps:** Brazing fixtures and forceps are used in metal to metal brazing process. High thermal shock resistance and high strength (at high temperature) of CUMITHERM material suit the brazing application where heating and brazing to be completed in few seconds.

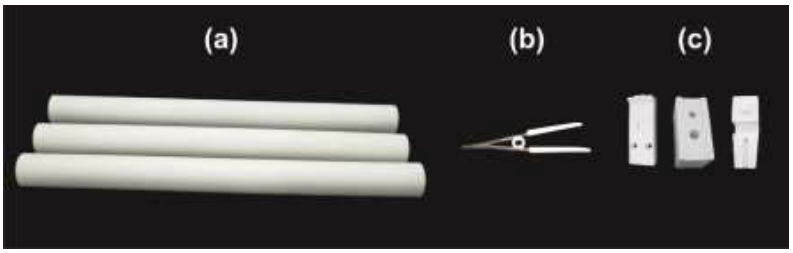


Fig. 11. CUMITHERM® products (a) Ceramic tube, (b) Forceps and (c) Brazing fixtures

Other Applications

Spray Nozzles: The spray nozzles are used in the atomization process for preparation of high quality metal powders from non-ferrous molten metals. High thermal shock resistance and non-wettability (with non-ferrous metals) characteristics of CUMITHERM® are perfect to suit this application.

Conclusion

CUMITHERM® as designed and developed by CUMI – IC is the best in class reaction sintered aluminium titanate material both in terms of properties achieved and for target applications. The formulation is so designed to achieve excellent mechanical and thermal properties as explained above. Phase and microstructure analysis shown above confirms the typical characteristics of aluminium titanate. The excellent thermal performance of CUMITHERM® is also evident from the thermal expansion and thermal hysteresis curves. The high bulk density of 3.25 g/cm^3 and strength of 25 MPa

are correlative with the microstructure and also with bimodal porosity distribution as seen in the Hg porosimetry. The excellent mechanical and thermal properties of CUMITHERM® make it the most suitable candidate for diversified applications such as molten metal handling in primary metal processing industries, foundries as well as atomization nozzles for non-ferrous metal powder preparation. Followings are the key benefits to the users of CUMITHERM® products as compared to conventional products that customers might be using now.

Table 2.

Benefits to the user for CUMITHERM® products

Pain-points for User Industry	CUMITHERM® Benefits
Thermal shock in application & hence low life	Enhanced thermal shock resistance due the dimensional stability attributed to zero-thermal expansion coefficient – Improved life of components/equipment
Wettability of parts in touch with molten metal surface – hence more down time & low plant efficiency	Non-wettability of CUMITHERM® surface to Molten Metal – hence reduced downtime & improved plant efficiency
Thermal Loss– hence low energy efficiency	Thermal insulation – better thermal management
Corrosion/Erosion to molten metal in in touch with molten metal surface	Corrosion & erosion resistance of CUMITHERM® surface in touch with molten metal – hence maintains melt purity leading to improved product quality

REFERENCES

1. B. Morosin, *Acta Cryst. B*, 28 (1972) 1040–1044.
2. R.D. Skala, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29 (2009) 67–75.
3. G. Bayer, *J. Less-Common Metals*, 24 (1971) 129-138.
4. Baghizadeh R, *Materials science and engineering B*, 157 (2009) 20-25
5. Korim T, *Ceramics International*, 35 (2009) 1671-1675
6. Zhou Lin-ping, *Journal of Ceramics*, 30 (2009) 79−84.
7. Shi C G, *Materials Research Bulletin*, 33 (1998) 817−824.
8. Dong Xiu-zhen, *China Ceramics*, 44 2008 7−10.
9. Jlang Lan, *Trans. Nonferrous Met Soc.China* 21 (2011) 1574−1579.
10. W. Hume-Rothery, Acta Metallurgica, 14 (1966) 17-20.
11. W.D. Kingery, *J. Am. Chem. Soc.*, 38 (1955) 3-15.
12. Lingenberg, W. (1985), TU Clausthal.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДИКИ И ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗА СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРОДА В РАСПЛАВЕ АЛЮМИНИЯ

С.В. Беляев [1], В.Ф. Фролов [2], В.Н. Баранов [1], Т.А. Богданова [1], И.Ю. Губанов [1], А.И. Безруких [1], Б.П. Куликов [1], Е.М. Лесив [1], Е.Г. Партыко [1], А.А. Косович [1]

[1]Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия
[2] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

Во время плавки и литья алюминия и его сплавов расплавленный металл активно поглощает водород из окружающей среды, а во время кристаллизации в связи с резким уменьшением растворимости водорода в твердом металле происходит его интенсивное выделение из расплава. Это приводит к образованию в алюминиевых слитках пор и раковин, значительно снижая механические и эксплуатационные свойства алюминиевых полуфабрикатов. Одним из основных направлений решения данной проблемы является дегазация расплава с максимально-возможным снижением содержания в нем водорода - менее 0,1 $см^3$/100 г расплава, что вполне достижимо для современного уровня развития металлургической науки и техники.

Решение данной проблемы требует постоянного контроля за содержанием водорода в расплаве алюминия и его сплавов на всех этапах металлургического передела на основе отбора проб, их пробоподготовки и последующего экспресс-анализа в непосредственно в производственных условиях. Однако существующая методика отбора жидких проб для определения содержания водорода в расплаве на алюминиевом производстве не соответствует современным требованиям:

– во время отбора пробы из расплава с помощью пробоотборной ложки и последующего его перелива в изложницу на расплав активно воздействует окружающая среда, влажность которой зависит от многих факторов, в том числе и от времени года;
– не обеспечивается точность отбора пробы из требуемого места расплава. Во время погружения пробоотборной ложки в расплав в нее попадает металл из различных мест, в том числе и поверхностная оксидная пленка над расплавом;
– во время отбора проб необходимо сохранять содержание водорода на том уровне, на котором оно находится в анализируемом расплаве и фиксировать текущую температуру и скорость охлаждения;
– не обосновано место отбора проб из расплава для различного металлургического оборудования – в электролизере, в литейном ковше, миксере и металлотракте.

Состав пробы должен быть представительным по среднему химическому составу расплава во время литья на данном оборудовании. Все это приводит к существенным погрешностям при определении содержания водорода в расплаве. Кроме того на металлургических заводах ОК РУСАЛ применяется различное оборудование для анализа содержания водорода, как расплаве, так и в товарном алюминии, что затрудняет сопоставление полученных данных при проведении исследований.

Поэтому повышение точности отбора проб и научно-обоснованный выбор методики и оборудования для экспресс-анализа содержания водорода в металлургическом производстве алюминиевых сплавов является важной и актуальной задачей.

На основе проведенного анализ физико-химического взаимодействия в системе алюминиевый расплав – окружающая среда установлено, что концентрация водорода в расплаве алюминия непосредственно перед кристаллизатором на глубине, равной трети от всей глубины расплава в металлотракте, соответствует средней концентрации водорода для всей плавки. Поэтому отбор проб из расплава на содержание водорода необходимо проводить в данном месте.

Для повышения точности пробоотбора разработаны стационарное и мобильное устройства для отбора проб из расплава, обеспечивающие точный анализ содержания водорода и примесей в алюминиевом расплаве, обладающие технической новизной и изобретательским уровнем.

На рисунке 1 а показана схема стационарного устройства. На рисунке 1 б при положении штанги в положение «закрыто», и закрытом вентиле. На рисунке 1 в –при в положении «открыто» в момент отбора пробы.

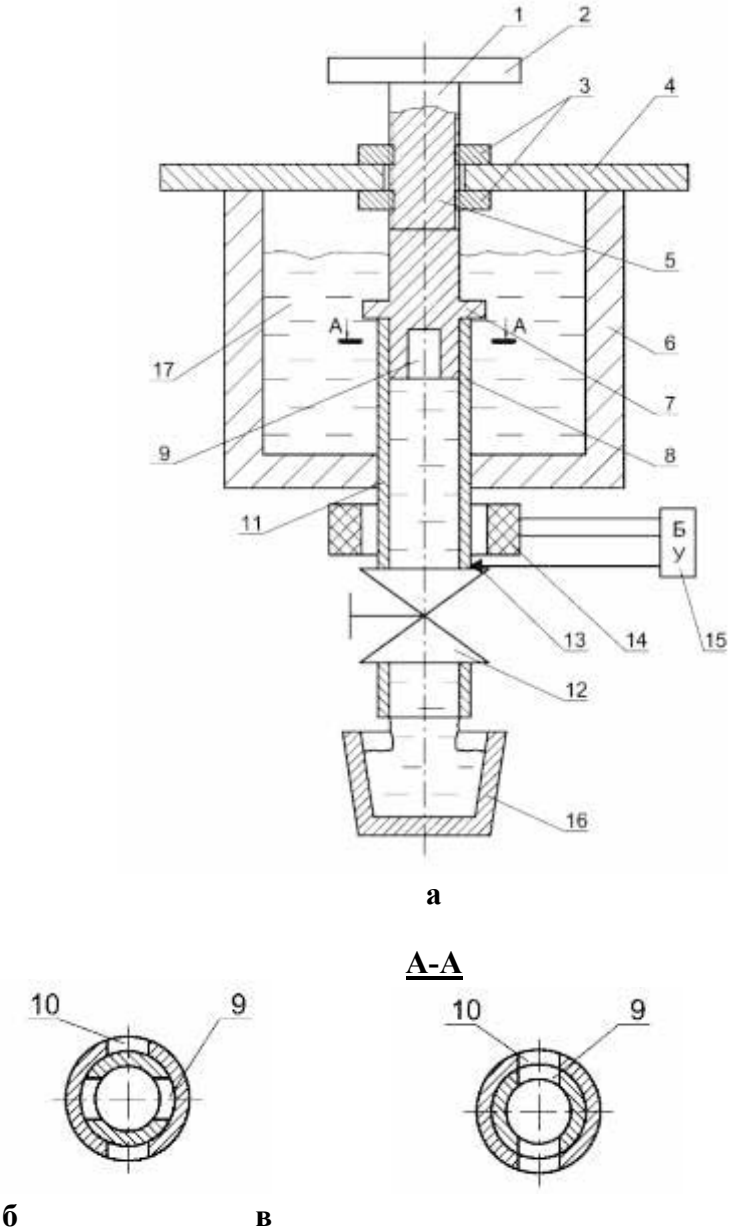


Рис. 1. Стационарное устройство для отбора пробы жидкого металла из металлотракта

Стационарное устройство для отбора пробы жидкого металла 17 из металлотракта 6 содержит штангу 1 с ручкой 2 и фиксаторами 3 положения штанги 1 на опорной плите 4 с отверстием 5, расположенной в верхней части металлотракта 6, штанга снабжена фланцем 7, пробозаборная камера 8, а на конце штанги 1, расположенным в пробозаборной камере 8, имеется поперечный паз 9, совпадающий с поперечным пазом 10 в пробозаборной камере 8. Кроме того, пробозаборная камера 8 установлена в сквозном отверстии 11 на дне металлотракта 6, а выходная нижняя часть пробозаборной камеры 8 снабжена вентилем 12, термопарой 13, устройством для нагрева 14, блоком управления 15.

Стационарное устройство работает следующим образом. Ручку 2 штанги поворачивают в положение «закрыто» (рисунок 1 б), и вентиль 12 перекрывают. Затем включают устройство для нагрева 14 до температуры не меньше 100 ºС. Данная температура будет поддерживаться автоматически в течение работы предлагаемого устройства с помощью блока управления 15 и термопары 14. Когда необходимо произвести отбор пробы жидкого металла 17 из металлотракта 6 (обычно в конце разливки расплава) ручку 2 поворачивают в положение «открыто» (рисунок 1 в), в течение 8÷10 секунд и затем снова возвращают ее в положение «закрыто» (рисунок 1 б). После этого открывают вентиль 12 и отобранный необходимый объем пробы жидкого металла заливается в тигель 16. После того, как весь металл выльется в тигель 16, вентиль 12 перекрывают. Далее данная проба передается для проведения дальнейших аналитических исследований в заводскую лабораторию. При необходимости можно снова взять пробу, при этом весь рабочий цикл повторяют.

На рисунке 2 показана схема мобильного устройства, а на рисунке 3 вид сверху мобильного устройства

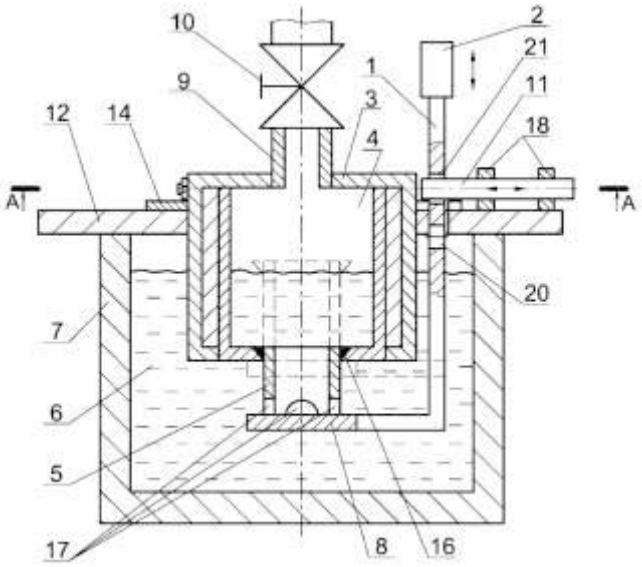


Рис. 2. Мобильное устройство для отбора пробы жидкого металла из металлотракта

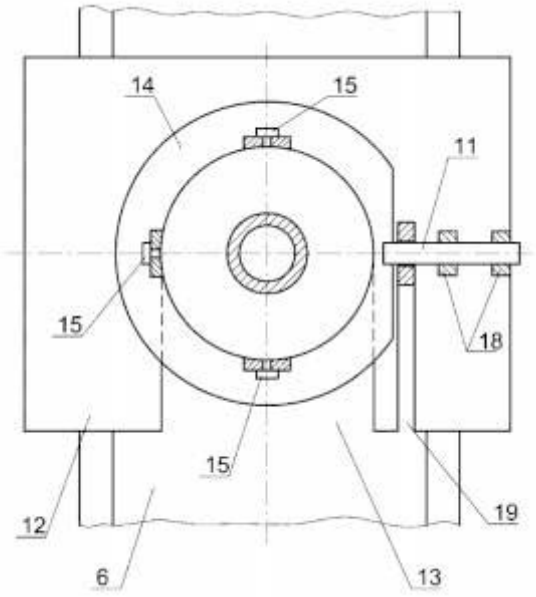


Рис. 3. Вид сверху мобильного устройства для отбора пробы жидкого металла из металлотракта

Мобильное устройство для отбора пробы жидкого металла включает штангу 1 с ручкой 2, теплоизолированный разборный корпус 3 пробозаборной камеры 4; металлоприемная трубка 5 в верхнем (на фиг. 1 показано пунктиром) и нижнем положениях для забора жидкого металла 6 из металлотракта 7 к пробозаборной камере 4 с защитной крышкой 8; трубопровод для отвода воздуха 9 с вентилем 10; фиксатор 11 положения штанги 1; опорную плиту 12 с пазом 13 для установки корпуса 3 пробозаборной камеры 4, закрепленной с помощью фланца 14 и регулировочных болтов 15. Металлоприемная трубка 5 для прохождения жидкого металла 6 из металлотракта 7 к пробозаборной камере 4 в верхней части снабжена уплотнительным кольцом 16, а в нижней части имеет отверстия 17 для ввода расплава 6. Для крепления фиксатора 11 положения штанги 1 на опорной плите 12 расположены проушины 18.

Мобильное устройство для отбора пробы жидкого металла работает следующим образом. Перед началом работы штангу 1 с ручкой 2 устанавливают в верхнем положении (на рисунке 2 показано пунктиром) и удерживают с помощью фиксатора 11, который задвигается в нижнее отверстие 20 в штанге 1 и удерживается в проушинах 18. При этом защитная крышка 8 плотно закрывает дно пробозаборной камеры 4, обеспечивая ее герметичность. Затем открывают вентиль 10 на трубопроводе 9 и подают инертный газ в пробозаборную камеру 4. Создав там избыточное давление до 1,5 Атм., вентиль 10 перекрывают. Далее предлагаемое устройство нагревают до температуры более 300 оС и устанавливают на опорной плите 12, используя паз 13 для установки корпуса 3 и паз 19 для размещения штанги 1. Корпус 3 устанавливают на опорной плите 12 на необходимую высоту относительно зеркала расплава с помощью фланца 14 и регулировочных болтов 15. Теперь после этих операций устройство готово к работе. В требуемый момент времени (начало и конец плавки или заливки расплава в литейную форму), когда необходимо отобрать пробы расплава 6, вытаскивают фиксатор 11 из отверстия 20 и плавно опускают штангу 1 в расплав 6. В нижнем положении штангу 1 удерживают с помощью фиксатора 11, который задвигается в верхнее отверстие 21 в штанге 1. Открывают вентиль 10 на 6÷8 секунд. В это время расплав 6 под действием гидростатического давления через отверстия 17 в металлоприемной трубке 5 попадает в пробозаборную камеру 4. Поднимают штангу 1, освобождая ее из отверстия 21 и плавно поднимают из расплава 6. После чего штангу 1 опять закрепляют фиксатором 11, который задвигается в нижнее отверстие 20 в штанге 1. В это время излишки расплава 6 выливаются из пробозаборной камеры 4 через отверстия 17 в металлоприемной трубке 5 в верхнем положении штанги 1. При этом защитная крышка 8 плотно закрывает дно пробозаборной камеры 4, обеспечивая ее герметичность. Вентиль 10 к этому времени также перекрывают. Затем ослабляют регулировочные винты 15, и вытаскивают фиксатор 11 из нижнего отверстия 20 в штанге 1. Теперь устройство готово к безопасной транспортировке расплава к стационарным исследовательским комплексам. Устройство снимают с пазов 13 и 19 с опорной плиты 12 и относят к стационарным исследовательским комплексам. Следует отметить, что уровень расплава в пробозаборной камере 4 будет немного ниже, чем высота металлоприемной трубки 5, что также повышает герметичность и безопасность при транспортировке расплава, а также точность дозировки пробы. Во время перелива расплава 6 из предлагаемого устройства штангу 1 опускают вниз, и верхнее положение металлоприемной трубки 5 с уплотнительным кольцом 16 вместе с дном пробозаборной камеры 4 находятся на одном уровне, что обеспечивает полный слив расплава из рабочей полости предлагаемого устройства без образования настылей на поверхностях контакта с устройством. Затем данные операции с использованием предлагаемого устройства по мере необходимости многократно повторяются.

Организация контроля газонасыщенности расплава водородом перед разливкой позволяет избежать повышенного брака слитков. Существует два основных метода контроля: качественный и количественный. Для качественной оценки газонасыщенности расплава отливают специальные технологические пробы: о степени насыщения судят по внешнему виду проб после их затвердевания. Поэтому точность оценки носит субъективный характер, и значительной мере зависит от опыта исследователя.

Для количественного определения содержания водорода разработано множество методов, тем не менее, ни один из них не позволяет оперативно и достаточно точно определять содержание водорода в расплаве во время проведения плавки и литья, которые длится в течение до 2 часов.

Безусловно существуют методы способные точно измерить содержание водорода, но эти традиционные методы или занимают слишком много времени, а проведение анализа в реальном производстве затруднено технически.

Наиболее лучшими эксплуатационными качествами в данной области продемонстрировал прибор Alspek H, с помощью которого впервые стал возможным экспресс анализ содержания водорода в расплаве в любой момент его подготовки (время отклика в пределах пяти минут), что чрезвычайно важно для многих отливок, где уровень водорода должен поддерживаться на определенном уровне. Особым преимуществом прибора Alspek H является то, что он может проводить непрерывные измерения даже в процессе дегазации сплава. Показания и точность прибора (0,01 мл/100 г) зависят только от содержания водорода в сплаве. Присутствие других газов как азот или аргон, использующихся при дегазации, не влияет на точность измерения.

Однако стойкость данного прибора пока оставляет желать лучшего и составляет 100 погружений или 20 часов непрерывной работы. Следует отметить, что это в 10÷20 раз больше чем у традиционных приборов и позволяет реже прерывать процесс измерения для замены датчика.

Более надежным, но менее точным остается метод экспресс-анализа содержания водорода в расплаве алюминия и на базе известного прибора 3VT, включающий отбор расплава и его последующую кристаллизацию сразу в двух подогреваемых тиглях: один под атмосферным давлением, а другой под низким давлением, и измерение разности плотностей полученных слитков методом гидростатического взвешивания. Следует отметить, что при отборе пробы из расплава металла основным требованием является сохранение водорода в твердом образце в том же количестве, что и в расплаве. Поэтому для получения достоверных результатов охлаждение расплава в тигле необходимо производить с регламентированной скоростью. Скорость кристаллизации 3÷6°С/сек позволяет исключить процесс выделения водорода из расплава путем диффузии при затвердевании расплава. Полученная разность плотности образцов будет соответствовать содержанию водорода в расплаве.

Данный метод позволяет по разности плотности полученных образцов оценить содержание водорода в расплаве. Чем меньше разница – тем чище алюминиевый расплав. Однако во время кристаллизации расплава под низким давлением (обычно менее 80 мБар) происходит недостаточно полная экстракция водорода из образца, а при кристаллизации расплава под атмосферным давлением в образце образуется пористость. Все это отрицательно сказывается на точности полученных результатов.

Для решения данной проблемы в известном методе определения содержания водорода в алюминиевых сплавах, включающем отбор проб расплава, их последующую кристаллизацию сразу в двух подогреваемых тиглях: один под атмосферным давлением, а другой под низким давлением, и измерение разности плотностей полученных слитков, было предложено во время кристаллизации расплава в тигле под низким давлением на расплав воздействуют ультрозвуком, а образец, полученный в тигле под атмосферным давлением, подвергают прессованию в пруток с вытяжкой не менее 5.

Все это позволило достигнуть следующего:

– во время кристаллизации расплава в тигле под низким давлением на расплав дополнительно воздействуют ультразвуком, что позволяет практически удалить весь водород из расплава;
– в процессе прессования слитка, полученного в тигле под атмосферным давлением, на обрабатываемый металл действует всестороннее неравномерное сжатие и при вытяжке более

пяти (вытяжка – это отношение поперечных площадей заготовки к пресс-изделию) наблюдается практически полная проработка литой структуры слитка, исчезновение литейной пористости и усадочных раковин, что повышает плотность отпрессованного металла.

Следует отметить, что одним из важнейших источников погрешности при определении содержания водорода в металле является поверхностный водород, величина которого в значительной степени определяет точностные характеристики способа определения водорода в расплаве. Следовательно, для повышения точности определения содержания водорода первостепенное значение имеет качество поверхности подготовленного образца для проведения исследований. Во время прессования, особенно прямым методом, происходит полное удаление поверхностного водорода с наружной поверхности отпрессованного прутка, а все наружные дефекты и загрязнения остаются в пресс-остатке.

Усовершенствованный метод в настоящее время проходит опытно-промышленные испытания, и первые результаты показали повышения точности при определении содержания водорода в расплаве до 10%.

Таким образом, в ходе совместных исследований, проводимых СФУ и ОК РУСАЛ разработаны технические решения, направленные на совершенствование методики и оборудования для экспресс-анализа содержания водорода в расплаве алюминия и обеспечивающие необходимую точность и оперативность для контроля содержания водорода в расплаве непосредственно в производственных условиях.

Работа выполнена в рамках проекта 14.578.21.0193 «Разработка теоретических и технологических решений снижения водорода в составе алюминия и низколегированных алюминиевых сплавов» Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» при финансовой поддержке Министерства образования и науки России.

Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57816X0193.

IMPROVEMENT OF A TECHNIQUE AND EQUIPMENT FOR EXPRESS-ANALYSIS OF HYDROGEN CONTENT IN ALUMINUM MELT

S.V. Belyaev [1], V.F. Frolov [2], V.N. Baranov [1], T.A. Bogdanova [1], I.Yu. Gubanov [1], A.I. Bezrukikh [1], B.P. Kulikov [1], E.M. Lesiv [1], E.G. Partyko [1], A.A. Kosovich [1]

[1] Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia
[2] «RUSAL Engineering and Technology Center» LLC, Krasnoyarsk, Russia

During melting and casting of aluminium and its alloys, the molten metal absorbs hydrogen from the environment, and during crystallization due to the sharp decrease in the solubility of hydrogen in solid metal is its intense release from the melt. This leads to the formation in the aluminum bars then, and sinks, greatly reducing the mechanical and service properties of aluminum semi-finished products. One of the main directions of solving this problem is degassing of the melt with the maximum possible decrease in the content of hydrogen therein is less than 0.1 cm^3/100 g of melt, which is quite achievable for the current level of development of the metallurgical science and technology.

The solution to this problem requires constant monitoring of the hydrogen content in the melt of aluminium and its alloys at all stages of metallurgical redistribution on the basis of sampling, sample preparation and subsequent rapid analysis directly in the production environment.

However, the current method of screening fluid samples for the determination of hydrogen content in the melt on the aluminum production does not meet modern requirements:

- during sampling from the melt by means of a sampling spoon and its subsequent overflow into the mold on the melt actively influences the environment humidity which is dependent on many factors, including the time of year;
- not ensured the accuracy of the sampling of the required space of the melt. During the dive, the sampling spoons into the melt gets it metal from various places, including the surface oxide film above the melt;
- during sampling it is necessary to keep the hydrogen content at the level at which it is found in the analyzed melt and record the current temperature and cooling rate;
- is not justified the sampling site from the melt for various metallurgical equipment in the cell in the foundry ladle, mixer and metallotect.

The composition of the sample should be representative for the average chemical composition of the melt during casting on the equipment. All this leads to significant errors in the determination of hydrogen content in the melt. In addition to metallurgical plants of UC RUSAL used different equipment to analyze the content of hydrogen as the melt and in commercial aluminum, which complicates the comparison of the obtained data when conducting research.

Therefore, improving the accuracy of sampling and the scientific and reasonable choice of the technique and equipment for Express analysis of the content of hydrogen in iron and steel production aluminum alloys is an important and urgent task.

Thus, in the course of joint research conducted by SFU and UC RUSAL developed technical solutions aimed at improving technique and equipment for Express-analysis of hydrogen content in molten aluminum and which provides the necessary accuracy and efficiency for controlling hydrogen content in the melt directly in a production environment.

The work is done in the framework of the project 14.578.21.0193 "Development of theoretical and technological solutions to reduce the hydrogen in the composition of aluminium and low alloyed aluminium alloys" of the Federal target program "Research and development on priority directions of development of scientific-technological complex of Russia for 2014-2020" with the financial support of the Ministry of education and science of Russia.

Unique identifier of the agreement RFMEFI57816X0193.

ПРОИЗВОДСТВО КАТАНКИ ИЗ ТВЕРДЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ СОВМЕЩЕННОЙ ПРОКАТКИ-ПРЕССОВАНИЯ

А.В. Сальников, А.В. Стрелов, М.М. Мотков

ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

Конкурентноспособность это способность продукции соответствовать требованиям рынка по номенклатуре и качеству. Для успешного ведения бизнеса, требуется отвечать на постоянные изменения рынка внесением корректировок в технологические процессы, расширением номенклатуры продукции.

Алюминий и сплавы находят все более широкое применение в разных областях, расширяется номенклатура применяемых сплавов.

Основным методом неразъемного соединения алюминиевых деталей при создании различных конструкций, является аргонодуговая и полуавтоматическая сварка. При создании сварных неразъемных соединений алюминиевых деталей и конструкций, в качестве присадки применяются прутки и алюминиевая проволока с химическим составом близким к составу свариваемых материалов. Широкая номенклатура конструкционных материалов из алюминиевых сплавов различного назначения требует применения соответствующей линейка сварочных материалов.

Алюминиевые сплавы, применяемые для производства сварочных материалов в основном являются высоколегированными и трудно деформируемыми.

Общепринятыми путями решения задач по расширению номенклатуры, освоению новых видов выпускаемой продукции, является модернизация производства.

Современные линии по производству алюминиевой катанки позволяют выпускать широкую номенклатуру продукции, однако не всегда проведение технического перевооружения с учетом капитальных затрат экономически целесообразно.

Для решения поставленных большой интерес представляет внедрение совмещенных методов обработки материалов.

Одним из путей реализации совмещенного процесса обработки, является технология совмещенной прокатки-прессования (СПП).

Отличительной особенность технологии СПП является то что, процессы прокатки и прессования происходят в одном очаге деформации, что обуславливает его высокую эффективность, небольшие размеры оборудования, что позволяет проводить модернизацию существующих производств без существенных затрат связанных с реконструкцией производственных помещений.

Работы проводились на базе производственной площадки Иртутского алюминиевого завода, в результате которых на одной из линий производства катанки путем замены узлов, технология получения катанки методом литья и прокатки была изменена на технологию СПП.

Целью представленной работы является определение возможности получения прессованных длинномерных полуфабрикатов из алюминиевых сплавов методом СПП, расширение номенклатуры выпускаемой продукции.

В ходе работ были получены опытные партии катанки Ø9,5мм из сплавов 3103, 4043. Дальнейшие испытания полученных опытных партий осуществлялись на промышленном оборудовании предприятия специализирующегося на выпуске сварочных материалов для алюминия и сплавов, опытный завода Авиаль, г. Видное.

В статье представлены результаты исследования внутренней структуры полученных образцов сплавов используемых для производства сварочной и заклепочной проволоки. (Рис 1-5).

Рис. 1. Образцы длинномерных полуфабрикатов, сплав 3103, 4043 в исходном состоянии.

Рис. 2. Макроструктура литой заготовки сплав 3103

Рис. 3. Макроструктура литой заготовки сплав 4043

Рис. 4. Микроструктура литой заготовки, прессованного прутка, катанки сплав 3103

Рис. 5. Микроструктура литой заготовки, прессованного прутка, катанки сплав 4043

Волочение опытной партии катанки сплава 3103 проводилось на станах многократного волочения (с ограниченным проскальзыванием), с получением проволоки марки АМц 1,6 Ø1,6 мм. Согласно утвержденной технологии производства промежуточные отжиги не проводились, маршрут волочения составил 21 фильеру, со средним обжатием за проход не более 16%.

В процессе волочения материал продемонстрировал высокие пластические свойства, тем самым обеспечив безбрывность на всех этапах волочения, отсутствие местных дефектов структуры и поверхности, планомерное увеличение прочности, при падении относительного удлинения.

Сохранение тенденции к росту прочности на малых диаметрах свидетельствует о том что, процесс пластической деформации протекал правильно, без повреждения структуры металла.

В таблице 1 приведены результаты испытания механических свойств катанки из сплава 3103. Результаты испытания проволоки марки АМц 1,6 на соответствие требованиям ГОСТ 14838 приведены в таблице 2.

Таблица 1

Показатель	Требование спецификации потребителя	Факт	Состояние
Предел прочности $\sigma_в$, Мпа	120-220	134,06	Поставка
Относительное удлиннение δ, %	Не лимитируется, но определяется	28,23	

Таблица 2

Показатель	Результат		Состояние
Сопротивление срезу, σ срез (кгс/мм²)	Требование	Факт	Нагартованное
	7,0	10,4	
Расклепываемость	удовлетворительная		

Полученные образцы проволоки показали удовлетворительную расклепываемость согласно методике ГОСТ 14838. Была проведена осадка отрезков проволоки Ø1,6 мм с высоты 1,5 мм, до 0,5 мм.

При осмотре образцов, разрывов и трещин не обнаружено.

Волочение опытной партии катанки из сплава 4043 проводилось на станах многократного волочения (с ограниченным проскальзыванием), с получением проволоки марки В.СвАК5. Н2,0хБР; В.СвАК5. Н1,2хБР по ГОСТ 7871. Суммарное обжатие между промежуточными отжигами не превышало 55%.

В таблице 3 приведены результаты испытания механических свойств катанки из сплава 4043.

Таблица 3

Показатель	Требования	Факт	Состояние
Предел прочности σв, Мпа	100-175	130,83	Отоженное
Относительное удлиннение δ, %	Не лимитируется, но определяется	30,66	

В процессе волочения материал продемонстрировал высокие пластические свойства вплоть до диаметра проволоки 1,2 мм, тем самым обеспечив безобрывность на всех этапах волочения. Результат измерений механических свойств после каждой фильеры показывает возможность увеличения технологического обжатия до 77% между технологическими отжигами.

При очистке поверхности и удалении оксидного слоя (скальпировании), материал продемонстрировал высокие свойства, отсутствие обрывности.

Готовое изделие, проволока В.СвАК5. Н2,0хБР; В.СвАК5. Н1,2хБР были подвергнуты сварочным испытаниям, выполнены две тавровые пробы: из металла толщиной 2 мм (I = 70 А) и толщиной 10 мм (I = 200 А).

Визуальный осмотр сварных швов показал светлую поверхность без пор налета и включений. Осмотр шва после излома так же не выявил пор. Управляемость дуги и образование валиков хорошие.

Катанка из сплавов 3103, 4043 полученная методом совмещенной прокатки прессования пригодна для изготовления сварочной и заклепочной проволоки. Материал продемонстрировал высокие механические и технологические свойства. При этом катанки из сплава 3103 уже в состоянии поставки не требует проведения термообработки.

На основании проведенных работ можно сделать вывод что технология совмещенной прокатки-прессования обеспечивает возможность производства катанки из алюминиевых сплавов для производства сварочной проволоки высокого качества. При этом преимуществами процесса являются компактность оборудования, низкие капитальные затраты, возможность выпуска широкой номенклатуры продукции на одной единице оборудования.

PRODUCTION OF HARD ALUMINUM ALLOY WIRE ROD BY COMBINED ROLLING AND PRESSING

A. V. Salnikov, A.V. Strelov, M. M. Motkov

«RUSAL Engineering and Technology Center» LLC, Krasnoyarsk, Russia

Compliance of products with market requirements with regard to consumer demands and quality increases their competitiveness. For successful business it is required to meet market variations by adjustment of engineering processes and extension of products list.

Aluminum and its alloys are more and more widely applied in various fields, the list of the alloys increases.

The main method of permanent joint between aluminum parts upon production of various structures is argon arc semi-automatic welding. Welding of permanent joints between aluminum parts and structures is based on aluminum alloy rods and wires with chemical composition close to that of welded materials. Wide list of aluminum alloy structural materials for various purposes requires for appropriate variety of weld materials.

Aluminum alloys applied for production of weld materials are mainly heavily alloyed and difficult to deform.

Common approaches to solution of aspects of list extension and development of new types of final products are based on production upgrading.

Modern production lines of aluminum wire rods are intended for wide list of products, however, technical upgrading is not always reasonable with accounting for capital expenses.

These problems could be solved by implementation of combined processing methods.

Combined rolling–pressing (CRP) is a variant of such implementation.

A peculiar feature of CRP is that rolling and pressing are executed in one source, thus providing its high efficiency, moderate sizes of equipment, which enables upgrading of existing production lines without significant expenses related with retrofitting of production facilities.

The works were performed at production site of Irkutsk aluminum plant; after replacement of some units of wire production line the wire production by casting and rolling was modified to CRP technology.

This work is aimed at determination of possibilities to obtain pressed long semi-finished items made of aluminum alloys by CRP, as well as extension of existing list of final products.

Experimental batches of wire, Ø9.5 mm, alloys 3103, 4043, were produced in the experiments. Subsequent testing of the obtained experimental batches was performed on commercial equipment of enterprise specializing in fabrication of weld materials for aluminum and alloys: Avial pilot plant (Vidnoe, Russia).

This article discusses results of study of internal structure of the obtained alloy samples used for fabrication of weld and rivet wires. (Figures 1-5).

Fig. 1. Long semi-finished products, alloy 3103, 4043 in initial state.

after etching

Fig. 2. Macrostructure of cast item, alloy 3103.

after etching

Fig. 3. Macrostructure of cast item, alloy 4043.

Fig. 4. Microstructure of cast item, pressed rod, wire rod, alloy 3103.

Fig. 5. Microstructure of cast item, pressed rod, wire rod, alloy 4043.

Drawing of experimental wire rod, alloy 3103 was executed on multi-die machines (with limited slipping), final product was wire, grade AMts 1.6 Ø1.6 mm. According to approved production technique intermediate annealing was not applied, Drawing path was comprised of 21 wire dies with average size reduction of not more than 16% per one pass.

While being drawn the material demonstrated high plasticity properties, thus providing continuity at all drawing stages, absence of local defects of structure and surface, systematic increase in strength upon decrease in relative elongation.

Continued trend to strength increase with small diameters evidences that the plastic deformation was correct without damages to metal structure.

Table 1 summarizes mechanical properties of wire rod, alloy 3103. Results of testing of wire, grade AMts 1.6 for compliance with specification of Russian Standard GOST 14838 are summarized in Table 2.

Table 1

Property	Consumer specification	Actually	State
Ultimate strength σ_U, MPa	120-220	134.06	As delivered
Relative elongation δ, %	Not limited, only measured	28.23	

Table 2.

Property	Result		State
Shear strength, σ (kgf/mm²)	Specification	Actually	Cold-worked
	7.0	10.4	
Rivetability	Satisfactory		

The obtained wire samples demonstrated satisfactory rivetability according to procedure in Russian Standard GOST 14838. Wire segments, Ø1.6 mm were upset from the height of 1.5 mm to 0.5 mm.

No tears and cracks were observed after examination.

Drawing of experimental wire rod, alloy 4043 was executed on multi-die machines (with limited slipping), final product was wire, grade п В.СвАК5. Н2,0хБР; В.СвАК5. Н1,2хБР according to Russian Standard GOST 7871. Cumulative size reduction between intermediate annealing stages did not exceed 55%.

Table 3 summarizes mechanical properties of wire rod, alloy 4043.

Table 3.

Property	Specifications	Actually	State
Ultimate strength σ_U, MPa	100-175	130.83	Annealed
Relative elongation δ, %	Not limited, only measured	30.66	

While being drawn the material demonstrated high plasticity properties up to wire diameter of 1.2 mm, thus providing continuity at all drawing stages. Measurements of mechanical properties after each wire die demonstrate capabilities to increase engineering reduction to 77% between annealing stages.

While surface cleaning and removal of oxide layer (scalping) the material demonstrated excellent properties and no breakage.

Final wire product, grade В.СвАК5. Н2,0хБР; В.СвАК5. Н1,2хБР was tested in welding, two T-samples were produced: of metal with the thickens of 2 mm (I = 70 A) and 10 mm (I = 200 A).

Visual examination of weld joints revealed light surface without coating pores and inclusions. Joint examination after breakage did not reveal pores as well. Arc control and bead generation are excellent.

Wire rod, alloys 3103, 4043 obtained by combined rolling and pressing is suitable for fabrication of weld and rivet wire. The material demonstrated excellent mechanical and engineering properties. Herewith, wire rods, alloy 3103 do not require for thermal processing already in as delivered state.

On the basis of the obtained results it can be concluded that the combined rolling and pressing provides possibility to produce wire rod on the basis of aluminum alloys for fabrication of high quality weld wire. Herewith, the advantages of the process are compactness of equipment, low capital costs, possibility to provide wide list of products on one process unit.

ПОПЕРЕЧНЫЙ КРАЕВОЙ ЭФФЕКТ В МГД-ПЕРЕМЕШИВАТЕЛЕ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА

В.Н. Тимофеев, М.Ю. Хацаюк

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

Введение

Использование МГД перемешивателей жидких металлов в печах и миксерах при производстве металлических сплавов постоянно растёт. В настоящее время, почти все, печи-миксеры в плавильно- литейном производстве алюминиевых сплавов оснащаются МГД-перемешивателями. Наиболее распространенными являются индукционные МГД-перемешиватели, которые бесконтактным способом позволяют перемешать расплав и выравнить химический состав и температуру во всем объеме ванны [1]. По принципу действия МГД перемешиватель представляет собой индукционную линейную машину, питаемую полупроводниковым преобразованием частоты. При проектировании индуктора и преобразователя частоты перемешивателя необходимо определить активное и индуктивное сопротивления обмотки индуктора, а также параметры его схемы замещения.

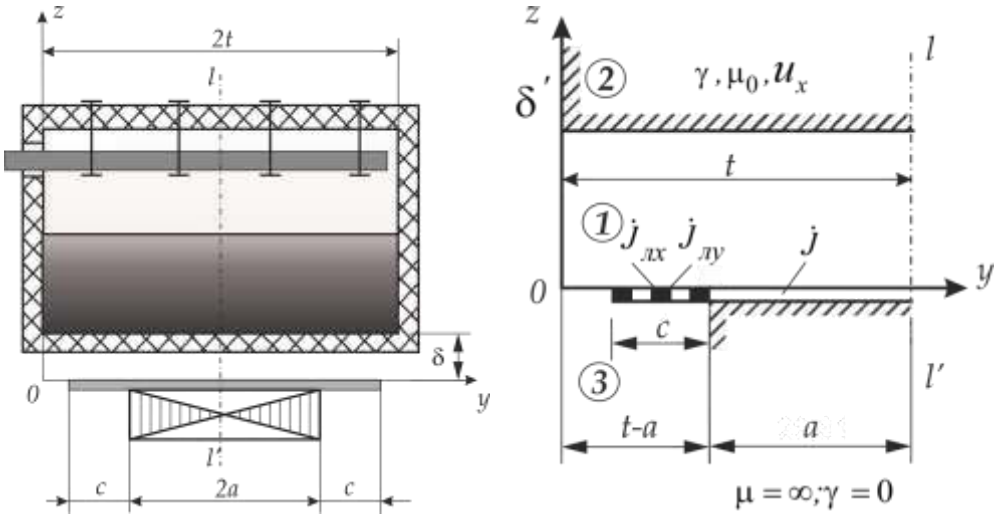
В [2] получены выражения электромагнитных характеристик и параметров схемы замещения МГД перемешивателя, учитывающие дискретное распределение токовой нагрузки индуктора и проявление продольного краевого эффекта.

Для оценки влияния поперечных размеров системы ванна с расплавом – индуктор МГД-перемешивателя и лобового рассеяния обмотки на параметры схемы замещения проведем анализ электромагнитного поля.

На рисунке 1-а представлен поперечный разрез ванны печи-миксера с расплавом и индуктора МГД перемешивателя. В прямоугольной ванне 1 находится жидкий металл - расплав 2. Электронагреватели 3 обеспечивают необходимый температурный режим в ванне. Индуктор МГД перемешивателя представляет собой магнитопровод 4, в пазы которого уложена многофазная обмотка, имеющая активные проводники 5 и лобовые части 6. Длина индуктора по оси x равна $L = 2p\tau$, где τ – полюсное деление, ρ – число пар полюсов. Ширина магнитопровода индуктора равна $2a$. Обмотку индуктора, расположенную в пределах $2a$, будем называть активной частью, а обмотку, расположенную за пределами ширины магнитопровода, будем называть лобовой частью. Длина вылета лобовой части равна c. Ширина ванны печи – миксера по оси y равна $2t$.

Расчетная модель и принятые допущения

Проведем анализ электромагнитного поля в поперечном сечении МГД перемешивателя. Данную задачу решим в предположении, что электромагнитное поле в направлении оси Ox изменяется по гармоничному закону, продольный краевой эффект не учитываем.



а) б)

Рис. 1. Поперечный разрез миксера с МГД-перемешивателем (а) и расчетная модель МГД-перемешивателя (б).

На рисунке 1-а представлена расчетная модель установки. В силу симметрии будем рассматривать только половину системы $0 < y < t$.

При построении расчетной модели приняты следующие допущения:

Бесконечно длинный по оси Ox сердечник индуктора имеет магнитную проницаемость $\mu = \infty$ и электропроводность $\gamma = 0$, лишен пазов. Влияние пазов учитывается введением расчетного зазора [3]

$$\delta' = k_\delta k_\mu \cdot \delta,$$

где k_δ и k_μ – коэффициенты, учитывающие влияние пазов и магнитного сопротивления ярма и зубцов соответственно.

Все элементы расплава двигаются с одинаковой скоростью u в направлении ox, систему координат считаем жестко связанной с движущимся расплавом.

Обмотка индуктора представлена бесконечно тонким токовым настилом. Линейная плотность тока в активной зоне индуктора имеет одну составляющую $\bar{J} = \bar{e}_y J_y$, а в лобовой части две составляющих $\bar{J}_f = \bar{e}_x J_{fx} + \bar{e}_y J_{fy}$.Мгновенная линейная плотность тока в активной зоне изменяется в пространстве и во времени по закону

$$j_y = J_m \sin(\omega_0 t - \alpha x), \text{ здесь } J_m = \frac{mW}{p\tau} I_m, \qquad (1, 2)$$

где m – число фаз, W – исло витков в обмотке, I_m – амплитудный ток фазы обмотки; $\alpha = \pi / \tau$; $\omega_0 = \omega s$; $\omega = 2\pi f$, $s = 1 - 0{,}5u\tau f$.

Комплексное действующее значение линейной плотности тока в активной части индуктора равно

$$\dot{J} = J_m / \sqrt{2}\, e^{-i\alpha x}.$$

Составляющие комплексной линейной плотности тока в лобовой части изменяются по законам [4], удовлетворяющим условию $div \dot{\bar{I}}_\Lambda = 0$

$$\dot{J}_{fy} = \dot{J} \sin\left[\frac{\pi(t - (a + c) - y)}{2c}\right] e^{-i\alpha x}; \quad \dot{J}_{fx} = i \frac{\dot{\tau}}{2c} J \cos\left[\frac{\pi(t - (a + c) - y)}{2c}\right] e^{-i\alpha x}. \qquad (3, 4)$$

Анализ электромагнитного поля

Будем полагать, что в расчетной модели комплексные векторы напряженностей электрического и магнитного полей имеют составляющие

$$\dot{\bar{E}} = \bar{e}_x \dot{E}_x + \bar{e}_y \dot{E}_y ; \quad \dot{\bar{H}} = \bar{e}_x \dot{H}_x + \bar{e}_y \dot{H}_y + \bar{e}_z \dot{H}_z .$$

Определим составляющую напряженности магнитного поля $\dot{H}_Z(y,z)e^{-i\alpha x}$, которая в областях $1\,(0 \le z \le \delta')$, $2\,(\delta' < z < +\infty)$ и $3\,(-\infty < z < 0)$ удовлетворяет дифференциальным уравнениям в частных производных

$$\frac{\partial^2 \dot{H}_{zi}}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 H_{zi}}{\partial y^2} - \alpha^2 \dot{H}_{zi} = 0 , \; i = 1,3 ; \frac{\partial^2 H_{z2}}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \dot{H}_{z2}}{\partial y^2} - \left(\alpha^2 + i\mu_0 \gamma \omega_0\right) \dot{H}_{z2} = 0 . \quad (5, 6)$$

Граничные условия на плоскостях xoy:

$$\dot{H}_{z1}(y,\delta') = \dot{H}_{z2}(y,\delta'); \quad \frac{\partial H_{z1}}{\partial z}(y,\delta') = \frac{\partial \dot{H}_{z2}}{\partial z}(y,\delta') \quad (7)$$

$$\dot{H}_{z2}(y,\infty) = 0 ; \; \dot{H}_{z3}(y,-\infty) = 0 ; \; \dot{H}_{z1}(y,0) = f_1(y); \; \dot{H}_{z3}(y,0) = f_2(y);$$

Здесь $f_1(y)$ и $f_2(y)$ неизвестные пока функции.

Граничные условия на плоскостях xoz:

$$\dot{H}_{zi}(0,z) = 0, \; i = 1,2,3 ; \; \frac{\partial \dot{H}_{zi}}{\partial y}(t,z) = 0, \; i = 1,2 ; \dot{H}_{Z3}(t-a,z) = 0 . \quad (8)$$

Учитывая граничные условия (8), будем искать решение в виде рядов Фурье [5].

$$\dot{H}_{z1,2}(y,z) = \sum_{n=1,3,5\ldots}^{\infty} \dot{H}_{zn1,2}(z) \sin\frac{n\pi}{2t} y e^{-i\alpha x} ; \dot{H}_{z3}(y,z) = \sum_{k=1,2,3\ldots}^{\infty} \dot{H}_{zk3}(z) \sin\frac{k\pi}{t-a} y e^{-i\alpha x} , \quad (9)$$

$$\text{где } \dot{H}_{zn1,2}(z) = \frac{4}{2t} \int_0^t \dot{H}_{z1,2}(y,z) \sin\frac{n\pi}{2t} y \, \partial y ; \dot{H}_{zk3}(z) = \frac{2}{t-a} \int_0^{t-a} \dot{H}_{z3}(y,z) \sin\frac{k\pi}{t-a} y \, \partial y . \quad (10)$$

В соответствии с (9) и (10), дифференциальные уравнения в частных производных (5) и (6) относительно $\dot{H}_{zi}(y,z)$, преобразуются в обыкновенные дифференциальные уравнения второго порядка относительно $\dot{H}_{zni}(z)$ и $\dot{H}_{zk3}(z)$:

$$\frac{d^2 \dot{H}_{zn1}}{dz^2} - \varphi_n^2 \dot{H}_{zn1} = 0 ; \frac{d^2 \dot{H}_{zn2}}{dz^2} - \eta_n^2 \dot{H}_{zn2} = 0 ; \frac{d^2 \dot{H}_{zk3}}{dz^2} - \lambda_k^2 \dot{H}_{zk3} = 0 , \quad (11, 12, 13)$$

$$\text{где} \quad \varphi_n^2 = \left(\frac{n\pi}{2t}\right)^2 + \alpha^2 ; \eta_n^2 = \left(\frac{n\pi}{2t}\right)^2 + \alpha^2 + i\mu_0\gamma\omega_0 ; \lambda_k^2 = \left(\frac{k\pi}{t-a}\right)^2 + \alpha^2 . \quad (14, 15, 16)$$

Преобразовав граничные условия (7) в соответствие с (9), (10) и определив постоянные интегрирования общих решений дифференциальных уравнений (11) – (13), запишем искомые решения в виде

$$\dot{H}_{z1}(y,z) = \sum_{n=1}^{\infty} U_n \frac{G_n(z)}{Q_n} \sin\frac{n\pi}{2t} y e^{-i\alpha x} ; \quad (17)$$

$$\dot{H}_{z2}(y,z) = \sum_{n=1}^{\infty} U_n \frac{\varphi_n e^{\eta_n(\delta - z)}}{Q_n} \sin\frac{n\pi}{2t} y e^{-i\alpha x} ; \quad (18)$$

$$\dot{H}_{z3}(y,z)=\sum_{k=1}^{\infty}V_k e^{\lambda_k z}\sin\frac{k\pi}{t-a}y\,e^{-i\alpha x}. \qquad (19)$$

Здесь $G_n(z)=\varphi_n ch(\varphi_n(z-\delta))-\eta_n sh(\varphi_n(z-\delta))$; $Q_n=\varphi_n ch(\varphi_n\delta)+\eta_n sh(\varphi_n\delta)$; (20, 21)

$$U_n=\dot{H}_{zn1}(0)=\frac{4}{2t}\int_0^t f_1(y)\sin\frac{n\pi}{2t}y\,\partial y, n=1,3,5....; \qquad (22)$$

$$V_k=\dot{H}_{zk3}(0)=\frac{2}{t-a}\int_0^{t-a} f_2(y)\sin\frac{k\pi}{t-a}y\,\partial y, k=1,2,3..... \qquad (23)$$

Поскольку функции $f_1(y)$ и $f_2(y)$ неизвестны, то и коэффициенты U_n и V_k являются пока неизвестными и подлежат определению.

Определение коэффициентов U_n $(n=1,3,5...)$ и V_k $(k=1,2,3...)$. Запишем граничные условия на поверхности $z=0$:

$$\dot{H}_{Z1}(y,0)=\dot{H}_{Z3}(y,0),\ 0\le y\le t-a; \qquad (24)$$

$$H_{x1}(y,0)=\begin{cases}\dot{H}_{x3}(y,0), & 0\le y\le t-(a+c);\\ \dot{H}_{x3}(y,0)-\dot{J}_{fy,} & t-(a+c)\le y\le t-a;\\ -\dot{J}, & t-a\le y\le t.\end{cases} \qquad (25)$$

Из условия $rot\,\dot{\bar{H}}=0$ имеем $\dot{H}_x=\int\frac{\partial\dot{H}_z}{\partial x}\partial z$, откуда

$$\dot{H}_{x1}=-i\alpha\sum_{n=1}^{\infty}\frac{U_n}{\varphi_n}\frac{G_n'(z)}{Q_n}\sin\frac{n\pi}{2t}y\,e^{-i\alpha x};\ \dot{H}_{x3}=-i\alpha\sum_{k=1}^{\infty}\frac{V_k}{\lambda_k}e^{\lambda_k z}\sin\frac{k\pi}{t-a}y\,e^{-i\alpha x}, \qquad (26, 27)$$

где $$G_n'(z)=\varphi_n\,sh\,(\varphi_n(z-\delta)-\eta_n\,ch\,(\varphi_n)(z-\delta)). \qquad (28)$$

Подставив (26) и (27) в (25) будем иметь

$$i\alpha\sum_{n=1}^{\infty}U_n Z_n\sin\frac{n\pi}{2t}y=\begin{cases}-i\alpha\sum_{k=1}^{\infty}\frac{V_k}{\lambda_k}\sin\frac{k\pi}{t-a}y, & 0\le y\le t-(a+c);\\ -i\alpha\sum_{k=1}^{\infty}\frac{V_k}{\lambda_k}\sin\frac{k\pi}{t-a}y-\dot{J}_{fy}, & t-(a+c)\le y\le t-a;\\ -J, & t-a\le y\le t,\end{cases} \qquad (29)$$

где $$Z_n=\frac{1}{\varphi_n}\left[\frac{\varphi_n sh\varphi_n\delta+\eta_n ch\varphi_n\delta}{\varphi_n ch\varphi_n\delta+\eta_n sh\varphi_n\delta}\right]. \qquad (30)$$

Подставив (17) и (19) в (24) получим

$$\sum_{n=1}^{\infty}U_n\sin\frac{n\pi}{2t}y=\sum_{k=1}^{\infty}V_k\sin\frac{k\pi}{t-a}y. \qquad (31)$$

Умножим обе части (31) на функцию

$$\frac{2}{t-a}\sin\frac{m\pi}{t-a}y$$

и проинтегрируем получившееся выражение по y от 0 до $t-a$. Интеграл в правой части при $m \neq k$ обращается в ноль, а при $m = k$ равен V_m.

Для левой части (31) имеем

$$\frac{2}{t-a}\int_0^{t-a}\sum_{n=1}^{\infty}U_n \sin\frac{n\pi}{2t}\sin\frac{m\pi}{t-a}\,y\partial y = \frac{2\tau}{t-a}\sum_{n=1}^{\infty}U_n N_{m,n}, \tag{32}$$

где $$N_{m,n} = \frac{1}{\tau}\int_0^{t-a}\sin\frac{n\pi}{2t}\,y\sin\frac{m\pi}{t-a}\,y\,\partial y. \tag{33}$$

Выражение (29) умножим на функцию $\frac{4}{2t}\sin\frac{l\cdot n}{2t}y$ и проинтегрируем получившееся выражение по y от 0 до t. Интеграл в левой части при $l \neq n$ обращается в ноль, а при $n = l$ равен $i\alpha U_l Z_l$. Интеграл в правой части равен

$$-\frac{\alpha\tau 2}{t}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{V_k}{\lambda_k}\left(M_{k,l}+K_{k,l}\right)+\psi_l,$$

где $M_{k,l} = \frac{1}{\tau}\int_0^{t-(a+c)}\sin\frac{k\pi}{t-a}y\sin\frac{l\pi}{2t}y\,\partial y$; $K_{k,l} = \frac{1}{\tau}\int_{t-(a+c)}^{(t-a)}\sin\frac{k\pi}{t-a}y\sin\frac{l\pi}{2t}y\,\partial y$; (34, 35)

$$\Psi_e = i2\frac{\tau}{t}\dot{J}\left(I_{n1}+I_{n2}\right). \tag{36}$$

Здесь $I_{n1} = \frac{1}{\tau}\int_{t-a}^{t}\sin\frac{l\pi}{2t}\,y\,\partial y$; $I_{n2} = \frac{1}{\tau}\int_{t-(a+c)}^{t-a}\sin\left[\frac{\pi\left(t-(a+c)-\varphi\right)}{\alpha c}\right]\cdot\sin\frac{l\pi}{2t}\,y\,\partial y$. (37, 38)

Таким образом, имеем

$$V_m = \frac{2\tau}{t-a}\sum_{n=1}^{\infty}U_n N_{m,n};\; i\alpha U_l Z_l = -i\frac{2\tau\alpha}{t}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{V_k}{\lambda_k}\left(M_{k,l}+K_{k,l}\right)-\Psi_l. \tag{39, 40}$$

Систему алгебраических уравнений (39) - (40) можно свести к системе алгебраических уравнений, содержащей в качестве неизвестных только коэффициенты U_n, для этого (39) необходимо подставить в (40). После несложных преобразований будем иметь

$$\hat{U}_l\hat{Z}_l + \frac{4\tau^2}{t(t-a)}\sum_{n=1}^{\infty}\hat{U}_n\sum_{k=l}^{\infty}\frac{N_{k,n}\left(M_{k,l}+K_{k,l}\right)}{\lambda_{\hat{k}}} = i\hat{\Psi}_l. \tag{41}$$

Здесь $\hat{Z}_l = \alpha Z_l$; $\hat{\lambda}_k = \frac{\lambda_a}{\alpha}$; $\hat{U}_l = \frac{U_l}{J}$; $\hat{\Psi}_l = \frac{\Psi_l}{J}$ – безразмерные величины.

Полагая в (41) $l, n = 1,3,5\ldots\ldots$, получим, вообще говоря, бесконечную систему линейных алгебраических уравнений, безразмерные коэффициенты которой равны:

$$\hat{a}_{l,n} = \begin{cases} \hat{Z}_l + \frac{4\tau^2}{t(t-a)}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{N_{k,n}\left(M_{k,l}+K_{k,l}\right)}{\lambda_{\hat{k}}}, & l = n; \\ \frac{4\tau^2}{t(t-a)}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{N_{k,n}\left(M_{k,l}+K_{k,l}\right)}{\lambda_{\hat{k}}}. & l \neq n. \end{cases} \tag{42}$$

Практически необходимое число уравнений ограничивается необходимой точностью решения и зависит от скорости сходимости входящих в (41) рядов. Решив систему уравнений (41) определим все неизвестные коэффициенты $\hat{U}_n$. Зная $\hat{U}_n$, по (39) вычислим коэффициенты $\hat{V}_m = (m = 1,2,3.....)$.

Если принять дополнительное допущение, что ширина магнитопровода в расчетной модели равна t (рис. 2), то напряженность магнитного поля в области 3 будет равна нулю. Подставив в (40) $V_k = 0$, будем иметь

$$\hat{U}_l = i\frac{\hat{\Psi}_l}{\hat{Z}_l}, \tag{43}$$

в этом случае решение получается аналитическим и отпадает необходимость решать систему алгебраических уравнений.

По известным $\dot{H}_{z1}$ и $\dot{H}_{z3}$ можно определить другие составляющие напряженностей магнитного поля. Из условия, $rot\dot{\bar{H}} = 0$, имеем

$$\dot{H}_y = \int \frac{\partial \dot{H}_z}{\partial y}\partial z; \quad \dot{H}_x = \int \frac{\partial \dot{H}_z}{\partial x}\partial z.$$

Подставив в (43) выражения (17) и (19), получим

$$\dot{H}_{y1} = \frac{1}{2t} J \sum_{n=1}^{\infty} \frac{nU_n}{\varphi_n} \frac{G_n'(z)}{Q_n} \cos\frac{n\pi}{2t} y e^{-i\alpha x}; \dot{H}_{x1} = -i\alpha J \sum_{n=1}^{\infty} \frac{U_n}{\varphi_n} \frac{G_n(z)}{Q_n} \sin\frac{n\pi}{2t} y e^{-i\alpha x}; \tag{44, 45}$$

$$\dot{H}_{y3} = \frac{\pi}{t-a} \dot{J} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{kV_k}{\lambda_k} e^{\lambda_k z} \cos\frac{k\pi}{t-a} y e^{-i\alpha x}; \dot{H}_{x3} = -i\alpha \dot{J} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{V_k}{\lambda_k} e^{\lambda_k z} \sin\frac{k\pi}{t-a} y\, e^{-i\alpha x}. \tag{46, 47}$$

Перейдя к системе координат, связанной с индуктором, из условия $rot\dot{\bar{E}} = -i\omega\mu_0\dot{\bar{H}}$ имеем $\dot{E}_y = \int i\omega\mu_0 \dot{H}_x \partial z$; $\dot{E}_x = -\int i\omega\mu_0 \dot{H}_y \partial z$, откуда

$$\dot{E}_{y1} = \alpha\omega\mu_0 \dot{J} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{U_n G_n(z)}{\varphi_n^2 Q_n} \sin\frac{n\pi}{2t} y\, e^{-i\alpha x}; \dot{E}_{x1} = -i\omega\mu_0 \frac{\pi}{2t} \dot{J} \frac{nU_n G_n(z)}{\varphi_n^2 Q_n} \cos\frac{n\pi}{2t} y e^{-i\alpha x}; \tag{48, 49}$$

$$\dot{E}_{y3} = -i\alpha_0 \dot{J} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{V_k}{\lambda^2} e^{\lambda_k z} \sin\frac{k\pi}{t-a} y e^{-i\alpha x}; \dot{E}_{x3} = -\frac{\pi}{t-a} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{V_k k}{\lambda^2} e^{\lambda_k z} \cos\frac{n\pi}{2t} y e^{-i\alpha x}. \tag{50, 51}$$

Электромагнитные характеристики и параметры схемы замещения

Электромагнитную мощность, отдаваемую обмоткой индуктора в зазор, представим в виде

$$\underline{S}_{em} = \underline{S}^a_{em} + \underline{S}^f{}_{em}, \tag{52}$$

где $\underline{S}^a_{em}$ и $\underline{S}^f{}_{em}$ – комплексные электромагнитные мощности активной и лобовой частей обмотки индуктора соответственно

Очевидно, что

$$\underline{S}^a_{em} = 4p\tau \int_{t-a}^{t} \dot{E}_{y1}(y,0) \overset{*}{J} \partial y; \underline{S}^f{}_{em} = 4p\tau \int_{t-(a+c)}^{t-a} \dot{E}_{y1}(y,0) \overset{*}{J}_{\text{fy}}(y) \partial y + 4p\tau \int_{t-(a+c)}^{t-a} \dot{E}_{x1}(y,0) \overset{*}{J}_{fx} \partial y, \tag{53, 54}$$

где $\overset{*}{J}$ – сопряженный комплекс линейной плотности тока.

Подставив в (53) и (54) выражения (48), (3), (49) и (4), получим

$$\underline{S}^{a}_{em} = \frac{4p\tau^3\omega\mu_0}{\pi} J^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\hat{U}_n}{\hat{\varphi}_n^2} I_{n1}\,;\; \underline{S}^{f}{}_{em} = \frac{4\rho\tau^3\omega\mu_0}{\pi} J^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\hat{U}_n}{\varphi_n^2}\left(I_{n2} + \frac{\tau^2 n}{4tc} I_{n3}\right), \qquad (55, 56)$$

где $\hat{\varphi}_n^2 = \left(\frac{n\tau}{2t}\right)^2 + 1$.

Здесь учтено, что $G'_n(0) = Q_n$ и $I_{n3} = \frac{1}{\tau}\int\limits_{t-(a+c)}^{t-a} \cos\frac{n\pi}{2t} y \cdot \cos\left[\frac{\pi\left(t-(a+c)-y\right)}{2c}\right] \partial y$.

Комплексные сопротивления, соответствующие активной и лобовой частям обмотки индуктора равны

$$\underline{Z}^{a}_{em} = \frac{\underline{S}^{a}_{em}}{mI^2} = \frac{\underline{S}^{a}_{em} m^2 W^2}{m_\rho{}^2 \tau^2 J^2}\,;\; \underline{Z}^{f}_{em} = \frac{\underline{S}^{f}{}_{em}}{mI^2} = \frac{S^{l}_{em} m^2 W^2}{m_\rho{}^2 \tau^2 J^2}\,. \qquad (57, 58)$$

Подставив (55) и (56) в (57) и (58) будем иметь

$$\underline{Z}^{a}_{em} = \frac{4\tau\omega\mu_0 m W^2}{\pi_\rho} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\hat{U}_n}{\hat{\varphi}_n^2} I_{n1}\,;\; \underline{Z}^{l}_{em} = \frac{4\tau\omega\mu_0 m W^2}{\pi\rho} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\hat{U}_n}{\hat{\varphi}_n^2}\left(I_{n1} + \frac{\tau^2 n}{4tc} I_{n3}\right), \qquad (59, 60)$$

Приняв за базисное сопротивление примем главное индуктивное сопротивление обмотки [3] $x_{z1} = 4\mu_0 2af \frac{mW^2}{p}$, запишем относительные сопротивления обмотки

$$\hat{\underline{Z}}^{a}_{em} = \frac{\underline{Z}^{a}_{em}}{x_{z1}} = \frac{\tau}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\hat{U}_n}{\varphi_n^2} I_{n1}\,;\; \hat{\underline{Z}}^{l}_{em} = \frac{\hat{\underline{Z}}^{l}_{em}}{x_{z1}} = \frac{\tau}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\hat{U}_n}{\varphi_n^2}\left(I_{n2} + \frac{\tau^2 n}{4tc} I_{n3}\right), \qquad (61, 62)$$

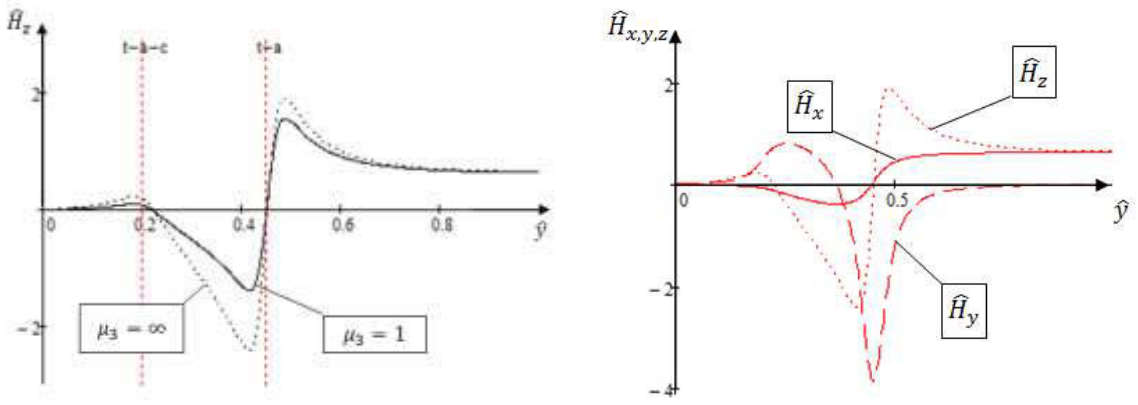
где $I_{n3} = \frac{1}{\tau}\int\limits_{t-(a+c)}^{t-a} \cos\left[\frac{\pi\left(t-(a+c)-y\right)}{2c}\right] \cdot \cos\frac{n\pi}{2t} y\, \partial y$. (63)

Анализ дифференциальных и интегральных электромагнитных характеристик

Полученные дифференциальные и интегральные характеристики содержат коэффициенты U_n и V_k, которые определяются решением системы алгебраических уравнений (41) или по выражению (43). Можно сказать, что в первом случае решение является численно аналитическим, так как безразмерные коэффициенты в нем определяются решением системы уравнений, а во втором – аналитическим решением. Поскольку аналитическое решение более удобное для анализа характеристик, целесообразно оценить погрешность допущения принятого при построении расчетной модели о том, что ширина магнитопровода равна ширине ванны *t*.

На рисунке 3-а представлены решения, полученные численно-аналитическим методом (с учетом влияния области 3 ($\mu_3 = 1$)) и аналитическим методом ($\mu_3 = \infty$). Из рисунков видно, что относительная напряженность магнитного поля $\widehat{H}_z = H_z/J$ с учетом процессов в области 3 в зоне расположения лобовых частей индуктора ($y < t - a$) ослабевает в сравнении с упрощенным аналитическим решением. В активной зоне решение практически не меняется.

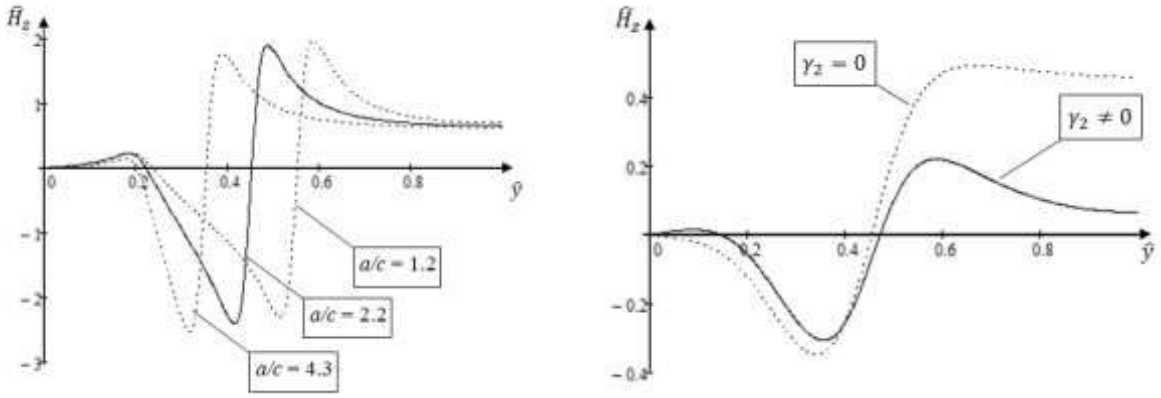
На рисунке 3-б представлены графики распределения относительных составляющих напряженности магнитного поля $\widehat{H}_x$, $\widehat{H}_y$ и $\widehat{H}_z$ в поперечном сечении миксера на поверхности индуктора. Результаты получены из аналитического решения.



а) б)

Рис. 3. Решения $\hat{H}_z(y)$ на поверхности индуктора (а) и бависимости компонент вектора $\overline{\hat{H}}$ (y) на поверхности индуктора (б).

На рисунке 4-а изображены зависимости $\hat{H}_z(y)$ для различных значений *a/c*, при условии *a*+*c* = const. В этом случае значения напряженности магнитного поля в средей части индуктора ($y = t$) остается неизменным, также мало изменяются максимальные значения напряженности магнитного поля у края магнитопровода и в лобовой части.

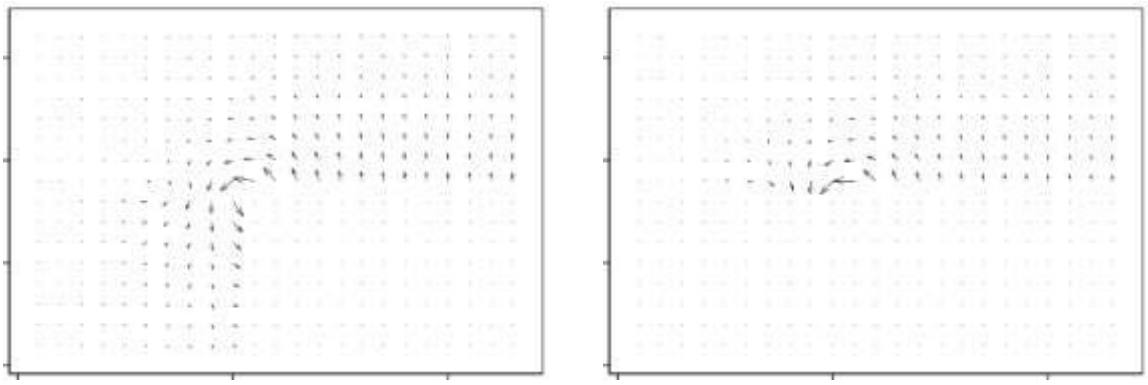


а) б)

Рис. 4. Зависимости распределения $\hat{H}_z(y)$ на поверхности индуктора (а) и зависимости распределения $\hat{H}_z(y)$ в зазоре (б).

На рисунке 4-б показано влияние реакции металла в ванне миксера (размагничивающее действие) на распределение относительной напряженности магнитного поля $\hat{H}_z(y)$ в зазоре между индуктором и расплавом. Здесь графики с $\gamma_2 \neq 0$ и $\gamma_2 = 0$ соответствуют распределению магнитного поля при наличии и отсутствии расплава в ванне миксера. Из рисунка следует, что размагничивающее действие токов в расплаве оказывает существенное влияние на магнитное поле в активной части индуктора МГД-перемешивателя и более слабое влияние на магнитное поле в лобовой части. Этот факт обосновывает предложение учета индуктивного сопротивления лобового рассеяния обмотки индуктора без влияния вторичных параметров расплава (ротора) [3].

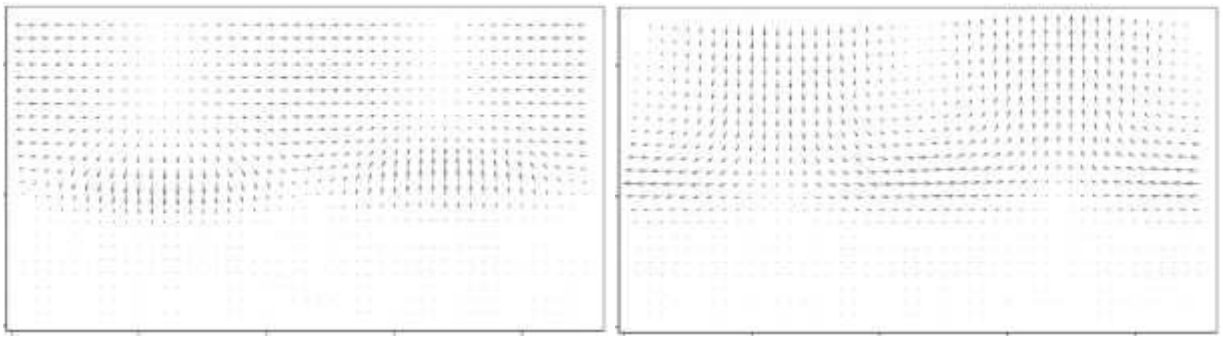
На рисунке 5 представлены картины распределения относительных векторов $\hat{\overline{H}}$ в поперечном сечении (плоскость yoz), когда ширина сердечника индуктора равна реальному размеру (Рисунок 5-а) и когда ширина сердечника в расчетной модели равна ширине ванны с расплавом (Рисунок 5-б). В первом случае лобовая часть обмотки находится в воздушном пространстве, во втором – лобовая часть расположена на поверхности сердечника.



а) б)

Рис. 5. Картины распределения $\hat{\bar{H}}$ в плоскости *yoz*.

На рисунке 6 показаны картины распределения относительных векторов напряженности магнитного $\hat{\bar{H}}$ (рисунок 6-а) и электрического $\hat{\bar{E}}$ (рисунок 6-б) полей в плоскости *xoy*. Напряженность $\hat{\bar{H}}$ имеет три компоненты *x*, *y* и *z*, а напряженность $\hat{\bar{E}}$ имеет две компоненты *x*, *y* характер распределения которых повторяет форму обмотки индуктора с токами.

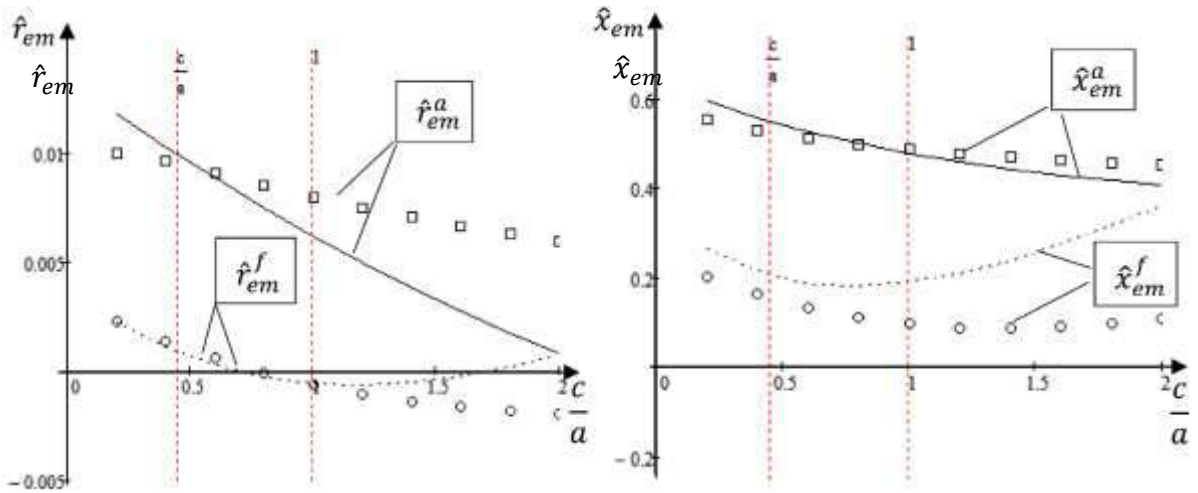


а) б)

Рис. 6. Картины распределения $\hat{\bar{H}}$ и $\hat{\bar{E}}$ в плоскости *xoy* на поверхности индуктора.

На рисунке 7 показаны зависимости относительных активного $\hat{r}$ (рисунок 7-а) и реактивного $\hat{x}$ (рисунок 7-б) сопротивлений схемы замещения от величины *c/a.* Здесь $\hat{r}_{em}^{a} = Re\{\underline{\hat{Z}}_{em}^{a}\}$ и $\hat{r}_{em}^{f} = Re\{\underline{\hat{Z}}_{em}^{f}\}$ представляют собой относительные активные сопротивления активной и лобовой частей обмотки индуктора; $\hat{x}_{em}^{a} = Im\{\underline{\hat{Z}}_{em}^{a}\}$ и $\hat{x}_{em}^{f} = Im\{\underline{\hat{Z}}_{em}^{f}\}$ – относительные реактивные сопротивления активной и лобовой частей. Сплошными линиями и точками обозначены зависимости, полученные аналитическим и численно-аналитическим решениями, соответственно.

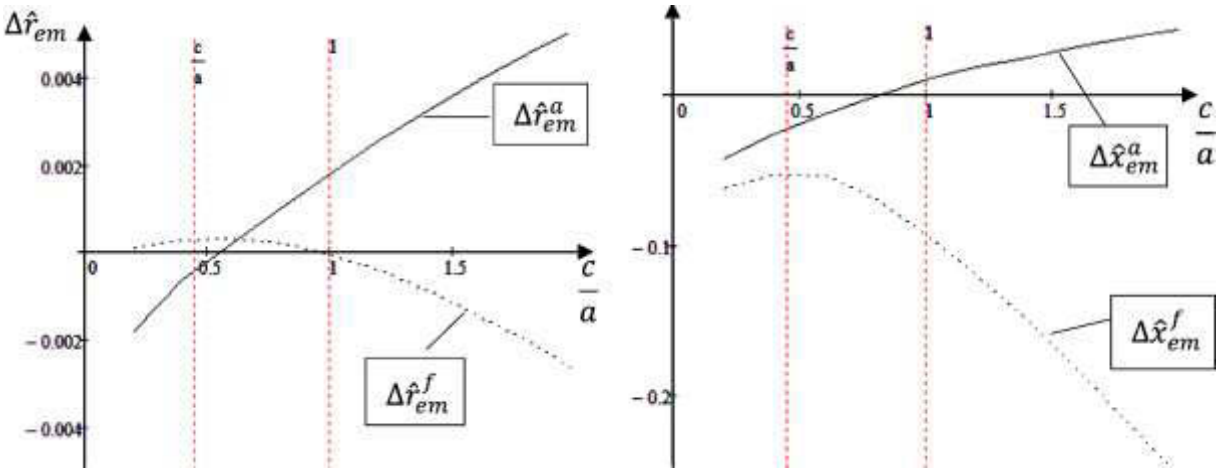
Для удобства анализа, вертикальными пунктирными линиями отмечены характерные значения *c/a*. Как правило, *c/a* < 1, т.е. размер лобовой части меньше активной части. Для индукторов МГД-перемешивателя параметр *c/a*, обычно, принимают равным 0.5 – 1. Как следует из представленных графиков, при *c/a* < 1 отклонения аналитического и численно-аналитического решения не велики.



а) б)

Рис. 7. Зависимости активного (а) и реактивного (б) сопротивлений от относительного параметра *c/a.*

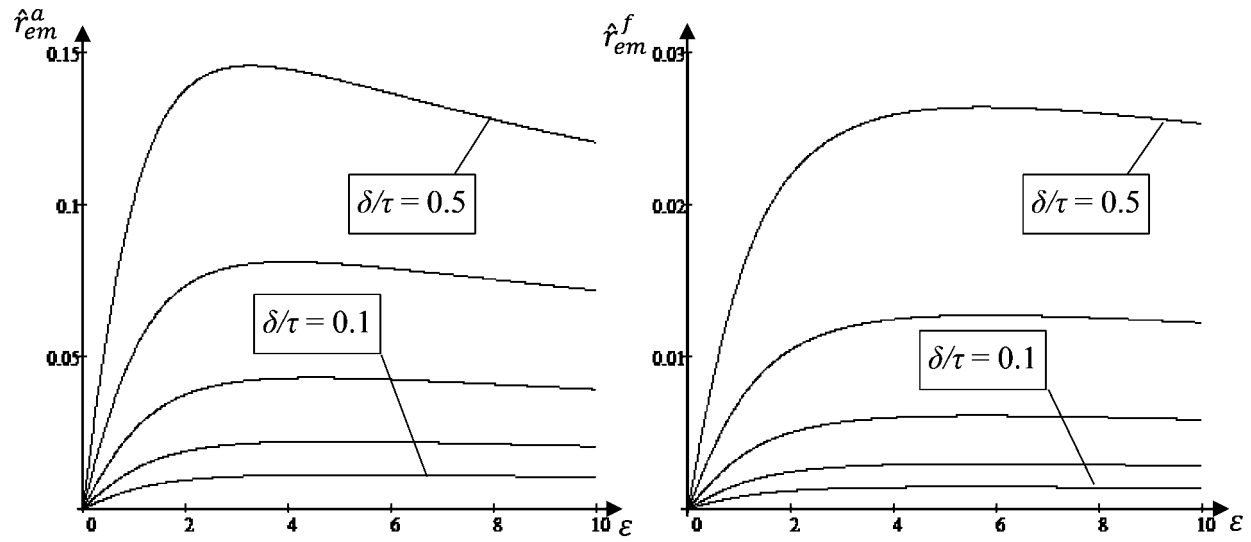
На рисунке 8 представлены разности аналитического и численно-аналитического решений для относительного активного (рисунок 8-а) и относительного реактивного (рисунок 8-б) сопротивлений. Как следует из представленных графиков, относительные погрешности аналитического решения при условии $c/a < 1$ для $\hat{r}_{em}$ и $\hat{x}_{em}$ не превышают 2 и 10% соответственно. Представленные результаты могут быть использованы для коррекции абсолютных величин, полученных аналитическим решением.



а) б)

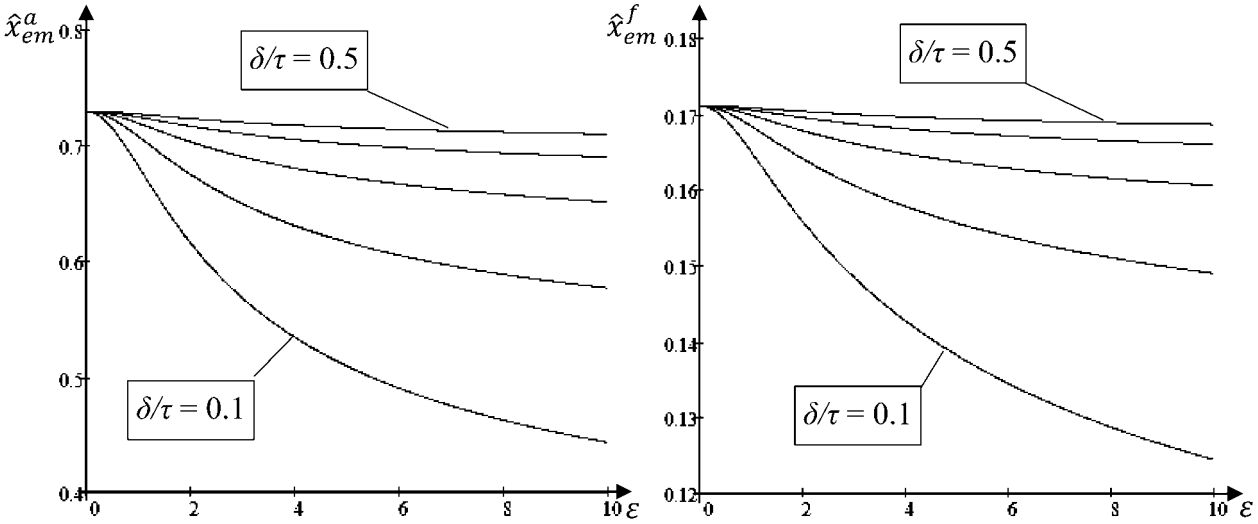
Рис. 8. Зависимости относительных погрешностей аналитического решения для $\hat{r}_{em}$ (а) и $\hat{x}_{em}$ (б) от параметра *c/a*.

На рисунках 9 и 10 представлены зависимости относительных активных $\hat{r}_{em}$ и реактивных $\hat{x}_{em}$ сопротивлений активной (рисунок 9-а и 10-а) и лобовой (рисунок 9-б и 10-б) частей обмотки индуктора в зависимости от добротности ε при различных значениях δ/τ. Данные параметры могут быть использованы как поправочные коэффициенты главного индуктивного сопротивления для нахождения параметров схемы замещения индуктора и параметров питания.



а) б)

Рис. 9. Зависимости $\hat{r}_{em}^{a}$ (а) и $\hat{r}_{em}^{f}$ (б) от добротности ε.

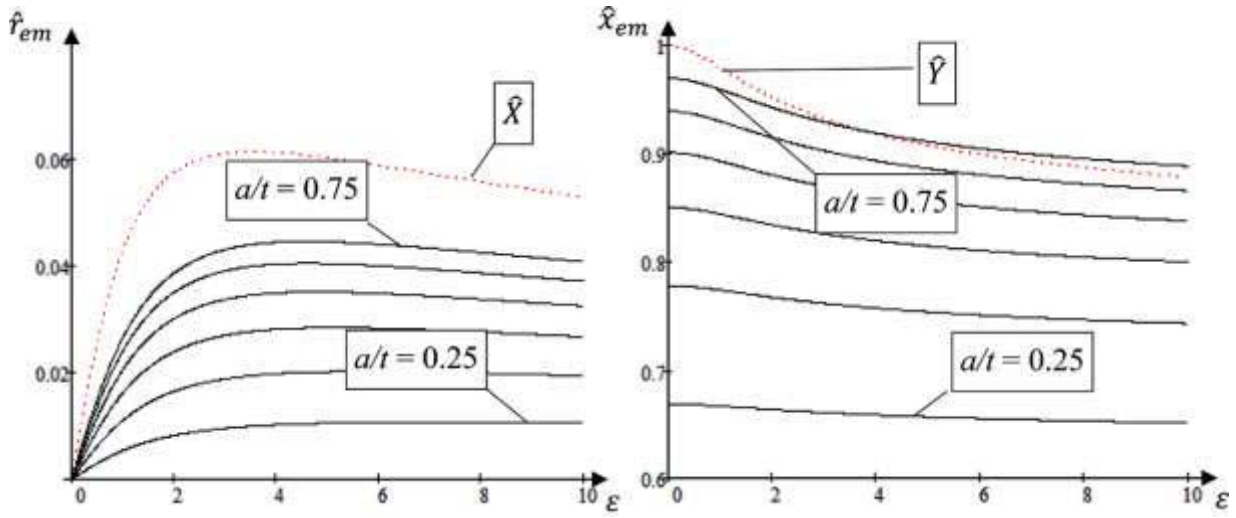


а) б)

Рис. 10. Зависимости $\hat{x}_{em}^{a}$ (а) и $\hat{x}_{em}^{f}$ (б) от добротности ε.

В [6] приведены относительные активное $\hat{X}$ и реактивное $\hat{Y}$ сопротивления, полученные по одномерной теории МГД-перемешивателя, т.е. без учета продольного и поперечного краевых эффектов и синусоидальном распределении токовой нагрузки. На рисунке 11-а представлены зависимости $\hat{X}$ и $\hat{r}_{em} = \hat{r}_{em}^{a} + \hat{r}_{em}^{f}$ от добротности ε при различных значениях a/t, а на рисунке 11-б представлены зависимости $\hat{Y}$ и $\hat{x}_{em} = \hat{x}_{em}^{a} + \hat{x}_{em}^{f}$ от добротности ε при различных значениях a/t.

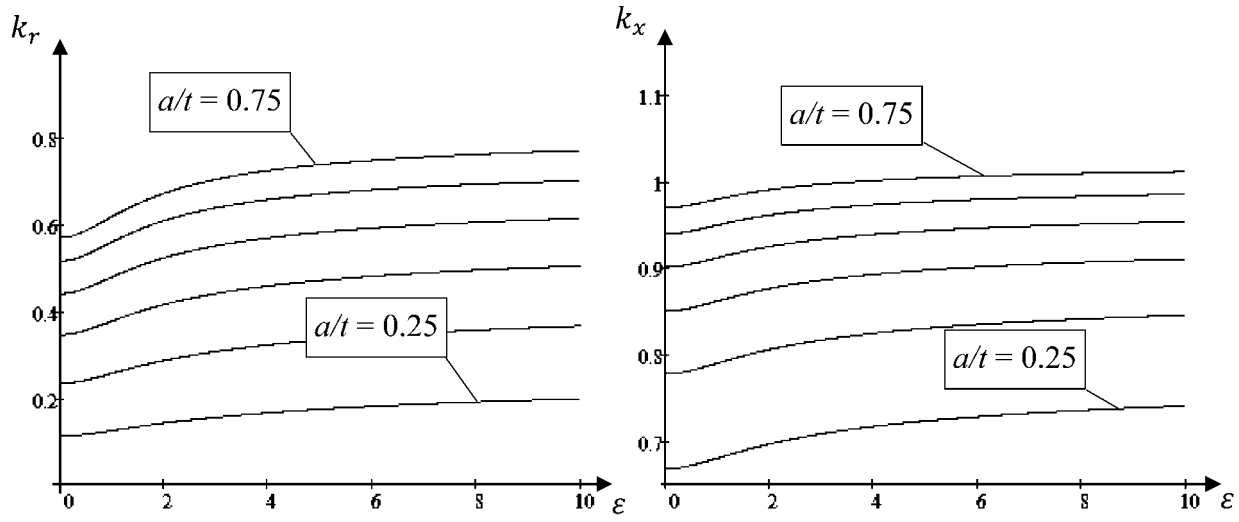
По этим графикам можно определить относительные коэффициенты влияние поперечного краевого эффекта на активное ($k_r = \hat{r}_{em}/\hat{X}$) и реактивное ($k_x = \hat{x}_{em}/\hat{Y}$) сопротивления схемы замещения МГД-перемешивателя.



а) б)

Рис. 11. Зависимости $\hat{r}_{em}$ (а) и $\hat{x}_{em}$ (б) от добротности ε.

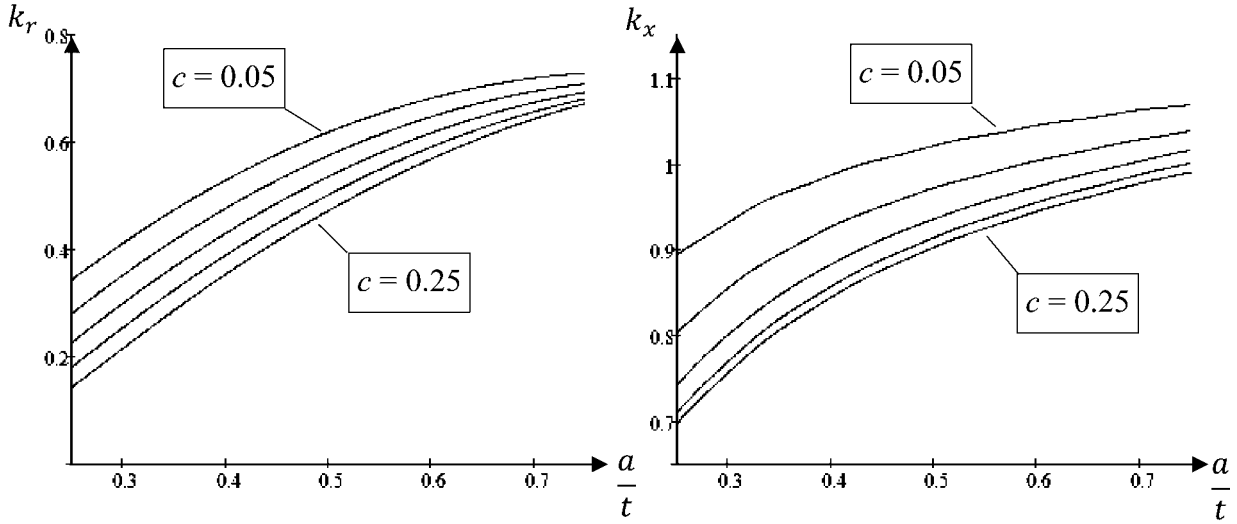
Зависимости k_r и k_x от добротности ε при различных значениях a/t представлены на рисунках 12-а и 12-б соответственно.



а) б)

Рис. 12. Зависимости k_r и k_x от добротности ε.

На рисунках 13-а и 13-б изображены зависимости коэффициентов k_r и k_x от параметра a/t при различных значениях c/τ.



а) б)

Рис. 13. Зависимости k_r и k_x от параметра a/t.

Заключение

1. Решена задача о распределении электромагнитного поля в поперечном сечении системы «ванна с расплавом – индуктора МГД-перемешивателя». Решения получены в виде рядов Фурье, одно решение имеет численно-аналитический характер, в котором безразмерные коэффициенты определяются решением системы алгебраических уравнений, другое чисто аналитическое.

2. Получены выражения для дифференциальных и интегральных характеристик системы, а также параметров схемы замещения МГД-перемешивателя.

3. В результате анализа дифференциальных и интегральных характеристик произведена оценка погрешности аналитического решения, как более удобного для практического использования.

4. Получены относительные коэффициенты k_r и k_x при различных значениях параметров a, c и t, позволяющие учитывать влияние поперечных размеров ванны с металлом и индуктора МГД-перемешивателя на активное и реактивное сопротивление (мощность) схемы замещения установки.

Поддержка

Работы выполнены в рамках проекта №16-48-242018 р_офи_м "Математическое моделирование физических процессов в МГД-устройствах металлургического назначения" при поддержке ФБУ "Российский фонд фундаментальных исследований", Правительства Красноярского края, КГАУ «Красноярский краевой фонд поддержки научной и научно-технической деятельности».

ЛИТЕРАТУРА

1. Тимофеев В.Н., Первухин М.В., Хацаюк М.Ю. Магнитогидродинамические технологи в плавильно-литейном производстве алюминиевых сплавов. // «Индукционный нагрев», №4 (22), 2012г., с. 15-20.
2. Тимофеев В.Н., Хацаюк М.Ю. Аналитический расчет дифференциальных и интегральных электромагнитных характеристик МГД перемешивателя.J.Sib Fed. Univ. Eng. technol, 2017 10(1).74 – 84.
3. Вольдек А.И. Индукционное магнитогидродинамические машины с жидкокристаллическим рабочим телом. Л., «Энергия», 1970, 272с.

4. Электромагнитные процессы в торцевых частях электрических машин / А.И. Вольдек, Я.Б. Данилевич, В.И. Косический, В.И. Яковлев. – Л.: Энергоатомиздат. Ленингр. отд-ние, 1983. – 216с., илл.
5. Гринберг Г.А. Избранные вопросы математической теории электрических и магнитных явлений. М., Изд-во АНСССР, 1948, 730с., с илл.
6. MHD technologies in metallurgy. Intensive Course Specific IV / E. Baake, J. Barglik, A. Jakovics, M. Khatsayuk, S. Lupi, A. Nikanorov, E. Pavlov, S. Pavlovs, M. Pervukhin, S. Timofeyev, V. Timofeyev. – St. Petersburg: Publishing house of ETU. – 2013. – 250 p.

TRANSVERSE EDGE EFFECT IN MHD STIRRER OF LIQUID METAL

M.Yu. Khatsayuk, V.N. Timofeev

Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

The use of molten metal MHD stirrers in furnaces and stirrers for production of metal alloys is showing a steady growth. Today, almost all stirrer furnaces for aluminium alloy foundry are fitted with MHD stirrers, with the most popular type being induction MHD stirrers allowing for contactless mixing of melt and equalisation of chemical composition and temperature across the entire volume of pool [1]. In terms of operating principle, an MHD stirrer is a linear induction machine powered via semiconductor frequency conversion. When designing the stirrer's inductor and frequency converter, it is necessary to determine active and induction resistance of the inductor winding as well as its equivalent circuit parameters.

[2] shows MHD stirrer's electromagnetic characteristics and equivalent circuit parameters with account of discrete distribution of the inductor's current load and manifestation of longitudinal edge effect.

To evaluate the effect of transverse size of the melt bath – MHD stirrer's inductor system and the winding end leakage on the equivalent circuit parameters—we analysed electromagnetic field. 1. We solved the task of cross-sectional distribution of electromagnetic field in the system. The solutions were determined in the form of Fourier series; one solution is of numerical analytical type where dimensionless factors are determined by solving the system of algebraic equations, and the other solution is purely analytical. Equations were obtained for differential and integral characteristics of the system, and parameters of MHD stirrer's equivalent circuit. As a result of the analysis of differential and integral characteristics, we evaluated the error of analytical solution as a solution being easier for practical applications. Relative factors kr and kx were determined for different values of a, c, and t parameters, enabling to take into account the effect of transverse sizes of the melt bath and the MHD stirrer's inductor on the active and reactive resistances (power) of the equivalent circuit of the unit.

The works were carried out under project No. 16-48-242018 r_ofi_m "Mathematical Simulation of Physical Processes in MHD Units for the Metal Industry" with support from the Russian Foundation for Basic Research Federal State-Financed Institution, the Government of the Krasnoyarsk Region, and the Krasnoyarsk Regional Foundation for Support of Scientific and Technical Activities, Krasnoyarsk State Autonomous Institution.

REFERENCES

1. V. N. Timofeyev, M. V. Pervukhin, M. Yu. Khatsayuk. Magnetohydrodynamic technologies in aluminium alloy foundry. // *Induktsionniy nagrev*, No. 4 (22), 2012, p. 15–20.
2. V. N. Timofeyev, M. Yu. Khatsayuk. Analytical estimation of differential and integral electromagnetic characteristics of a MHD stirrer. J.SibFed. Univ. Eng. technol, 2017 10(1).74–84.

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПЕРЕМЕШИВАТЕЛЯ ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОГО ЛИТЬЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СЛИТКОВ

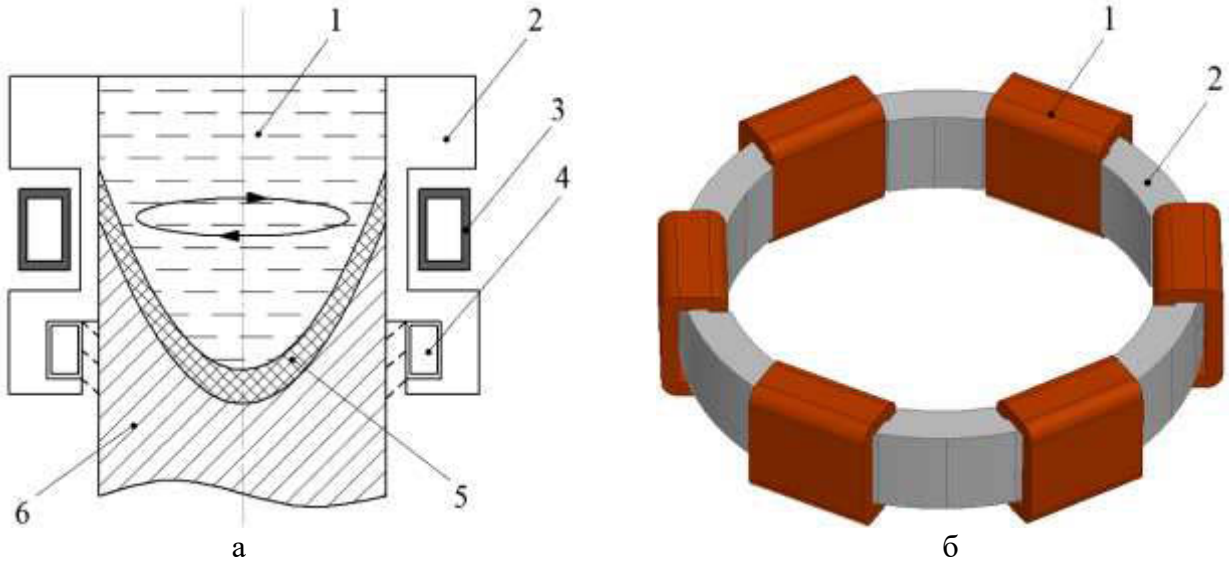
В.Н. Тимофеев [1,2], *М.В. Первухин* [1,2], *М.Ю. Кучинский* [1,2]

[1] ООО «НПЦ Магнитной гидродинамики», г. Красноярск, Россия

[2] Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

Электромагнитные перемешиватели жидкой сердцевины при кристаллизации алюминиевых слитков приобрели важное значение в литейной промышленности. Перемешивание жидкого металла под воздействием электромагнитного поля дает возможность повысить качество конечного продукта, получить однородную кристаллическую структуру сплава, добиться равномерного химического состава по областям слитка [1].

В настоящее время электромагнитное перемешивание жидкой сердцевины используется в основном на литейных комплексах, предназначенных для получения одиночных крупногабаритных слитков. Установка электромагнитных перемешивателей на многоручьевые литейные комплексы затрудняется ограниченным пространством между кристаллизаторами литейного стола. Максимально эффективное использование свободного рабочего пространства в литейной установке является важнейшим фактором при разработке конструкции перемешивателя.



а б

Рис. 1. Схема перемешивания жидкой сердцевины электромагнитным полем (*а*) и общий вид конструкции электромагнитного перемешивателя (*б*)

На рис 1, *а* изображена схема перемешивания жидкой сердцевины слитка электромагнитным полем. Процесс литья сводится к формированию жидкой зоны с заданной высотой, имеющей в поперечном сечении форму слитка. Жидкий металл 1, попадая в гильзу кристаллизатора 2, испытывает силовое воздействие в результате взаимодействия вихревых токов, наведенных в расплаве индуктором 3. Жидкая сердцевина перемешивается электромагнитными силами, создающими вращающееся электромагнитное поле. Под действием охлаждающей воды, поступающей на боковую поверхность слитка из охладителя 4, жидкая масса непрерывно затвердевает, превращаясь в слиток. Граница раздела твердой и жидкой фаз образует фронт кристаллизации 5. Твердая зона слитка 6 вытягивается вниз [2, 3].

На рис. 1, *б* представлен общий вид конструкции электромагнитного перемешивателя, состоящей из катушек 1 и магнитопровода 2. В качестве материала магнитопровода используются листы электротехнической стали, собранные в пакеты с пазами со стороны слитка. Конструкция включает в себя шесть катушек, намотанных на ярмо. Катушки, изготовленные из медной проволоки, располагаются на незначительном удалении от слитка для достижения максимального КПД установки. Корпус кристаллизатора скольжения выполнен из деформируемого алюминиевого сплава АК-6, с целью снижения экранирования электромагнитного поля. Поддон участвует в формировании донной части слитка и служит опорой для нижней части твердой сердцевины в процессе литья [4].

Современные технологии проектирования позволяют проводить исследования электромагнитных, тепловых и гидродинамических процессов при помощи специализированных программных пакетов с достаточно высокой степенью точности и достоверности. Использование методов математического моделирования при разработке электромагнитного перемешивателя дает возможность произвести предварительную оценку исследуемой конструкции установки, убедиться в правильности принятия технических решений.

Задачей исследования является выявление картины электромагнитного поля в процессе кристаллизации слитка, определение оптимальных энергетических и конструктивных параметров системы.

Описание математической модели

В качестве исходных данных для расчета задаются геометрические размеры элементов конструкции электромагнитного перемешивателя, кристаллизатора, физические свойства сред, электрические параметры питающей схемы. Для исследования трёхмерной конечно-элементной модели используется программный пакет ANSYS Maxwell.

При построении математической модели приняты следующие допущения:

1. Решается переходная электромагнитная задача с синусоидальными токами.
2. Геометрия жидкой сердцевины определяется исходя из теплового расчета кристаллизующегося слитка.
3. Расчетная область жидкой фазы принимается в качестве твердого тела.
4. Значения магнитной проницаемости магнитопровода задаются согласно кривой намагничивания электротехнической стали Э11.

Уравнения Максвелла, описывающие векторные значения магнитной индукции, напряженности электрического и магнитных полей, в переходной постановке задачи имеют вид:

$$\nabla \cdot \mathrm{B} = 0 \tag{1}$$

$$\nabla \cdot \mathrm{E} = \frac{\partial \mathrm{B}}{\partial \mathrm{t}} \tag{2}$$

$$\nabla \cdot \mathrm{H} = \gamma \cdot \mathrm{E} \tag{3}$$

где B – вектор магнитной индукции, Тл; E – вектор напряженности электрического поля, В/м; H – вектор напряженности магнитного поля, А/м; ∇ – оператор Лапласа; γ – удельная электрическая проводимость, См/м.

Уравнения, используемые для решения электромагнитной переходной задачи:

$$\nabla \cdot \frac{1}{\gamma} \nabla \cdot H + \frac{\partial B}{\partial t} = 0 \tag{4}$$

$$-\nabla \cdot \left(\varepsilon \nabla \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial t} \right) - \nabla \cdot \left(\gamma \nabla \Phi \right) = 0 \tag{5}$$

где ε – относительная диэлектрическая проницаемость, о.е; Ф – магнитный поток, Вб.

Уравнение, определяющее среднюю величину вращающего момента в слитке:

$$T = \int_{Vol} r \cdot (J \cdot B) dVol \tag{6}$$

где r – вектор смещения от оси вращения; J – плотность тока, А/м.

Результаты математического моделирования

Проведено исследование электромагнитных процессов в кристаллизаторе, с различными параметрами питающей сети. Расчет производился при частотах тока f = 10, 20, 30, 40, 50 Гц. Катушки подключены к трёхфазной питающей сети, сила тока в проводнике I = 5 А. Количество витков в катушке – 300. Фазовый сдвиг между токами обмоток составляет 60°.

Так как решается переходный тип электромагнитной задачи, требуется определить время достижения установившегося режима работы. Анализируя зависимость электромагнитного момента от времени (рис. 2), видим, что амплитуда колебаний значительно снижается через 0,2 с после начала решения. Время достижения установившегося режима принимаем как $t_{уст}$ = 0,3 с. Временной шаг решения задачи t_{step} = 0,002 с, что является достаточным для достижения необходимой точности решения при исследуемых частотах тока.

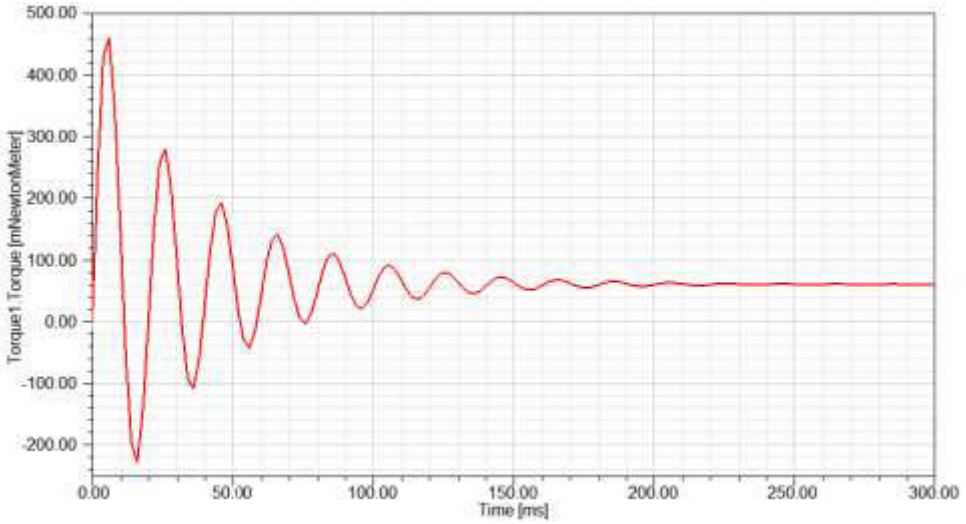
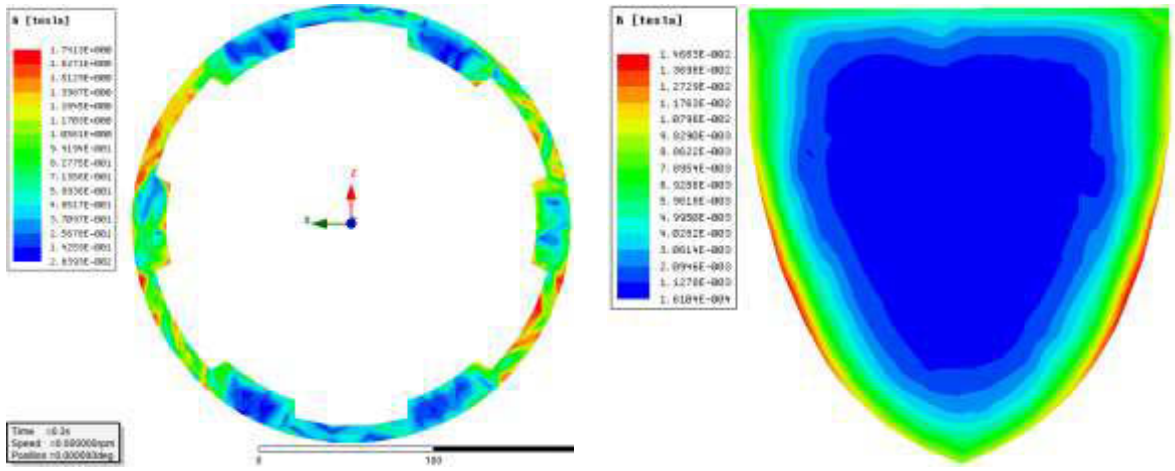


Рис. 2. Динамика колебаний амплитуды электромагнитного момента от времени решения задачи

На рис. 3 представлена картина распределения мгновенных значений магнитной индукции в сечениях магнитопровода и слитка. Показатели магнитной индукции варьируются от $2{,}839 \cdot 10^{-2}$ до 1,741 Тл в магнитопроводе, и от $1{,}61 \cdot 10^{-4}$ до 1,46 Тл в слитке.

Рассматривая электромагнитный перемешиватель в качестве электрической машины, необходимо оценить воздействие электромагнитных сил на слиток при различных значениях угловой скорости вращения. На рис. 4 показаны электромеханические характеристики перемешивателя, полученные при заданных частотных режимах работы. На каждом этапе решения были взяты 20 контрольных точек с шагом скольжения 0,05. Вращение области жидкой сердцевины осуществлялось за счет приложения угловой скорости в диапазоне требуемых значений. Исходя из полученных графиков, следует, что наиболее высокие значения вращающих моментов наблюдаются при частотном диапазоне 10-20 Гц. Электромеханические характеристики имеют плавную форму за счет высоких пусковых моментов. При частотах 30-50 Гц глубина проникновения тока в слиток снижается, критический и пусковой моменты имеет самые низкие значения.



а б

Рис. 3. Картина распределения мгновенных значений магнитной индукции:
а) в сечении магнитопровода; б) в сечении слитка

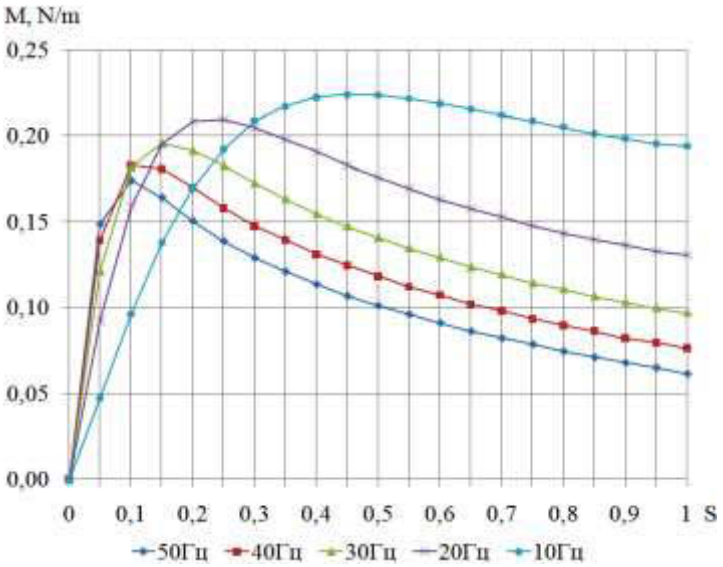


Рис. 4. Электромеханические характеристики перемешивателя
при различных частотах

Для обеспечения требуемого режима литья следует использовать периодические включения и отключения установки, чтобы скорость вращения слитка не достигала синхронной. По результатам проведенных исследований [5–7], наиболее часто используемый диапазон скоростей при электромагнитном перемешивании жидкой сердцевины варьируется от 0,2 до 0,3 м/с. В данном случае, при переводе этих значений в об/мин, исходя из глубины проникновения и радиуса слитка, следует, что угловая скорость вращения в процессе перемешивания не должна превышать 150 об/мин. При более высоких скоростях возможно размытие раздела твердой и жидкой фаз, повреждение поверхностной окисной пленки. Процесс переключения тока в математической модели осуществляется при помощи использования условных выражений, регулирующих подачу энергии, в зависимости от угловой скорости слитка. Время достижения требуемой угловой скорости вращения слитка составило 9,2 сек. при частоте тока 50 Гц (рис.5). В течение последующего времени расчета скорость вращения не превышает 150 об/мин.

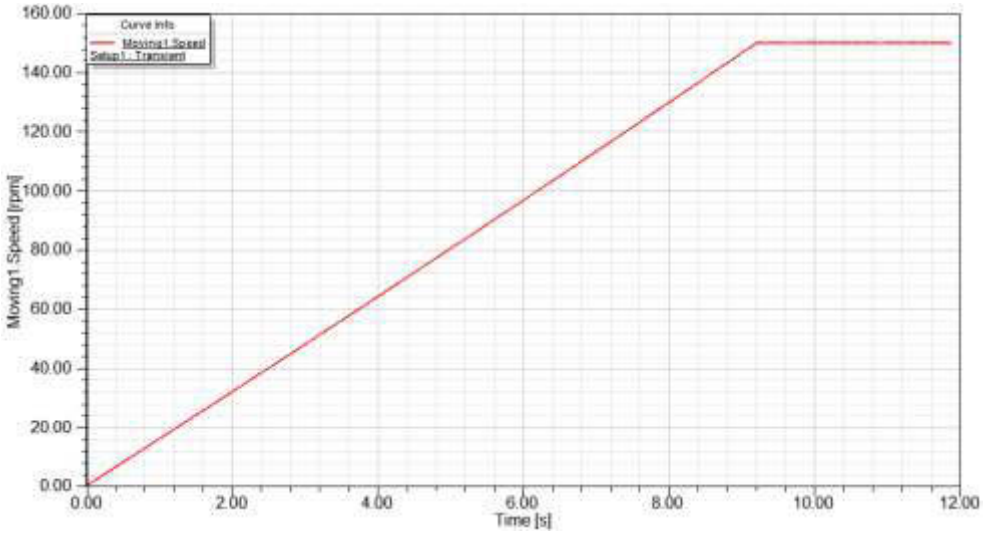


Рис. 5. Динамика изменения угловой скорости слитка от времени расчета

Заключение

Разработанная математическая модель позволяет находить распределение электромагнитного поля перемешивателя, получать электромеханические характеристики при различных параметрах питающей сети. Анализируя найденные результаты, делаем вывод, что электромагнитное воздействие на слиток наиболее эффективно при частотном диапазоне 10-20 Гц. Использование цикличного режима управления питанием установки является необходимым условием для осуществления процесса перемешивания жидкой сердцевины слитка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Непрерывное литье алюминиевых сплавов: справочник / В.И Напалков, Г.В. Черепок, С.В. Махов, Ю.М. Черновол – М.: Интермет Инжиниринг, 2005. – 512 [3] с.: ил.
2. Непрерывное литье в электромагнитный кристаллизатор / Гецелев З.Н., Балахонцев Г.А., Квасов Ф.И., Черепок Г.В., Варга И.И., Мартынов Г.И. М.: Металлургия, 1983.152с.
3. Ефимов, В. А, Эльдарханов, А. С. Технологии Современной металлургии . М: Новые технологии, 2004. 794 с.
4. Непрерывное литье алюминиевых сплавов. Ливанов В.А., Габидуллин Р.М., Шипилов В. С. М.: Металлургия, 1977. с. 168.
5. Li Wu, Hui-jun Kang, Zong-ning Chen, Ning Liu, Tong-min Wang. Horizontal continuous casting process under electromagnetic field forpreparing AA3003/AA4045 clad composite hollow billets. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 25(2015), 2675−2685.
6. Энергетические характеристики индукционной машины с жидкометаллическим рабочим телом / Христинич Р.М., Христинич А.Р., Христинич Е.В. // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. 2013. № 9. С. 218–223.
7. A. Cramer, S. Eckert, V. Galindo, G. Gerbeth, B. Willers, W. Witke. Liquid metal model experiments on casting and solidification processes. Journal of Materials science 39 (2004), 7285 – 7294.

DEVELOPMENT OF THE ELECTROMAGNETIC STIRRER FOR CONTINUOUS CASTING OF ALUMINIUM INGOTS

V.N. Timofeev [1,2], *M.V. Pervukhin* [1,2], *M.Y. Kuchinskii* [1,2]

[1] « RPC Magnetic hydrodynamics», Krasnoyarsk, Russia

[2] Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

Electromagnetic stirrers of a liquid heart at crystallization of aluminum ingots have become particularly important in the foundry industry. Stirring of liquid metal under the influence of the electromagnetic field gives the possible to increase quality of the final product, to receive uniform crystal structure of alloy, to achieve the uniform chemical composition on areas of an ingot.

Now electromagnetic stirring of a liquid heart is used mainly on the casting complexes intended for receiving single large-size ingots. Installation of electromagnetic stirrers on multiimpression casting complexes is at a loss limited area between crystallizers of a casting table. The most effective use of free working area in casting installation is the significant factor at development a design of the stirrer.

Research problem is identification of a pattern of the electromagnetic field in the processes of crystallization of an ingot, determination of optimum power and design data of system. As basic data for calculation the geometrical sizes of elements of a design of an electromagnetic stirrer, crystallizer, physical properties of environments, electric parameters of the feeding scheme are set. For a research of three-dimensional finite element model the software package of ANSYS Maxwell is used.

The research of electromagnetic processes in a crystallizer, with different parameters of a supply circuit is conducted. Calculation was made with current frequencies f = 10, 20, 30, 40, 50 Hz. Coils are connected to a three-phase supply circuit, current intensity in the conductor of I = 5 A. Quantity of rounds in the coil – 300. Phase shift between currents of windings makes 60 °.

As the transient type of the electromagnetic task is solved, it is required to define time of achievement of the set operation mode. Analyzing dependence of the electromagnetic moment on time, we see that the vibration amplitude considerably decreases through 0,2 sec with later began solution. Time of achievement of the set mode we accept as t_s = 0,3 sec. A time step of the task solution t_{step} = 0,002 sec that is sufficient for achievement of necessary accuracy of the solution at the researched current frequencies.

Proceeding from the obtained results, follows that the highest values of rotating torques are watched in case of the frequency range of 10-20 Hz. Electromechanical characteristics have the smooth form because of the high starting moments. With frequencies of 30-50 Hz penetration depth of current in an ingot decreases, the critical and starting moments has the lowest values.

For support of the required mode of casting it is necessary to use periodic switching on and switch-offs of installation that rotational speed of an ingot didn't reach the synchronous. Process of switching of current in a mathematical model is carried out by means of use of the conditional expressions regulating energy supply depending on angular speed of an ingot. Time of achievement of the required angular speed of rotation of an ingot made 9,2 sec. with a frequency of current of 50 Hz. During the subsequent time of calculation rotational speed doesn't exceed 150 Rpm.

The developed mathematical model allows to find distribution of the electromagnetic field of a mixer, to receive electromechanical characteristics at various parameters of a power line. Analyzing the found results, we draw a conclusion that electromagnetic influence on an ingot is most effective at the frequency range of 10-20 Hz. Use of cyclic control mode supply of installation is a necessary condition for implementation of process of stirring of a liquid heart of an ingot.

МАГНИТОГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Е.А. Павлов [1,2], *Д.Н. Иванов* [1,2], *П.О. Гасанов* [1,2]

[1] Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия
[2] ООО «УниМет», г. Красноярск, Россия

В настоящее время в литейном производстве алюминия и сплавов на его основе широкое распространение получили технологии на основе воздействия бегущего электромагнитного поля на расплав алюминия, также называемые – магнитогидродинамические технологии.

Наиболее популярными и востребованными из них в настоящее время являются МГД-перемешиватели для печей и миксеров, технологии для улучшения качества слитков, а также МГД насосы.

Сибирский федеральный университет совместно с ООО «УниМет» разработали ряд новых и уникальных технологий и устройств, которые способны радикально изменить взгляд на эффективность МГД-технологий.

Начиная с 2012 г. для решения задачи авиакосмической отрасли и устранения дефектов в конечных изделиях для самолетов была разработана уникальная и не имеющая аналогов технология LHMS – Liquid Heart Melt Stirrer. Данная технология позволяет устранять дефекты в слитках из алюминиевых сплавов прямоугольного и круглого сечения и ускорять скорость литья до 85%, в том числе отливать слитки сечением до 5 х 1 метр.

Суть технологии заключается в установке в существующую шахту литейной машины индукторов (рисунок 1) создающих сложное комплексное перемешивающие воздействие на жидкую сердцевину, которое обеспечивает равные условия кристаллизации по всей поверхности и исключает образования сегрегаций легирующих компонент. Это особенно важно для последующего производства продукции в виде проката (листов) или фрезеровке крупногабаритных деталей, так как скрытые дефекты, в виде структурной, химической неоднородности могут вызывать серьезные проблемы при эксплуатации конечных деталей, а также приводят к большому количеству брака. Перемешивание позволяет комплексно решать все задачи, возникающие в процессе производства слитков – выравнивание химического состава, микроструктуры слитка по всему сечению с одновременным уменьшением размера зерна, устранение пористости и трещин, что приводит к снижению процента брака при литье сплавов AA 7xxx, 5xxx до значений менее 1%.

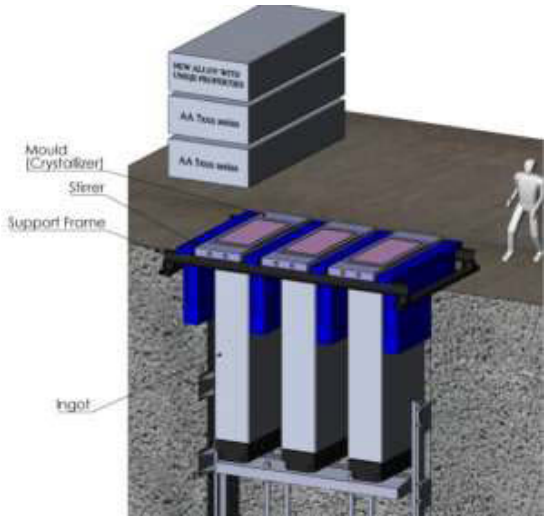


Рис. 1. Схема установки индукторов LHMS

Отличительной особенностью технологии электромагнитного перемешивания, разработанной компанией ООО «УниМет», является гибкость настроек в зависимости от типа сплава, сравнительно низкое энергопотребление, компактность, простота монтажа.

Эксплуатация технологии LHMS была начата в 2015 г. на заводе в Швейцарии (рис. 2, 3).

Рис. 2. Индукторы LHMS на литейной машине

Рис. 3. Индукторы LHMS на литейной машине

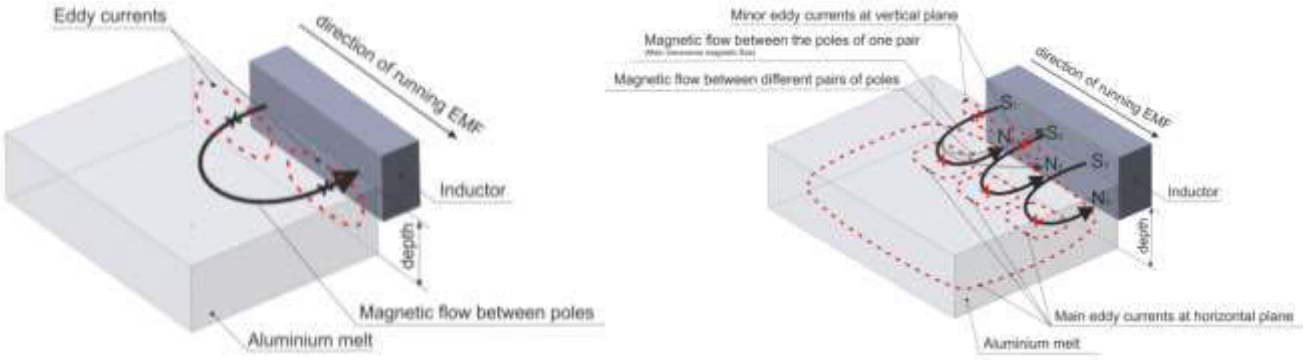
Основными преимуществами технологии являются:

- Сокращения времени цикла отливки слитка до 40%;
- Увеличения скорости литья на/до 85%;
- Выравнивания химического состава по сечению слитка, что приводит к снижению процента брака при дальнейшей прокатке и обработке слитков на 10-90% или устраняет его вовсе (в зависимости от типа сплава). Устранение трещин и пористости;
- Сокращения отрезаемых зон донника и усадочной раковины на 50%.
- Снижения макросегрегации на 55% и мезосегрегации на 50 %, что в дальнейшем исключает возможность возникновения дефектов при прокатке/обработке и в конечной продукции;
- Возможность отливать новые сложные многокомпонентные сплавы в форме крупногабаритных слитков с толщиной до 1 метра (сечением до 5 х 1 м) и недоступные для отливки ранее – сплавы AlLi, 2xxx, 5xxx, 7xxx(с содержанием Zn до 11%);
- Отсутствие непосредственного контакта между индуктором и слитком.

Технологии для печей

Для решения задачи перемешивания в печах и миксерах при малой глубине расплава и начале процесса плавки, была разработана уникальная технология с использованием поперечного бегущего магнитного поля, которая имеет название LDMS – Low Depth Melt Stirrer.

Инновационный индуктор LDMS представляет собой 2-х или 3-х трехфазный индуктор, который устанавливается в боковую стенку печи. Его принцип действия основан на создании поперечного бегущего поля (рисунок 4), которое пронизывает расплав в основном через его поверхность, что делает такой способ нечувствительным к глубине расплава и обеспечивает возможность перемешивания расплава в печах даже при очень малой глубине ~ 5-10 см. Это невозможно сделать с помощью традиционных индукторов, таких как MHDS-AL (ABB), TYPE 400/500 (разработано СФУ, установлено ~ 50 шт. ООО «НПЦ МГД» на заводах УК РУСАЛ), так как они создают продольное бегущее поле и имеют схожую конструкцию.



а б

Рис. 4. Принципы создания бегущего электромагнитного поля:
а) в традиционном индукторе б) в LDMS

Как показано на рисунке в традиционном индукторе при организации магнитного поля, образование вихревых токов и сил, перемешивающих расплав напрямую связанно с глубиной расплава. Так с уменьшением высоты расплава вихревые токи становятся меньше, так как они образуются в вертикальной плоскости, и она стремительно уменьшается с уменьшением глубины. Напротив, при организации поперечного поля, магнитное поле пронизывает расплав через его поверхность, а вихревые токи образуются в горизонтальной плоскости. Это делает

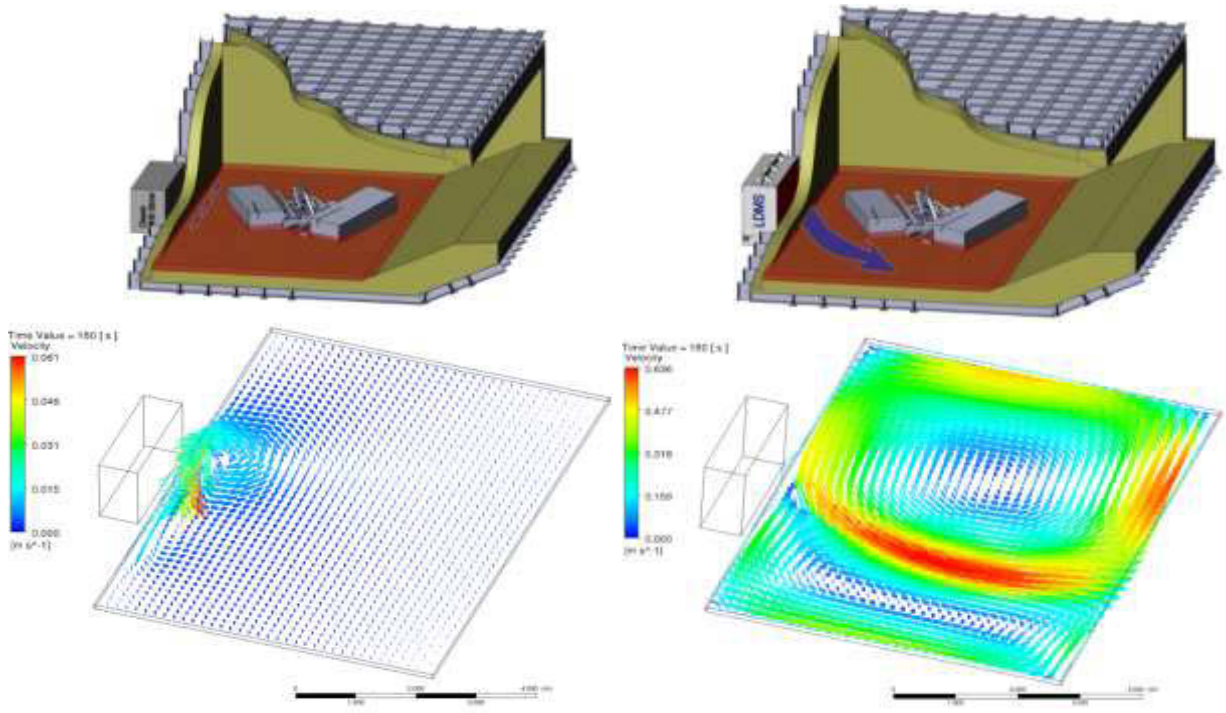
работу этого индуктора и эффективность перемешивания расплава независящей от глубины расплава, так как горизонтальная плоскость не уменьшается. Данный технологический принцип является революционном и запатентован коллективом разработчиков ООО «УниМет» на территориях РФ, США, ЕС и КНР.

Основными преимуществами технологии LDMS являются:

- Интенсивность и эффективность перемешивания как у перемешивателя под днищем печи.
- Возможность организации процесса перемешивания при низком уровне металла 10-30 см. Интенсивность перемешивания возрастает с уменьшением глубины;
- Возможность организации основного потока металла в центре ванны (в месте загрузки лома);
- Возможность установки индуктора как по длинной, так и по короткой стороне печи без снижения его эффективности;
- Сравнительно низкие капитальные затраты на модернизацию печи, связанные с установкой немагнитного окна сбоку;
- Отсутствие дополнительных затрат на организацию приямка, подъемное устройство и сопутствующее оборудование;
- Возможность организации процесса перемешивания при неполной загрузке печи.

Наглядно сравнить эффективность при низкой глубине расплава, можно на примере моделирования перемешивания для печи размером ванны 6х8 метров и глубиной расплава 10 см при одинаковых размерах и мощности индукторов в 60 кВт.

На рисунке представлены результаты моделирования при боковой установке для печи плавления



а б

Рис. 5. Поле скоростей в ванне печи размером 6 х 8 м и глубиной 10 см с боковой установкой индукторов: а) в традиционном индукторе б) в LDMS

Из представленного распределения скоростей видно, что традиционный индуктор создает очень слабые потоки вблизи стенки печи и максимальная скорость составляет 6 см/с, что не применимо для растворения лома и лигатуры. Напротив, индуктор LDMS создает интенсивный поток со скоростью 60 см/с, который направлен в центр ванны где находится место загрузки лома и лигатуры. Кроме потока, который в 10 раз быстрее чем у традиционного индуктора, LDMS выгодно отличает то, что он создает поток направленный в центр ванны, а не вдоль стенки печи как у традиционной технологии и таким образом позволяет литейщикам использовать все преимущества потока которые в несколько раз сокращают время приготовления сплава и растворения лома.

Сравнительные характеристики старых и новых индукторов можно увидеть в таблице 1 ниже.

Таблица 1.

Сравнительные характеристики индукторов

	LDMS	**TYPE 400**	**TYPE 500**
Размер (ДхВхШ), м	2,24x0,69x0,16	2,19x0,71x0,11	2,7x0,64x1,3
Вес, кг	8953	6454	7980
Мощность, кВт	57	47	60
Частота, Гц	0,5 - 2	0,5 - 2	0,5 - 2

Кроме индукторов с поперечным магнитным потоком, ООО «УниМет» разработало серию энергоэффективных индукторов для перемешивания расплавов для донной (под подиной) установки в печах и имеют до 2 раз сниженное энергопотребление и массу по сравнению с индукторами TYPE 400/500 используемыми на заводах УК РУСАЛ (Таблица 2). При этом, перемешивающее воздействие новых индукторов эквивалентно старым моделям.

Таблица 2.

Характеристики энергоэффективных индукторов серии TYPE EF

Технические характеристики	**TYPE 300 EF**	**TYPE 500 EF**	**TYPE 700 EF**
Мощность, кВт	15	25	45
Частота, Гц	0.3 ÷ 3	0.3 ÷ 3	0.3 ÷ 3
Вес, кг	2256	4640	8150
Немагнитный зазор (толщина футеровки), мм	300 ÷ 400	400 ÷ 600	600 ÷ 700
Длина x Ширина x Высота, (мм)	2012x631x358	2492x853x418	2700x900x600

ЛИТЕРАТУРА

1. New MHD technologies developed for casters. Aluminum Times. Volume 17.1, 2015, Page 40.
2. MHD venture launch aids DC casting. Volume 17.2, 2015, Page 28.
3. Веб сайт www.unimetllc.com

MAGNETOHYDRODYNAMIC TECHNOLOGIES FOR THE FOUNDRY OPERATION

E.A. Pavlov [1,2], *D.N. Ivanov* [1,2], *P.O. Gasanov* [1,2]

[1] Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia
[2] UniMet LLC, Krasnoyarsk, Russia

At the present moment casting operations of aluminum and aluminium based alloys widely implement the technologies of running electromagnetic field influence to the melt, the so called – magnetohydrodynamic (MHD) technologies.

The most popular and demanded ones are – MHD stirrers for melting and holding furnaces, slab quality improvement technologies as well as MHD pumps.

Siberian federal university jointly with UniMet LLC have developed a line of new and unique technologies and devices that may radically change the view to the effectiveness of MHD-technologies.

Starting from 2012 the LHMS technology - Liquid Heart Melt Stirrer, has been developing in order to solve the tasks of aerospace industry in order to exclude the defects in the final parts of aircrafts. The technology presented allows not only elimination of any defects in rectangular or round shape slabs made of aluminium alloys but also increase casting speed up to 85% and cast slabs with the cross section up to 5 x 1 m.

The principle of the technology is installation of inductors into the existing casting pit (figure 1) that create complex stirring action on the liquid sump. Such influence to the liquid sump provides equal conditions for crystallization along the whole surface and exclude conditions for segregation of alloying components. It is especially important for the following parts manufacturing process due to the hidden defects like structural or chemical inhomogeneity may cause a lot of rejections and serious problems during final parts exploitation period. Stirring allows complex solving of all the tasks arising in the process of slabs casting – chemical composition and grain size reduction and unification along the slab cross section, porosity and cracs elimination that leads to dramatic rejection reduction during AA 7xxx,5xxx alloys casting – lower than 1 %.

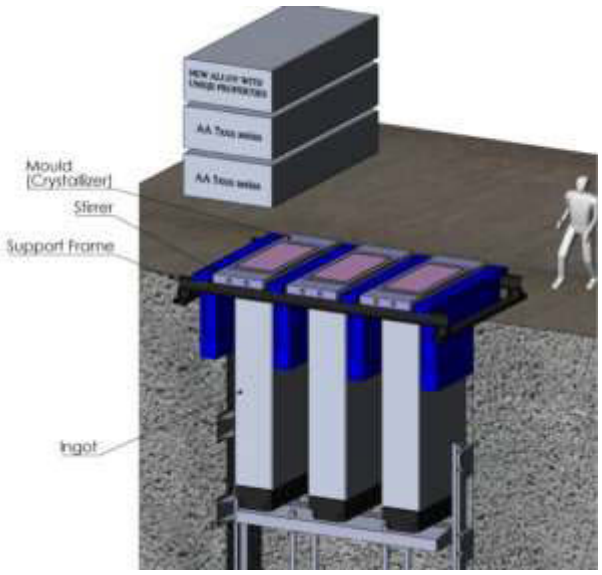


Fig. 1. LHMS inductors installation scheme

The peculiarity of the electromagnetic stirring technology developed by UniMet LLC is settings flexibility depending on the type of alloy, relatively low energy consumption, compact size, easiness of installation.

The LHMS technology application started in 2015 at the plant in Switzerland (figure 2, 3)

Fig. 2. LHMS inductors on the casting pit

Fig. 3. LHMS inductors on the casting pit

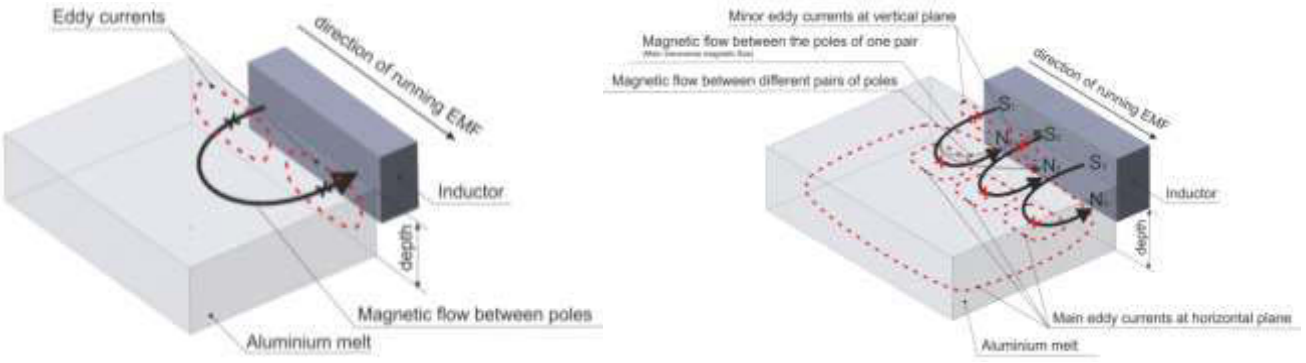
Main advantages of the technology are:

- Casting cycle time reduction up to 40 %;
- Casting speed increase up to 85 %;
- Chemical composition unification along the cross section of the slab, that leads to the rejection volume reduction at the stage of further slabs rolling or milling by 10-90 % or completely eliminates it (depending on the type of alloy). Cracks and porosity elimination;
- Cut-off bottom and shrinkage cavity zones reduction by 50 %;
- Macro segregation reduction by 55 % and meso segregation reduction by 50% that further exclude the conditions for defects formation in rolled or milled products as well as the final parts;
- Possibility to cast new complicated alloys in the shape of large slabs up to 1 m. thickness (cross section up to 5x1 m.) and complex alloys with extreme properties impossible or difficult to cast before – alloys AlLi, 2xxx, 5xxx, 7xxx(with Zn content up to 11%);
- Absence of the direct contact between the inductor and the slab.

Technologies for the furnaces

The unique technology based on transverse running magnetic field called LDMS – Low Depth Melt Stirrer was developed in order to solve the problem for low depth melt stirring in the melting or holding furnaces. This is especially important for the start of the melting process or end of casting operations.

Innovative inductor LHMS is a two or three phase inductor installed at the side wall of the furnace. It's principle is based on the use of running transverse electromagnetic field (Figure 4) that penetrates the melt mainly through it's surface which makes such way of stirring independent from the melt depth and provides possibility of stirring in the furnaces even at very low depth ~ 5-10 cm. It is impossible to achieve using traditional stirrers such as MHDS-AL (ABB), TYPE 400/500 (developed by Siberian federal university. More than 50 installations, used by RPC MHD Ltd. at JC RUSAL plants), due to they use longitudinal running magnetic field and have similar design.



a b

Fig. 4. Principles of running electromagnetic field creation:
a) traditional inductor b) LDMS

As shown on the figure during magnetic field organization by traditional inductor formation of Eddy currents and stirring forces directly depend on the melt depth. Thus, with the melt depth reduction eddy currents are reduced as they are formed in the vertical plane which is dramatically reduced with the depth. On the contrary way by means of transverse field formation the magnetic flow penetrates the melt through it's surface and eddy currents are formed in the horizontal plane. This principle makes the inductor operation and stirring effect independent from the melt depth as

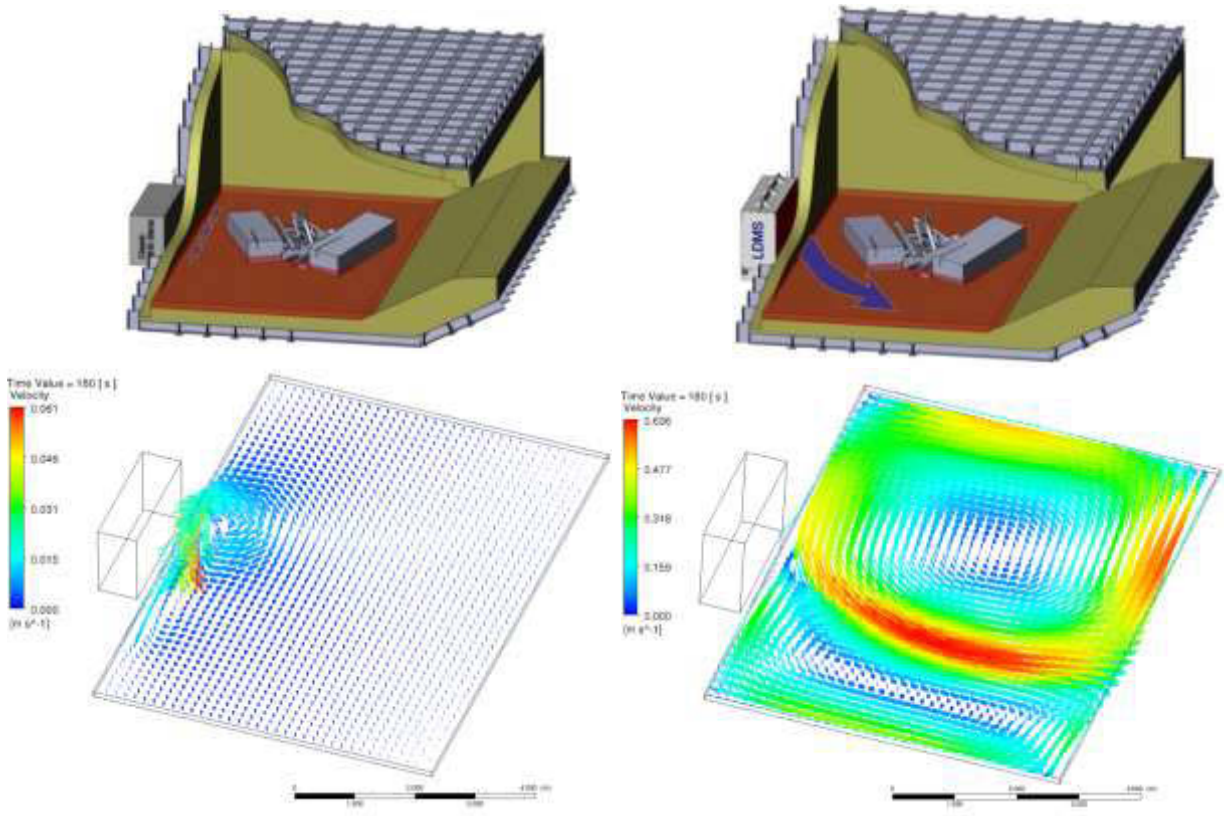
the horizontal plane is not decreased with the melt depth. This revolutionary technological principle has been patented by the team of developers from UniMte LLC on the territories of Russian Federation, USA, EU and China.

Main advantages of the LDMS technology are:

- Intensive and effective stirring compared to the inductor installed under the bottom of the furnace;
- Possibility to organize the stirring process at very low melt depth 10-30 cm. Effectiveness of stirring even increased at melt depth reduction;
- Possibility to organize the main flow directed to the center of the furnace (place of scrap charge);
- Possibility to install the stirrer along the long and the short wall of the furnace without effectiveness loss;
- Relatively low capital costs for the furnace modernization connected to the non-magnetic window installation at the side wall of the furnace;
- Elimination of costs connected to the well under the furnace, lifting device and auxiliary equipment;
- Possibility to organize the stirring process even at half charge of the furnace.

The effectiveness of the LDMS operation at low depth can be clearly seen from the mathematical models presented below. The models show the furnace 6x8 meters and the melt depth 10 cm. with the equal size and the power of the inductors 60 kW.

The figures show the results of modeling with the side installation of the inductors at the melting furnace.



a b

Fig. 5. Velocities in the furnace size 6 x 8 m. and the melt depth 10 cm. with the side installation of inductors: a) raditional inductor b) LDMS

From the results presented it is clearly seen that traditional inductor creates very weak flows near the wall of the furnace and the maximum velocity is 6 cm/sec. which is not enough for scrap and alloying addition melting. On the contrary, LDMS creates very intensive flow with the velocity up to 60 cm/sec. directed to the center area of the scrap and alloying additions area. Besides the flow 10 times stronger than the traditional inductor, the peculiarity of LDMS is that it organizes the flow directed to the center of the furnace unlike the traditional one, thus it gives additional possibilities for the foundry to use all possibilities of the flow reducing the time for alloy preparation and scrap melting.

Comparative characteristics of the old and new stirrers can be seen in the table 1 below.

Table 1.

Comparative characteristics of the stirrers

	LDMS	**TYPE 400**	**TYPE 500**
Size (LxWxH), m	2,24x0,69x0,16	2,19x0,71x0,11	2,7x0,64x1,3
Weight, kg	8953	6454	7980
Power, Kw	57	47	60
Frequency, Hz	0,5 - 2	0,5 - 2	0,5 - 2

Besides the inductors with transverse magnetic flow UniMet LLC has developed a line of energy efficient melt stirrers for bottom installation (under the hearth) that have twice less energy consumption and weight compared to the stirrers TYPE 400/500 used at the plants of JC RUSAL (Table 2). At that stirring action of the new inductors is equal to the old models.

Table 2.

Characteristics of the energy efficient stirrers series TYPE EF

TECHNICAL CHARACTERISTICS	**TYPE 300 EF**	**TYPE 500 EF**	**TYPE 700 EF**
Active Power, kW	15	25	45
Operating frequency, Hz	0.3 ÷ 3	0.3 ÷ 3	0.3 ÷ 3
Weight, kg	2256	4640	8150
Non-magnetic gap, (thickness of the hearth refractory), mm	300 ÷ 400	400 ÷ 600	600 ÷ 700
Length x Width x Height, (mm)	2012x631x358	2492x853x418	2700x900x600

REFERENCES

1. New MHD technologies developed for casters. Aluminum Times. Volume 17.1, 2015, Page 40.
2. MHD venture launch aids DC casting. Volume 17.2, 2015, Page 28.
3. Web site www.unimetllc.com

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ВЫСОКОПРОЧНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

А.В. Фролов, А.Н. Алабин, М.М. Мотков

ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

Для расширения номенклатуры выпускаемых алюминиевых сплавов, разработки и внедрения в отечественную промышленность инновационных литейных технологий и материалов представляет большой интерес разработка решений по синтезу сплавов нового поколения с высоким содержанием железа, которые возможно производить с применением, как алюминия, полученного по стандартным технологиям электролиза (в том числе и низших сортов с повышенным содержанием примесей), так и по новым инновационным технологиям электролиза, в частности технологии электролиза с инертными анодами. Одним из путей эффективного использования такого алюминия является его применение в качестве основы для получения новых высокопрочных экономнолегированных сплавов с высокими потребительскими свойствами и низкой себестоимостью производства.

Экономнолегированные высокопрочные (литейный и деформированный) алюминиевые сплавы системы Al-Zn-Mg-Fe (ЭЛАС) получили такое название ввиду отсутствия (или низкого содержания) дорогостоящих элементов и при их получении допускается использование марок алюминия низких сортов с содержанием примесей до 1,5%.

Описание указанное далее будет относиться к литейному варианту высокопрочного сплава ЭЛАС. В наименовании сплава использован термин «Высокопрочный» – поскольку уровень прочностных характеристик (предел прочности) может достигать значения 400-450 МПа и выше, что недостижимо для существующих литейных алюминиевых на основе систем Al-Si, в том числе и на основе системы Al-Cu.

Отличительной особенностью высокопрочных ЭЛАС является относительно высокий уровень литейных свойств при одновременно высоких прочностных характеристиках.

Для упрочнения ЭЛАС требуется классическая термическая обработка с закалкой (540°С) в воду (состояние Т4) и закалка + искусственное старение (состояние Т6) аналогично с упрочнением силуминов типа 356, 354 и сплавов 2хх серии (система Al-Cu).

В статье представлены результаты исследования структуры и механических свойств новых экономнолегированных высокопрочных сплавов системы Al–Zn–Mg–Fe с добавкой легирующих элементов таких как Ni, Ca, Ce, образующих с Al эвтектические фазы с благоприятной морфологией, с возможностью их фрагментации при последующей термической обработке по режиму Т4 (Рисунок 1).

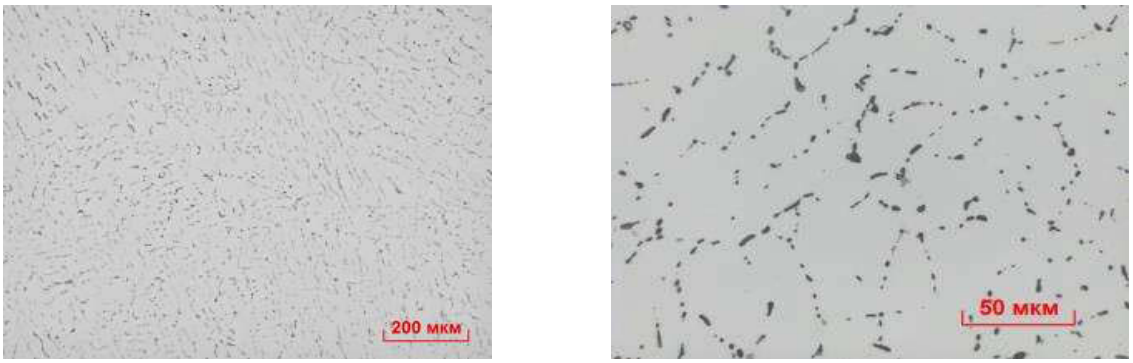


Рис.1 Микроструктура сплава ЭЛАС в состоянии Т4 + 80°С, 2ч

В таблице представлено сравнение механических свойств литейного сплава ЭЛАС в состоянии Т4 со сплавом А356 в состоянии Т6, применяемым в автомобильной промышленности,

значения придела текучести и придела прочности литейного сплава ЭЛАС в среднем на 40% выше сплава А356 при удовлетворительном относительном удлинении.

Таблица

Механические свойства

Сплав		Состояние	YS, MPa	UTS, MPa	δ, %
ЭЛАС	1 обр.	Т4 + 80°С, 2 ч.	305	365	3,8
	2 обр.	Т4 + 80°С, 2 ч.	280	364	4,3
	1 обр.	Т4 + 120°С, 3 ч.	344	395	4,8
	2 обр.	Т4 + 120°С, 3 ч.	354	413	6,3
А356		Т6	120-200	220-250	4,0-15,0

Технологический тест на жидкотекучесть проводили в соответствии с ГОСТ 16438 в спиральную металлическую форму (Рисунок 2), температура заливки металла в кокиль составила 750 °С при температуре спиральной формы 300-330 °С.

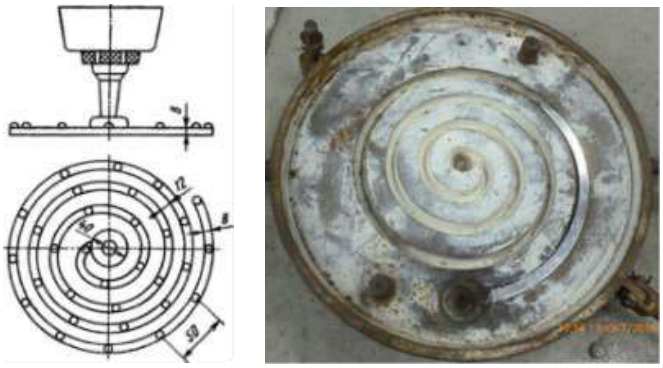


Рис.2. Спиральная металлическая форма

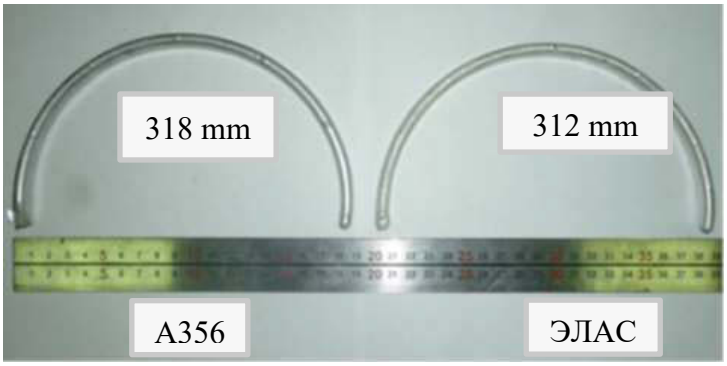


Рис.3. Результаты теста на жидкотекучесть

Результаты технического теста, представленного на Рисунке 3, позволили сделать вывод, что жидкотекучесть сплавов ЭЛАС и А356 находятся на одном уровне.

Таким образом, можно сделать вывод что преимуществом новых алюминиевых сплавов является высокий уровень механических свойств (UTS около 400-450 МПа), хорошая технологичность при литье и относительно низкая себестоимость. Сплав предназначен для получения относительно сложных фасонных отливок, в том числе отливок ответственного назначения и может быть использован как альтернатива литейным сталям, чугунам и некоторым литейным алюминиевым сплавам.

Работа подготовлена в рамках Соглашения №14.578.21.0220 (уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57816X0220) о предоставления субсидии Минобронауки России в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы»".

DEVELOPMENT OF NEW HIGH-STRENGTH ALUMINUM ALLOYS

A.V. Frolov, A.N. Alabin, M.M. Motkov

«RUSAL Engineering and Technological Center» LLC, Krasnoyarsk, Russia

To extend the range of aluminum alloys produced, develop and commercialize innovative casting technologies and materials, working out solutions on the synthesis of new generation alloys with high iron content is of great interest; these alloys may be produced both using aluminum produced on conventional electrolysis technologies (including lower grades with higher impurities content) and on new innovative electrolysis technologies with inert anodes. One of the ways of this aluminum efficient use is its application as the base for obtaining new high-strength sparingly doped alloys with high consumer properties and low production cost.

The sparingly doped high-strength (casting and wrought) aluminum alloys of Al-Zn-Mg-Fe system (ELAS) were named that due to the absence (or low content) of expensive elements and to produce them it is admissible to use low-grade aluminum with maximum impurities 1.5%. The description below will be referred to the casting version of ELAS high-strength alloy. The alloy name includes the words “high-strength” – this is because the level of strength characteristics (ultimate tensile strength) may be as high as 400-450 MPa or more which is unattainable for the existing casting aluminum systems based on Al-Si systems, including those based on Al-Cu system.

A peculiar feature of high-strength ELAS alloys is relatively high level of casting properties combined with high strength characteristics.

To reinforce the ELAS alloys classic thermal treatment with tempering (540 °C) with water quenching (T4 state) + man-caused ageing (T6 state) is required, similar to strengthening of type 356, 354 silumins and series 2xx (Al-Cu system) alloys.

The article provides results of the research of the structure and mechanical properties of the new sparingly doped high-strength Al-Zn-Mg-Fe system alloys with doping element addition (such as Ni, Ca, Cu) which form eutectic phases with Al with the advantageous morphology and possibility of their subsequent thermal treatment as per T4 regime (Figure 1).

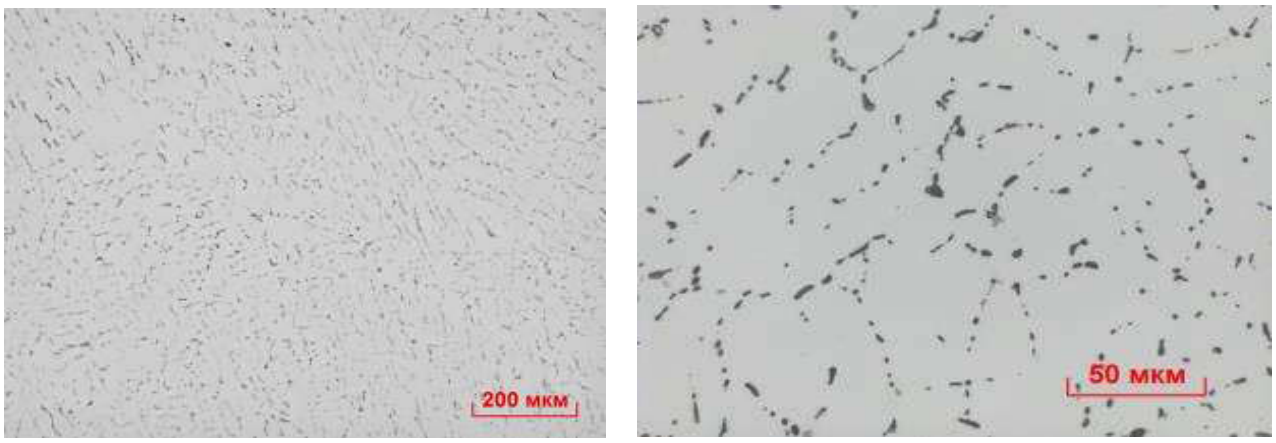


Fig. 1. ELAS Alloy Microstructure in T4 State + 80°C, 2 hrs

Table 1 provides comparison of the mechanical properties of ELAS casting alloy in T4 state with A356 alloy in T6 state (applied in automotive industry); yield strength values and ultimate tensile strength resistance values of ELAS casting alloy are on average 40% higher than those of A356 alloy with the satisfactory relative elongation.

Table 1

Mechanical Properties

Alloy		State	YS, MPa	UTS, MPa	δ, %
ELAS	1 treatment	T4 + 80°C, 2 hrs	305	365	3,8
	2 treatment	T4 + 80°C, 2 hrs	280	364	4,3
	1 treatment	T4 + 120°C, 3 hrs	344	395	4,8
	2 treatment	T4 + 120°C, 3 hrs	354	413	6,3
A356		T6	120-200	220-250	4.0-15.0

Technology flowability test was conducted as per GOST 16438 into spiral cavity mold (Fig. 2), the temperature of the metal casting into the metal mold was 750 °C wit the spiral-cavity mold temperature of 300-330 °C.

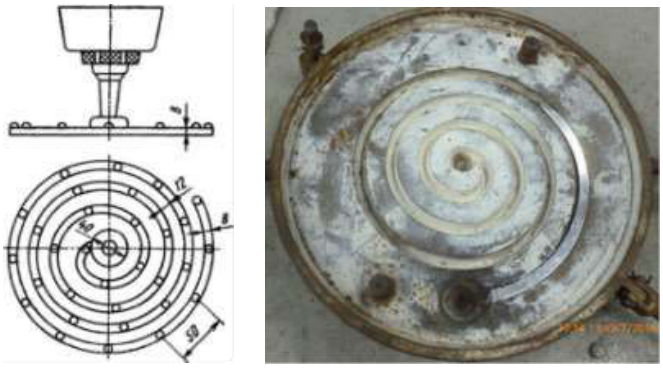


Fig. 2. Spiral Cavity Mold

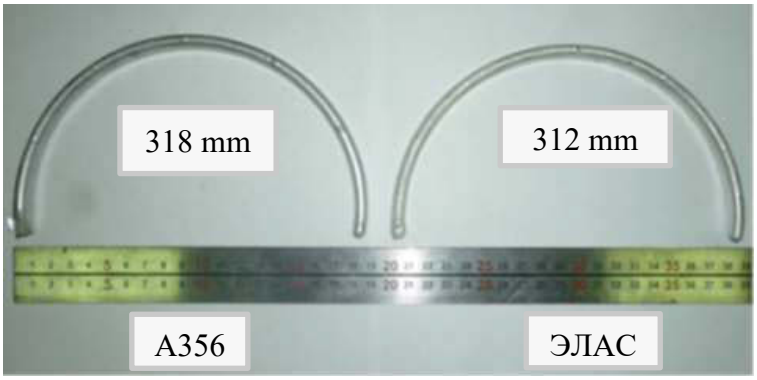


Fig. 3. Flowability Test Results

The test results provided in Figure 3 enabled making the conclusion that the flowability of ELAS alloys and A356 alloys is at the same level.

Therefore, it is possible to make a conclusion that an advantage of the new aluminum alloys is high mechanical performance (UTS about 400-450 MPa), good casting workability and relatively low production cost. The alloy is designed for producing rather complex critical shaped castings and may be used as an alternative to casting alloys, cast iron and some aluminum casting alloys.

The work has been done under Agreement №14.578.21.0220 (unique identifier ПНИЭР RFMEFI57816X0220) on subsidy granted by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation under the scope of Federal Target Program «Research and development of priority lines of science and technology complex of Russia for 2014-2020».

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ ЭКОНОМНОЛЕГИРОВАННЫХ ВЫСОКОПРОЧНЫХ АЛЮМИНИЕВО-СКАНДИЕВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В АВТОМОБИЛЬНОМ ТРАНСПОРТЕ И СУДОХОДСТВЕ

В.Н. Баранов, С.Б. Сидельников, Ю.А. Зенкин, В.Ф. Фролов, Д.С. Ворошилов, О.В. Якивьюк, И.Л. Константинов, Р.Е. Соколов, И.Н. Белоконова

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия
ОАО «РУСАЛ Братский алюминиевый завод», г. Братск, Россия
ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

С целью более глубокого изучения закономерностей формирования механических и эксплуатационных свойств изделий из новых экономнолегированных высокопрочных алюминиево-скандиевых сплавов, сотрудниками компании «РУСАЛ» совместно с учеными института цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета проведен ряд экспериментальных исследований по получению литых и деформированных полуфабрикатов и изучению их характеристик.

Для реализации поставленной цели в промышленных условиях Братского алюминиевого завода на базе сплава 5083 были отлиты плоские слитки размерами 560×1360×4520 мм из алюминиевого сплава, в котором содержание скандия варьировалось в пределах 0,10-0,14%. От слитков отрезали темплеты, из которых были изготовлены образцы для испытаний механических свойств литого металла и заготовки с фрезерованными гранями для прокатки размерами 40×120×200 мм. Далее проводили горячую прокатку гомогенизированных заготовок на стане ДУО 330 до толщины 10 мм, и полученную полосу прокатывали до толщины 3 мм в холодном состоянии. По ходу прокатки отбирали образцы для механических испытаний и определяли для них временное сопротивление разрыву, предел текучести и относительное удлинение. Полученные полосы толщиной 3 мм отжигали при температуре 350 °С и времени выдержки 3 час. Данные по механическим свойствам полуфабрикатов из опытного сплава в сравнении со сплавом-аналогом 5083, не содержащим скандий, приведены в таблице и показали, что временное сопротивление разрыву для деформированных полуфабрикатов увеличилось в среднем на 17%, а предел текучести металла – на 29% а отожженных соответственно на 29 и 49,8 % .

Таблица

Прочностные свойства образцов листового проката из опытных сплавов

Номер образца	Толщина, мм	Состояние	Прочностные свойства, МПа			
			сплав 5083		опытный сплав	
			$\sigma_в$	$\sigma_{0,2}$	$\sigma_в$	$\sigma_{0,2}$
1	10	горячедеформированное	297	196	369	266
2	8	горячедеформированное	305	217	372	280
3	6	горячедеформированное	318	213	387	312
4	3	холоднодеформированное	394	373	453	429
5	3	отожженное	277	139	390	277

Публикация подготовлена с использованием результатов работ, выполненных в ходе проекта 03.G25.31.0265 «Разработка экономнолегированных высокопрочных Al-Sc сплавов для применения в автомобильном транспорте и судоходстве» в рамках Программы реализации комплексных проектов по созданию высокотехнологичного производства, утвержденных постановлением Правительства РФ от 9 апреля 2010г. №218.

STUDY OF STRENGTH PROPERTIES OF SEMI-FINISHED PRODUCTS FROM ECONOMICALLY ALLOYED HIGH-STRENGTH ALUMINIUM-SCANDIUM ALLOYS FOR APPLICATIONS IN AUTOMOBILE TRANSPORT AND SHIPPING

V.N. Baranov, S.B. Sidelnikov, Yu.A. Zenkin, V.F. Frolov, D.S. Voroshilov, O.V. Yakiv'yuk, I.L. Konstantinov, R.E. Sokolov, I.N. Belokonova

Siberian federal university», Krasnoyarsk, Russia
«RUSAL Bratsk Aluminium Smelter» JSC, Bratsk, Russia
«RUSAL Engineering and Technology Center» LLC, Krasnoyarsk, Russia

With a view to a deeper study of the regularities the formation of mechanical and operational properties of products from new economically alloyed high-strength aluminum-scandium alloys, employees of the company «RUSAL» together with scientists from School of Non-Ferrous Metals and Material Science of Siberian federal university conducted a number of experimental studies on the preparation of cast and deformed semi-finished products and studied their characteristics.

For the realization of the goal in the industrial conditions of the Bratsk aluminum smelter based on the alloy 5083 flat ingots were cast with dimensions 560×1360×4520 mm from aluminium alloy, in which the content of scandium varied within 0,10-0,14%. The templates were cut from the ingots, from which samples were prepared for testing the mechanical properties of the cast metal and the workpiece with milled facets for rolling with dimensions 40×120×200 mm. Next, hot rolling of homogenized ingots on the mill DUO 330 to the thickness 10 mm, and the resulting strip was rolled to a thickness of 3 mm in the cold state. In the course of rolling, samples were taken for mechanical testing and determined for them temporary tensile strength, yield strength and relative elongation. Obtained strips with thickness 3 mm Annealed at a temperature of 350 °C and holding time 3 h. Data on the mechanical properties of semi-finished products from the experimental alloy in comparison with the alloy-analog 5083, not containing scandium, are shown in the table and showed that tensile strength for deformed semi-finished products increased by an average of 17%, and the yield strength of the metal – by 29% and annealed accordingly on 29 and 49,8 % .

Table

Strength properties of samples of rolled products from experimental alloys

Sample number	Thickness, mm	Condition	Strength properties, MPa			
			alloy 5083		experimental alloy	
			$\sigma_в$	$\sigma_{0,2}$	$\sigma_в$	$\sigma_{0,2}$
1	10	hot-deformed	297	196	369	266
2	8	hot-deformed	305	217	372	280
3	6	hot-deformed	318	213	387	312
4	3	cold-deformed	394	373	453	429
5	3	annealed	277	139	390	277

The publication was prepared using the results of the work carried out during the project 03.G25.31.0265 «Development of economically alloyed high-strength Al-Sc alloys for use in automobile transport and shipping» Within the framework of the Program for the implementation of complex projects for the creation of high-tech production, approved by the Government of the Russian Federation of 9 April 2010 №218.

ОБРАБОТКА МЕТАЛЛА ДАВЛЕНИЕМ
PRESSURE METAL TREATMENT

РАССЧЕТ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА НЕПРЕРЫВНОГО ЛИТЬЯ-ПРЕССОВАНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.Г. Иванов, Ю.В. Горохов, Е.Н. Пузин, П.А. Удод

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

Актуальной задачей для отечественных и зарубежных исследователей является изучение абсолютно новых возможностей процесса непрерывного прессования в производстве и выпуске продукции из цветных металлов, что подтверждено все большим появлением публикаций в научно-технической литературе по данной тематике. Интерес к процессу непрерывного прессования наблюдается в таких странах, как России, Китае, Японии и др. [1-8]. Актуальность заключается в том, что установка непрерывного прессования Конформ позволяет заменить целый ряд оборудования, предназначенного для получения сортового проката на более универсальные установки. Процесс Конформ, был предложен впервые Д. Грином в 1970 г., способ непрерывного прессования металлов основан на использовании движущегося контейнера навстречу неподвижной матрице, при этом заготовка выдавливается в канал матрицы силами активного трения. Особый интерес представляет то, что в процессе Конформ наблюдается более благоприятная схема напряженно – деформируемого состояния, с активными силами трения, благодаря чему повышается равномерность течения металла при производстве пресс-изделий.

Следует отметить ведущие фирмы, работающие в направлении Конформ, это фирма Babcock Wire Equipment и Holton Machinery LTD, и Dalian Konform Technical Co., Ltd. В России же, развитие исследования процесса Конформ не получило на сегодняшний день значительного развития по ряду причин, к основным из которых можно отнести недостаточное количество научных исследований, необходимых для проектирования и эксплуатации установки непрерывного прессования, а также применение процесса в промышленных условиях эксплуатации. Развитие процесса Конформ в России, прежде всего, связано с проведением научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, необходимых для повышения технико-экономических показателей процесса.

На сегодняшний день основную часть сортового проката изготавливают на литейно-прокатных агрегатах (ЛПА) [1, 2]. Использование подобного типа оборудования в массовом производстве достаточно эффективно, но при переходе на мелкосерийное производство себестоимость изготовления значительно увеличивается, это связано с высокой стоимостью оборудования и затратами на его эксплуатацию, наиболее наглядно это наблюдается при производстве мелкосортной продукции, из-за необходимости наличия большого количества комплектов калиброванных валков. Процесс Конформ позволяет уйти от описанных недостатков ЛПА.

Сегодня в металлургии всего мира наиболее целесообразным считается совмещение технологических операций, таких как литье и непрерывное прессование в один агрегат, что позволяет повысить гибкость и степень автоматизации процесса, а также существенно снизить металлоемкость производственных линий [4-6].

Первый такой агрегат был разработан на базе процесса Конформ, оснащенный роторным кристаллизатором Д. Проперци. Данный способ получил название Кастэкс [7] и был запатентован в Англии. Промышленная установка имела название «Кастэкс С300Н», была запущена в работу в конце 1970 гг. на заводе фирмы Alform Alloys [2], которая позволяла непрерывно

подавать металл в ручей колеса (рисунок 1). Металл, после его расплавления через дозатор 4 поступает в зазор между неподвижной кольцевой вставкой 5 и канавкой вращающегося колеса 2. Благодаря интенсивному охлаждению происходит непрерывное затвердевание расплава и экструдирование его в пресс – матрицу 7 по мере вращения колеса 3, по аналогии со способом Конформ.

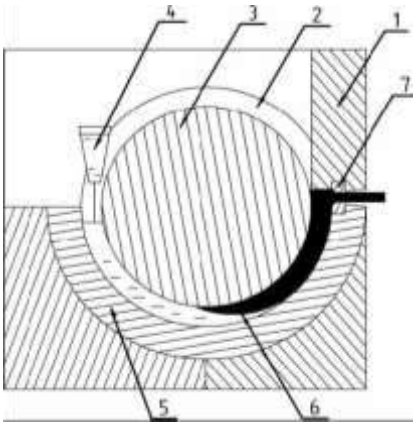


Рис. 1. Схема установки для непрерывного литья и прессования Кастэкс:
1 – разъемный корпус; 2 – кольцевая канавка; 3 – охлаждаемое колесо (ротор);
4 – дозатор расхода жидкого металла; 5 – кольцевая вставка;
6 – фронт кристаллизации; 7 – пресс-матрица

Благодаря использованию в качестве заготовки жидкого металла способ прессования Кастэкс является одним из самых экономически выгодных методов получения профилей и проволоки из цветных металлов, однако из – за недостаточности сведений в литературе по способу прессования Кастэкс он так и не был освоен в промышленности, вероятно, это связано с трудностями, возникающими при осуществлении поддержания устойчивого процесса непрерывной кристаллизации металла в прессовом узле и его «намораживанием» на входной части кольцевой неподвижной выставки.

На базе лаборатории кафедры «Обработка металлов давлением» СФУ для исследования процесса непрерывного литья-прессования цветных металлов спроектирована и смонтирована лабораторная установка Конформ [8], имеющая вертикальную ось вращения колеса (рисунок 2). Отличительной особенностью от рисунка 1, на данной схеме кристаллизация расплава в ручье 2 колеса 1 происходит до входа в разъемный контейнер, тем самым контакт неподвижной его части 6 с жидким металлом исключен.

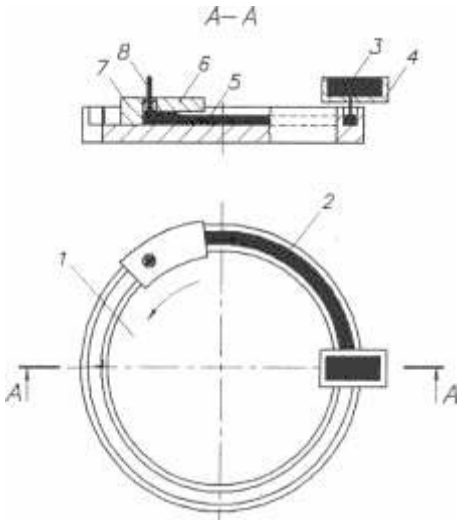
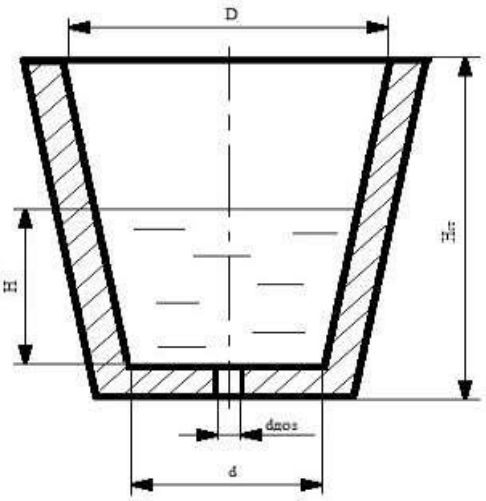


Рис. 2. Схема установки непрерывного литья и прессования с вертикальной осью вращения колеса: 1 – колесо-кристаллизатор; 2 – ручей; 3 – жидкий металл; 4 – дозатор; 5 – слиток; 6 – неподвижная вставка; 7 – матрица; 8 – пресс-изделие.

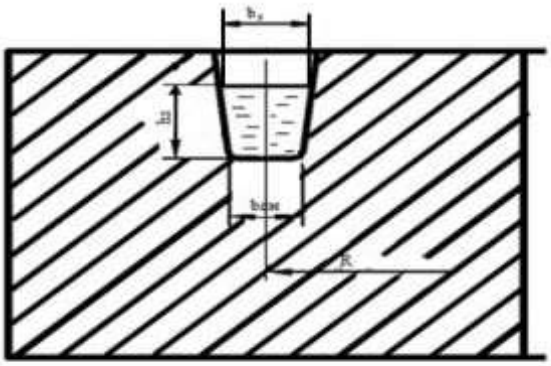
Последовательность реализации процесса протекает следующим образом: расплав 3 заливается через дозатор 4 в ручей 2 вращающегося колеса-кристаллизатора 1 и кристаллизуется до входа в контейнер, образованный на участке сопряжения ручья с неподвижной вставкой 6. Слиток 5, поступая в контейнер, распрессовывается по его сечению и выдавливается в отверстие матрицы 7 в виде пресс-изделия 8.

Промежуток времени между заливкой в инструмент расплава и началом выдавливания закристаллизовавшейся заготовки в матрицу, является одним из важных параметров процесса. Эта величина, в свою очередь, зависит от таких факторов, как удаленность матрицы от места заливки, температура расплава в дозаторе и слитка при прессовании, интенсивность охлаждения инструмента, скорость движения и размеры поперечного сечения ручья колеса и т. д. Порядок расчета этих параметров, а также размеров и геометрии прессового инструмента приведен в работах [9-10].

Для того чтобы обеспечить стабильность процесса совмещенного литья и прессования необходимо соблюдать условие, уровень расплава в ручье колеса должен быть постоянным, это достигается путем подачи расплава из дозатора с заданной величиной секундного объема. Для этого необходимо определить зависимость величины диаметра отверстия дозатора dдоз (рисунок 3а) от скорости вращения колеса, размеров поперечного сечения ручья, заданного уровня расплава, гидростатического напора расплава в дозаторе.



а



б

Рис. 3. Дозирующее устройство (а) и ручей колеса (б)

Для расчетов используется методика, предложенная В.В. Гуляевым [11]. Расчет основан на условии равенства секундного объема (расхода) расплава в ручье колеса (Qк) и в отверстии дозатора (Qд):

$$Qк = Qд \quad (1)$$

В свою очередь:

$$Qк = Fк*Vк, \quad (2)$$

$$Qд = \beta\mu\frac{\pi d_{доз}^2}{4}\sqrt{2gH}, \quad (3)$$

где Fк – площадь сечения канавки, мм2;

Vк – линейная скорость колеса, мм/с;

β – коэффициент торможения;

μ – коэффициент расхода, равный произведению коэффициента скорости ф на коэффициент сжатия сечения струи α;

dдоз – диаметр дозирующего отверстия, мм;

H – высота уровня металла в дозаторе (гидростатический напор), мм.

Канавка кристаллизатора имеет трапециевидную форму (рисунок 3б):

$$F_к=\frac{b_{дн}+b_р}{2}h_р, \quad (4)$$

где $b_{дн}$ и $b_р$ – размеры сечения канавки по дну и по верхнему уровню расплава;

$h_р$ – высота расплава в канавке.

Линейная (окружная) скорость движения колеса:

$$Vк=2\pi nR, \quad (5)$$

где n – частота вращения колеса, об/с;

R – радиус колеса по оси канавки, мм.

Установлено [11], что при β < 0,5 струя, как правило, вытекает из отверстия дозатора в виде факела. При этом расплав жидкого металла разбрызгивается, окисляется, в результате чего процесс разливки становиться трудно управляемым. Для получения ламинарного потока струи необходимо, чтобы коэффициент торможения составлял β ≥ 0,8. Для жидких расплавов и различных жидкостей коэффициент расхода находится в диапазоне 0,6 – 0,65.

С учетом выражений (2-5), уравнение (1) примет вид:

$$\frac{b_{дн}+b_р}{2}h_р 2\pi nR = \beta\mu\frac{\pi d_{доз}^2}{4}\sqrt{2gH}, \quad (6)$$

отсюда:

$$dдоз = \sqrt{\frac{8h_р nR(\frac{b_{дн}+b_р}{2})}{\mu\beta\sqrt{2gH}}}. \quad (7)$$

Принятые исходные данные для расчета дозатора в линии совмещенного литья и прессования цветных металлов представлены в таблице 1:

Таблица 1.

Исходные данные для расчета дозатора в линии совмещенного литья и прессования цветных металлов

№	Исходные параметры	Значение
1	Радиус по средней линии ручья, мм	155
2	Высота ручья, мм	14
3	Высота заливаемого расплава металла, мм	10
4	Ширина ручья по верху канавки, мм	10
5	Ширина ручья по дну, мм	7,1
6	Ширина ручья по верхнему уровню расплава, мм	9,1
7	Частота вращения колеса, об/с	0,025
8	Коэффициент расхода, μ	0,6
9	Коэффициент торможения, β	1

На основании результатов расчета получена зависимость уровня расплава в дозаторе от диаметра отверстия подачи жидкого металла в ручей колеса (рисунок 4).

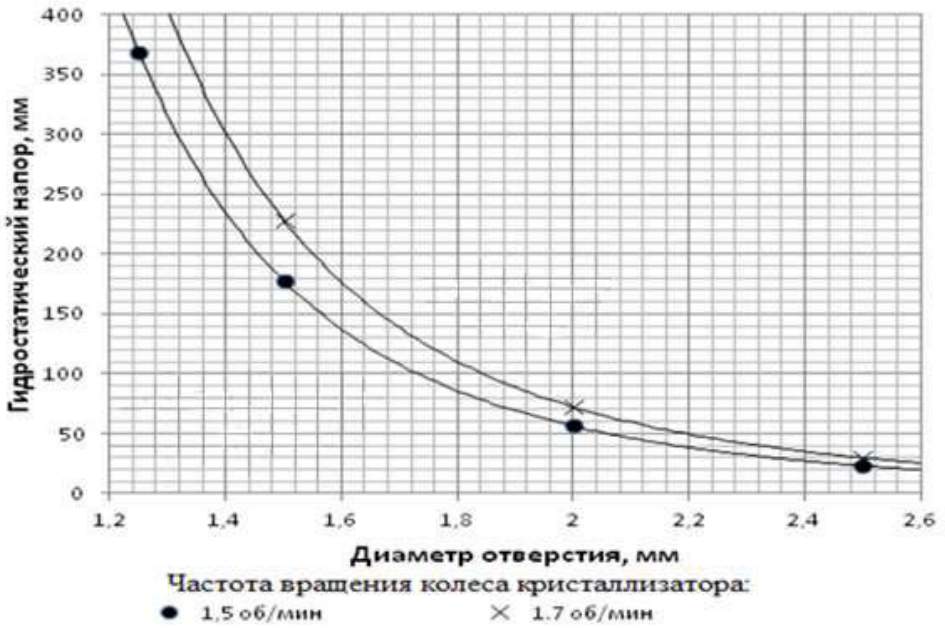


Рис. 4. Зависимость гидростатического напора расплава от отверстия дозатора

Опираясь на расчетные данные и построенный график был спроектирован дозатор с диаметром отверстия 2 мм для лабораторной линии совмещенного литья и прессования, представленный на рисунке 5:

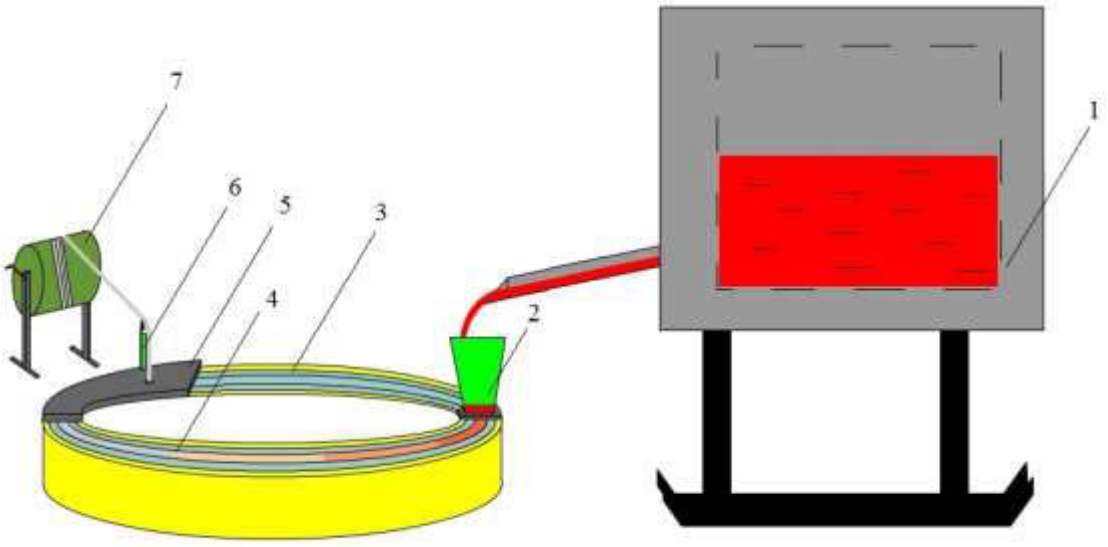


Рис.5. Общий вид схемы совмещенного литья и прессования цветных металлов:
1 – печь-миксер; 2 – дозатор; 3 – обод с канавкой трапецеидальной формы;
4 – направляющий желоб; 5 – сегмент с фигурным кольцевым выступом
и отверстием под матрицу; 6 – направляющий ролик;
7 – сматывающее устройство

Спроектированная и смонтированная линия позволяет осуществлять услуги на сторону и выполнять заказы на небольшие объемы производства пресс - изделий, в качестве примера: АО «Информационные спутниковые системы» им. акад. М.Ф. Решетнева (ИСС, г. Москва) изготовлена партия припойной проволоки диаметром 5 мм из сплава АК12Ц10 в количестве 40 кг. В результате совместной работы с ОАО КиК была отработана технология получения лигатурного прутка Al-Si-Sr [12]. Так же следует отметить, что с использованием лабораторной линии совмещенного литья и прессования выполняются различные научно – исследовательские работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Райков Ю.Н. Обработка меди: Уч. Пос. для вузов. – М.: ОАО «Институт Цветметобработка», 2006. – 448 с.
2. Райков Ю.Н., Кручер Г.Н. Мировая алюминиевая промышленность (компании, технологии, оборудование): Справочник. – М.: ОАО «Институт Цветметобработка», 2014. – 304 с.
3. Непрерывное прессование способом «конформ» / Морозов А.А. // Инновационная наука. 2015. № 12-2. С. 104-105.
4. Горохов, Ю.В. Основы проектирования процессов непрерывного прессования металлов: монография / Ю.В. Горохов, В.Г. Шеркунов, Н.Н. Довженко и [др.]. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2013. – 268 с.
5. Сергеев В.М., Горохов Ю.В., Соболев В.В., Нестеров Н.А. Непрерывное литье-прессование цветных металлов; монография. – М.: Металлургия,1990. – 85с.
6. T.G. Zhou, Z.Y. Jiang, J.L. Wen, H. Li, A.K. Tieu Semi-solid continuous casting–extrusion of AA6201 feed rods/ Materials Science and Engineering: 2012 -V.8– pp. 108-114.
7. Корнилов, В.Н. Новые разработки в области непрерывного прессования / В.Н. Корнилов // Технология легких сплавов. 1990. № 11. С. 60-62.

8. Ю.В. Горохов, И.В. Солопко, В.П. Катрюк. Экспериментальная установка для совмещения непрерывного литья и прессования цветных металлов на базе карусельного кристаллизатора//Цветные металлы-2011: Сб. научн. статей. – Красноярск: ООО «Версо», 2011 С.579 - 581.
9. Горохов, Ю.В. Основы проектирования конструктивных параметров установки непрерывного литья-прессования металлов / Ю.В. Горохов, И.В. Солопко, И.Л. Константинов // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. 2009. № 3. С. 20-23
10. Горохов Ю.В., Солопко И.В., Суслов В.П. Расчет минимальной длины контейнера при непрерывном прессовании способом Конформ // Цветные металлы. 2010. №10. С.81-85.
11. Гуляев Б.Б. Теория литейных процессов. – Ленинград.: Машиностроение, 1976. – 214 с.
12. Исследование технологии изготовления Al-Sr лигатурных прутков для модифицирования алюминиевых сплавов / Ю.В. Горохов, Беляев С.В, Усков И.В. [и др.] // Вестник магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2016. Т. 14. №3. С. 146-152.

CALCULATION OF THE MAIN PARAMETERS OF THE CONTINUOUS CASTING PROCESS - PRESSING OF NON-FERROUS METALS

A.G. Ivanov, Y.V Gorokhov, E.N. Puzin, P.A. Udod

Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

An urgent task for domestic and foreign researchers is the study of absolutely new possibilities of the process of continuous pressing in the production and output of products from non-ferrous metals, which is confirmed by the increasing occurrence of publications in the scientific and technical literature on this subject. Interest in the process of continuous pressing is observed in countries such as Russia, China, Japan, etc. The urgency lies in the fact that the continuous pressing of the Conform allows you to replace a number of equipment designed to produce long products for more versatile installations. The Conform process was first proposed by D. Green in 1970, the method of continuous pressing of metals is based on the use of a moving container to meet a fixed matrix, while the workpiece is extruded into the channel of the matrix by forces of active friction. Of special interest is the fact that during the Conform process a more favorable scheme of the stress-strain state with active frictional forces is observed, due to which the uniformity of the metal flow during the production of press products is increased.

It should be noted the leading companies working in the direction of Conform, the company Babcock Wire Equipment and Holton Machinery LTD, and Dalian Konform Technical Co., Ltd. In Russia, the development of the study of the Conform process has not received significant development to date, for a number of reasons, the main of which can be attributed to the insufficient number of scientific studies necessary for the design and operation of the continuous pressing plant, as well as the application of the process in industrial operating conditions. The development of the Conform process in Russia, first of all, is connected with carrying out the research and development work required to improve the technical and economic indicators of the process.

To date, the main part of long products is produced on casting and rolling units (LPA). The use of this type of equipment in mass production is quite effective, but when switching to small-scale production, the cost of production is significantly increased, this is due to the high cost of equipment and the cost of its operation, most clearly this is observed in the production of small-scale products, because of the need for a large number of sets Calibrated rolls. The Conform process allows you to avoid the described shortcomings of the ALP.

Today, in the metallurgy of the whole world, combining technological operations, such as casting and continuous pressing into one unit, is most appropriate, which makes it possible to increase the flexibility and degree of process automation, and also significantly reduce the metal intensity of production lines.

The first such unit was developed on the basis of the Conform process, equipped with a rotary crystallizer D. Propertsi. This method was called Kasteks and was patented in England. The industrial installation was called "Kasteks S300N", was launched in the late 1970s. At the Alform Alloys plant, which allowed to continuously feed metal into the wheel creek.

ПРАКТИЧЕСКАЯ МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ КОНТАКТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗАГОТОВКИ С ИНСТРУМЕНТОМ В ПРОЦЕССАХ ХОЛОДНОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ

А.Н. Абрамов, Э.И. Фахретдинова, Г.И. Рааб

Уфимский Государственный Авиационный Технический Университет, г. Уфа, Россия

Введение

Несмотря на большое количество работ, в литературе отсутствует общепринятая концепция пластического трения, используются различные законы трения, иногда совпадающие, а иногда, совершенно отличные от законов трения в узлах деталей машин [1-5].

К сожалению, на сегодняшний день, используя стандартные и известные методы испытаний определить триботехнические свойства и выбрать смазочный материал для всего многообразия процессов холодного деформирования металлов не предоставляется возможным. Следовательно, выбор смазочных материалов для конкретного технологического процесса необходимо проводить с использованием схем деформирования, которые максимально моделируют условия трения в этом технологическом процессе.

Методы испытаний

С целью повышения достоверности определения триботехнических свойств и выбора смазочных материалов при проектировании технологических процессов холодного деформирования металлов, в лабораториях ХТЦ УАИ помимо общепринятых (стандартных) методов испытаний смазочных материалов на экспериментальных установках, смоделированы наиболее типовые операции процессов холодной обработки металлов давлением: прямое выдавливание, редуцирование, волочение, осадка, листовая штамповка, формообразование внутренней резьбы (рис.1) [6-8].

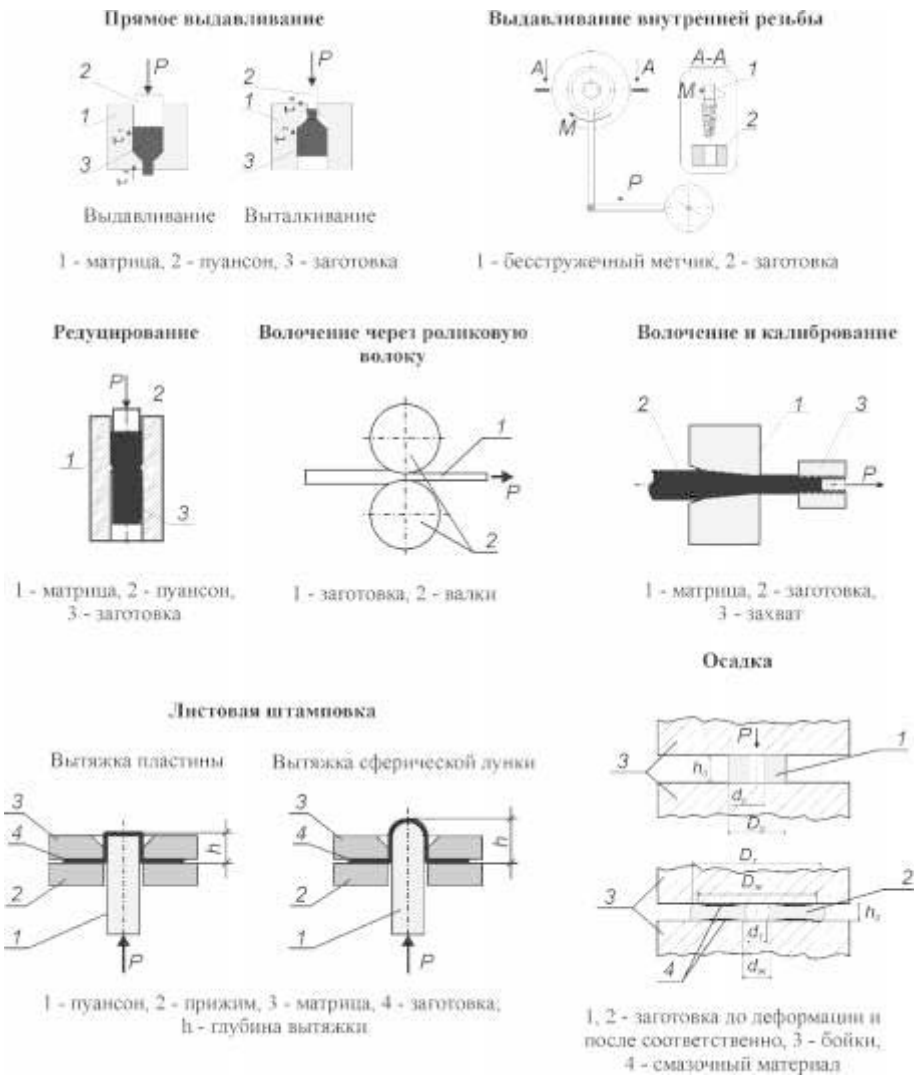


Рис. 1. Схемы деформирования заготовок, используемые при определении триботехнических свойств смазочных материалов

Экспериментальную оценку температурной стойкости смазочных материалов [9] при трении проводятся по ГОСТ 23.221-84 с использованием модернизованной четырехшариковой машины трения (ЧМТ-1) при постоянной нагрузке и ступенчатом повышении объемной температуры образцов погруженных в смазочный материал.

Результаты

В результате такого подхода к проблеме контактного трения в процессах холодного деформирования металлов и сплавов была разработана методология исследований контактного взаимодействия заготовки с инструментом (рис. 2).

С помощью предложенной методологии были выявлены:

- экспериментальные зависимости силовых, деформационных, кинематических и параметров трения процессов холодного деформирования металлов от вязкости смазочного материала, содержания химически-активных, поверхностно-активных присадок и наполнителей в смазочных материалах;
- области применения смазочных материалов различной физико-химической природы по показателю задиростойкости;
- параметры шероховатости поверхности заготовок после деформирования в зависимости от применяемого смазочного материала;
- зависимости температурной стойкости смазочных материалов от их химической природы.

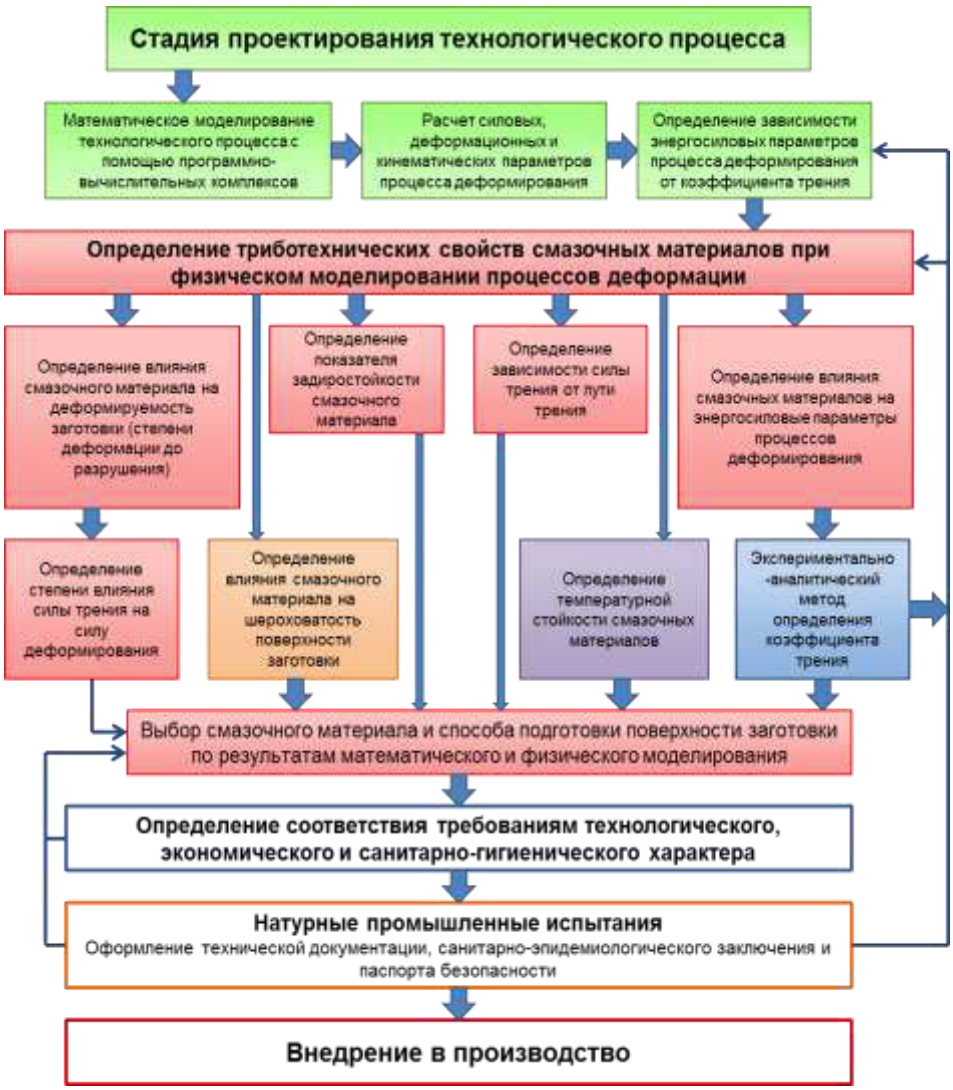


Рис. 2. Методология исследований контактного взаимодействия заготовки с инструментом для процессов холодной обработки металлов давлением с применением мазочных материалов

Такой подход позволил разработать композиции новых технологических смазочных материалов для процессов холодного объемного деформирования и листовой штамповки сталей и сплавов, применяемых в настоящее время на металлургических и машиностроительных предприятиях России и ближнего зарубежья под маркой «Росойл». Внедрение новых смазочных материалов позволило заменить дорогостоящие импортные смазочные материалы.

Вывод

Предложен и апробирован комплексный подход к решению проблемы выбора технологических смазочных материалов для процессов холодной обработки металлов давлением, который позволяет в лабораторных условиях, с достаточной для практики точности, определять необходимые триботехнические характеристики смазочных материалов для разных условий трения между заготовкой и инструментом.

Благодарность

Работа была выполнена в рамках проекта № 17-48-020688 р_а при поддержке РФФИ и Правительством Республики Башкортостан. Фахретдинова Э.И. выражает благодарность гранту Президента Российской Федерации № НШ-7996.2016.8 для поддержки ведущих научных школ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грудев А.П. Трение и смазки при обработке металлов давлением. / А.П. Грудев, Ю.В. Зильберг, В.Т. Тилик. Справ. Изд. - М.: Металлургия, 1982. - с.312.
2. Исаченков Е.И. Контактное трение и смазки при обработке металлов давлением. – М.: Машиностроение, 1978. – 208 с.
3. Леванов А.Н. Контактное трение в процессах обработки металлов давлением. / А.Н. Леванов, В.Л. Колмогоров, Б.Р. Буркин, Ю.В. Ашпуг, Ю.И. Спасский. - М.: Металлургия, 1976. - 416 с.
4. Зильберг, Ю.В. Закон и модели пластического трения. / Ю.В. Зильберг //Изв. ВУЗов. Черная металлургия. - 2000. - №11. - с. 22-24.
5. Алиев И.С. Методы и устройства для исследования контактного пластического трения при объемном пластическом деформировании. Алиев И.С., Крюгер К. // КШП, 2008г. №1, с. 3-11.
6. Патент 2376601 Российская Федерация, МПК: G01N33/30. Способ оценки противозадирных свойств технологических смазочных материалов для холодной обработки металлов давлением / Абрамов А.Н., Шолом В.Ю., Майстренко А.В., Тюленев Д.Г. и др., ООО ХТЦ УАИ, заявл. 25.03.2008; опубл. 20.12.2009.
7. Патент № 2538673 Российская Федерация, Способ оценки силы и коэффициента трения при холодной обработке металлов давлением и устройство для его реализации / Абрамов А.Н., Гизатуллин Р.И., Тюленев Д.Г., Боткин А.В., Корытова О.С, Филиппова Н.А.;УГАТУ - № 2013135603/15; заявл.29.07.2013 опубл. 10.01.2015.
8. В.Ю. Шолом, А.Н Абрамов, Р.И. Гизатуллин, Д.Ф. Пузырьков, Д.Г. Тюленев Исследование зависимости коэффициента трения от пути трения при глубокой вытяжке с применением технологических смазок // Кузнечно-штамповочное производство. 2014. №5. С.17-22.
9. Матвеевский Р.М. Температурная стойкость граничных смазочных слоев и твердых смазочных покрытий при трении металлов и сплавов./ Матвеевский Р.М., Изд-во «Наука», М.,1971, 228

PRACTICAL METHODOLOGY FOR THE STUDY OF THE CONTACT INTERACTION BETWEEN A WORKPIECE AND A TOOL IN COLD DEFORMATION PROCESSES

A.N. Abramov, E.I. Fakhretdinova, G.I. Raab

Ufa State Aviation Technical University, Ufa, Russia

Introduction

In spite of numerous publications, in literature there is no commonly-accepted concept of plastic friction. Different laws of friction are applied, which sometimes coincide with the laws of friction in units of machine parts, and sometimes are totally different from them [1-5].

Unfortunately, today, using conventional and well-known test methods, it appears impossible to determine the tribotechnical properties and select a lubricant for the whole variety of cold deformation processes. Consequently, it is necessary to select a lubricant for a specific process using the deformation procedures that model to the maximum extent the friction conditions in this process.

Test methods

In order to increase the reliability of tribotechnical properties evaluation and lubricant selection when designing the processes of cold deformation of metals, in the laboratories of the Self-Financing Creative Center of Ufa Aviation Institute (SFCC UAI) they not only used the conventional (standard) methods of lubricant testing in experimental facilities, but also modeled the most typical operations of cold forming processes: direct extrusion, reduction, drawing, upsetting, sheet-metal stamping, forming of internal threads (fig. 1) [6-8].

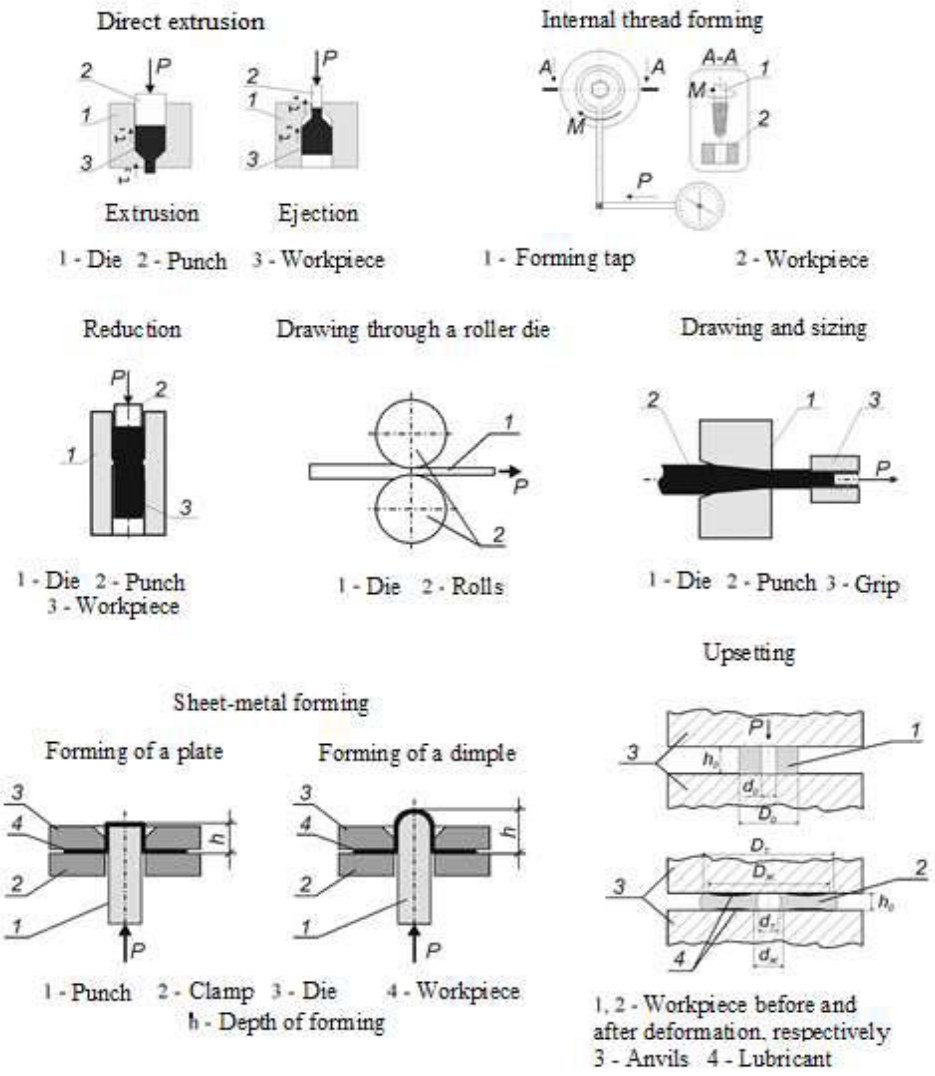


Fig. 1. Procedures for the deformation of workpieces, used when determining the tribotechnical properties of lubricants

The experimental evaluation of the thermal stability of lubricants [9] under friction is performed according to the Russian standard GOST 23.221-84, using a modernized four-ball friction machine (ChMT-1) under a steady loading and step-wise increase in the bulk temperature of the samples immersed in a lubricant.

Results

As a result of such an approach to the problem of contact friction in the processes of cold deformation of metals and alloys, a methodology has been developed for the study of the contact interaction between a workpiece and a tool (fig. 2).

Using the proposed methodoldogy, the following has been revealed:

- the experimental dependencies of the force, deformational and kinematic parameters of friction in cold deformation processes on the lubricant viscosity, the content of chemically-active, surface-active additives and fillers in lubricants;
- the application areas for lubricants of different physico-chemical nature in terms of scoring resistance;
- the surface roughness parameters of workpieces after deformation, depending on the applied lubricant;
- the dependencies of the thermal stability of lubricants on their chemical nature.

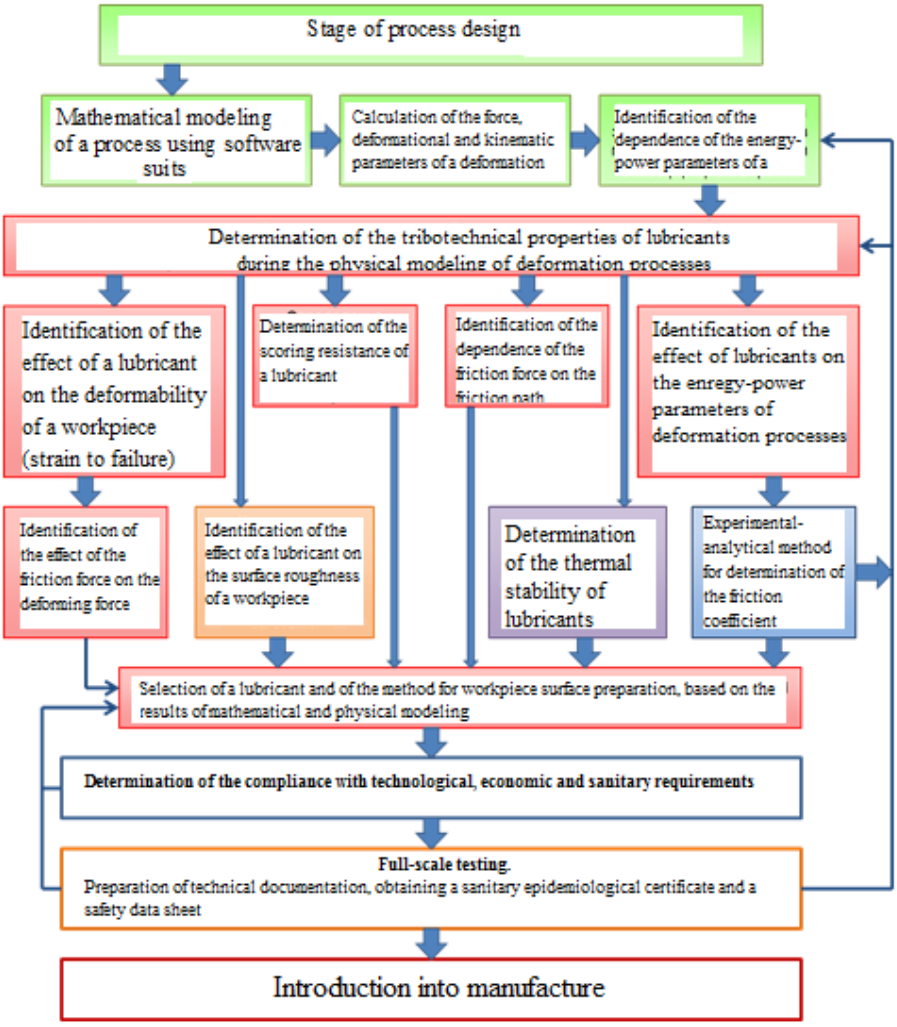


Fig. 2. Methodology for the study of the contact interaction between a workpiece and a tool for cold metal forming processes using lubricants

Such an approach has enabled developing compositions of new process lubricants for the processes of bulk metal deformation and sheet-metal stamping of steels and alloys, currently applied at the metallurgical and machine-building enterprises of Russia and the neighboring CIS countries under the brand name Rosoil. The introduction of new lubricants has made it possible to replace expensive imported lubricants.

Conclusion

A comprehensive approach to the solution of the problem of selecting process lubricants for cold metal forming processes has been proposed and tested. This approach makes it possible to determine, in laboratory conditions and with an accuracy sufficient for practical application, the required tribotechnical characteristics of lubricants for various conditions of the friction between a workpiece and a tool.

Acknowledgements

The reported study was funded by RFBR and government of the Republic of Bashkortostan according to research project No. 17-48-020688. E.I. Fakhretdinova gratefully acknowledges the funding under grant of the President of the Russian Federation No. NSh-7996.2016.8 for the support of leading scientific schools.

REFERENCES

1. A.P. Grudev, Yu.V. Zilberg,V.T. Tilik. Friction and Lubricants in Metal Forming. / Reference book. - Moscow: Metallurgiya, 1982. – 312 p. (in Russian).
2. E.I. Isachenkov, Contact Friction and Lubricants in Metal Forming. – Moscow: Mashinostroenie, 1978. – 208 p. (in Russian).
3. A.N. Levanov, V.L. Kholmogorov, B.R. Rurkin, Yu.V. Ashpug, Yu.I. Spasskiy, Contact Friction in Metal Forming Processes. - Moscow: Metallurgiya, 1976. - 416 p. (in Russian).
4. Yu.V. Zilberg, Law and Models of Plastic Friction // Izvestia VUZov. Chernaya Metallurgiya. - 2000. – No. 11. - pp. 22-24 (in Russian).
5. I.S. Aliev, K. Kryuger, Methods and devices for investigation of contact plastic friction during bulk plastic deformation. // Forging and Stamping Production. Material Working by Pressure, 2008. No. 1, pp. 3-11 (in Russian).
6. Russian Federation patent for invention No. 2376601, IPC: G01N33/30. Estimation Method of Antiscoring Properties of Process Lubricating Materials for Cold Pressure Metal Working / A.N. Abramov, V.J. Sholom, A.V. Majstrenko, D.G. Tjulenev, et al., Self-Financing Creative Center of Ufa Aviation Institute, application date 25.03.2008; publication date 20.12.2009.
7. Russian Federation patent for invention No. 2538673, Method of Assessment of Force and Friction Coefficient during Cold Metal Forming and Device for Its Implementation / A.N. Abramov, D.G. Tjulenev, R.I. Gizatullin, N.A. Filippova, O.S. Korytova, A.V. Botkin, Ufa State Aviation Technical University, application No. 2013135603/15; application date 29.07.2013, publication date 10.01.2015.
8. R.I. Gizatullin, A.N. Abramov, D.F. Puzyrkov, D.G. Tyulenev, V.Yu. Sholom, Research on the dependence of the friction coefficient on the friction path at deep drawing with the application of process lubricants // Forging and Stamping Production. Material Working by Pressure 2014. No. 5. pp. 17-22 (in Russian).
9. R.M. Matveevskiy, Thermal Stability of Boundary Lubricating Films and Solid Lubricating Films in the Process of Friction of Metals and Alloys. - Nauka, Moscow, 1971, 228 p. (in Russian).

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ ПЛАКИРУЮЩЕГО СЛОЯ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕФОРМАЦИИ ПО СЕЧЕНИЮ СЛИТКА

В.В. Яшин [1], *Э.Д. Беглов* [1], *Е.В. Арышенский* [2], *И.А. Латушкин* [1]

[1] АО Арконик СМЗ, г. Самара, Россия

[2] Самарский национальный исследовательский университет им. ак. С.П. Королева, г. Самара, Россия

Одним из направления интенсификации процессов прокатки является увеличение габаритов слитков. Ширина слитков, как правило определяется шириной заказываемого полуфабриката, длина ограничивается возможностями литейного производства. Наибольший интерес имеет увеличение толщины слитка. Увеличение толщины слитка приводит к усложнению процесса прокатки в том смысле, что прокатка с высоким очагом деформации обладает большой неравномерностью деформаций. При прокатке плакированного металла данная неравномерность сказывается на толщине плакирующего слоя в полуфабрикате. В статье при помощи моделирования в DEFORM проведено теоретическое исследование влияния толщины планшета (из более мягкого сплава, чем основной слиток) на неравномерность деформации и на глубину её проникновения. Установлены две критические толщины планшета, первая до которой, наличие планшета увеличивает глубину проникновения деформации сжатия по высоте слитка, и вторая, свыше которой, пластическая деформация не проходит в слиток. Исследование проведено для условий, имеющих интерес для практики, при производстве листов и плит из алюминиевых сплавов, предназначенных для аэрокосмической промышленности.

Введение

Алюминиевые сплавы такие, как дюрали (2XXX) и сплавы “цинковой” группы (7XXX) имеют один веский недостаток, это низкая устойчивость к коррозии, и при определенных условиях они могут быть подвергнуты к межкристаллитной коррозии. Для решения этой проблемы слитки таких сплавов перед обработкой располагают между двумя листами алюминия высокой чистоты, что обеспечивает гальваническую защиту материала основы и, таким образом, значительно увеличивает устойчивость к коррозии. Полуфабрикаты из данной группы сплавов находят широкое применение в аэрокосмической промышленности.

С целью увеличения выхода годного и повышения энергоэффективности и производительности головного оборудования в прокатном производстве наблюдается тенденция по увеличению габаритов слитков. Так если в 70-х годах прошлого столетия прокатку труднодеформируемых сплавов вели с толщины слитка 200 мм, то в начале 2000-х этот размер увеличен в двое.

С увеличением толщины слитка, увеличивается соответственно и толщина плакирующего листа. В традиционном расчете [1] принимается, что приваренный планшет и слиток получают одинаковую и равномерно распределенную по толщине деформацию. Например, для слитков толщиной 500 мм, с целью обеспечения толщины плакировки в диапазоне от 4 до 6,5 %, традиционный расчет показывает, что необходимо использовать толщину плакирующего листа 28 мм. Однако, на практике выяснилось, что данной толщины плакирующего материала недостаточно, для достижения поставленных целей. Хорошо известно [2-5], что распределение деформаций по сечению слитка при высоком очаге деформации обладает большой неоднородностью. Цель данной работы изучить распределение деформации по объему слитка (толщиной после фрезеровки 470 мм) во время горячей прокатки, с учетом наложения на него более мягкого плакирующего материала.

Ход работы

Для решения поставленной задачи была использована программа DEFORM, позволяющая проведение моделирование процессов ОМД методом конечных элементов. Для проведения сравнения влияния, той или иной толщины планшета, было проведено моделирование горячей прокатки слитка без планшета и прокатки слитка с различными планшетами (толщинами 5 мм, 10 мм, 13 мм, 15 мм, 17 мм, 22 мм, 25 мм, 28 мм).

Размеры слитка взяты для обеспечения равенства во всех случаях отношения длины геометрического очага деформации к его высоте. Реологические свойства моделируемых сплавов взяты из библиотеки DEFORM для слитка – сплав Aluminum-2024[550-950F(300-500C)], сплав для планшета – Aluminum-1050A[570-930F(300-500C)]. Температура как слитка, так и планшета 400 ^{0}C, диаметр рабочих валков 900 мм, материал валков чугун марки ЧВХ12 [6], абсолютные обжатия по 10 мм (относительные 1,9 %), скорость вращения валка 1 рад/сек (что соответствует 10 об/мин). Коэффициенты теплообмена заданы в соответствии с рекомендациями разработчика программы DEFORM. Так как процесс симметричный, то при исследовании рассматриваем только верхнюю половину раската и один валок. Известно, что при прокатке слитков шириной от 1400 мм до 2000 мм уширение имеет незначительную величину (не более 50 мм) [7], поэтому моделирование проводим в режиме 2 D, со схемой напряженно-деформированного состояния - плоская деформация. Сетка как в планшете, так и в слитке выбирается из условия обеспечения дискретности конечных элементов соответствующей в планшете не менее 4-х рядов (см. рис. 1). Планшет по отношению к слитку закрепляется, т.е. скорость нижней поверхности планшета равна скорости верхней поверхности слитка. Коэффициент трения между валком и металлом, выбирается исходя из того, что первые проходы ведутся без эмульсии, с высоким коэффициентом трения $\mu = 0{,}4$ (по закону Кулона).

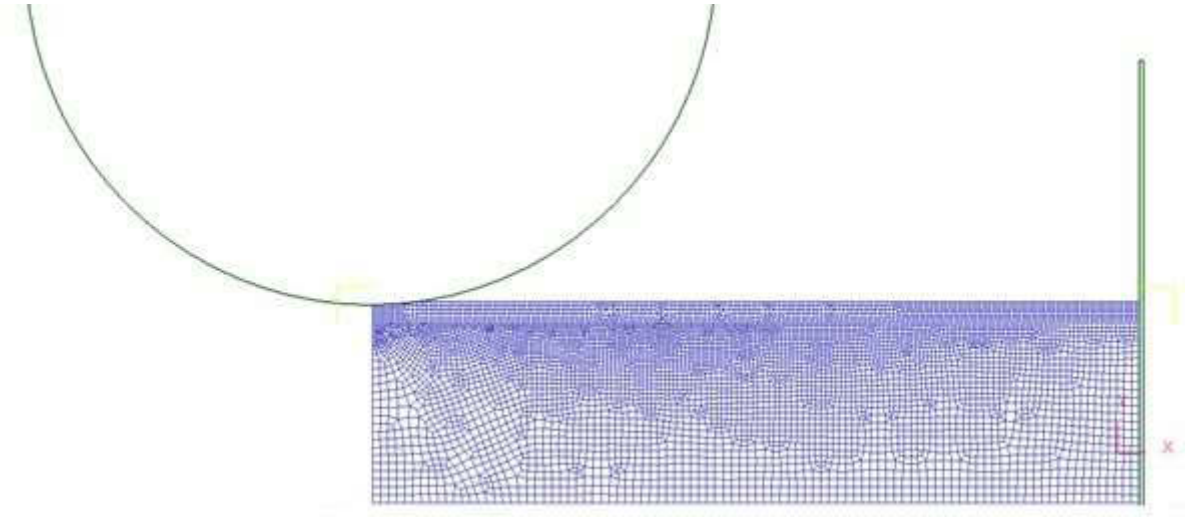


Рис. 1. Валок, планшет, слиток и толкатель в первый шаг моделирования

Анализ результатов

Графики распределения деформации сжатия по высоте слитка представлены на рисунке 2. Зависимость степени деформации планшета от его толщины на рисунке 3.

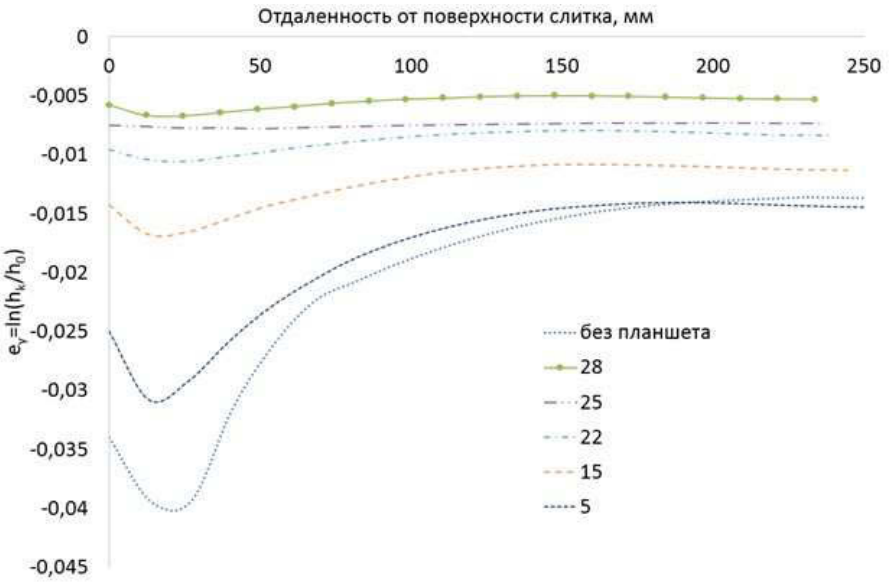


Рис. 2. Характер распределения деформации сжатия при различной толщине планшета.

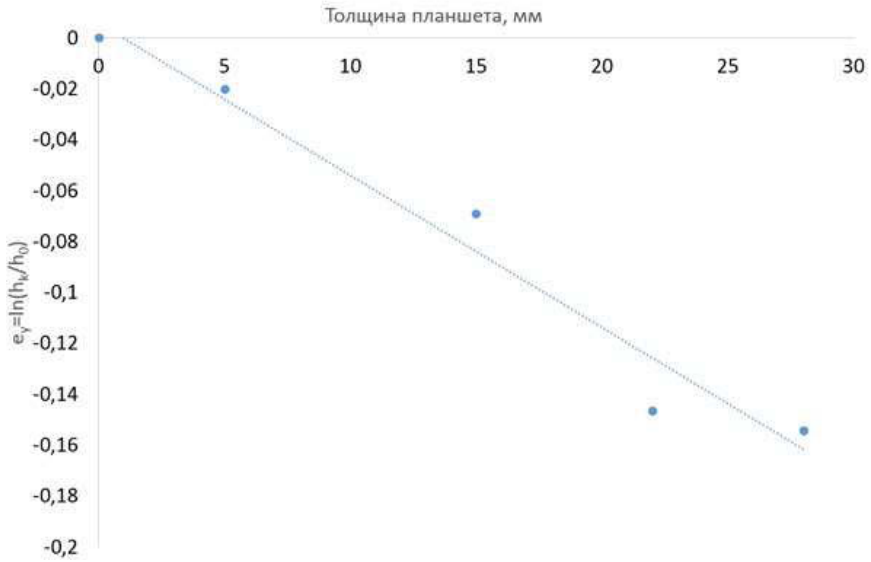


Рис. 3. Зависимость степени высотной деформации планшета от его толщины.

Как видно из графика, наличие планшета на слитке значительно влияет на распространение деформации по объему слитку. Характер неравномерности деформации слитка без планшета описывается кривой с одним максимум на расстоянии ≈ 20 мм от поверхности слитка, деформация в этой точке соответствует величине – 0,04, далее степень деформации резко уменьшается. С появлением планшета на слитке, кривая смещается в область меньших деформаций, и становится более однородной. Для разработки режимов прокатки важно оценить глубину проникновения пластической деформации в слитке.

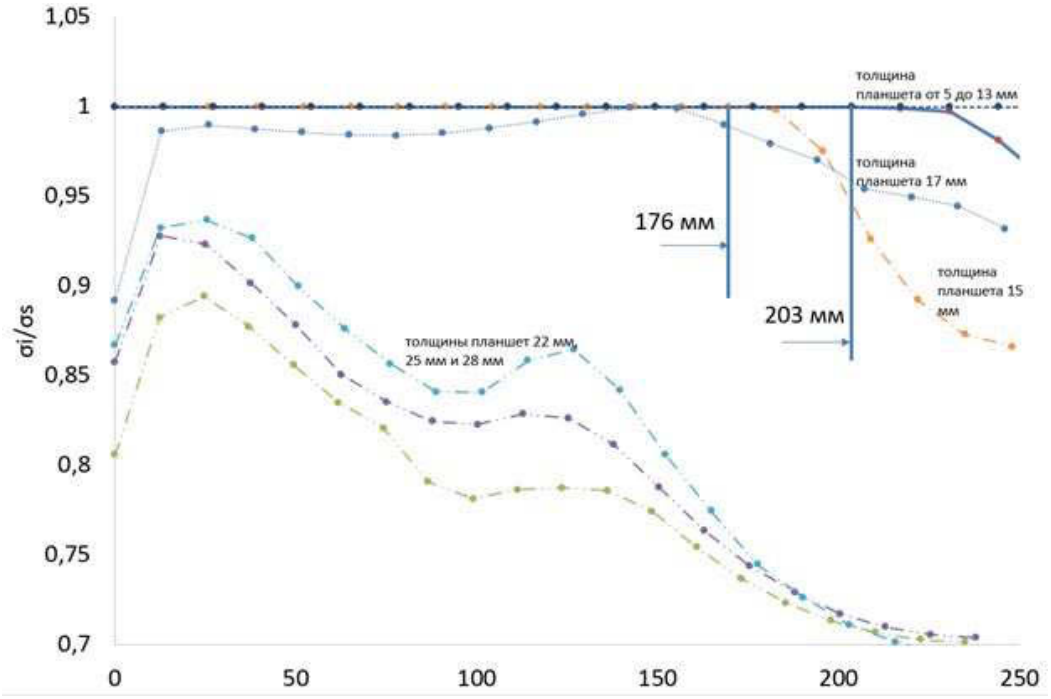


Рис. 4. Глубина проникновения пластической деформации

-

Представленные на рис. 4 данные позволяют оценить, как толщина планшета влияет на глубину проникновения деформации в слитке. Видно, что при прокатке столь высокого слитка, пластическая деформация не проходит по всему сечению слитка, и средняя по высоте часть остается не проработанной (сплошной линией на графике представлены результаты моделирования прокатки без планшета). При наличии планшета толщиной от 5 мм до 13 мм, пластическая деформация проникает на всю глубину слитка, однако дальнейшее увеличение толщины планшета приводит к уменьшению пластической зоны в слитке и при толщине планшета в 17 мм эта зона исчезает полностью. При толщине планшета 17 мм и более отношение интенсивности напряжении к пределу текучести (σ_i/σ_s) по всему сечению меньше единицы, следовательно, пластическая деформация в слитке на первом проходе отсутствует. Сам планшет получает значительную пластическую деформацию (величина степени деформации в планшете прямо пропорциональна толщине планшета см. рисунок 3). Такое положение приводит к тому, что увеличение толщины планшета, при данной схеме обжатий, не приводит к увеличению толщины плакирующего слоя, планшет на первых проходах будет деформироваться до тех пор, пока его толщина не станет менее 17 мм, и только после этого деформация проникает в слиток (при условии сохранения постоянства абсолютных обжатий и температурно-скоростного режима).

Выводы

При увеличении толщины слитка свыше 400 мм, предназначенного для производства плакированной продукции, подбор величины планшета по традиционному расчету не может быть использован, т.к. более мягкий планшет воспринимает на себя всю пластическую деформацию, пока его толщина не станет менее 17 мм. Таким образом для подбора толщины планшета при прокатке слитков толщиной более 400 мм, необходимо учитывать неоднородность деформации между плакирующим слоем и телом слитка, увеличение толщины планшета более, чем 17 мм, неэффективно, а решение проблемы с плакировкой необходимо искать в пересмотре длины планшета (для сохранения необходимого объема плакирующего металла) и схемы обжатий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каргин В.Р. Дипломное проектирование листопрокатных цехов: учеб. пособие / В.Р. Каргин, Г.В. Чертков, И.В. Осиновская; под общ. ред. Ф.В. Гречникова. – Самара: Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та, 2010. – 104 с.
2. Чекмарев А.П., Павлов В.Л., Мелешко В.И., Токарев В.А. Теория прокатки крупных слитков. М.: Металлургия, 1968. 252 с
3. Колесников А.Г., Распределение деформаций по толщине сляба при прокатке на толстолистовом стане // Заготовительные производства в машиностроении. 2013. №11. С. 32-36.
4. Streisselberger A., Schwinn V. and Hubo R.. Microalloyed Structural Plate Rolling Heat Treatment and Applications // AG der Dillinger Huettenwerke. 2005. №3. pp. 67-69.
5. Орлов В.К., Дрозд В.Г., Сарафанов М.А. Особенности прокатки плит из алюминиевых сплавов. Производство проката, 4, 2016, С 11-16
6. М., Леонтьева В. П. Материаловедение. – М.: Машиностроение, 1990. – 528 с.
7. Грудев А.П. Технология прокатного производства. Учебник для вузов. – М.: Металлургия, 1994. – 656с.

INFLUENCE OF CLADDING LAYER THICKNESS ON STRAIN DISTRIBUTION OVER INGOT CROSS-SECTION

V.V. Yashin [1], *E.D. Beglov* [1], *E.V. Aryshensky* [2], *I.A. Latushkin* [1]

[1] AO Arconic SMZ, Samara, Russia

[2] Samara National Research University, Samara, Russia

One of the focuses of rolling process intensification is to increase ingot dimensions. Normally, ingot width is determined by ordered material width, ingot length is limited by the casthouse capabilities. Increase of the ingot thickness is of our main interest. Thicker ingots complicate the rolling process in the sense that rolling with high deformation zone has more inhomogeneous strain. When rolling clad material, the inhomogeneous strain affects the rolled product cladding layer thickness. In this paper, DEFORM modeling is used for theoretical study of relationship between cladding material thickness (of a softer alloy than the core), strain inhomogeneity and the depth of its penetration. Two critical cladding material thicknesses are established, the first one is up to which the cladding plate presence increases compressive strain penetration along the ingot height, and the second one above which plastic strain does not penetrate the ingot. The study was carried out for conditions having practical importance in production of aluminum alloy sheet and plate for aerospace applications.

Introduction

Aluminum alloys such as duraluminum (2XXX) and zinc group alloys (7XXX) have one significant drawback, that is low corrosion resistance, and under certain conditions they can be exposed to intergranular corrosion. To solve this problem, such alloy ingots are placed between two sheets of high purity aluminum before rolling, which provides galvanic protection to the core, hence, its corrosion resistance is significantly increased. Semi-finished products of this alloy group are widely used in the aerospace industry.

Aiming to increase recovery, energy efficiency and main assets productivity, the rolling industry tends to have larger ingots. Thus, while in the 1970s rolling of hard-to-deform alloys started from 200 mm ingot thickness, in the early 2000s this dimension was doubled.

With larger ingot thickness, the cladding material thickness increases accordingly. Currently, production switches over to 500 mm thick ingots to ensure cladding thickness within 4 to 6.5% range; conventional calculation [1] assuming uniform strain distribution both in the cladding layer and in the ingot tells that it is necessary to use a 28 mm cladding plate thickness. However, in practice it was found out that such cladding material thickness is not sufficient to achieve the set targets. It is well known [2-4] that distribution of strains over the ingot cross-section is very inhomogeneous with high deformation zone. The purpose of this study is to investigate strain distribution throughout the ingot volume (470 mm thickness after scalping) during hot rolling in case of softer alloy cladding material application.

Experimental Procedure

The set task was solved using DEFORM software that enables metal forming process simulation by the finite element method. To compare the effect of cladding thickness, we simulated hot rolling of unclad ingot and hot rolling of ingot with different cladding plate thicknesses (5 mm, 10 mm, 13 mm, 15 mm, 17 mm, 22 mm, 25 mm, 28 mm).

Ingot dimensions were taken to ensure that l/h value characterizing the deformation zone geometry is the same in all cases. Rheological behavior of investigated alloys was taken from DEFORM library: alloy Aluminum-2024 [550-950F (300- 500C)] for the ingot, alloy Aluminum-1050A [570-930F (300-500°C)] for the cladding. The rest of the rolling parameters were taken from the current practice: 400°C temperature of both ingot and cladding, 900 mm work rolls diameter, cast iron ЧВХ12

grade rolls construction material [5], 10 mm reduction in thickness (1.9% percent reduction), 1 rad/s roll rotation speed (which corresponds to 10 rpm). Heat exchange rates were set per software developer recommendations. Since the process is symmetrical, only the upper part was taken for the study. It is known that when rolling ingots with widths ranging from 1400 mm to 2000 mm broadening is insignificant (not more than 50 mm) [6], so the simulation was carried out in 2D using plain strain as mode of deformation. The grid for both the ingot and the cladding plate was selected so as to ensure finite element discreteness corresponding to at least 4 rows in the cladding plate (see Figure 1). The cladding material was fixed in relation to the ingot, i.e. the speed of cladding plate bottom surface was equal to speed of ingot upper surface. Coefficient of friction between the roll and cladding plate (and in the first case between the roll and the ingot) was chosen assuming the first passes are made with zero coolant and high coefficient of friction μ=0.4 (according to Coulomb's law).

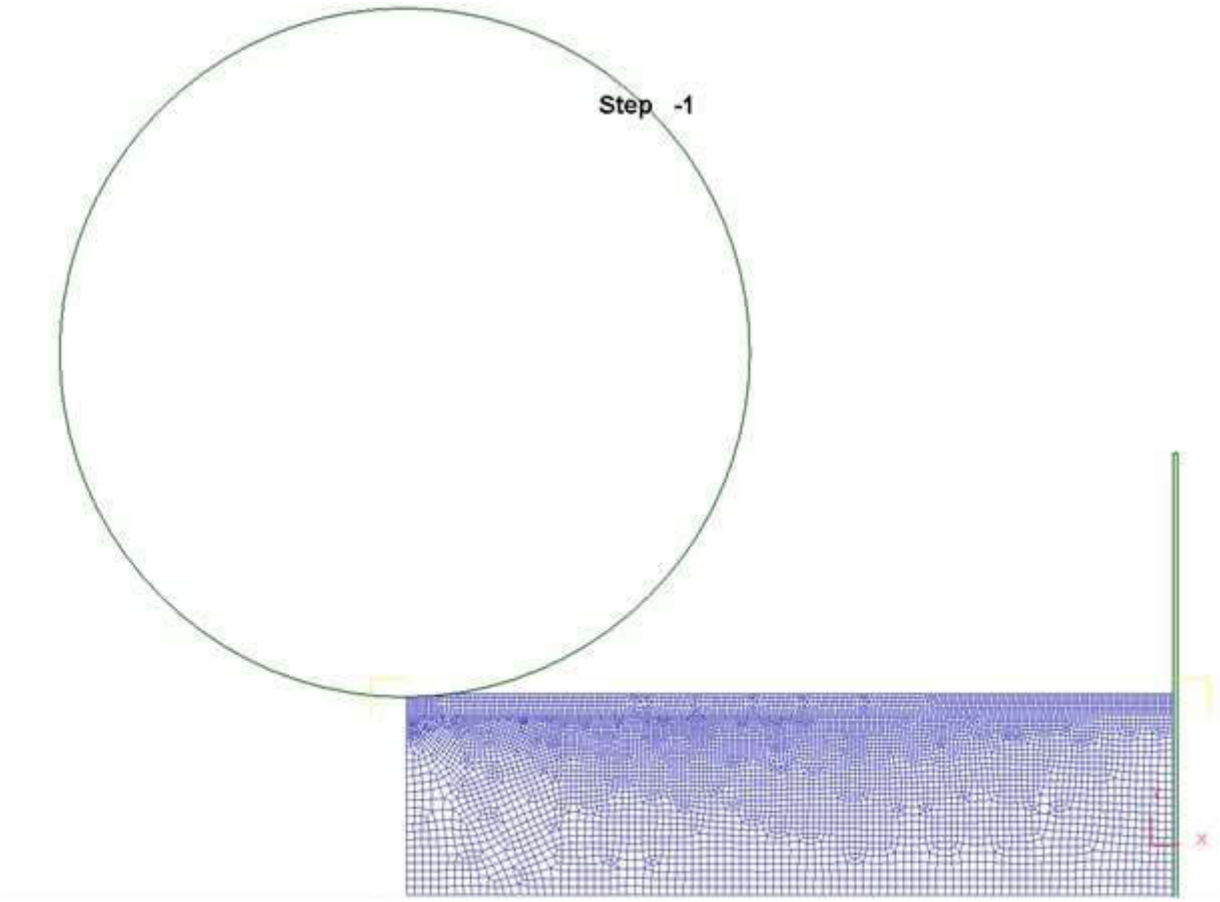


Fig. 1. Roll, cladding plate, ingot and pusher on the 1st step of simulation

Results and discussion

The graphs of compressive strain distribution along the ingot height are shown in Figure 2. Relationship between cladding plate thickness and amount of strain is shown in Figure 3.

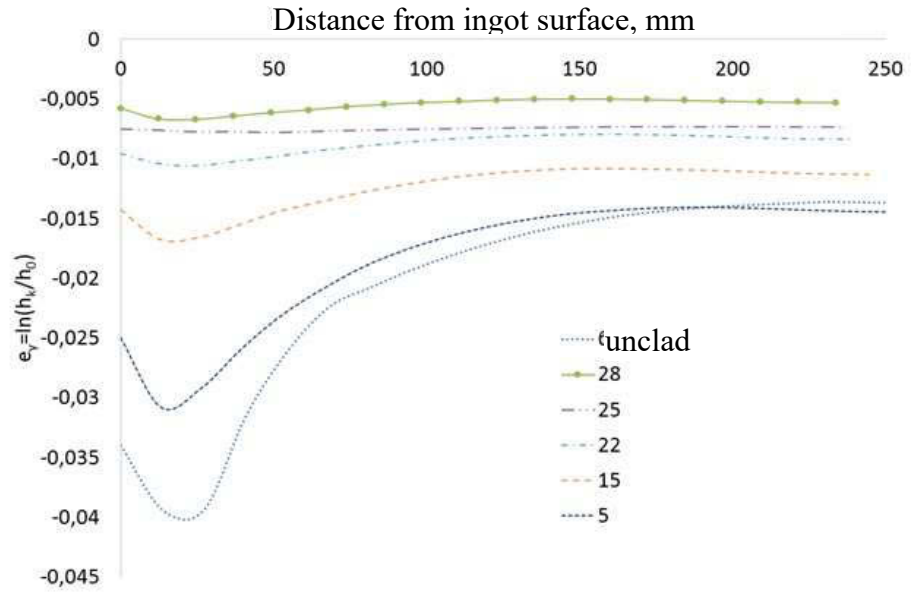


Fig. 2. Compressive strain distribution at different cladding material thicknesses

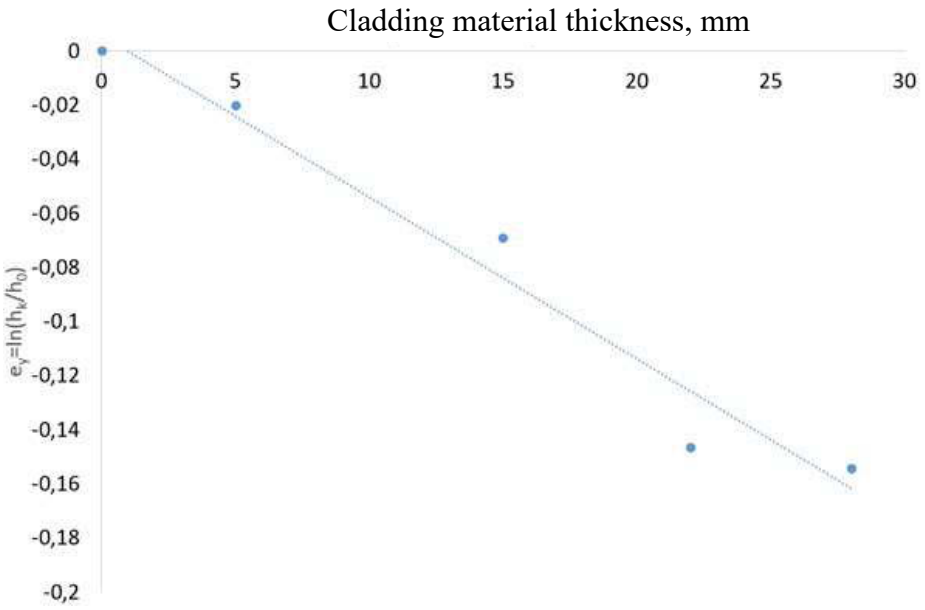


Fig. 3. Relationship between cladding material thickness
and amount of strain along its height

As seen in the graph, the presence of cladding material on the ingot has significant influence on strain distribution throughout the ingot volume. Unclad ingot strain inhomogeneity is described by a curve with one peak at a ≈ 20 mm distance from the ingot surface, the strain at this point corresponds to a value of -0.04, then the amount of strain drastically decreases. As cladding plate is added to the ingot, the curve shifts to a lower strain area and becomes more homogeneous. For the development of rolling schedules, it is very important to understand how deep plastic strain penetrates across the ingot. Let's look on Figure 4 for solution.

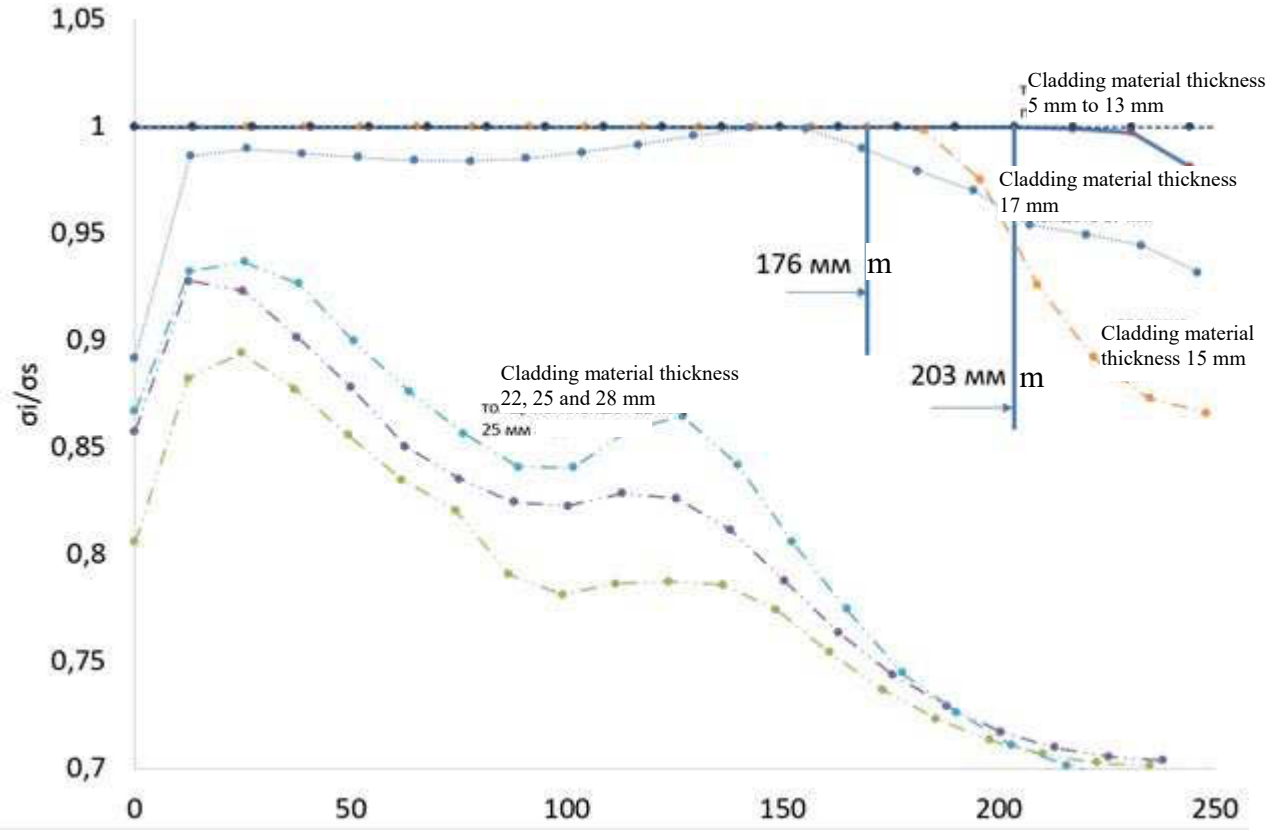


Fig. 4. Depth of plastic strain penetration

From this graph the influence of cladding material thickness on the depth of strain penetration in the ingot can be analyzed. It can be seen from the graph that when rolling such a high ingot, plastic strain does not pass through the entire cross-section of the ingot, and the core remains unformed (the solid line in the graph shows the results of unclad ingot rolling simulation). In the presence of 5 mm to 13 mm thick cladding material, plastic strain penetrates entire ingot depth, but further increase in cladding material thickness leads to diminishing of plastic zone in the ingot, and at 17 mm cladding material thickness this zone comes to nothing. With cladding plate thickness of 17 mm and over, calculations show that σi/σs ratio over the entire cross-section is less than unity, therefore, there is no plastic strain in the ingot on the first pass. The cladding material proper accounts for a notable portion of the strain (the amount of strain in the cladding plate is directly proportional to the cladding plate thickness, see Figure 3). This results in the fact that, with this reduction schedule, thicker cladding plate does not lead to thicker cladding layer: during the first passes cladding plate will be deformed until its thickness becomes less than 17 mm, and only after that the strain will penetrate the ingot (provided that reduction in thickness, speed and temperature conditions will remain constant).

Conclusion

When thickness of ingot intended for clad sheet production exceeds 400 mm, traditional calculation can not be used for selection of cladding plate thickness, since a softer cladding plate absorbs full plastic strain until its thickness becomes less than 17 mm. Thus, to select cladding plate thickness for rolling ingots thicker than 400 mm, it is necessary to consider inhomogeneity of strain between the cladding layer and the ingot body; use of cladding plate thicker than 17 mm is ineffective, and solution for the cladding material issue should be sought in changing cladding plate length (to keep the required volume of cladding metal) and reduction schedule.

REFERENCES

1. V.R. Kargin. “Diploma Design of Flat Rolled Products Manufacturing Facilities”. Tutorial / V.R. Kargin, G.V. Chertkov, I.V. Osinovskaya; under the general editorship of F.V. Grechnikov - Samara State Aerospace University Publishers, Samara, 2010 - 104 pages.
2. A.P. Chekmarev, V.L. Pavlov, V.I. Meleshko, V.A. Tokarev. “Large Ingots Rolling Theory”. Metallurgia Publishers, Moscow, 1968 - 252 pages.
3. A.G. Kolesnikov [and others]. “Strain Distribution along the Slab Thickness during Rolling on a Thick Plate Mill”. Zagotovitelnye proizvodstva v mashinostroenii, #11, 2013. Pp. 32-36.
4. A. Streisselberger, V. Schwinn and R. Hubo. Microalloyed Structural Plate Rolling Heat Treatment and Applications // AG der Dillinger Huettenwerke. 2005. №3. S. 67-69
5. V. K. Orlov, V.G. Drozd, M.A. Safronov. Features of rolling plates of aluminum alloys. The production of rolled products, 4, 2016, pp. 11-16
6. Yu.M. Lakhtin, V.P. Leontieva. “Materials Science”. Mashinostroeniye Publishers, Moscow, 1990 - 528 pages.
7. A.P. Grudev. “Technology of Flat Rolled Products”. Coursebook for higher educational institutions. Metallurgia Publishers, Moscow, 1994 – 656 pages.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМОВ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПРИ ГОРЯЧЕЙ ОБЪЕМНОЙ ШТАМПОВКЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ СТОЙКОСТИ ШТАМПОВОГО ИНСТРУМЕНТА

И.О. Астрашабов, И.Л. Константинов, И.Ю. Губанов

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

Введение

Оптимизация затрат на подготовку новых, а также модернизацию уже существующих промышленных технологий требует инновационных подходов. Такие тенденции особенно востребованы для металлургического производства, которое отличается металло- и энергоемкостью. В частности, до сих пор на ряде отечественных металлургических предприятий разработку технологических процессов горячей объемной штамповки алюминиевых сплавов ведут по типовым схемам, которые описываются техническими условиями предприятий, разработанными в 60-70-х годах прошлого века, а регламентируются государственными и отраслевыми стандартами прошлого века. При этом технолог, основываясь на указанных документах, а также руководствуясь своим опытом при создании технологии изготовления штампованной поковки: составляет чертеж поковки, рассчитывает размеры заготовки, разрабатывает штамповую оснастку, выбирает режимы деформирования и т.д. В процессе проектирования в целях минимизации расхода металла и снижения последующего объема механической обработки, разработчик технологии стремится максимально приблизить форму поковки к форме конечной детали, что ведет к повышению нагрузки на инструмент. Ошибка при расчете усилия деформирования может привести к разрушению штампа и поломке дорогостоящего оборудования. Кроме того, внедрение и доводка технологий требует отвлечения от текущего производственного процесса оборудования и персонала. Во многих работах показано [1-3], что значительно снизить расходы на указанный этап разработки (или модернизации) металлургических технологий можно за счет использования компьютерного моделирования, что особенно актуально, так как позволяет корректно заменить реальный эксперимент на виртуальный, а полученные при этом результаты отличаются высокой точностью.

В работе была поставлена цель с помощью компьютерного моделирования на стадии разработки технологического процесса провести исследование режимов деформирования на примере горячей объемной штамповки поковки «Корпус» из алюминиевого сплава АК4-1, входящей в действующую номенклатуру металлургического предприятия, и спрогнозировать течение технологического процесса, незаполнение гравюры штампа, возможные места разрушения штамповой оснастки и т.д.

Для достижения поставленной цели решались задачи, включающие создание моделей поковки и изучение ее формоизменения в процессе штамповки, штампового инструмента с гравюрой, максимально приближенной к форме конечной детали, а также исследовались силовые и деформационные параметры штамповки.

Методология компьютерного моделирования

На первом этапе были проанализированы исходные данные для разработки проекта технологического процесса в котором были определены виды и методы изготовления исходной заготовки, проведено технико-экономическое обоснование формы и размеров заготовки, выбраны операции штамповки и последовательность технологических операций, определен оптимальный вариант технологического процесса, назначены и рассчитаны режимы обработки (в том числе, экспертным путем на основе накопленного на предприятии опыта предыдущих технологических решений).

Затем на основании разработанного проекта технологического процесса в программном комплексе SolidWorks создавались трехмерные модели поковки и штамповой оснастки. Процесс создания состоял из следующих этапов: анализ конструкторской документации, выбор плоскости для формирования эскиза детали, построение модели штампованной поковки (рис. 1). Исходя из компьютерной модели штампованной поковки формировалось гравюра штамповой полости верхней и нижней частей штампа, составлялась сборка в плоскости перемещения подвижных частей штампа. Построенные модели загружались в препроцессор программы DEFORM-3D для последующего компьютерного моделирования. После этого вводились реологические свойства материалов и температурно-скоростные параметры деформации, показатель трения, обозначались границы соприкосновения заготовки с частями штамповой оснастки и далее запускался расчет.

Расчет сопровождался анализом формоизменения штампуемой поковки и оценкой влияния параметров деформации на стойкость инструмента.

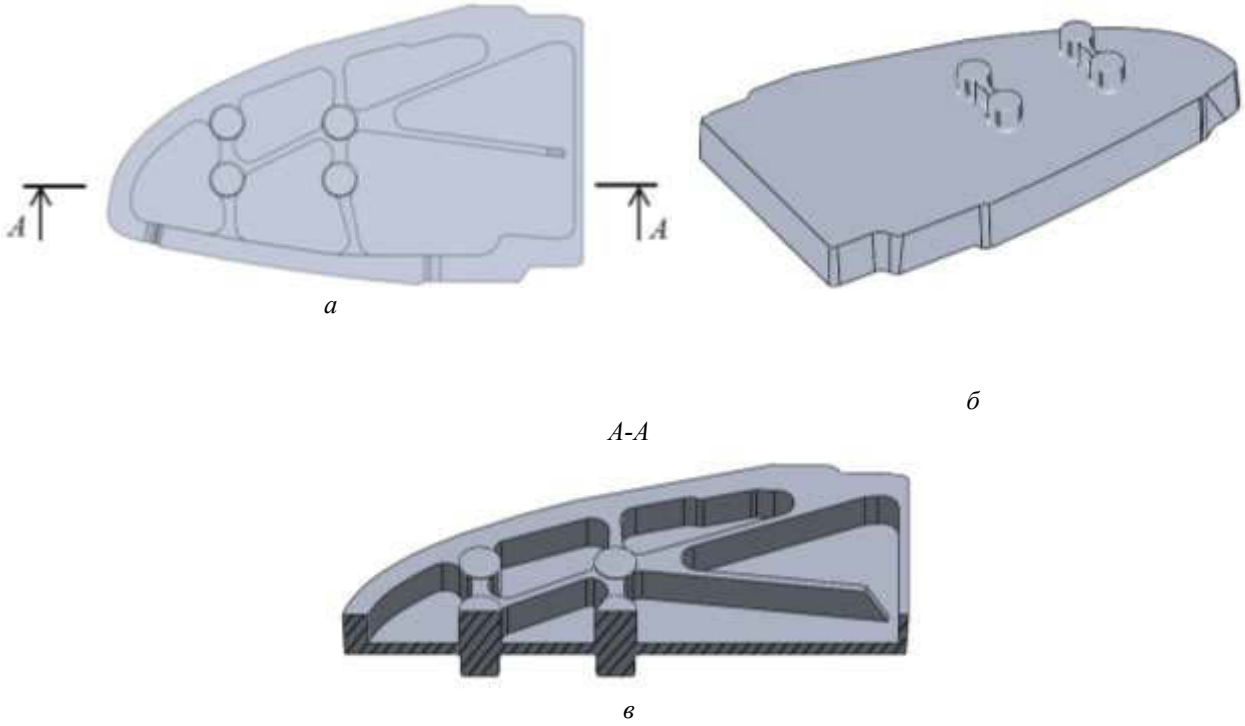
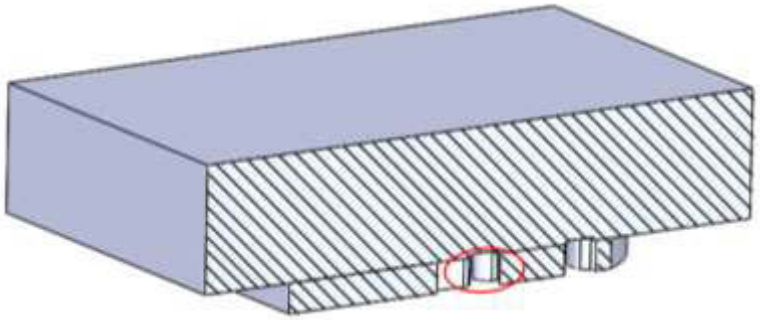
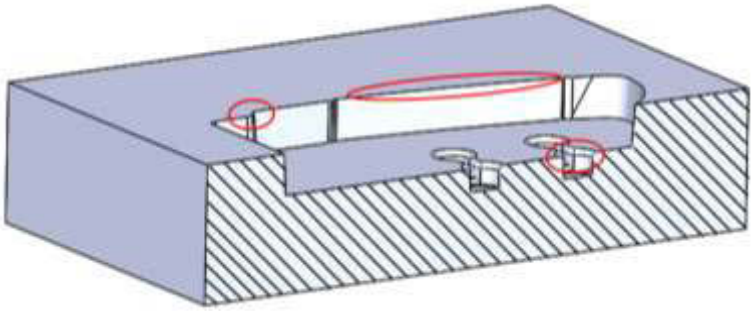


Рис.1. Модель штампованной поковки «Корпус»:
а – вид сверху, б – вид снизу, в – в разрезе

В процессе виртуального формоизменения оценивались энергосиловые параметры процесса штамповки и фиксировались зоны с максимальными напряжениями в инструменте, составляющими от 370 до 660 МПа, что по своим значениям близки к пределу текучести материала штампа, разогревающегося при штамповке. Уровень таких напряжений способен вызвать пластическую деформацию элементов гравюры штампа. На рис. 2 показаны элементы гравюры штампа, в которых выявлены зоны опасных напряжений (обведено).



а



б

Рис. 2. Расположение зон опасных напряжении в гравюре штампа (обведены):
а – разрез верхнего штампа, б – разрез нижнего штампа

На основании анализа виртуального процесса штамповки можно сформулировать рекомендации по корректировке реального процесса. В данном примере для снижения уровня опасных напряжений можно изменить радиусы закругления углов гравюры штампа, снизить фактор трения путем рационального подбора смазки, снизить скорость рабочего хода пресса и т.д.

Компьютерный анализ также позволяет:

– оценить степень заполнения внутренней полости штампа;

– изучить температурные и скоростные поля;

– определить скорости и степени деформации, напряжения и нагрузку на инструмент.

Таким образом после компьютерного моделирования предприятие получило достоверные данные по режимам деформирования при горячей объемной штамповке алюминиевых сплавов и на основании этого может приступить к реализации мероприятий по внедрению реального технологического процесса, а также распространить данный опыт на последующую номенклатуру изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Константинов И.Л., Губанов И.Ю., Горохов Ю.В., Астрашабов И.О. Применение компьютерного моделирования для совершенствования технологии горячей объемной штамповки алюминиевых сплавов/ Цветные металлы 2015. №11. С. 64-67
2. Константинов И.Л., Губанов И.Ю., Астрашабов И.О., Белан Н.А. Использование компьютерного моделирования при разработке технологии горячей объемной штамповки алюминиевых сплавов/ Цветные металлы 2013. Сборник научных статей. – Красноярск: Версо, 2013 г. – 610-611 с.
3. Г.И. Носова. – 2016. Т.14. №1

RESEARCH OF MODES OF DEFORMATION DURING HOT FORGING ALUMINUM ALLOYS BY COMPUTER MODELING METHOD FOR ESTIMATION OF THE STAMP OF THE STAMPING TOOL

I.O. Astrashabov, I.L. Konstantinov, I.Y. Gubanov

Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

Introduction

Optimizing the costs of preparing new ones, as well as modernizing existing industrial technologies, requires innovative approaches. Such trends are particularly in demand for metallurgical production, which is characterized by metal and energy consumption. In particular, till now on a number of domestic metallurgical enterprises the development of technological processes of hot volumetric punching of aluminum alloys is carried out according to standard schemes, which are described by the technical conditions of enterprises developed in the 1960s-1970s, but are regulated by state and industry standards of the last century. In this case, the technologist, based on these documents, and also guided by his experience in creating the technology of manufacturing forged forgings: draws a forgings, calculates the dimensions of the workpiece, develops die tools, selects deformation modes, etc. In the design process, in order to minimize the consumption of metal and reduce the subsequent volume of machining, the technology developer seeks to maximize the shape of the forgings to the shape of the final part, which leads to an increase in the load on the tool. An error in calculating the force of deformation can lead to the destruction of the stamp and the breakdown of expensive equipment. In addition, the introduction and refinement of technologies requires distraction from the current production process of equipment and personnel. In many studies, it has been shown [1-3] that it is possible to significantly reduce the costs for this stage of development (or modernization) of metallurgical technologies by using computer simulation, which is especially important, since it allows correctly replacing the actual experiment with a virtual one, and the results obtained Are highly accurate.

The goal was to perform the computer simulation at the stage of the technological process development to study the deformation modes on the example of hot forging forging "Corpus" made of aluminum alloy AK4-1, included in the current range of the metallurgical enterprise, and to predict the flow of the technological process, the imprinting of the die, Possible places of destruction of die equipment, etc.

To achieve this goal, tasks were solved, including the creation of forging models and the study of its shaping in the stamping process, a stamp tool with an engraving as close as possible to the shape of the final part, and also the force and deformation parameters of the stamping.

Methodology of computer modeling

In the first stage, the initial data was analyzed for the development of the design of the technological process in which the types and methods of manufacturing the initial billet were determined, the feasibility study of the shape and dimensions of the billet was carried out, the punching operations and the sequence of technological operations were selected, the optimal variant of the technological process was determined, Modes of processing (including, expertly based on the experience of previous technological solutions accumulated at the enterprise).

Then, based on the developed design of the technological process, 3D models of forging and die tooling were created in the SolidWorks software package. The creation process consisted of the following stages: the analysis of the design documentation, the choice of the plane for the sketch of the workpiece, the construction of the model forged forgings (Figure 1). Proceeding from the computer model of the forged forgings, an engraving of the die cavity of the upper and lower parts of the stamp was formed, an assembly was made in the moving plane of the movable parts of the die.

The built-in models were loaded into the DEFORM-3D preprocessor for subsequent computer modeling. After that, the rheological properties of the materials and the temperature-velocity parameters of deformation, the friction index were introduced, the boundaries of contact of the workpiece with parts of the die tooling were designated, and calculation was then started.

The calculation was accompanied by an analysis of the shape change of the forged forgings and an assessment of the effect of the strain parameters on tool life.

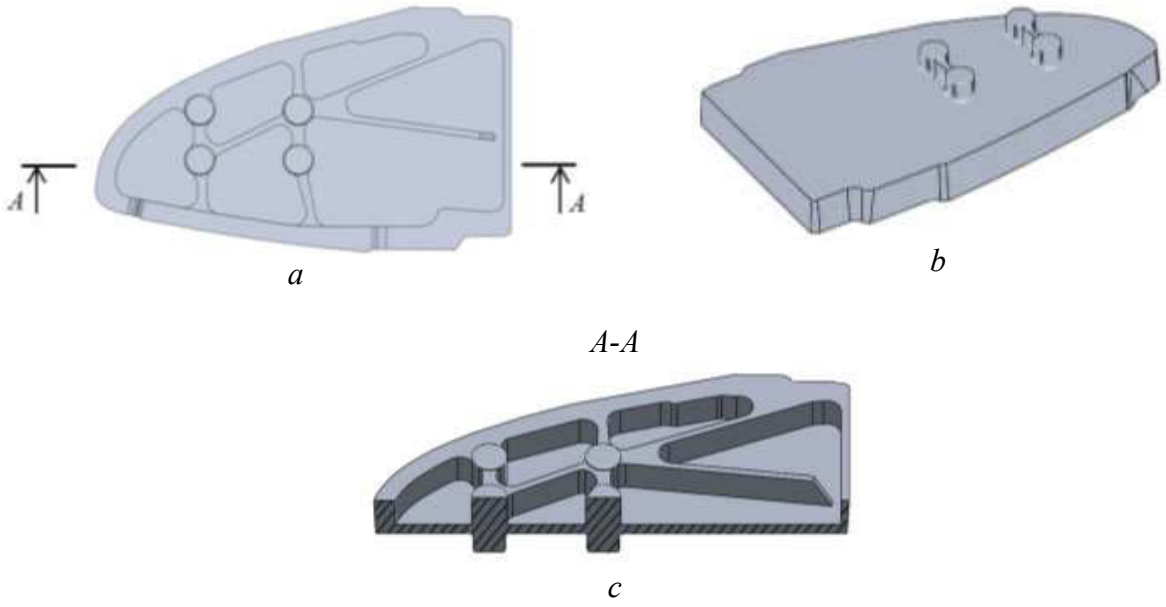


Fig. 1. Model forged forgings "Housing": a – top view, b – bottom view, c – section

In the process of virtual shaping, the energy-force parameters of the stamping process were evaluated and zones with maximum stresses in the tool ranging from 370 to 660 MPa were estimated, which in their values are close to the yield point of the die material that is heated during stamping. The level of such stresses can cause plastic deformation of the stamp engraving elements. In Fig. 2 shows the elements of engraving of the stamp, in which zones of dangerous voltages are detected (circled).

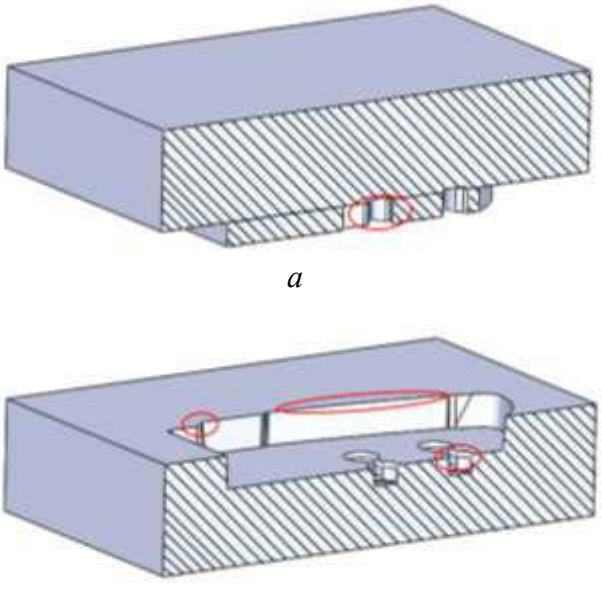


Fig. 2. Location of hazardous voltage zones in the stamp engraving (circled):
a – a section of the upper die, b – a cut of the lower die

Based on the analysis of the virtual stamping process, it is possible to formulate recommendations for correcting the actual process. In this example, to reduce the level of dangerous stresses, it is possible to change the radii of the rounding of the corners of the die engraving, reduce the friction factor by rational selection of the lubricant, reduce the speed of the working stroke of the press, and so on.

Computer analysis also allows:

– assess the degree of filling the internal cavity of the stamp;
– to study temperature and velocity fields;
– determine the speed and degree of deformation, stress and load on the tool.

Thus, after computer modeling, the enterprise received reliable data on the deformation modes for hot forging of aluminum alloys and, based on this, can proceed to implement measures for the introduction of the real technological process, and also extend this experience to the subsequent product nomenclature.

REFERENCES

1. Konstantinov I.L., Gubanov I.Yu., Gorokhov Yu. V., Astrashabov I.O. The use of computer modeling to improve the technology of hot extruding aluminum alloys. Non-ferrous metals. 2015. №11. P. 64-67
2. Konstantinov I.L., Gubanov I.Yu., Astrashabov I.O., Belan N.A. The use of computer modeling in developing the technology of hot extruding aluminum alloys. Non-ferrous metals-2013. Krasnoyarsk: VERSO, 2013. 610-611 p.
3. Konstantinov I.L., Gubanov I.Yu., Klemenkova D.V., Astrashabov I.O., Sidelnikov S.B., Gorokhov Yu. V. Methodology for modernizing the technology of hot extruding aluminum alloys using computer simulation. Vestnik MGTU Nosov. – 2016. Vol.14. №1

АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
ADDITIVE TECHNOLOGY

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗРАБОТКИ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

И.Ю. Михайлов, В.А. Королев, А.Г. Евгенов

«Институт легких материалов и технологий» ООО, г. Москва, Россия

В настоящее время наблюдается интенсивный рост объемов потребления порошковых материалов для аддитивных технологий, что связано как с увеличением количества инсталлированных установок, так и с расширением сфер применения деталей, изготавливаемых 3D-печатью. При этом данный рост по большей части касается материалов на основе железа, никеля, кобальта и титана, доля же алюминия в аддитивных технологиях продолжает оставаться весьма низкой, что связано главным образом с высокой стоимостью алюминиевых порошков у производителей оборудования, доходящей до 170 €/кг. Задача снижения стоимости порошков в настоящее время может быть решена только при их серийном производстве.

К наиболее перспективным подходам к снижению себестоимости алюминиевых порошков для аддитивных технологий относятся разработка новых экономичных сплавов для аддитивного производства, совершенствование технологий производства порошков, а также разработка технологий для вовлечения отходов производства аддитивных порошков в производство товарных продуктов на основе алюминия. По каждому из трех данных направлений в ОК РУСАЛ ведутся соответствующие исследования и разработки.

Согласно сформировавшемуся положению на рынке, компании-производители оборудования для 3D-печати вместе с установками поставляют клиентам определенный список порошков, а также руководство по настройке рабочих параметров принтера для работы с каждым из предлагаемых материалов, таким образом существенно ограничивая рынок порошков для сторонних производителей. В технологических инструкциях, представляющих собой продукт длительных исследований и разработок компаний, не раскрываются подробный состав порошков и все режимы сплавления. Для того, чтобы снизить стоимость порошков и обеспечить устойчивое развитие массового аддитивного производства деталей на основе сплавов алюминия, необходимо появление на рынке новых сертифицированных производителей, которые предложат порошки высокого качества.

В настоящий момент производственные мощности ОК РУСАЛ позволяют выпускать до 50000т сферических порошков алюминия и алюминиевых сплавов в год. Среди них и порошки для аддитивных технологий. Начиная с 2015 года, серийно производится порошок наиболее распространенного для 3D-печати сплава AlSi10Mg. Данный материал выпускается в четырех градациях по среднему размеру частиц (d50) от 20 до 35мкм. При сотрудничестве с ведущими мировыми производителями оборудования для селективного лазерного сплавления, такими как EOS, SLM Solutions, ConceptLaser, порошки сплава AlSi10Mg производства ОК РУСАЛ опробованы при печати деталей на штатных режимах установок. Совместно с Вертолетами России проведена работа по изготовлению детали системы управления вертолета из порошка сплава AlSi10Mg производства ОК РУСАЛ. Напечатанная деталь успешно прошла стендовые испытания. Опробование порошков для печати деталей проведены также в АО «Корпорация «МИТ» и АО «ВНИИЭМ», от которых получены положительные отзывы о качестве материала и готовности к его применению для изготовления ресурсных деталей.

Но для развития алюминиевого направления в аддитивных технологиях только силуминов явно недостаточно. В настоящее время вновь созданный ОК РУСАЛ Институт легких материалов и технологий (ИЛМиТ) ведет разработку целой линейки алюминиевых порошковых материалов для технологии селективного лазерного сплавления, в частности, системы Al-Mg. С одной стороны, разработка таких новых сплавов позволит получить недорогие порошки с уникальными свойствами, которые будут обладать высокой коррозионной стойкостью, пластичностью и хорошей свариваемостью. С другой стороны, это позволит увеличить размер рынка аддитивных порошков за счет разработки процессов аддитивного производства новых деталей с уникальными свойствами. Проведенные исследования показали принципиальную возможность получения плотной структуры синтезированного материала без трещин, которая обеспечивает высокий уровень механических свойств.

Технологии, позволяющие производить алюминиевые порошки для аддитивных технологий, основаны на распылении (атомизации) заготовки алюминиевого сплава в потоке плазмы или в потоке газа с помощью форсунок различной конфигурации. В качестве заготовок могут выступать как расплав металла, так и прутки или проволока.

Атомизация позволяет получать порошки широкого диапазона размеров, в том числе – более 100 мкм, в пределах 45-100 мкм (Arcam EBM Technology), а также со средним размером частиц в пределах 30-45 мкм (для лазерных технологий «Powder bed») [1].

Плазменные методы позволяют получать порошки высокого качества с малым количеством сателлитов, сферической морфологией и близким к монодисперсному гранулометрическому составу. Вместе с тем, данные методы обладают сравнительно низкой производительностью по сравнению с распылением расплава в потоке газа, что ведет к высокой себестоимости производства таких порошков.

Таким образом, методы распыления расплава в потоке газа (пульверизации) являются наиболее перспективными для массового производства алюминиевых порошков с низкой себестоимостью. Вместе с тем, технология пульверизации, в зависимости от конструкции форсунки (свободного падения, эжекция с турбулентным потоком, де Лаваля с ламинарным потоком газа), типа печи, способа распыления, состава газовой атмосферы, параметров давления газа-носителя, температуры расплава и газа, влажности газа, содержания кислорода, конструкции пылеуловителя, способа классификации получаемых порошков и других технологических параметров может обладать как значительными преимуществами (например, высокой производительностью), так и существенными недостатками (например, низким выходом годного).

К примеру, в случае применения форсунки со свободным падением, расплав попадает в форсунку под действием силы тяжести, в результате чего главным недостатком такого распыления является ограниченная производительность по расходу расплава, а размер частиц зачастую превышает 50 мкм, что не подходит для 3D-печати [2]. В случае применения эжекционной форсунки расплав металла затягивается в сопло разряжением, создаваемым регулируемым потоком газа, что позволяет получать частицы размером менее 10 мкм с высокой производительностью. Необходимое для эжекции с турбулентным потоком давление газа ведет к высокому расходу газа-носителя, и как следствие, к увеличению себестоимости производства по сравнению с распылением в сопле де Лаваля [3].

В ОК РУСАЛ ведется планомерная исследовательская работа по модернизации технологии распыления сферических порошков для увеличения выхода годной продукции, получения продуктов с заданным гранулометрическим составом и отвечающим требованиям к порошкам для аддитивного производства.

Требования к порошкам для аддитивного производства включают в себя: сферическую морфологию, равномерность распределения частиц по размеру, равномерную плотность (отсутствие внутренней пористости), а также текучесть. Поскольку методы атомизации позволяют получать порошки с широким распределением частиц по размеру, для каждой из существующих технологий спекания необходим свой оптимальный диапазон гранулометрического распределения (оцениваемый по показателю d50 и по ширине распределения по размерам) [4].

Наконец, третьим перспективным подходом к снижению стоимости является переработка отходов производства порошков для аддитивного производства с получением товарных продуктов. На основе имеющихся в распоряжении аналитических исследований на данный момент значительная часть производимого порошка для аддитивных технологий, изготавливается с выходом годного продукта в 20-50%, остальные 50-80% классифицируются как отходы и составляют существенную часть себестоимости производимых порошков [5]. В связи с этим за счет разработки новых технологий переработки отходов возможно существенное снижение себестоимости производства данных порошков. В качестве возможных продуктов на основе алюминия, получаемых из отходов производства порошков для аддитивных технологий могут выступать, например, пигменты и газообразователи для автоклавных ячеистых бетонов.

По «классической» технологии для производства автоклавных ячеистых бетонов с помощью размола получают алюминиевый порошок с размерами частиц от 1 до 200 мкм. Такие порошки зачастую не отвечают современным требованиям производства из-за широкого распределения по размерам. Кроме того, согласно современным представлениям о применениях алюминиевых порошков, мелкая фракция от 5 мкм до 30 мкм в настоящее время рассматривается в качестве заготовки для изготовления пигментов (для автомобильной промышленности), частицы с размерами от 20-30 мкм до 70-100 мкм имеют потенциальное применение в аддитивных технологиях, а самые крупные частицы (после соответствующей обработки) могут найти свое применение в производстве автоклавных ячеистых бетонов. Кроме того, следует отметить, что актуальной задачей в настоящее время является определение критериев (гранулометрический, химический, фазовый состав, структура поверхности, химические, оптические, физико-химические свойства частиц), по которым порошок на основе алюминия может быть классифицирован, как пригодный для производства пигментов и газообразователей.

Таким образом, на настоящий момент существует три основных направления развития производства отечественных алюминиевых порошков для аддитивных технологий:

а) разработка новых порошковых сплавов на основе алюминия для аддитивных технологий;

б) модернизация технологии атомизации для повышения выхода годного и получения порошков заданного дисперсного состава;

в) снижение себестоимости порошков за счет вовлечения отходов в производство товарной продукции на основе алюминия.

Работы по данному направлению проводились при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации по Договору №03.G25.31.0266 от 28.04.2017 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Additive Manufacturing and 3D Printing State of the Industry. Annual Worldwide Progress Report / Wohlers Associates // Wohlers Report. – 2015.
2. ASM Handbook Powder metallurgy / Powder Metallurgy. – ASM International, Materials Park, Ohio. – 2015.
3. IPMD, Nanoval offers extensive range of alloys to metal Additive Manufacturing market. – 2016. – http://www.metalam.com/news/003912.html.
4. Industrial sprays and atomization: design, analysis and applications / Nasr, Ghasem G., Andrew J. Yule and Lothar Bendig. – Springer Science & Business Media. – 2013.
5. A. Canakci, T. Varol, A novel method for the production of metal powders without conventional atomization process // Journal of Cleaner Production. – V. 99. – 2015. – P. 312–319.

FUTURE DEVELOPMENTS OF DOMESTIC ALUMINUM ALLOY POWDERS FOR ADDITIVE TECHNOLOGIES

I.Yu. Mikhailov, V.A. Korolev, A.G. Evgenov

Light Materials and Technologies Institute, Moscow, Russia

Currently, there has been an intensive growth in the consumption of powder materials for additive technologies, which is related both to the increase in the number of installed installations and to the expansion of application areas of parts manufactured by 3D printing. At the same time, this growth mostly relates to materials based on iron, nickel, cobalt and titanium, while the share of aluminum in additive technologies continues to be very low, caused by the high cost of aluminum powders from manufacturers of 3D printers, reaching of 170 € / kg. The goal for reducing of the powders production cost could be achieved only when they are mass-produced.

The most promising approaches for reducing the cost of aluminum powders for additive technologies include the development of new economical alloys for additive production, the improvement of powder production technologies, and the development of technologies to incorporate the waste products of additive powders production into the production of commodity products based on aluminum. For each of the three given directions, UC RUSAL is conducting relevant research and development.

According to the established position in the market, companies producing equipment for 3D printing together with the printers supply customers with a certain list of powders, as well as a guide for setting up 3D-printer operating parameters to work with each of the proposed materials, thus significantly limiting the powder market for third-party producers. Technological instructions, which are a product of long-term research and development of companies, do not disclose the detailed composition of the powders and all alloying regimes. In order to reduce the powder production cost and to ensure the sustainable development of mass production of printed aluminum alloy parts, new certified manufacturers with high quality powders should be introduced to the market.

At the moment, UC RUSAL's production facilities allow the production of up to 50000 tons of spherical aluminum powders and aluminum alloys per year including powders for additive technologies. Starting from 2015, the powder of the most widely used for 3D-printing of AlSi10Mg alloy is mass-produced. This material is produced in four gradations based on the average particle size (d50) from 20 to 35 μm. In cooperation with the world's leading manufacturers of equipment for selective laser melting, such as EOS, SLM Solutions, ConceptLaser, AlSi10Mg alloy powders produced by UC RUSAL are tested for printing parts in standard modes of installation. Together with Russian Helicopters Company, the research on the manufacture of a helicopter control system from AlSi10Mg alloy powder produced by UC RUSAL has been conducted. The printed part successfully passed the bench tests. The successful testing of powders for printing parts was also conducted in JSC “Corporation MIT” and JSC “VNIIEM”.

During the tests, the high quality of the material was demonstrated, as well as its readiness for the production of components.

It is quite obvious that only silumins for the development of the aluminum trend in additive technologies are not enough. At present, the created by UC RUSAL Light Materials and Technologies Institute (LMTI) is developing a whole line of aluminum powder materials for selective laser alloying technology, in particular, the Al-Mg system. On the one hand, the development of new alloys will yield inexpensive powders with unique properties such as high corrosion resistance, ductility and weldability. On the other hand, this will allow to increase the volume of the additive powders market by developing of additive production for new parts with unique properties.

UC RUSAL is carrying out systematic research work on the modernization of the technology of spraying spherical powders to increase the yield of the products, to obtain products with a specified particle size distribution and meet the requirements for powders for additive production.

The work in this line of research was carried out with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation under Contract №03.G25.31.0266 from 28.04.2017.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТСЕВОВ ПРОИЗВОДСТВА АДДИТИВНЫХ ПОРОШКОВ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ГАЗООБРАЗОВАТЕЛЕЙ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ

А.В. Гаршев, В.И. Путляев, И.В. Колесник, П.В. Евдокимов, А.К. Петров, А.В. Четвертухин, С.В. Заботнов, Л.А. Головань, А.А. Грунин, А.А.Федянин

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, г. Москва, Россия

Аддитивные технологии (АТ), которые принято относить к так называемому шестому технологическому укладу, вызывают все больший интерес у отечественного и зарубежного материального производства; к 2020 г. объем мирового рынка аддитивных технологий будет составлять 16 млрд.$ [1]. Наиболее значимый сегмент этого рынка – селективное лазерное спекание/плавление (СЛС/СЛП) металлических порошков. Общим требованием к порошкам для таких АТ-установок является сферическая форма частиц. *Диспергирование расплава* — наиболее производительный, экономичный и эффективный способ производства металлических порошков. Около 60-70% объема всех промышленных порошков получают именно таким методом [2].

Преимуществом аддитивных технологий для производства алюминиевых деталей является возможность использования сплавов и других порошковых материалов и композиций, не предназначенных для литья. Кроме того, аддитивные технологии позволяют получать сложную (в том числе, недостижимую для обработки станками) и, одновременно, высокоточную (на уровне 100 мкм) структуру итогового изделия. Мировая потребность в алюминиевых порошках в сфере аддитивных технологий (АТ), по состоянию на 2016 г., составляет 175 т/год (по информации LPW Technology). В текущий момент цена на аддитивные алюминий-содержащие порошки для прототипирования на рынке трехмерной печати составляет от 120 до 160$ за кг (3D Systems, Renishaw и Concept Laser). Цена на аддитивные алюминий-содержащие порошки для изготовления деталей со специальными свойствами (высокопрочных; коррозионностойких; с низкими значениями коэффициента термического расширения; с высокими значениями длительного предела прочности при повышенных температурах и т.д.) значительно выше и составляет величину порядка 300$ за кг. Это делает технологию трехмерной алюминиевой печати *довольно дорогой со слабыми конкурентными преимуществами* по сравнению, например, с технологией литья. Изменение текущих тенденций развития рынка аддитивного производства изделий из алюминия и алюминий-содержащих сплавов указывает на то, что в срочной и среднесрочной перспективе, массовый продукт является более востребованным на рынке, по сравнению с продуктом, обладающим уникальными механическими характеристиками. Это связано с тем фактом, что в настоящий момент аддитивные технологии рассматриваются мировым сообществом в качестве методов быстрого прототипирования, а не как средство производства ответственных элементов с высокими прочностными характеристиками. Как следствие рынок порошков на базе высокотехнологичных сплавов со средней прочностью (AlSi10Mg, AlSi12, AlSi7Mg) не только имеет большие размеры, но и требует меньших затрат на вывод нового вида продукции по сравнению, например, с высокопрочными скандийсодержащими сплавами. В процессе развития технологии и создании конкурентной среды среди поставщиков сырья, цены на алюминиевые порошки для АТ начнут стремительно снижаться (до 6 €/кг к 2021-му году), что в свою очередь спровоцирует обратную реакцию роста объемов потребления алюминиевых порошков.

На основе имеющихся в распоряжении аналитических исследований на данный момент значительная часть производимого порошка для аддитивных технологий изготавливается с выходом по сырью в 20%, остальные 80% классифицируются как отходы. Ввиду этого возможно *снижение стоимости* производства данных порошков, за счет повышения *эффективности выхода продукта по сырью*. Согласно современным представлениям о применении порошка на основе алюминия, полученного диспергированием расплава, наиболее мелкая фракция от

4 мкм до 15-30 мкм в настоящее время рассматривается в качестве материала для изготовления пигментов, частицы с размерами от 20-30 мкм до 70-100 мкм имеют потенциальное применение в аддитивных технологиях, а самые крупные частицы нашли бы свое применение в качестве газообразователей при производстве автоклавных ячеистых бетонов. **Высокая эффективность производства** достигается за счет использования **отходов (отсевов)** производства аддитивных порошков (ПА) в качестве сырья для получения газообразователей (ПГ) и пигментов (ПП).

Порошки (пудры) для газообразования получают сухим размолом алюминиевого прекурсора и специальной добавки (жирных кислот) в шаровых мельницах в среде инертного газа. Порошковый газообразователь (ПГ) характеризуют следующие особенности кинетической кривой выделения водорода в щелочной среде – индукционный период определенной длительности (задержка газообразования), далее – участок с постоянной скоростью, и окончание реакции через заданное время. Длительность задержки регулируется пассивацией поверхности частиц, постоянная скорость (реакция нулевого порядка) обеспечивается, как считается, пластинчатой геометрией чешуйки, при этом растворение идет с обеих плоскостей чешуйки и, следовательно, длительность газовыделения определяется толщиной чешуйки. Для получения ПП используют размол в жидкости. Область применения ПП – энергосберегающие лакокрасочные покрытия, отражающие до 70% ИК-излучения; автоэмали с эффектом “металлик”, полиграфические краски типа can&coin.

Нами выделен ряд **критериев** выбора химического состава сплавов, критичных для удовлетворения требованиям технических параметров по продуктам производства ПА, отсевы которого используются для изготовления в дальнейшем ПГ и ПП:

– значимым для применения в *аддитивных технологиях*
  1) относительно высокие значения предела прочности (порядка 300 МПа) [3];
  2) хорошая свариваемость, или низкая горячеломкость [4, 5];
– значимым при производстве газообразователей и пигментов размолом:
  3) способность к пластической деформации (относительное удлинение при разрыве не менее 4-5%);
  4) относительно невысокими значениями предела прочности, не приводящими к значительному намолу материала мелющих тел, используемых при размоле;
– значимых при применении в качестве *газообразователей*:
  5) химическая реакционная способность, которая соответствует удельной скорости выделения водорода в щелочном растворе [3];
– значимых для применения в качестве пигмента:
  6) отражающая способность гладкой поверхности сплава в сравнении с поверхностью чистого алюминия;
  7) низкая химическая реакционная способность, для сохранения формы и отражающей способности частиц пигмента.

Поскольку ПГ и ПП изготавливаются из отсевов ПА-порошков, то все указанные критерии должны удовлетворяться для выбранных сплавов. К примеру, в случае таких сплавов, как AlSi10Mg и AlSi12, считающимися оптимальными для получения порошков ПА, создается проблема использования отсевов, т.к. использовать их при производстве ПГ и ПП не целесообразно, вследствие плохого удовлетворения критериям (5) и (6). Необходимое достижение компромиссных, но приемлемых значений, согласно критериям (1) – (7) накладывает серьезные ограничения на выбор сплавов. Приемлемыми параметрами, удовлетворяющими этим критериям, будут обладать низколегированные сплавы, удовлетворяющие требованиям к механическим свойствам продукта ПА – критерий (1), которые, то же время, будут не столь велики, и могут удовлетворять критерию (4). Фактически, необходимо подобрать сплавы, которые в зависимости от состояния (проведенной термообработки) будут обладать максимальными значениями предела прочности 250-350 МПа и минимальными значениями не выше 100-200 МПа (при твердости не выше НВ 60-70) при относительно больших значениях относительного удлинения при разрыве (более 4-5%). Для технического алюминия марки АД, используемого для производства пигментов и газообразователей, предел прочности составляет ~ 80 МПа, твердость

~ НВ 25, а относительное удлинение при разрыве ~ 35%. Разнонаправленные требования к коррозионной стойкости сплавов в зависимости от назначения (для ПА и ПП требуется высокая коррозионная стойкость, критерий (7), для ПГ – низкая, критерий (5)), может быть удовлетворены, в случае сплавов с высокой коррозионной стойкостью, оптимизацией формы частиц ПГ в процессе размола и соответствующей физиико-химической обработкой, а в случае сплавов с низкой коррозионной стойкостью, соответствующей антикоррозионной обработкой изделий из ПА и частиц ПП. Меньшая отражающая способность сплавов (критерий (6)) по сравнению с чистым алюминием может быть компенсирована оптимизацией размола отсевов ПА, предназначенных для производства пигментов, которая должна заключаться в создании частиц определенной формы - в виде дисков.

Критерии (2) и (3) к выбору сплавов однозначно указывают на выбор сплавов, классифицируемых как свариваемые и деформируемые.

Таким образом, выбор сплавов, которые компромиссно удовлетворяют критериям должен осуществляться из сплавов, классифицируемых как деформируемые, свариваемые, с пределом прочности в интервале значений 100-350 МПа (в зависимости от состояния). Этот интервал соответствует сплавам с низкой прочностью – до 300 МПа и сплавам со средней прочностью от 300 до 450 МПа.

Следует отметить, что поскольку ряд упомянутых выше характеристик, использованных в качестве критериев для выбора сплавов, не учитывает возможное изменение состава сплава при раздуве при производстве порошка, а также при изготовлении изделий методом СЛП, то вышеуказанное ранжирование носит, в целом, характер *экспертной оценки* и отражает перечень составов сплавов, из которых могут быть изготовлены ПА, а из их отсевов ПП, ПГ. В докладе проиллюстрировано применение указанной системы критериев к таким сплавам, как, например, 1915 (AlZn4,5Mg1,5Mn; 7005); 1925 (AlZnMg1,5Mn); В92 (1920); Д20 (2519); 1201 (2219); АД31 (AlMg0,7Si; 6063); АД33 (AlMg1SiCu; 6061); 6070; 6201; АВ; СвАМг3; СвАМг5; СвАК5; АК7ч (AlSi7Mg); АК5Мч; АК5М2; АМг5; АМг6 (согласно ИСО 209-1-89, ГОСТ 4784-97).

В докладе также рассмотрены некоторые особенности составов и микроморфологии коммерческих ПГ и ПП, обнаруженные нами в ходе аналитического исследования и которые следует принимать во внимание при планировании производства импортозамещающих отечественных аналогов.

Работы по данному направлению проводились при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации по Договору №03.G25.31.0248 от 28.04.2017 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Additive Manufacturing and 3D Printing State of the Industry. Annual Worldwide Progress Report / Wohlers Associates // Wohlers Report.- 2013. - P.122–125.
2. Industrial sprays and atomization: design, analysis and applications/ Nasr, Ghasem G., Andrew J. Yule, and Lothar Bendig. - Springer Science & Business Media. - 2013.
3. Aluminum and Aluminum Alloys. In Alloying: Understanding the Basics. /J.R. Davis, - 2001 ASM International. – P.351-416.
4. Свариваемые алюминиевые сплавы в конструкциях транспортных средств / М.А. Гуреева, О.Е. Грушко, В.В. Овчинников // Заготовительные производства в машиностроении. – 2009. - № 3. – С.11-21.
5. Горячеломкость литейных алюминиевых сплавов / А.В. Поздняков, В.С. Золоторевский, М.Г. Хомутов - Москва, МИСиС. – 2014.

ON THE POSSIBILITY OF USING THE SCRAP OF AM-POWDERS IN THE MANUFACTURING OF AAC FOAMING AGENTS AND METALLIC PIGMENTS

A.V. Garshev, V.I. Putlayev, I.V. Kolesnik, P.V. Evdokimov, A.K. Petrov, A.V. Chetvertukhin, S.V. Zabotnov[1], L.A. Golovan, A.A. Grunin, A.A. Fedyanin

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

Additive manufacturing (AM), referred to as the so-called sixth technological order, is of increasing interest to domestic and foreign industry. By 2020, the world market of AM will amount to $16 billion. The most significant segment of this market is selective laser sintering / melting (SLS / SLP) of metallic powders. The advantage of AM for the production of aluminum parts consists in the possibility of using alloys and other powder materials and compositions not intended for casting. The price of AM aluminum-containing powders for the manufacturing of parts with special properties (high-strength, corrosion-resistant, with low values of thermal expansion coefficient, with high values of long-term strength at elevated temperatures, etc.) is much higher and amounts to about 300 $ per kg. This makes the technology *of aluminum 3D-printing quite expensive with weak competitive* advantages compared, for instance, with the technology of casting.

Decrease in the cost of production of these powders, can be reached by *increasing the efficiency of the yield* of the product with respect to raw materials. According to viewpoint on the use of aluminum powder obtained by melt dispersion, the smallest fraction from 4 μm to 15-30 μm is currently considered as a material for making pigments. Particles with sizes from 20-30 μm to 70-100 μm have potential application in AM, and the largest particles would find their use as foaming agents in the production of autoclaved aerated concrete (AAC). **High production efficiency** is achieved through **the use of wastes** (screenings, or scrap) of the production of **AM powders** (PA) as a raw material for the production of powdered **foaming agents** (PF) and **pigments** (PP).

We have designed a set of criteria for selecting the chemical composition of alloys that are crucial to meet the requirements for PA, which are used in the subsequent fabrication of PF and PP:

- specific for use in AM
  1) relatively high values of the tensile strength (of the order of 300 MPa);
  2) good weldability, or low hot-brittleness;
- specific for both PG and PP fabricated by grinding:

  3) ability to plastic deformation (elongation at break not less than 4-5%);
  4) relatively low values of the tensile strength, which do not lead to significant wear of grinding bodies used in ball milling;

- specific for PF:
  5) chemical reactivity, which corresponds to the specific rate of hydrogen evolution in the alkaline solution;

- specific for PP:
  6) reflectivity of the smooth surface of the alloy in comparison with the surface of pure aluminum;
  7) low chemical reactivity, to preserve the shape and reflectivity of the pigment particles.

Thus, the choice of alloys that compromise the criteria set above, should be made of alloys classified as deformable, weldable ones, with a tensile strength in the range of 100-350 MPa (depending on heat treatment). This choice corresponds to alloys with low strength - up to 300 MPa and alloys with an average strength of 300 to 450 MPa.

The report illustrates the application of this set of criteria to some alloys as, for example, 1915 (AlZn4.5Mg1.5Mn; 7005); 1925 (AlZnMg1.5Mn); B92 (1920) etc. The report also considers some features of the compositions and micromorphology of commercial PFs and PPs, that were examined

by us in the course of analytical study, and which should be taken into account when planning the production of import substituting domestic analogues.

The work in this line of research was carried out with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation under Contract №03.G25.31.0248 from 28.04.2017.

XXIII КОНФЕРЕНЦИЯ «АЛЮМИНИЙ СИБИРИ»

XXIII CONFERENCE «ALUMINIUM OF SIBERIA»

Раздел VI
ЭЛЕКТРОТЕРМИЯ КРЕМНИЯ, ЧЕРНЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Part VI
ELECTROTHERMY OF SILICON, NON-FERROUS AND FERROUS METALS

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ И ПРАКТИКА ВЕДЕНИЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКИ КРЕМНИЯ

К.С. Ёлкин

ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

Технико-экономические показатели производства металлического кремния характеризуются основным показателем – степенью извлечения кремния из кремнезёмистого сырья.

Плавку кремния в рудовосстановительных печах ведут непрерывным способом, с постоянной загрузкой на поверхность колошника дозированной шихты. В дальнейшем в ванне печи, шихтовые материалы в расчётных соотношениях опускаясь в глубину ванны печи претерпевают физико-химические превращения (полиморфные, фазовые, пиролиз и др.) с образованием промежуточных и конечных продуктов восстановления, которые периодически выпускаются из печи.

Сложность восстановления кремния углеродом также связана с тем, что условия осуществления и основных и сопутствующих реакций резко отличаются друг от друга. В результате, часть из перечисленных основных и сопутствующих реакций наиболее интенсивно протекает при высоких температурах, а другая часть – при низких. Это означает, что описываемые приведенными выше реакциями процессы могут протекать в различных зонах ванны руднотермической печи. Это приводит к тому, что в ходе восстановления кремния образуются стабильные как конденсированные, так и газообразные промежуточные продукты, которые перемещаются в ванне печи навстречу друг другу: конденсированные вещества по мере нагрева и расходования их в нижних горизонтах ванны под действиям силы тяжести – сверху вниз из холодных участков ванны в горячие, в газообразные, наоборот, снизу вверх, из горячих участков ванны в холодные.

Сложность технологического процесса восстановления кремния связана ещё и с тем, что один из его продуктов, монооксид кремния – SiO, газообразный при высоких температурах, конденсируется при её понижении. Поэтому зафиксировать и обычными химическими (или физическими) методами оценить состав газов, образующихся при высоких температурах нижних горизонтов ванны печи, невозможно Это создает трудности для экспериментального изучения процесса восстановления кремния. По этой же причине восстановление кремния углеродом всегда сопровождается интенсивным пылеобразованием.

Образование кремния протекает при температурах более 1817°С и только при высокой концентрации SiO(г). Поэтому разрушение карбида кремния и получение кремния по реакции, а также получение кремния по реакции, сопровождается, если SiO не полностью израсходован, потерями $SiO_{(г)}$, который выносится из высокотемпературной зоны ванны печи.

Поэтому показатели восстановительной плавки кремния зависят как от полноты использования $SiO_{(г)}$ в высокотемпературной зоне, так и от полноты улавливания его остатков, которое может, в соответствии с рассмотренной схемой, происходить с участием углерода по реакции и только в низкотемпературной зоне ванны печи.

Загрузка шихты в печь

Загрузка шихты на колошник печи осуществляется по труботечкам и с помощью загрузочных машин. Загрузка производится равномерно по времени, небольшими порциями 2-3 раза в час, таким образом, чтобы уровень колошника оставался постоянным.

Вокруг каждого электрода должен поддерживаться конус из шихты. Конусное расположение шихты вокруг электродов создает сопротивление выходу газов вдоль электродов и улучшает условия для равномерного выделения газов по всей активной поверхности колошника, предотвращает сужение реакционных тиглей. Высота конусов должна быть 400-500 мм.

Реакционные зоны ванны

Основные массообменные процессы с образованием кремния в ванне печи идут на поверхности газовой полости вокруг нижнего конца электрода: В верхней части полости идут процессы карбидообразования, в средней части – генерация SiO, в нижней части и на подине идут процессы образования кремния в результате взаимодействия монооксида кремния и карбида кремния.

Последовательность протекания процесса восстановления кремния можно проследить при разборке ванны остановленной печи. Перед остановкой было снято температурное поле колошника в различных точках на поверхности и па глубине ~ 500 мм.

После остановки печи были отобраны образцы шихты и гарнисажа ванны, начиная с поверхности с интервалом 200-300 мм и в зонах замедленного схода шихты. Также, отдельно отбирались образцы в центре ванны и между электродами.

С помощью дифрактометра ДРОН-3, углерод восстановителей конверсирует в карбид кремния, образуя псевдоморфозу карбида кремния по углероду восстановителя. методом порошка, был выполнен рентгеноструктурный анализ образцов. Одновременно проведена диагностика политипов карбида кремния путём сопоставления рентгенограмм, с расчётами по методике Смита.

На основании анализа образцов можно сделать следующие выводы:по всему горизонтальному сечению колошника на поверхности соотношение кремнезёма и углерода соответствует заданному в соответствии со стехиометрией реакции:

На глубине колошника, начиная с 200 мм от поверхности колошника, углерод восстановителей конверсирует в карбид кремния, образуя псевдоморфозу карбида кремния по углероду восстановителя. Появившиеся кристаллы являются двухфазными, включающими в себя карбид кремния и углерод. Обнаруженный в образцах углерод представлен только за счёт недостаточной реакционной способности и повышенной крупности нефтяного кокса. Кусочки его покрыты слоем карбида кремния, центральная часть кусочков осталась практически без изменений. Кварцит на глубине до 200 мм находится в виде отдельных кусков, проходящих фазовые превращения. По мере проплавления шихты, доля карбида кремния в образцах постепенно увеличивается, за исключением зон замедленного схода шихты вблизи футеровки, где практически отсутствует углерод, что говорит о высокой степени окисления углерода восстановителей кислородом воздуха на периферии колошника.

В зонах реакционных тиглей – активного схода шихты, по мере удаления от поверхности колошника, увеличивается доля карбида кремния, одновременно уменьшается доля кремнезёма, который постепенно переходит в жидкую фазу, происходит процесс газификации. Оплавление кусков кварцита замечается на глубине ~ 600 мм (в центре ванны печи) от поверхности колошника.

Кремний впервые обнаруживается на глубине 1900 мм от поверхности колошника на стенках реакционного тигля в количестве около 6% от веса образца. Шихта представляет из себя оплавленный конгломерат, состоящий из карбида кремния, кремнезёма, в виде кристобалита и кремния в виде отдельных капель.

На дне реакционного тигля шихта состоит из спёкшихся отдельных включений карбида кремния, кварцита и капель кремния. Количество карбида кремния в образцах составляет 30-35%, что говорит о завершающей стадии восстановительного процесса. Количество кремнезёма в продуктах реакций ($Si_{общий}$ при пересчёте на SiO_2) превышает 100%, что говорит о нахождении монооксида кремния в конденсированной фазе.

Незначительное количество кремния в образцах объясняется тем, что на печи, перед остановкой, был произведён выпуск кремния, и тем, что ниже реакционного тигля образцов взять не удалось. Наличие кремнезёма в виде кристобалита и в небольших количествах кварцевого стекла, в нижней части реакционного тигля, обусловлено ускоренным сходом шихты при обработке колошника.

В центре ванны печи кремний появляется на глубине 1200 мм от средней поверхности колошника. Образцы состоят из гексагонального карбида кремния и кремнезёма, в виде кристобалита. На глубине 1800 мм отмечено незначительное присутствие β-SiC, что говорит о трансформации гексагонального α-SiC в кубический β-SiC. Меньшее количество карбида кремния в центре ванны печи и несколько большее содержание кремнезёма в образцах,по сравнению с другими образцами, находящихся в одинаковых температурных условиях, ведёт к постепенному накоплению кремнезёма в центре ванны печи, и требует специальных мер технологического плана, для выравнивания расхода карбида кремния в центре ванны печи и сопряженными с ним зонами. Для чего необходим тщательный анализ температурных зон и продуктов взаимодействия.

Таблица 1.

Химический анализ образцов шихты

NN проб	Содержание, %			
	SiO_2	**SiC**	**Si**	**C**
	Зона активного схода шихты			
1	64,7	-	-	35,1
2	73,9	17,4	-	6,7
3	58,8	26,3	2,1	1,37
4	74,01	24,10	-	0,18
5	70,26	27,40	-	0,74
6	42,49	58,10	-	1,43
7	31,44	65,33	-	-
8	10,58	88,10	-	2,13
9	24,21	88,10	9,40	-
10	11,55	68,00	13,30	-
11	60,38	80,80	8,0	0,22
12	55,61	34,60	8,90	-
13	50,35	31,30	16,20	-
	Центр ванны печи			
14	74,00	18,60	0,80	1,19
15	56,13	36,40	6,0	-
16	23,80	65,10	10,80	-
17	94,94	3,93	-	1,19
	Межэлектродное пространство			
18	3,75	94,12	1,70	1,17
19	37,50	61,20	-	-
20	40,74	58,17	-	0,96

Особый интерес вызывают образцы, взятые между электродами на глубине 1100 мм. Шихта в этом месте ванны представлена в виде конгломератов, имеются отдельные пустоты. Образцы представляют из себя игольчатые кристаллы карбида кремния чёрно-серого цвета с металлическим блеском. Карбид кремния представлен двумя политипами: гексагональным α-SiC и в незначительном количестве тригонального α-SiC. Наличие небольшого количества кремния, 1,4%, может объяснено диспропорционированием газообразного монооксида кремния. Характер происхождения образцов, на сводах пустот, в виде друз, свидетельствуют о появлении карбида кремния из газовой фазы: в результате взаимодействия газообразных монооксидов кремния и углерода:

Отсутствие большого количества кремнезёма в образцах объясняется тем, что в данных температурных условиях, 2000-2050К, кремнезём находится в жидкой фазе и находиться на своде пустот не может и стекает в нижние горизонты ванны.

Данный процесс образования карбида кремния говорит о том, что в отдельных зонах ванны идут вторичные процессы при совпадении определённых условий: температуры и концентрации реагирующих веществ.

Кроме того, анализируя результаты обследования ванны, необходимо, что в средних горизонтах ванны концентрация кремнезёма недостаточная (точки 9-11), что говорит о высокой степени газификации кремнезёма кварцита и ведёт к снижению степени извлечения кремния.

Обработка колошника печи

В процессе восстановительной плавки кремния промежуточные продукты восстановления находятся в твёрдом состоянии (SiC) и газообразном состоянии (SiO). При непрерывном поступлении продуктов восстановления в высокотемпературную зону реакций, где температура выше 1817°С, карбид кремния расходуется на образование кремния по реакции (5):

$$SiC + SiO = 2\,Si + CO \quad (1)$$

При замедлении поступления карбида кремния в высокотемпературную зону ванны, тепло электрических дуг расходуется на перегрев шихты, часть моноксида кремния в интервале температур 1710-1940°С диспропорционирует по реакции:

$$2SiO_{(г)} = Si + SiO_2. \quad (2)$$

Данная реакция экзотермична, что приводит к дальнейшему перегреву колошника. Кроме того, продукты диспропорционирования в данном интервале температур находятся: кремний в жидкой фазе, кремнезём в пластичном (кварцевое стекло), а это значительно уменьшает газопроницаемость колошника. Это процессы протекают на глубине 300-500 мм от поверхности колошника, поэтому газы, которые ранее фильтровались через рыхлую шихты, в этом случае стремятся покинуть реакционную зону в наиболее горячих местах (вдоль электродов), что приводит к местным газовыделениям в виде "свищей" и потерям кремния.

Высокая химическая активность свежей шихты приводит образованию нестабильных карбидов кремния с высокой скоростью взаимодействия с другими продуктами реакции, предотвращает образование стабильного карбида кремния с низкой реакционной способностью, поддерживает постоянную скорость схода шихты.

Таблица 2.

Реакционная способность карбидов кремния

Восстановитель	Реакционная способность			Температура начала взаимодействия, К		
	SiO_2+3C	50% SiC	95% SiC	SiO_2+3C	50% SiC	95% SiC
Древесный уголь	0,292	0,270	0,261	1788	1805	1834
Нефтяной кокс	0,190	0,158	0,233	1898	1933	1943
Каменный уголь	0,219	0,204	0,242	1839	1866	–
Карбид Ачесона	–	–	0,166	–	–	1963

Для предотвращения потерь кремния, одновременно с загрузкой свежей порции шихты на колошник, производится обработка колошника машиной для его обработки. На Российских заводах, в основном, обработка проводится пневматическими машинами. Периодичность обработки колошника не реже 2-3 раз в час.

Фирма "Dango&Dienental" разработала гидравлическую загрузочно-шуровочную машину обработки колошника. Обработку ведут путём погружения жерди машины в шихту, что даёт

возможность при обработке колошника перемещать шихту, разбивая и спёкшиеся участки колошника. Обработку колошника ведут вдоль электрода, затем между электродами в центр печи. Подгребание шихты вперёд производится за счет передвижения самой машины**.** Машина имеет съёмные приспособления (мульды) для загрузки отдельных компонентов шихты в ванну печи в виде корректирующих ход печи добавок. Машины фирмы "Dango&Dienental" занимают 65-70% рынка этой техники (данным фирм “Tekma” и "Dango&Dienental").

Особое внимание следует обращать обработке колошника между электродами и центра ванны печи. В этих местах уровень колошника должен быть значительно ниже, чем у электродов, а это приведёт ведёт к увеличению активного сечения колошника.

Вращение ванны печи

Для увеличения активного сечения колошника применяется механизм вращения ванны печи. Сектор реверсивного вращения печи определяется, исходя из конструктивных особенностей здания печного корпуса каждой печи и должен иметь максимально возможные размеры. Большинство зарубежных производителей применяют круговое вращение ванны.

Фирма «Элкем» разработала и поставила несколько печей с двойным вращением ванн – кольцо Крогскруда. Ванна печи, в этом случае, делится на две части, верхнее кольцо высотой ~ ¼ глубины ванны вращается вокруг вертикальной оси со скоростью 18-24 часа/оборот, нижняя часть ванны печи вращается в противоположную сторону со скоростью 90-120 часов/оборот. Один из недостатков данной конструкции – износ футеровка в зоне контакт двух частей ванны, периодическое выбивание СО по линии разъёма.

Оптимальная скорость вращения ванны печи (90-100 часов/оборот, с круговым вращением ванны печи.

Профиль реакционных зон ванны печи

После обработки колошника реакционная зона должна представлять из себя полость вокруг электрода раскрытая вверх усеченным конусом (основанием вверх) с нижним диаметром равным 1,6-1,8 диаметра электрода и верхним диаметром не менее 2,8-2,8 диаметра электрода с углом между основанием и образующей конуса 30-45º. При своевременной обработке колошника с применением необходимых для этой цели механизмов (способных обработать поверхность колошника на глубину не менее 1000 мм) массообменные процессы протекают по всему сечению колошника, печь работает без спечённой шихты на колошнике. В этом случае на печи отсутствуют местные газовыделения.

Так работают все зарубежные заводы и Китайские заводы в том числе. Шихта на колошнике прошивается машиной в любом месте колошника, т. е. поддерживается в рыхлом состоянии, отходящие газы адсорбируются углеродистыми восстановителями, что приводит к повышению степени извлечения кремния в расплав.

При круговом вращении ванны печи профиль сечения ванны имеет несколько иной вид:

– в центре ванны печи небольшая круговая настыль, высотой 1/4 глубины ванны (внутренняя стенка жёлоба),
– под электродами жёлоб с диаметром, близким к величине диаметра реакционного тигля под электродами,
– у стен футеровки ванны печи небольшая настыль, наружние стенки кругового жёлоба, высотой близкой к 1/4 глубины ванны печи.

Практически весь восстановленный кремния скапливается в круговом жёлобе и беспрепятственно выходит из печи через лётку, находящуюся под электродом в месте, оборудованном для выпуска кремния.

Идеальная технология

Шихта

В печном кармане хранится одна навеска шихты, которая за один приём загружается на колошник.

Допускается в печных карманах запас шихты, в которой равномерно распределены рудная часть и восстановители. Запас шихты в карманах постоянно и непрерывно пополняется и поддерживается постоянный уровень шихтовых материалов.

Обработка колошника

Колошник печи обрабатывается, с установленной нормативной документацией периодичностью, не реже двух раз в час, с рыхление всего объёма шихты в активном сечении колошника ванны печи на глубину не менее 0,7 – 0,8 диаметра электрода. При рыхлении всего объёма колошника, периодичность загрузки шихты и обработки может быть уменьшена до двух раз в час.

Вращение ванны

Вращение ванны печи круговое, или реверсивное, позволяющее сомкнуть зоны активного схода шихты вокруг каждого электрода. Скорость вращения не медленнее 160 часов/оборот, при оптимальном 90-100 часов/оборот.

Геометрия ванн

Диаметры электродов соответствуют подводимой мощности.

Диаметр ванны печи соответствует подводимой мощности.

Диаметр распада электродов, при круговом вращении ванны печи, может быть увеличен, для повышения сопротивления печного контура на колошнике ванны печи.

Глубина ванны печи соответствует физическим свойствам применяемого кварцевого сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Толстогузов Н. В. Теоретические основы и технология плавки кремнистых и марганцевых сплавов, - М.: Металлургия. 1992. - 283 с.
2. Куликов И. С. Термодинамика оксидов. Справочник. М., Металлургия, 1986, 344 с.
3. Ёлкин К.С., Зельберг Б.И. и др. Производство кремния. Справочник металлурга, С-Пб, МАНЭБ, 2013, 364 с.
4. Ёлкин К.С., Ёлкин Д.К. Исследования физических свойств и реакционной способности переходных фаз углеродистых восстановителей применительно к производству карбида кремния. Сб. научных статей «Совершенствование технологии и оборудования в производстве кремния и кремнистых ферросплавов», Красноярск, 2012, с. 16-18.

THEORETICAL ASPECTS AND PRACTICE OF GUIDING OF RECOVERY MELTING OF SILICON

K.S. Elkin

«RUSAL Engineering and Technological Centre» LLC, Krasnoyarsk, Russia

Technical and economic indices of production of metal silicon are characterized by a key indicator – a level of extraction of silicon from silicic raw materials.

Melting of silicon in the rudovosstanovitelnykh furnaces is carried the continuous method, with constant loading on a surface of a koloshnik of the dosed furnace charge.

The complexity of technological process of restoration of silicon is connected from the intermediate products of restoration: gaseous monoxide of silicon – SiO, and the condensed carbide of silicon which result of interaction leads to formation of silicon.

As silicon carbide in a trough of the furnace can be in different polymorphic statuses, receiving primary carbide of silicon of a cubic singoniya as gesagonalny carbide of silicon more stands and its interaction with silicon monoxide with formation of silicon requires more high temperatures that has an adverse effect on effectiveness of process of receiving silicon is important.

Reactionary ability of carbides of silicon

Reducer	Type SiC	The reactionary ability			Temperature of begin interactions, K		
		SiO_2+3C	50% SiC	95% SiC	SiO_2+3C	50% SiC	95% SiC
Wood Charcoal	3C	0,292	0,270	0,261	1788	1805	1834
Oil coke	2H	0,190	0,158	0,233	1898	1933	1943
Mineral Coal	3C	0,219	0,204	0,242	1839	1866	–
Achesona carbide	6H	–	–	0,166	–	–	1963

For prevention of formation of stable hexagonal carbide of silicon, it is necessary, when conducting melting, intake of carbon on a surface and deeper horizons of a bathtub of the furnace for catching of gaseous intermediate products of SiO. The continuity of a mass exchange is maintained by periodic processing of a koloshnik of the furnace (destruction of caked furnace charge on certain sites of a surface of a bathtub of the furnace).

Operation of the equipment with certain functions for processing of a koloshnik, giving to furnace charge on a koloshnik and in a bathtub of the furnace of a profile, necessary for the maximum mass exchange, is very important.

Support function for loosening of a koloshnik is performed by rotation of a bathtub of the furnace around a vertical axis. Possible options of rotation: reversive or circular where the circular option of rotation of a bathtub is preferable. Circular rotation gives a certain profile to melting products on the podena of a bathtub that promotes a free exit of silicon from the furnace.

On silicon production compliance of technological, power and geometrical parameters of all oven installation is important for high-performance operation of the furnace.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕДЕНИЯ БРИКЕТОВ ИЗ ПОЛУКОКСА БУРОГО УГЛЯ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКЕ ТЕХНИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Д.К. Ёлкин[1], М.К. Тимофеев[1], Д.В. Дресвянский[1], А.А. Молявко[1], К.С. Ёлкин[2]

[1] ЗАО «Кремний», г. Шелехов, Россия
[2] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

Производство кремния технической чистоты осуществляется методом карботермического восстановления кремния из кремнезема. В качестве восстановителя используют углерод, обладающий большим, чем кремний химическим сродством к кислороду при высоких температурах.

Углеродистые восстановители, предназначенные для электротермического производства кремния, должны обладать следующими физико-химическими свойствами:

- низким содержанием золы и ее благоприятным химическим составом; желательно, чтобы зола содержала максимально высокое количество шлакообразующих элементов;
- слабой склонностью к образованию упорядоченной графитной структуры, влияющей на условия проведения восстановительного процесса в электропечах;
- высоким удельным электросопротивлением, обеспечивающим работу печи на более высоком рабочем напряжении, а значит, и при стабильных электрических характеристиках. Высокое удельное электрическое сопротивление шихты обеспечивает более глубокую посадку электродов, уменьшение выноса печными газами промежуточного продукта карботермического восстановления кремния из кремнезема (газообразного низшего оксида кремния) за пределы рабочего пространства электропечи и улучшение использования тепловой энергии;
- оптимальным гранулометрическим составом;
- высокой реакционной способностью по отношению к газообразному оксиду кремния;
- низкой плотностью, обеспечивающей наилучшее разрыхление колошникового слоя шихты;
- постоянством химического состава;
- хорошей газопроницаемостью, способствующей равномерному выделению газов на колошнике печи.

Под реакционной способностью углеродистого материала понимают его химическую активность по отношению к определенному реагенту. Реакционная способность зависит от крупности зерен восстановителя, пористости и плотности, характера поверхности, содержания примесей и т. д.

Реакционная способность восстановителя характеризуется:

- условной величиной определяемой как константа скорости реакции Будуара;
- либо по скорости взаимодействия с кремнезёмом или с газообразным монооксидом кремния.

В условиях реальной восстановительной плавки карбид кремния – первый промежуточный твердый продукт карботермического восстановления кремния из кремнезема, который в высокотемпературной зоне ванны печи является единственным носителем восстановительного потенциала.

Проведенные испытания брикетов из полукокса бурого угля в качестве восстановителя имели цель замены обогащенного Колумбийского каменного угля на брикеты из полукокса бурых углей.

Во время проведения испытаний использовалось сырьё, типично применяемое на заводе для производства кремния: кварцит Черемшанского месторождения, древесный уголь местных поставщиков, Ангарский нефтяной кокс, обогащённый каменный уголь из Колумбии и

каменный уголь из Казахстана в пропорциях, установленных для выполнения заводом производственной программы и задания по качеству. Брикеты из полукокса производства АО «Разрез Берёзовский» компании СУЭК для испытаний поступили объёмом 600 т.

Качественные показатели сырья, использованные во время проведения опытной кампании представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Качественные показатели сырья

	Технический анализ,%				Состав золы, %				Реакционная способность по CO мл/гс
	W^r	V^{daf}	A^d	Ств	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	P_2O_5	
Кварцит Черемшанский	-	-	-	-	0,050	0,155	0,01	-	-
Древесный уголь	13,8	11,6	3,55	85,8	3,13	3,87	48,2	4,62	11,7
Нефтяной кокс	9,75	9,0	0,14	9,86	9,7	20,90	3,90	0,40	0,42
Каменный уголь обогащённый	10,90	39,7	1,20	59,10	9,53	34,1	2,96	0,48	1,20
Каменный уголь Казахстан	13,2	44,03	3,43	52,54	3,25	28,1	6,41	0,35	4,3
Древесная щепа	50,1	37,4	0,43	10,0	2,3	3,6	49,4	3,7	11,8
Брикеты полукокса 15.12.2016	5,6	16,2	7,2	77,0	1,0	8,47	64,7	0,37	7,69
Брикеты полукокса 31.01.2017	4,23	15,8	7,4	76,8	1,35	8,2	66,3	0,49	7,69
Исходный полукокс	3,3	7,9	9,0	85,1	8,97	5,56	61,1	0,05	

Состояние колошника в первый период перевода печи на работу с брикетами характеризовался устойчивой посадкой электродов, но большей склонностью шихты к спеканию. Среди возможных причин - наличие в кварците повышенного количества фракции 20-40 мм. Во время одного из простоев печи с колошника были отобраны образцы брикетов, которые подверглись нагреву (рис. 1) в восстановительной атмосфере.

Загружаемые вместе с шихтой на поверхность колошника ванны печи брикеты вступают во взаимодействие с воздухом, поступающим под зонт печи и с промежуточными продуктами получения кремния (SiO). Продуктом этого взаимодействия является карбид кремния по реакции:

$$SiO + C = SiC$$

(фрагменты налета карбида кремния на образце брикета, взятого из печи (рис. 1).

Рис.1. Образцы брикетов, извлечённых из печи

Таблица 2.

Точки отбора проб брикетов на колошнике

Пробы	Место отбора	Время в печи, мин.	Объём, $см^3$	Содержание SiC, %
1	исходный	-	11,43	-
2	конус	15	6,9	4,7
3	основание конуса	25	3,41	2,0
4	поверхность колошника, печь отключена	40	2,95	-

Работа печи в этот непродолжительный период характеризовалась устойчивой работой. Проплавление шихты, под электродами фаз №1 и №2 проходил по признаку работы ферросплавных печей, самосход шихты вблизи электродов. Показатели работы печи снизились по сравнению с предыдущими периодами, из-за длительных простоев и значительным количеством мелких фракций (20-40 мм) в кварците.

При замедленном сходе шихты наблюдается окисление брикетов кислородом воздуха (пример пробы 3, 4 в Таблице 2). Повышенное окисление на колошнике (рис.2) свидетельствует о высокой химической активности частиц, составляющих основу брикета.

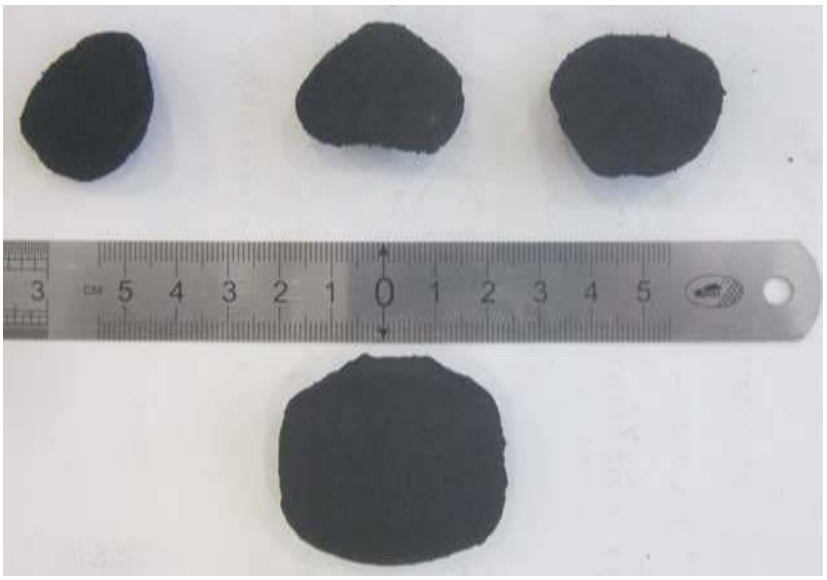


Рис. 2. Образцы брикетов, взятые с поверхности колошника при простое печи

Во время проведения испытаний были выполнены расчеты количества примесей, вносимых брикетами. Баланс примесей в кремнии, кальция и фосфора, выполнен на основании анализов сырья, таблица 1, брикетов по анализу отобранных образцов, технологические пробы. В балансе кальция учтён расход известняка за период испытаний (за базовый период взят период работы печи первые 14 суток перед испытаниями).

В течение первого периода средний расход он составил 18,7 кг/т, небольшими колебаниями ± 2-3 кг/т. Во втором периоде испытаний известняк в печь не загружали, но в течение 28,31.01, 2.02 загрузили 386 кг, средний расход составил 0,552 кг/т. В третьем периоде известняк загружался 8-10.02,2017 всего 762 кг, или 5,25 кг/т за период. В течение четвёртого периода известняк не использовался.

Прогнозное, расчётное, содержание примесей в кремнии, в среднем за период, вычислено при степени извлечения кальция – 50%, фосфора – 10%.

Полученные данные сведены в таблицу 3.

Таблица 3.

Кальций и фосфор, вносимый с шихтой, кг/т

	1 период		2 период		3 период		4 период		Базовый период	
	Ca	P	Ca	P	Ca	P	Ca	P	Ca	P
шихта	4,01	0,235	3,94	0,224	4,921	0,279	4,70	0,265	4,07	0,243
брикет	9,19	0,034	12,96	0,051	19,535	0,088	22,30	0,101	–	–
известняк	7,11	–	0,21	–	1,996	–	0	–	9,50	–
Сумма	20,3	0,269	17,11	0,275	26,452	0,367	27,00	0,366	13,57	0,243
Примеси в кремнии,%	1,015	0,0027	0,855	0,0027	1,322	0,0037	1,35	0,0036	0,678	0,0024

Выводы

1. Использование брикетов из полукокса бурого угля «Берёзовского» месторождения в качестве восстановителя для производства технического кремния в электрических печах – возможно.

2. Проведенные испытания показали возможность замены обогащённого импортного каменного угля на брикеты из полукокса бурого угля «Берёзовского» месторождения в общем расходе восстановителя на производство кремния.

3. Использование брикетов из обогащенного полукокса бурого угля снижает содержание железа в кремнии.

4. Требуют дополнительного изучения физические свойства брикетов: зависимости удельного электрического сопротивления от температуры, пористости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Толстогузов Н.В. Теоретические основы и технология плавки кремнистых и марганцевых сплавов. М., Металлургия, 1992, 239 с.
2. Schei A., Larsen K.A. Stoichiometric model of the ferrosilicon procoss. Proc. 39 th electric furnace conf., Houston, 1981, p. 81-86.
3. Ёлкин К.С. Совершенствование восстановительной плавки кремния // Тез. докладов Всесоюзной научно-технической конференции «Научно-технический прогресс и повышение качества при производстве кремния». – Иркутск. 1991. С. 2-3.
4. Ёлкин К.С., Зельберг Б.И., Баранцев А.Г. и др. Производство кремния. Справочник металлурга, С-Пб, МАНЭБ, 2013, 345 с.

INVESTIGATION OF THE OF THE BROWN CHAR BRIQUETTES BEHAVIOR IN THE REDUCING SMELTING OF TECHNICAL SILICON

D.K. Elkin[1], M.K. Timofeyev[1], D.V. Dresvyanskiy[1], A.A.Molyavko[1], K.S. Elkin[2]

[1] Kremniy JSC, Shelekhov, Russia

[2] RUSAL Engineering Technological Center LLC, Krasnoyarsk, Russia

Industrial grade silicon is produced using silicon carbothermic reduction from silica. As reducing agent carbon which at high temperatures is chemically closer to oxygen than silicon.

Carbon reducers used for the silicon electrothermal production shall have the following physico-chemical properties:

– low ash content and advantageous chemical composition;
– mild propensity to ordered graphite structure formation;
– high specific electrical resistance;
– high reactivity to silicon oxide gas;
– constant chemical composition.

To improve the silicon quality and replace imported low-ash coal brown coal char bricks were tested as reducing agent to substitute for the clean Colombian coal.

During the tests raw materials normally appplied at the plant to produce silicon was used: quartzite from Cheremshanskoye Field, charcoal from local suppliers, Angarsk petroleum coke, clean coal from Colombia and Kazakhstan in the ratio set by the plant to fulfill the production program and meet quality specifications.

The mouth state during the smelter operation on bricks was characterized by the stable electrode setting but higher propensity of the charge to baking. The charge foundering under the electrodes was performed as per the ferroalloy smelter operation principle, the charge sliding was near the electrodes. In case of delayed charge sliding bricks were oxidized by the air oxygen. Increased oxidation on the mouth is an evidence of the high chemical activity of the particles making up the brick base.

During the tests the admixtures brought in by the bricks were calculated. The amount of the admixtures in the silicon, iron reduced compared with the typical charge.

Conclusions:

The tests conducted demonstrated the possibility of the replacement of the clean imported coal for the bricks of brown coal char in the total consumption of the reducing agent for the silicon production.

The use of clean brown coal char bricks reduces the iron quantity in the silicon.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УГЛЕЙ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ

О.И. Нохрина, И.Д. Рожихина, И.Е. Ходосов

Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк, Россия

Введение

Наряду с рудной составляющей основным компонентом при производстве ферросплавов является углеродистый восстановитель. Анализ современного состояния сырьевой базы углеродистых восстановителей для производства ферросплавов выявил проблему, которая является актуальной на сегодняшний день и отражается в ощутимом дефиците металлургического кокса [1, 2]. Потенциально возможное наращивание объемов производства усугубляет нехватку кокса, что неизбежно приводит к росту сырьевых проблем. Для решения этих проблем постоянно ведется поиск новых углеродистых восстановителей – заменителей кокса. Одними из таких альтернативных коксу восстановителей могут быть энергетические угли, используемые без предварительной термической обработки в электротермическом производстве.

На кафедре металлургии черных металлов СибГИУ были проведены исследования влияния физико–химических свойств углей разных марок на процессы восстановления марганца, кремния и железа из оксидов, входящих в состав марганцевой руды, кварцита и железной руды.

Материалы

В экспериментах использовали коксовую мелочь и угли Кузбасса: уголь бурый марки Б2; уголь длиннопламенный марки Д; уголь тощий марки Т. Выбранные марки углей отличаются своими физико-химическими характеристиками и условиями метаморфизма [3, 4]. Результаты технического анализа восстановителей приведены в таблице 1, состав золы восстановителей – в таблице 2.

Таблица 1.

Технический анализ восстановителей

Восстановитель	Характеристика			
	C_{fix}	A^d	V^{daf}	W^r
Уголь марки Б2	49,1	7,83	42,1	24,7
Уголь марки Д	55,6	5,64	36,2	10,4
Уголь марки Т	76,3	8,34	9,34	5,1
Коксовая мелочь	84,4	12,3	2,1	1,2

Таблица 2.

Химический состав золы восстановителей

Восстановитель	Химический состав, %						
	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	SiO_2	P_2O_5	S
Уголь марки Б2	10,30	5,40	45,30	5,90	26,90	0,20	0,68
Уголь марки Д	8,17	25,60	9,70	3,70	50,00	1,80	0,61
Уголь марки Т	16,40	25,00	5,38	1,66	47,90	0,75	0,16
Коксовая мелочь	13,12	23,72	5,15	1,76	47,81	0,69	0,02

Эффективность использования энергетических углей в качестве углеродистых восстановителей связана с процессами их термического разложения. При этом на основе технических характеристик и химического состава невозможно предугадать характер процесса термического разложения. В связи с этим были проведены лабораторные исследования процессов термического разложения исследуемых марок углей. Исследования показали, что процесс протекает в две основные стадии: стадия I – удаление гигроскопической и коллоидносвязанной влаги; стадия II – резкое изменение массы угля, вызванное выделением продуктов газификации угля (рисунок 1).

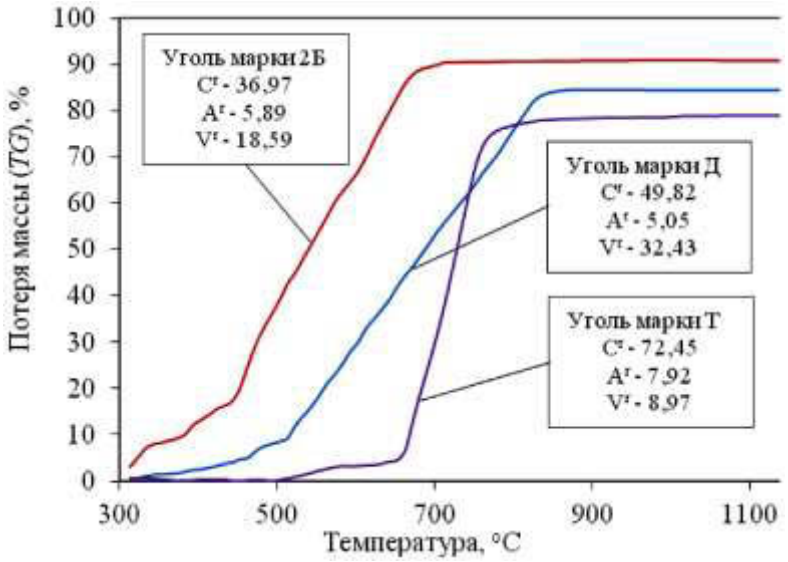


Рис. 1. Изменение массы углей от температуры при нагреве в печи термоанализатора

Из полученных данных следует, что II–я стадия для бурого угля начинается при температуре 443 К, то есть на 60 градусов ниже, чем термическое разложение длиннопламенного угля, и на 210 градусов ниже чем тощего. Количество газообразных продуктов, выделяющихся при термическом разложении бурого угля, существенно больше, чем при разложении длиннопламенного и тощего. Потеря массы бурого угля составила 90,6 %; длиннопламенного – 84,5 %; тощего – 78,3 %. Процесс термического разложения длиннопламенного угля протекает менее интенсивно в сравнении с остальными рассматриваемыми марками углей. Анализ газов, выделяющихся при термическом разложении углей (таблица 3) показал, что газовая фаза углей преимущественно состоит из H_2. Наибольшее количество H_2 содержится в газовой фазе бурого угля, а наибольшее количество CO содержится в газовой фазе коксовой мелочи и длиннопламенного угля.

Таблица 3.

Состав газа при нагреве восстановителя до 1173 К

Восстановитель	Состав газа, %					
	CO_2	CO	H_2	CH_4	O_2	N_2
Уголь марки Б2	11,47	6,09	75,59	6,63	0,22	–
Уголь марки Д	10,73	16,03	66,01	4,86	2,36	–
Уголь марки Т	2,21	13,55	72,67	3,85	0,82	6,89
Коксовая мелочь	29,52	53,38	11,59	3,96	1,55	–

Лабораторные исследования

Изучение процессов твердофазного восстановления железа из оксидов гематит-магнетитовой руды (состав, %: $Fe_{общ}$ – 52,3; SiO_2 – 19,15; Al_2O_3 – 3,13; P_2O_5 – 0,072; S – 0,42) проводили с использованием в качестве восстановителей углей указанных марок. По результатам установлено, что при восстановительном обжиге рудоугольных композиций при температурах 1273-1473 К и времени 60 мин. возможно получение металлизованных материалов с содержанием $Fe_{мет}$ 82-85 %, SiO_2 10-12 %, Al_2O_3 3,2-3,9 %, S 0,75-0,125 % [5]. При этом количество угля в рудоугольной смеси должно соответствовать недостатку относительно стехиометрически необходимого по реакции: $Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO$, равному 0,8. При металлизации также важно обеспечивать высокий восстановительный потенциал газовой фазы в печи, для достижения чего необходимо осуществлять подачу горячих продуктов термического разложения углей. Уголь подвергается безкислородному нагреву при температурах 873-1073 К в результате чего образуются газообразные продукты его термического разложения. Для нагрева угля возможно использование перегретого пара полученного при рекуперации тепла отходящих газов, образующихся при восстановительном обжиге.

По результатам исследования установлено, что угли с более низкой степенью метаморфизма и высоким содержанием летучих (бурый, длиннопламенный) обладают более высокими восстановительными свойствами при твердофазном восстановлении железа из оксидов, при этом для бурого угля характерно высокое содержание минеральной части, в состав которой входят оксиды кальция. Зольный остаток бурого угля участвует в образовании первичных шлаковых фаз, в результате чего при температуре более 1523 К происходит замедление восстановительных процессов и слипание окатышей с образованием спеков. Изучение процессов образования шлаковых фаз при твердофазном восстанолвении железа из оксидов, позволило установить некоторое закономерности данных процессов. Определено, что активное образование первичных шлаковых фаз происходит при повышении температуры металлизованного материала, в котором соотношение между оксидами кремния и оксидами недовосстановленного железа находится в диапазоне 0,3-0,4 [6].

В рамках исследований для оценки влияния газовой фазы углеродсодержащих материалов была проведена серия экспериментов по бесконтактному восстановлению марганцевой руды Селезеньского месторождения (состав, %: $Mn_{общ}$ – 37; $Fe_{общ}$ – 11; Al_2O_3 – 1,25; SiO_2 – 15,5; CaO – 2,03; P_2O_5 – 0,11). В графитовый тигель, на дне которого находился восстановитель фракции 5 мм, помещали образец предварительно отшлифованной марганцевой руды на молибденовую решетку, расположенную на расстоянии 1 см от восстановителя. Тигель устанавливали в предварительно разогретую печь сопротивления с угольным трубчатым нагревателем и выдерживали в течение 10 мин при 1073 К. Для полученных образцов проводили структурный и рентгенофазовый анализы.

Результаты анализов показали, что использование энергетических углей без их предварительной термической обработки положительно влияет на восстановление элементов из оксидов исследуемой марганцевой руды. Продукты термического разложения углей смещают процесс восстановления высших оксидов марганца в зону более низких температур [7].

Механизм восстановления кремния из диоксида кремния кварцита существенно отличается от механизма восстановления марганца. При изучении факторов, влияющих на степень восстановления компонентов из оксидов кварцита, было установлено, что при частичной замене кокса длиннопламенными или бурыми углями увеличивается извлечение кремния из диоксида кремния кварцита. Для определения влияния природных восстановителей на степень восстановления кремния из диоксида кремния кварцитов провели эксперименты по бесконтактному взаимодействию восстановителей с кварцитом. В тигель из карбонитрида бора помещали навеску, состоявшую из кварцита и восстановителя (графит), затем сверху на расстоянии 10 мм от навески на молибденовой решетке помещали кокс и угли (длиннопламенный и бурый, фракця 20 мм.). Тигель устанавливали в предварительно нагретую печь сопротивления. После изотермической выдержки при температуре 1973 К и продолжительности 60 мин образцы кокса и углей оценивали визуально, а также проводили химический и рентгенофазовый

анализы. Результаты анализов показали, что при бесконтактном восстановлении кремния из диоксида кремния кварцита продукты термического разложения энергетических углей и образующийся углеродистый остаток способствуют более полному улавливанию монооксида кремния, что приводит к увеличению степени восстановления кремния [8].

Заключение

В результате проведенных исследований установлено участие газовой фазы, образующейся при термическом разложении энергетических углей в процессах твердофазного восстановления железа, а также восстановления марганца из оксидов марганцевой руды. Выявлено, что продукты термического разложения углей и образующийся углеродистый остаток приводят к увеличению извлечения кремния из диоксида кремния, входящего в состав кварцита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев В.П. Углеродистые восстановители ферросплавного производства. Альтернативные решения / В.П. Воробьев, А.Д. Голунов, А.В. Игнатьев // Сталь. - 2008. - № 8. С. 67.
2. Страхов В.М. Альтернативные углеродистые восстановители для ферросплавных производств // Кокс и химия. – 2009. - № 1. С. 20 – 25.
3. Мизин В.Г., Серов Г.В. Углеродистые восстановители для ферросплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 272 с.
4. Штумпф Г.Г. Физико-технические свойства горных пород и углей Кузнецкого бассейна: Справочник / Г.Г. Штумпф, Ю.А. Рыжков, В.А. Шаламанов, А.И. Петров. – М: Недра, 1994. – 447 с.
5. Nokhrina O.I., Rozhihina I.D., Hodosov I.E. / The use of coal in a solid phase reduction of iron oxide // В сборнике: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 6. Сер. "6th International Scientific Practical Conference on Innovative Technologies and Economics in Engineering" 2015. С. 012045.
6. Nokhrina O.I., Rozhihina I.D., Hodosov I.E. / A study on the production processes of granulated iron // В сборнике: IOP Conference Series: Materials Science And Engineering 19, Technologies, Innovation, Quality. Сер. "XIX International Scientific Conference on Metallurgy: Technologies, Innovation, Quality, Metallurgy 2015" 2016. С. 012003.
7. Лазаревский П.П. Исследование влияния физико-химических свойств углей на восстановление марганца и кремния из оксидов / П.П. Лазаревский, Ю.Е. Романенко, И.Д. Рожихина, О.И. Нохрина // Сталь. – 2015. - № 5. С. 45 – 48.
8. Рожихина И.Д. Альтернативные углеродосодержащие материалы в восстановительных процессах получения марганцевых, хромистых сплавов и металлизованного железа / И.Д. Рожихина, Ю.Е. Романенко, П.П. Лазаревский, И.Е. Ходосов // Металлургия: технологии, управление, инновации, качество. Труды XVIII Всероссийской научно-практической конференции. под ред. Е.В. Протопопова. Новокузнецк, 2014. – С. 128 – 136.

THE USE OF STEAM COALS IN RECOVERY PROCESSES

O.I. Nockrina, I.D. Rozikhina, I.E. Khodosov

Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia

The main component by production of ferroalloys is the carbonaceous reducer. There is an urgent problem in notable deficiency of metallurgical coke. For the solution of these problems search of new carbonaceous reducers – coke substitutes is constantly conducted.

The coke trifle and coals of Kuzbass were used: coal brown brands – B2; coal long-flame brands – D; coal lean brands – T. The chosen brands of coals differ in the physical and chemical characteristics and conditions of a metamorphism. Laboratory researches of processes of thermal decomposition of coals were conducted. Process proceeds in two main stages: a stage of I – removal of hygroscopic and moisture; a stage of II – sharp change of mass of coal (allocation of products of gasification of coal). The analysis of gases showed that the gas phase of coals mainly consists of H_2. The greatest number of H_2 contains in a gas phase of brown coal, and the greatest number of CO contains in a gas phase of a coke trifle and long-flame coal.

Probes included experiments on restoration of iron in a solid phase from iron ore, manganese contactless reduction from oxides of ore and a silicon from quartzite. Experiments were made by means of the laboratory furnace with the graphite heater (resistance furnace), crucibles, lattice molybdenum. Is as a result established that coals with lower degree of a metamorphism and high content flying have higher recovery properties at solid-phase restoration of iron, at the same time the high content of a mineral part which part calcium oxides are is characteristic of brown coal. It is defined that active formation of primary slag phases happens at temperature increase of metal-material in which the ratio between oxides of silicon and oxides of FeO is in range of 0,3-0,4. Experiments on contactless restoration of manganese ore are made. It is defined that use of steam coals without their preliminary heat treatment positively influences restoration of elements from oxides of the studied manganese ore. It is defined that at partial replacement of coke with long-flame or brown coals extraction of silicon from quartzite silicon dioxide increases. It is established that at contactless restoration of silicon from quartzite silicon dioxide products of thermal decomposition of steam coals and the formed carbonaceous rest promote fuller catching of monoxide of silicon that leads to increase in extent of restoration of silicon.

As a result of the conducted researches participation of the gas phase which is formed at thermal decomposition of steam coals in processes of solid-phase restoration of iron, and also restoration of manganese of oxides of manganese ore is established. It is revealed that products of thermal decomposition of coals and the formed carbonaceous rest lead to increase in extraction of silicon from dioxide of the silicon which is a part of quartzite.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ КВАРЦА И ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ШИХТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАВКИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Н.Н. Зобнин

Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова,
г. Шымкент, Республика Казахстан

Важнейшими задачами совершенствования производства металлургического кремния методом электротермической плавки является повышение степени извлечения кремния в металл, снижение удельного расхода электроэнергии и выхода микро кремнезёма. Электротермическая плавка кремния сложный процесс, зависящий от большого числа факторов. К значимым входным параметрам процесса можно отнести термическую стойкость кварца, т.е. способность этого материала сохранять исходный гранулометрический состав в результате резкого изменения температуры. О значимости этого показателя известно давно [1]. Однако почти нет сведений о том, как именно влияет термическая стойкость кварца на показатели процесса и о том, как не только качественно, но и количественно оценивать термическую стойкость кварцевого сырья. При оценке этого параметра эксперты допускают использование таких определений как больше, меньше, хуже, лучше и т.п., что далеко от научного подхода к какой-либо проблеме.

Традиционная методика определения термической стойкости кварца заключается в нагреве в печи до температуры 1300^0С и выдержке в течение 1 ч кусков кремнезёмсодержащего материала размерами 20-30 мм. Если после охлаждения заметно существенное разрушение материала, то данный продукт имеет неудовлетворительное качество для металлургического процесса. Если этого не произошло, далее проводится вращение кварцевого сырья на барабане (в течение 2 мин со скоростью вращения барабана 40 об/мин) с последующим рассевом исследуемого материала на ситах размерами 20 мм, 10 мм, 4 мм и 2 мм. Если наблюдается значительное разрушение (большая часть материала составила менее 10 мм), то данный материал будет работать в РТП хуже, чем термостойкий кварц [1]. Источник [2] приводит данные по изучению термической стойкости кварцевого сырья только лишь с использованием нагрева образцов без последующей механической обработки во вращающемся барабане. Однако результаты этого исследования никак не увязаны с дальнейшими технологическими показателями плавки технического кремния из такого сырья.

Также не однозначно мнение специалистов по поводу того, какой размер частиц шихтового материала необходим для достижения оптимальных показателей плавки. В литературе есть указание, что кварц, перерабатываемый в печах мощностью 6,5-22,5 МВА должен быть фракции 20-80 мм [3, 4], источник [2] утверждает, что кварц должен быть фракции 20-100 мм и здесь же далее по тексту есть рекомендации для кварца 4-100 мм и 10-100 мм. Полукокс должен быть фракции 2-15 мм по мнению одного автора [4], а по данным другого [2] – 8-25 мм и здесь же [2] 0-80 мм. Для древесного угля [2] – 6-80 мм по другому источнику 5-80 [4]. По каменному углю рекомендуют фракцию 0-80 мм [2], древесная щепа размерами 30*100 мм [4]. Наибольшее расхождение мнений наблюдается по гранулометрическому составу кварца, полукокса. Наиболее общепринятыми являются представления о гранулометрическом составе древесного угля. Очень мало сведений о том какую фракцию каменного угля следует использовать при выплавке металлургического кремния. Сомнения вызывает то, что рекомендуемые пределы по этим материалам допускают отклонения в размерах частиц в 10-12 раз. Сложно понять, каково распределение частиц по размерам внутри этой фракции. Такое различие между верхним и нижним пределами может нарушить как химический процесс восстановления, так и газодинамику слоя шихты. Вероятно, оптимальный гранулометрический состав при выплавке кремния

величина не постоянная и зависит от конструктивных особенностей плавильного пространства печи, электрических параметров печного трансформатора и термической стойкости кварцевого сырья. В каждом конкретном случае необходимо осуществлять оптимизацию гранулометрического состава шихтовых материалов.

Регулярно в практике электротермии металлургического кремния возникают существенные отклонения в худшую сторону от идеальных показателей плавки, т.е. от удельного расхода электроэнергии 12 МВт*ч/т, извлечения кремния – 80-85%, выхода микрокремнезема – 500 кг/т технического кремния. Во многом это объясняется изменением физико-химических свойств основного сырья. Сырье, в большинстве случаев, должно перерабатываться то, которое имеется в наличии. В первую очередь для улучшения показателей производства используется оптимизация электрического режима. В том случае, если этот фактор воздействия не оказывается действенным, следующим этапом следует использовать оптимизацию гранулометрического состава.

Подобная проблема возникла в условиях кремниевого завода – ТОО «Тау-Кен-Темир», являющегося дочерним предприятием национальной компании «Тау-Кен-Самрук». Данное предприятие работает с 2014 года в г. Караганда. Сырьевой базой предприятия является месторождение кварца «Актас», расположенное в Улытауском районе Карагандинской области в 130 км северо-западнее г. Жезказган. Кварц данного месторождения отличается высокой чистотой, что делает его наиболее привлекательным сырьем для выплавки технического кремния высших марок. Общий запас кварца на месторождении составляет более 4 млн. тонн, при этом ежегодный объем добычи составляет 72 тыс. тонн жильного кварца [5].

Помимо этого месторождения государственный баланс Республики Казахстан по состоянию на 01.01.2011 г. учитывает сведения о запасах 19 месторождений горного хрусталя и кварцевого сырья, из них Акшокы 3 – АО "СПК "Сарыарка" (Карагандинская область) и Сарыкульское – ТОО "Кварц" (Алматинская область). Балансовые запасы кварцевого сырья по состоянию на 01.01.2011 года по сумме категорий А+В+С1 составляют: кристаллосырья – 1679,9 т, пьезооптического кварца – 1891 кг/мбл, горного хрусталя – 591,1 т, молочно-белого жильного кварца – 8082,01 тыс. т, гранулированного кварца – 104 тыс. т; по категории С2: кристаллосырья – 1203,2 т, пьезооптического кварца - 1432 кг/мбл, горного хрусталя – 168,2 т, молочно-белого жильного кварца – 621,4 тыс.т [6].

По отчетности ТОО «Тау-Кен-Темир» за 2016 год среднегодовые технико-экономические показатели плавки кремния из Акстаского кварца были следующие: расход технологической электроэнергии в расчете на кремний фракции 0-300 мм – 16,0 МВт·ч/т, извлечение кремния в металл – 64,8%, выход микрокремнезема – 1 т/т кремния. Такие показатели существенно ухудшали экономику производства. Были испробованы различные подходы к решению данного вопроса. Однако они не обеспечивали улучшения ситуации. Тогда было решено обратить внимание на термическую стойкость используемого кварца и провести соответствующие исследования. То, что Актаский кварц обладает очень низкой термостойкостью, обнаруживается при визуальном наблюдении. В момент, когда данный материал оказывался на колошнике, он сразу начинал разрушаться. Основная идея планируемого исследования заключалась в том, что чем ниже термостойкость кварца, тем больше должен быть исходный размер его кусков. В этом случае сырье успеет поступить с колошника в зону интенсивных химических реакций до того как распадется в пылевидную массу.

Было проведено лабораторное исследование термической стойкости кварцев Актаского и Сарыкульского месторождений и промышленные исследования влияния гранулометрического состава шихтовых материалов на технико-экономические показатели производства при использовании кварцев этих месторождений.

Лабораторные исследования термической стойкости кварцев проводился в строгом соответствии с рекомендациями компании – производителя рудотермических печей, установленных в ТОО «Тау-Кен-Темир» – SMS Demag (Германия). Образец кварца фракции 20-30 мм помещали в тигель и выдерживали при 1300°С в течение одного часа. Доставали образец и охлаждали при комнатной температуре. Просевали образец на ситах 20-10-4- и 2 мм. Фракцию

+ 20 мм помещали в барабан диметром 200 мм, глубиной 100 мм с четырьмя 17 мм ребрами на стороне. Барабан поворачивали 80 раз со скоростью вращения около 40 об/мин. Далее образец снова просеивали на ситах 20-10-4- и 2 мм. Компания «SMS Demag» приводит гранулометрические кривые, полученные в ходе испытаний по данной методике кварцев с низкой, средней и высокой термостойкостью (не опубликованные данные). Эти кривые позволяют судить о пригодности проверенного по этой методике кварцевого сырья для выплавки технического кремния. На рисунке 1 представлены сравнительные гранулометрические кривые по данным SMS Demag и результаты исследования термической стойкости Актаского и Сарыкульского кварцев. Как видно из представленных данных Актаский кварц по выходу фракций 2-10 мм можно назвать сырьем со средней термической прочностью. Однако далее его показатели отклоняются в сторону кварца с низкой прочностью и в районе 20 мм пересекают гранулометрическую кривую кварца с наиболее низкими показателями. Сарыкульский кварц по выходу фракций 2-10 мм можно было бы назвать сырьем с высокой термостойкостью, но далее его термостойкость можно оценить как промежуточное между средним и высоким.

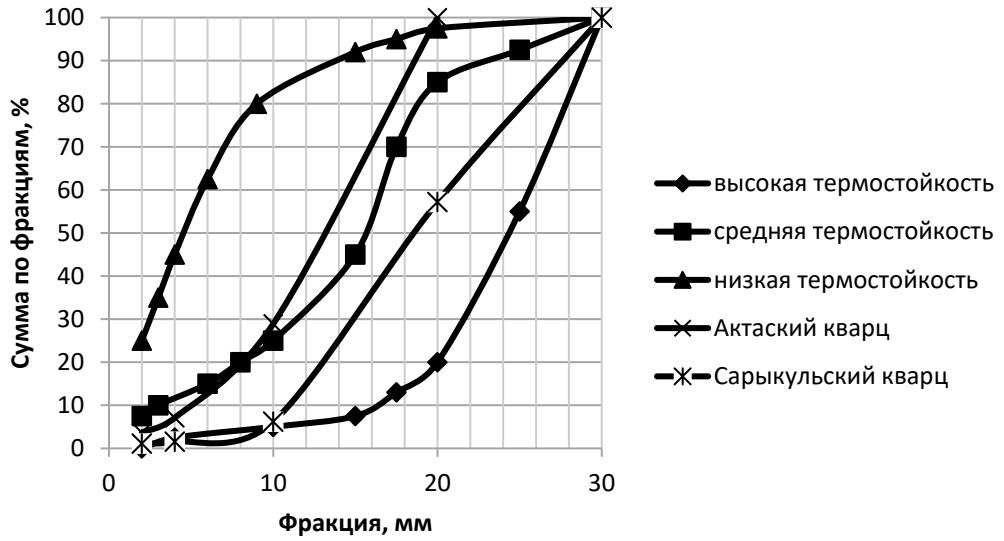


Рис. 1. Гранулометрические характеристики кварцев различной термостойкости по данным SMS Demag и результаты исследования кварцев месторождений Актас и Сарыкуль

Как видно из результатов анализа кривых гранулометрического состава кварцев подвергнутых исследованию на термическую стойкость применение Сарыкульского кварца для выплавки кремния обеспечит существенное улучшение показателей процесса. С этой целью ТОО «Тау-Кен-Темир» закупило опытную партию кварца этого месторождения. Первая кампания плавок с использованием Сарыкульского кварца в течение 5 суток потерпела неудачу. Закупленный кварц фракции 20-300 мм и среднего логарифмического диаметра частиц 158 мм закварцевал колошник печи. Среднее логарифмическое значение рассчитывали здесь и далее из-за существенных различий между верхним и нижним пределом диаметра. Из этого мы сделали вывод, что частица кварца в ходе плавки подвергается двум противоположно направленным процессам – оплавлению с последующим агрегированием с одной стороны, и термическому распаду с другой стороны. Скорость этих процессов должна быть примерно равна. В нашем случае оплавление поверхности частиц кварца привело к их сращиванию в единую массу, к закварцеванию.

Была проведена большая организационная работа с поставщиками сырья и сформировано несколько партий кварца обоих месторождений с различным фракционным составом. Проведены опытные кампании плавок, в ходе которых варьировали средний логарифмический диаметр кусков кварца.

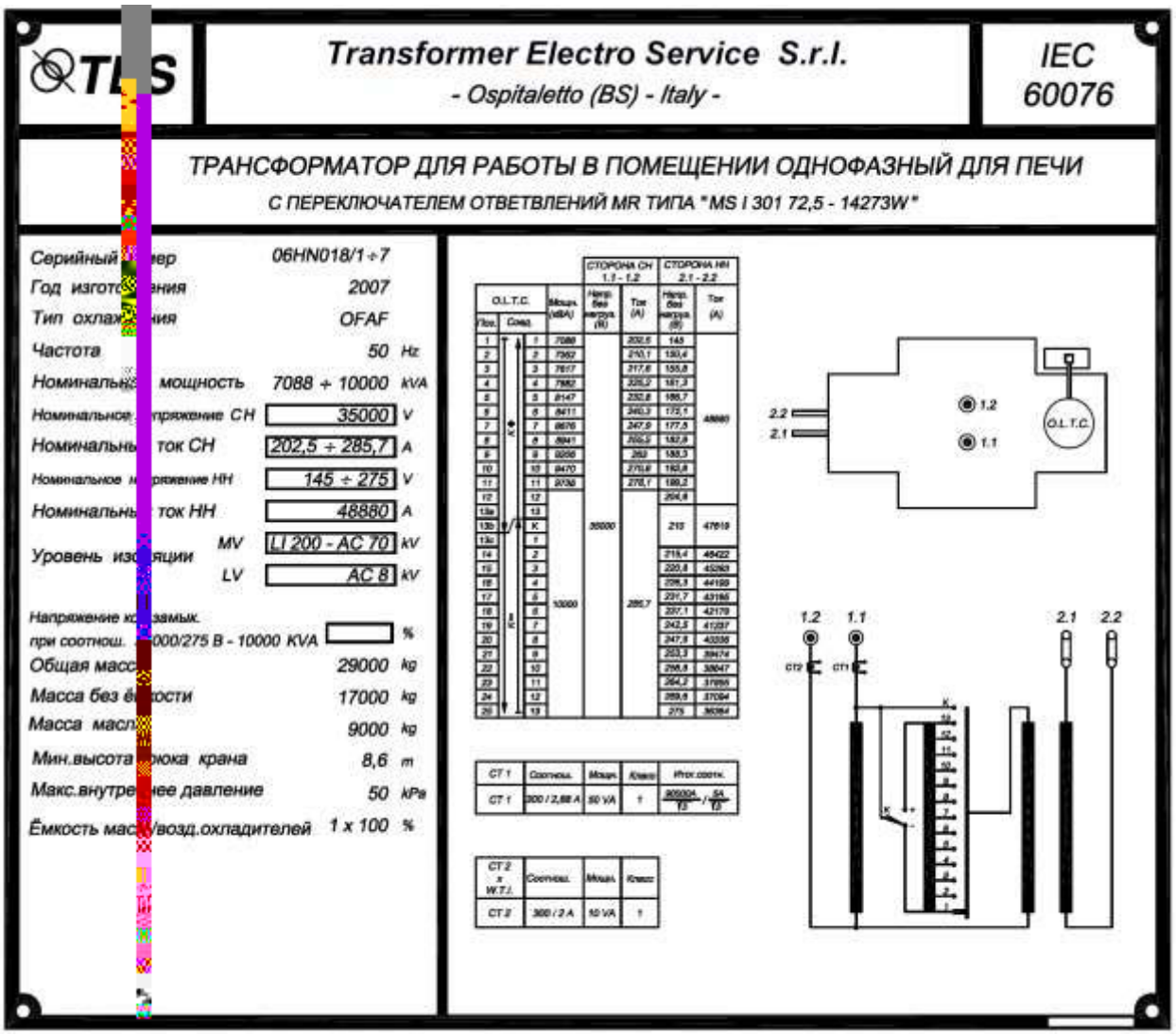


Рис. 2. Электрические параметры печного трансформатора мощностью 10 МВА ТОО «Тау-Кен-Темир»

Химический состав Актаского кварца на период проведения настоящего исследования приведен в таблице 1. Содержание твердого углерода полукокса – 85-88%, каменного угля – 48-52%, древесного угля – 89-92%. Зольность всех восстановителей колебалась в пределах 1,5-5,5%. Состав шихты кварц – 700 кг, древесный уголь – 214 кг, каменный уголь Шубаркульского месторождения – 118 кг, полукокс Карагандинский – 70 кг, древесная щепа – 253 кг.

Таблица 1.

Химический состав кварцев Сарыкульского и Актаского месторождений на период исследований

Наименование кварца	Химический состав, %				
	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	TiO_2
Актаский	99,88	0,03	0,08	0,004	0,003
Сарыкульский	99,91	0,06	0,01	0,01	0,001

Исследование осуществлялось на одной из двух трехэлектродных рудотермических печей мощностью 30 МВА. Печь питается от трех печных трансформаторов мощностью 10 МВА каждый. Основные электрические параметры печных трансформаторов представлены на рисунке 2. Трансформаторы не подсоединены поодиночке к каждому электроду, а каждый трансформатор подсоединен через два электрода. Это означает, например, что отсутствует возможность увеличения мощности только на одном электроде путем увеличения мощности на одном трансформаторе. Электрический режим процесса плавки – номинальное вторичное фазное напряжение – 118 В (102-105 В с «посадкой»), рабочий ток электрода 70-75 кА, активная мощность печи 17-18 МВА, cosφ = 0,70-0,75. Дальнейшее насильственное увеличение мощности приводит к резкому снижению показателей процесса. Мы предполагаем, что это вызвано чрезмерно высокой плотностью мощности на площадь распада электродов, которая была принята при проектировании печи. Этим объясняется, наблюдаемый во всех ситуациях, ускоренный сход шихты по оси печи даже при максимальном разведении электродов. Однако это будет отдельной темой наших исследований.

Геометрические параметры – диаметр плавильной ванны – 6900 мм, общая глубина ванны – 3246 мм, высота углеграфитовых блоков горновой части – 1400 мм, диаметр графитовых электродов – 1272 мм, диаметр распада электродов – 2900-3250 мм (в период испытаний был установлен максимальный распад электродов). Ванна печи предусматривает вращение со скоростью 2-5 об/сутки.

Гранулометрический состав прочих материалов поддерживался на постоянном уровне. Соответствующие данные приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Гранулометрические параметры углеродистых восстановителей принятые в процессе исследования

Наименование материала	Гранулометрические параметры			
	Основная фракция, мм	Выход «мелочи» с диаметром менее нижнего предела по входным данным, %	Выход «мелочи» с диаметром менее нижнего предела в конечной точке шихтоподачи, %	Средний логарифмический диаметр частиц в конечной точке шихтоподачи, мм
Каменный уголь Шубаркульского месторождения	10-15	3,4	15,8	11,6
Древесный уголь	5-100	4,9	32,5	36,5
Карагандинский полукокс	5-20	1,9	11,3	18,3

Щепа использовалась размерами 35*100 мм. Поддержание гранулометрического состава углеродистых восстановителей на постоянном уровне было одной из наиболее сложных в техническом отношении задач в данном исследовании.

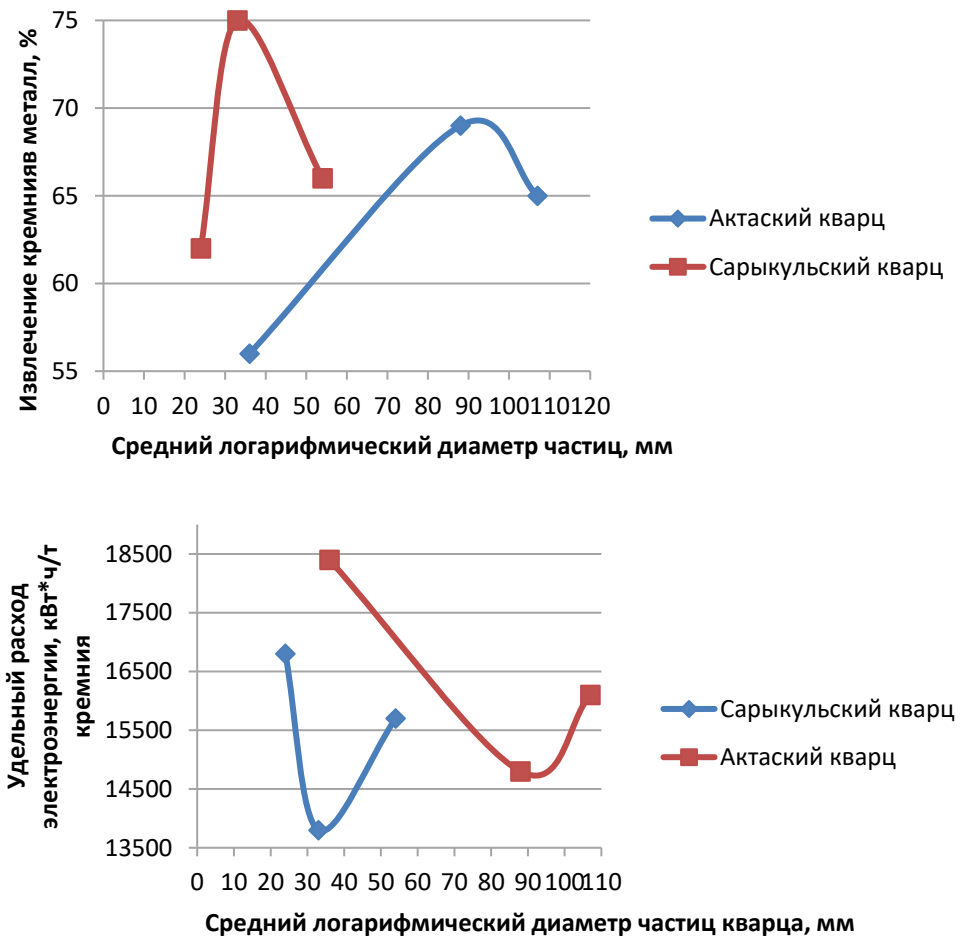


Рис. 3. Зависимость удельного расхода электроэнергии и извлечения кремния в металл от среднего логарифмического диаметра частиц Сарыкульского и Актаского кварца

Результаты исследования представлены на рисунке 3 в форме графиков зависимости удельного расхода электроэнергии на тонну кремния и извлечения кремния в металл от среднего логарифмического диаметра кусков кварца. Исходя из результатов, можно заключить, что регулируя гранулометрические параметры кварца при электротермической выплавке кремния можно добиться хороших результатов вне зависимости от термической стойкости сырья. Принципиально важно найти условия, при которых частицы кварца достигнут зоны интенсивных химических реакций до момента рассыпания и выноса из печи в виде пыли. Как мы и предполагали для более термостойкого Сарыкульского кварца оптимальный размер частиц (30-40 мм) меньше чем для менее термостойкого Актаского кварца (85-95 мм). Однако следует признать, что хотя полученные результаты и стали существенным улучшением для условий ТОО «Тау-Кен-Темир», но они все же ниже, чем результаты, полученные при выплавке кремния в образцовых печах, о которых говорилось выше. Кроме того, такой подход к решению проблемы имеет свои трудности. Самая главная проблема это образование большого количества отходов – сырья мелкой фракции, особенно это актуально для сырья с низкой термической стойкостью. В этом отношении перспективно сочетание оптимизации гранулометрического состава и вдувания мелких фракций в реакционные зоны через полые электроды [7]. Скорее всего, дальнейшее развитие технологии в ТОО «Тау-Кен-Темир» пойдет именно по этому пути.

Вероятно, оптимизация гранулометрического состава углеродистых восстановителей тоже интересна с научной точки зрения. Однако на практике тонкая регулировка среднего логарифмического диаметра частиц по углеродистым материалам технически очень сложна из-за значительного самоизмельчения в процессе движения по трактам шихтоподачи. Поэтому, на наш взгляд, практическое значение имеет оптимизация гранулометрического состава только лишь кварцевого сырья при выплавке металлургического кремния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иркутский национальный исследовательский технический университет [Электронный ресурс]: Основные виды сырья для получения кремния – Электрон. текстовые данные. – [Иркутск], 2017 – Режим доступа: http://www.istu.edu/structure/57/3944/, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. рус.
2. Производство кремния. Школьников А.Р., Филлипов А.В., Скорняков В.И., Веселков В.В., Черных Е.А., Зельберг Б.И. – Сп-Б.: Издательство МАНЭБ. – 2001. – 269 с.
3. G-Global [Электронный ресурс]: Исследование процесса выплавки кремния с применением длиннопламенных углей / Д.К. Исин, канд. техн. наук, доц, «Караганда, КарГТУ» С.О. Байсанов, д-р техн. наук, проф, «Караганда, ХМИ» А.З. Исагулов, д-р техн. наук, проф, «Караганда, КарГТУ» А.Д. Мехтиев, канд. техн. наук, доц, «Караганда, КарГТУ» Е.М. Азбанбаев, докторант, «Караганда, КарГТУ». – Электронные текстовые данные. – [Астана?], 2017 – Режим доступа: http://group-global.org/ru/publication/45890-issledovanie-processa-vyplavki-kremniya-s-primeneniem-dlinnoplamennyh-ugley, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. рус.
4. «Укрбас» тестовый информационный web-портал [Электронный ресурс]: Производство кремния. – Электрон. текстовые данные. – [Киев], 2017 – Режим доступа: http://ukrbascompany.at.ua/index/proizvodstvo_kremnija/0-52 , свободный. – Загл. с экрана. – Яз. рус.
5. Tau-Ken-Temir Производство технического кремния [Электронный ресурс]: О компании. – Электрон. текстовые данные. – [Караганда], 2017 – Режим доступа: http://tks-temir.kz/?ctrl=info&name=company, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. рус., англ., каз.
6. Министерство по инвестициям и развитию Республики Казахстан. Комитет геологии и недропользования [Электронный ресурс]: Касательно кварца. – Электрон. текстовые данные. – [Астана], 2014 – Режим доступа: http://geology.gov.kz/ru/presstsentr/blog-predsedatelya/vopros-otvet/entry/kasatelno-kvartsa, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. рус., англ., каз.
7. 20.10.1996; опубл. 1994-04-1, Бюл. № 23 (II ч.)

EFFECT OF THERMAL STABILITY OF QUARTZ AND GRANULOMETRIC COMPOSITION OF CHARGE MATERIALS ON THE PROCESS OF ELECTROTHERMAL SMELTING OF METALLURGICAL SILICON

N.N. Zobnin

M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan

The article presents experimental data on the thermal stability of quartz from the Sarykol deposit – the Quartz LLP (Almaty region) and the Aktass deposit - Silicon Mining LLP, (Karaganda region).

The basic idea of the planned study was that the lower the thermal resistance of quartz is, the greater must be the original size of its pieces. In this case, the raw materials will do with levels in the zone of intensive chemical reactions before they disintegrate into dust. Laboratory analysis was conducted of thermal stability of quartz Aktas and Sarykul deposits as well as industrial research of the influence of the particle size distribution of burden materials on the technical-economic indicators of theproduction when using these quartz deposits. Laboratory studies on the thermal stability of quartz were conducted in strict accordance with the recommendationsgiven by the manufacturers of ore-thermal furnaces, installed in LLP "Tau-Ken-Temir",-SMS Demag (Germany). Sample quartz fraction 20-30 mm was placed in the crucible and maintained at 1300° C for one hour. Then we got a sample and cooled it at room temperature. The sample was sifted on the sieves 20-10-4-and 2 mm. Fraction + 20 mm were placed in the drum with the diameter of 200 mm, depth 100 mm and four 17 mm ribs on the sides. The drum turned 80 times with a speed of approximately 40 RPM. Next, the sample was again sifted in the sieves 20-10-4-and 2 mm. The company "SMS Demag" gives granulometric curves obtained from tests done with the use of this technique on the quartz with low, medium and high temperature resistance (unpublished data). These curves allow you to judgethe suitability of quartz raw material for smelting technical Siliconby using this technique. A comparative evaluation of these quartz data on their applicability for smelting of metallurgical silicon was carried out. It was established that these types of quartz are of little use for these purposes. The Aktas quartz for melting silicon by a rudothermic method is less suitable, the Sarikol quartz is more suitable. Industrial optimization of the granulometric composition of charge materials was carried out using quartz of these deposits in conditions of the silicon plant of Tau-Ken-Temir LLP, Karaganda. Optimization was carried out on three-electrode ore-thermal furnaces with a capacity of 30 MVA with individual power supply of each electrode by an independent furnace transformer. The electric mode of the melting process was the nominal secondary phase voltage – 118 V, the working current of the electrode was 70-75 kA, the active power of the furnace was 17-18 MVA, $\cos\varphi = 0.7\text{-}0.75$. Geometric parameters – the diameter of the melting bath was 6900 mm, the total depth of the bath was 2940 mm, the height of the carbon-graphite blocks of the furnace part was 1400 mm, the diameter of the graphite electrodes was 1272 mm, the diameter of the electrode decomposition was 3100 mm. The chemical composition of quartz for the period of the study – % SiO_2, – 99.89, Fe_2O_3, – 0.03, Al_2O_3 – 0.08, CaO – 0.004, TiO_2 – 0.003. The composition of the quartz charge was 700 kg, charcoal was 214 kg, the coal of the Shubarkul field was 118 kg, the half-coke Karaganda was 70 kg, the wood chips – 253 kg. In the course of the study, the average particle diameter of the charge materials was varied by varying the width of the receiving crusher. As a result, an array of data was obtained reflecting the dependence of the specific consumption of electricity, the extraction of silicon into the metal, the yield of microsilica from the average diameter of the particles of charge materials. Conditions were found under which the above-mentioned technical and economic indicators were substantially improved. In particular, the extraction of siliconwas increased from 63-65 to 69-72%, the specific power consumption was reduced from 16.2 MWh / t to 13.8 MWh / t, the yield of micro silica was reduced from 1 t / t of silicon to 0, 82 t / t. It is planned to further collect statistical data for the creation of an appropriate mathematical model and subsequent optimization.

О ТЕХНОЛОГИЯХ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА АЛЮМИНИЕВО-КРЕМНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Д.К.Ёлкин[1], С.В. Кошкин[1], А.А.Молявко[1], М.К. Тимофеев[1] , К.С.Ёлкин[2]

[1] ЗАО «Кремний», г. Шелехов, Россия
[2] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

Сплавы на основе алюминия получают в миксерах, куда вначале загружают кремний и высокотемпературные металлы, марганец, никель, титан, в зависимости от марки сплава, прогревают, заливают часть алюминия, при этом проводят механическое перемешивание до полного растворения внесённых материалов, затем в ванну миксера добавляют оставшуюся часть алюминия и легирующие металлы [1]. При таком способе приготовления сплавов часть мелких классов материалом окисляется и переходит в шлак. Структура сплавов, приготовленных данным способом, отличается неоднородностью, так как невозможно равномерно распределить легирующие компоненты сплава, кроме того неизбежны потери легирующих компонентов сплава в виде шлака.

Возросшие, в последние годы, требования к алюминиевым сплавам ограничивают содержание в сплавах таких элементов как кальций, фосфор, которые вносятся легирующими элементами, такими как кремний. Удаление нежелательных примесей из сплавов приводит к потерям сплавов в виде шлака.

Использование способов получения заэвтектических алюминиево-кремниевых сплавов с легированием расплава кремнием с перемешиванием, охлаждением и разливкой полученного сплава приводит к потерям сплава при перемешивании в виде оксидных плёнок [2].

Получение заэвтектических алюминиево-кремниевых сплавов, содержащих тугоплавкие и легкоплавкие металлы, могут быть получены при расплавлении алюминия, введение в расплав кремния, который может быть введён в жидком виде частями вначале в количестве, достаточном для получения эвтектического состава, совместно с частью тугоплавких металлов, при определённом количестве тугоплавких металлов. После охлаждения до 620-680ºС и сплав легируют легкоплавкими металлами [3],

Качественные алюминиево-кремниевого сплавы, получают растворением в жидком алюминии жидкой алюминиево-кремниевой лигатуры с содержанием кремния 25-45 вес.%, при недостатке кремния в лигатуре в жидкий алюминий дополнительно подают и растворяют твердый кремнийсодержащий компонент [4].

Для повышения качества доэвтектических алюминиево-кремниевых сплавов, содержащий тугоплавкие и легкоплавкие металлы, допускают введение и расплав алюминия, кремния, перемешивание, при этом жидкий кремний с введёнными в него тугоплавкими металлами вводят в количестве, соответствующими эвтектическому составу, затем расплав охлаждают до 620-680ºС и при этой температуре вводят легкоплавкие металлы с последующим введением жидкого алюминия до получения сплава конечного состава [5].

Повышение качества алюминиевых сплавов может быть достигнуто легированием расплава алюминия кремнием и тугоплавкими металлами с перемешиванием, при этом легирование осуществляют струей расплавленного кремния, а тугоплавкие металлы подвергают дополнительному перемешиванию в струе расплавленного кремния [6].

Все указанные технологии получения сплавов не отвечают на вопрос повышения качества сплавов за счёт уменьшения содержания нежелательных примесей в сплаве, так как для этого необходимы белее чистые по примесям исходные материалы. И это, прежде всего, относится к техническому кремнию, используемому как основной легирующий элемент.

Для снижения содержания примесей кремний, выпускаемый из печи в ковш, подвергают окислительному рафинированию от кальция и фосфора, и после окончания рафинирования его заливают в ковш с алюминием для получения алюминиево-кремниевого сплава. Так как температура расплава значительно повышается, по сравнению с температурой жидкого алюминия, в ковш со сплавом можно загружать легирующие металлы в виде лигатур металл-флюс, температура плавления которых не превышает 740 ºС. После загрузки легирующих металлов ковш со сплавом можно перевозить в литейное отделение, залить в миксер, добавить необходимое количество жидкого алюминия для получения сплава заданного химического состава.

Качество получаемых по данной технологии сплавов значительно выше, чем получаемых по обычной технологии согласно источника [1].

Основное преимущество состоит в следующем:

- сплав из алюминия и рафинированного кремния обладает меньшим содержанием нежелательных примесей, а именно, кальция и фосфора, что значительно увеличивает потребительские свойства алюминиевых сплавов, повышение качества сплавов;
- легирование сплава лигатурами тугоплавких металлов увеличивает степень усвоения этих металлов и уменьшает потери легирующих материалов;
- структура получаемого сплава характеризуется равномерным распределением легирующих элементов по всему объёму сплава, что значительно увеличивает эксплуатационные свойства изделий, полученных из этого сплава.

Проведенные испытания по определению качество сплава, состоящего из алюминия и кремния, перед подачей легирующих элементов в ковш, на содержание примесей кальция и фосфора в сплаве. Сравнили с типичным способом получения сплава, когда в алюминий заливают технический кремний, не прошедший процесс рафинирования. Результаты измерений приведены в таблице.

Таблица.

Качество исходного кремния и сплавов

Примеры	Содержание примесей в исходных материалах, %				Содержание примесей в сплавах, %	
	кремний		алюминий			
	Ca	P	Ca	P	Ca	P
действующая	0,30	0,0035	0,0004	0,0003	0,033	0,00065
Пример 1	0,008	0,0020	0,0004	0,0004	0,0012	0,00049
Пример 2	0,007	0,0015	0,0003	0,0003	0,0019	0,00057
Пример 3	0,01	0,0022	0,0004	0,0003	0,0011	0,00042

ЛИТЕРАТУРА

1. Зельберг Б.И., Рогозин Л.В. и др. Производство алюминия и сплавов на его основе, Иркутск, ИрНИТУ, 2015, С. 374-378.
2. Патент RU 2034927, C22C1/02, опубл. 10.05.1995.
3. Патент RU 2041967, C22C1/02, опубл. 20.08.1995.
4. Патент RU 2432411, C22C1/03, опубл. 27.10.2011.
5. Патент RU 2059010, C22C1/02, опубл. 27.04.1996.
6. Патент RU 2038398, C22C1/02, опубл. 27.06.1995.

ON THE TECHNOLOGY OF Al-Si ALLOYS QUALITY IMPROVEMENT

D.K. Yolkin[1], S.V. Koshkin[1], A.A. Molyavko[1], M.K. Timofeev[1], K.S. Yolkin [2]

[1] «Kremniy» JSC, Shelehov, Russia,
[2] «RUSAL Engineering and Technology Center» LLC, Krasnoyarsk, Russia

Alloys based on aluminium obtained in the mixers, where the initially charged silicon and high-temperature metals, manganese, Nickel, titanium, depending on the brand of the alloy, is heated, pour the aluminum part, thus carry out mechanical stirring until complete dissolution of the deposited materials, and then into the tub of the mixer add the remaining part of the aluminum and alloying metals. With this method of preparation of alloys of the small classes, the material is oxidized and enters the slag. The structure of the alloys prepared by this method are not homogeneous, since it is impossible to uniformly distribute the alloying components of the alloy, besides the inevitable losses of the alloying elements of alloy in slag.

Increased in recent years, the requirements for aluminum alloys limit the contents in the alloys of such elements as calcium, phosphorus, which entered the alloying elements such as silicon. Removal of unwanted impurities from alloys leads to loss of alloy in slag.

The use of the methods of producing a hypereutectic aluminum-silicon alloys with alloying the silicon melt with stirring, cooling and casting the resulting alloy leads to the loss of the alloy with stirring in the form of oxide films.

Getting a hypereutectic aluminum-silicon alloys containing refractory and fusible metals can be obtained by melting aluminum, the introduction into the melt of silicon, which may be introduced in liquid form the parts initially in a quantity sufficient to obtain the eutectic composition, together with part of the refractory metals, with a certain number of refractory metals. After cooling to 620-680 ºC and alloy alloyed with the fusible metal.

High-quality aluminum-silicon alloys, obtained by dissolution in liquid aluminum liquid aluminum-silicon alloys with silicon content of 25-45 wt.%, the shortage of silicon in the alloy in liquid aluminum additionally served and dissolve the solid silicon-containing component.

To improve the quality doauthenticate aluminum-silicon alloys containing refractory and fusible metals, allow the introduction and the melt of aluminum, silicon, and mixing, wherein the liquid silicon introduced therein refractory metals are added in an amount corresponding to the eutectic composition, the melt is then cooled to 620-680 ºC and at this temperature, the injected low-melting metals with the subsequent introduction of molten aluminum to obtain a final alloy composition.

Improving the quality of aluminum alloys can be achieved by alloying aluminum melt silicon and refractory metals with stirring, wherein the doping is carried out with the stream of molten silicon, and refractory metals subjected to further mixing in the jet of the molten silicon.

To reduce the content of impurities in the silicon produced from the furnace into a ladle, is subjected to oxidative refining of calcium and phosphorus, and after refining it is poured into the ladle with aluminum to obtain aluminum-silicon alloy.

ИСПЫТАНИЯ УГОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗ АНТРАЦИТОВ ВИТРИНИТОВОГО ТИПА

Д.К. Ёлкин[1], Д.В. Дресвянский[1], А.А.Молявко[1], К.С. Ёлкин[2]

[1] ЗАО «Кремний», г. Шелехов, Россия

[2] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

Все электродные и электроугольные материалы в основе своей содержат углерод, свойства которого позволяют применять его для изготовления широкого ассортимента изделий, из которых почти каждый вид обладает специфическими свойствами. Хорошие электроконтактные и электрофизические характеристики; химическая инертность, большая удельная поверхность, малая плотность; высокие прочность и модуль упругости; возможность широкого диапазона изменения электрического сопротивления – далеко не полный перечень уникальных свойств, которые делают углеграфитовые материалы незаменимыми.

Электроды для руднотермических печей делятся на угольные, углеграфитовые и графитированные.

Сырьё для получения угольных и графитированных электродов

Сырье, используемое для получения электродов, можно разделить на две группы: твердые углеродистые материалы; связующие материалы.

В качестве твердых углеродистых материалов могут быть природного (графиты, антрациты) и искусственного (коксы и технический углерод) происхождения. В качестве связующего компонента применяются каменноугольный и нефтяной пеки, реже синтетические смолы.

Твердые углеродистые материалы

Антрациты. Антрациты – каменные угли высокой степени метаморфизма. Чем выше степень метаморфизма, тем больше содержание в антраците углерода и, следовательно, выше его плотность, твердость, термическая стойкость и ниже пористость. Наиболее ценны термостойкие высокометаморфизированные антрациты. Использование антрацита при производстве электродов придает изделиям термостойкость, прочность и электропроводимость. Антрацит – основной компонент для угольных электродов и угольных блоков для кладки и футеровки печей, ванн и т. д. Однако природный антрацит имеет существенные недостатки, такие, как невысокая механическая прочность, низкая термическая стойкость, которые после термообработки исчезают. Наибольшей термической стойкостью, т. е. наименьшей способностью разрушаться при нагревании, обладают высокометаморфизированные однородные антрациты.

Свойства антрацитов зависят от степени их метаморфизма и петрографического состава. По петрографическому составу антрациты подразделяются на несколько типов:

Таблица 1.

Состав антрацитов различных месторождений

Месторождение антрацита	Петрографический состав, %			Технический анализ	
	Vt	F	Sv	A^d	V^{daf}
Красногорский	79	-	8	9,0	3,00
Обуховский	95	-	5	2,9	2,42
Листвянский	40	50	10	4,6	3,50
Ха-Ту	95	5	-	2,6	8,70

В мировой практике для электродной технологии в качестве эталона принято считать антрацит месторождения Ха-Ту (Вьетнам).

Угли Красногорского разреза Кузнецкого бассейна представляют собой многокомпонентную смесь, хотя в них заметно преобладание витринита. По своему составу они относятся к кларено-дюреновому, реже к дюреновому типу.

Антрациты Донецкого бассейна имеют широкое разнообразие показателей и характеристик, но общим для всех, что, в конечном счете, и определяет их технологические свойства, является высокое содержание витринитовой петрографической составляющей. Этот факт обусловливает вспучиваемость антрацитов при высокотемпературной обработке, поэтому при нагреве их выше 2500 °С витринизированные антрациты не сохраняют монолитность куска. Поэтому эти антрациты применяются в технологиях с невысоким уровнем прокалки.

Антрациты Горловского бассейна отличаются высоким содержанием компонентов группы фюзинита. Зольность углей изменяется в широких пределах от 4,9% до 14,3 %. Выход летучих веществ на горючую массу изменяется незначительно от 2,2% до 3,6 %. Антрациты класса более 13 мм легкообогатимы методом флотации. Выход продуктов обогащения составляет 76,5-84,2 % с зольностью не выше 6 %. Эти угли можно эффективно прокаливать либо во вращающихся печах большой длины, либо, что наиболее целесообразно, их термообработку следует проводить в электрокальцинаторах.

Качество электродов

Электроды, поставляемые на завод соответствовали нормативной документации на их изготовление. Показатели электродом указаны в таблице 2. В период с декабря 2016 по апрель 2017 на ЗАО «Кремний» проведено испытание угольных электродов диаметром 1205 мм, изготовленные с применением антрацита «Обуховского» месторождения Донецкого бассейна, произведенных на ЗАО "ЭНЕРГОПРОМ - Новосибирский электродный завод".

Таблица 2.

Физико-механические характеристики опытных электродов

Наименование показателя	Показатели марок электродов по сертификатам завода изготовителя					
	антрацит Листвянский				антрацит Обуховский	
	ЭУВ-А, МУВ-А	ЭУВ-С МУВ-С	ЭУГ, МУГВ	ЭГВ, МГВ	МУВ-С 1 вагон (4шт)	МУВ-С 2 вагон (10шт)
1. Удельное электро-сопротивление мкОм·м, не более	35	30	25	15	27	26-29
2. Предел прочности на разрыв, МПа, не менее	3,0	3,0	4,0	6,0	3,3-3,4	3,3-3,6
3 Предел прочности на изгиб, МПа, не менее	6,0	6,0	8,5	9,5	10,5-12	10,5-13,2
4. Массовая доля золы, %, не более	2,5	2,5	1,6	1,5	1,4	1,4
5. Пористость, %, не более	20	20	24	28	18	18
6. Кажущая плотность, г/см^3, не менее	1,58	1,56	1,58	1,59	1,63	1,64
7. Теплопроводность Вт/м*град		11-14	20		15	15

Испытания

В период с декабря 2016 по апрель 2017 на ЗАО «Кремний» проведено испытание угольных электродов диаметром 1205 мм, изготовленные с применением антрацита «Обуховского» месторождения Донецкого бассейна, произведенных на ЗАО "ЭНЕРГОПРОМ - Новосибирский электродный завод". Физико-механические характеристики этих электродов приведены в таблице 2.

Эксплуатация электродов проходили по нормативной документации с выполнением рекомендаций завода-изготовителя электродов. При выполнении операции наращивании электродов проблем не возникло, стыки по шву закрывались плотно, без зазоров.

В процессе работы в зоне воздействия колошниковых газов, значительного окисления боковой поверхности электродов не наблюдалось. В таблице 3 представлены данные о трещинах наблюдаемых в период испытаний на ниппельных соединениях электродов:

Таблица 3.

Наличие трещин в теле электродов после остановки печи

Дата	Фаза	Тип трещины	Вид трещины	Кол-во трещин	Расстояние от контактных щек, мм
01.03.2017	В	вертикальная	По гнезду	1	600
28.03.2017	В	Вертикальная	По гнезду	3	100
15.01.2017	С	множественные	По телу	Более трёх	150

Удельный расход электродов «Обуховской» партии отработавших на электродных столбах «А» и «С» в период испытаний составил: 127,3 кг на тонну кремния в электродном столбе фазы «В» и 104,9 кг на тонну кремния в электродном столбе фазы «С». Общий расход электродов «Обуховской» партии составил 119,9 кг на тонну.

За тот же период удельный расход угольных электродов марки МУВ-С, установленных на электродной свече фазы А составил 107,9 кг на тонну кремния.

Заключение

Угольные электроды диаметром 1205 мм изготовленные с применением «Обуховского» антрацита производства ЗАО "ЭПМ-НовЭЗ" показали увеличенный на 8,9% расход по сравнению с угольными электродами марки МУВ-С этого же производителя. Необходимо провести изучение причин повышенного расхода электродов из антрацита данного месторождения.

TESTS OF CARBON ELECTRODES PRODUCED FROM VITRINITIC ANTRACITIC COAL

D.K. Elkin [1], D.V. Dresvyanskiy [1], A.A.Molyavko [1], K.S. Elkin [2]

[1] Kremniy JSC, Shelekhov, Russia

[2] RUSAL Engineering Technological Center LLC, Krasnoyarsk, Russia

All electrode and electrical carbon materials are based on carbon the properties of which enable its application for the manufacture of a wide range of products, each type having its own specific properties. Good electrical contact and electrophysical characteristics; chemical inertness, large specific surface area, low density; high strength and modulus of elasticity; wide range of resistivity variation – are short of complete list of the unique properties making carbon graphite materials irreplaceable.

Raw materials used for the electrode manufacture may be classified into two groups: solid carbon materials; binding agents.

The solid carbon materials may be natural (graphites, anthracites) and man-made (cokes and carbon black). As the binder coal and petroleum tars, sometimes – synthetic resins – are used.

Anthracite is the main component for carbon electrodes and carbon bricks and refractory layers of the smelters, baths etc. However, natural anthracite has substantial disadvantages, such as low mechanical strength, low thermal stability which disappear after heat treatment. High-grade unitform anthracites have the highest thermal stability, i.e., the smallest degradability during heating.

Anthracite properties depend on their metamorphism degree and petrography. Coals from Krasnogorski Coal Strip Mine, Kuznetsk Basin are multi-component mixtures, though vitrinite predominance is noticeable in them. In terms of composition they are clarodurain or, rarer, durain type.

Anthracites of Donetsk Basin have a wide range of indicators and characteristics but ultimately their common property determining their technological properties is the high content of vitrinite petrographic component.

Anthracites of Gorlovka Basin are characterized by high content of fusinite gropp components. The coal ash contents varies widely from 4.9 to 14.3 %. Volatile content per combustible mass varies insignificantly – from 2.2 to 3.6 %. Anthracits of 13 mm plus class are easily washable using floatation method. Preparation product yield is 76.5-84.2 % with the ash contents of not more than 6 %.

Carbon electrodes with the diameter of 1205 mm made using anthracite from Obukhovskoye Field, Donetsk Basin by ENERGOPROM – Novosibirsk Electrode Plant JSC were tested.

The electrodes were operated as per the regulatory codes, observing the electrode manufacturer recommendations. During the electrode extension no problems occurred, joints were closed tightly, without gaps.

The total consumption of the Obukhovskoye batch was 119.9 kg per ton.

Over the same period the consumption of МУВ-С carbon electrodes installed on Phase A electrode rod was 107.9 kg per ton silicon.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ШЛАКОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ РАФИНИРОВАНИИ ТЕХНИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Д.К. Ёлкин [1], И.Д. Рожихина [2], И.Е. Ходосов [2], А.Е. Бусько [1], А.А. Молявко [1], М.К. Тимофеев [1], К.С. Ёлкин [3]

[1] ЗАО «Кремний», г. Шелехов, Россия

[2] Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк, Россия

[3] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

Получение технического кремния восстановительной плавкой в электрических печах квалифицируется как процесс бесшлаковый (количество образующегося шлака не превышает 0,5-1,0%).

Образование и свойства шлаков

Основная масса шлака образуется при проведении окислительного рафинирования кремния в ковше от нежелательных примесей (алюминия и кальция) и сопровождается окислением ведущего элемента – кремния.

Образующийся в результате очистки кремния от примесей шлак не может быть однородным и стабильным из-за влияния многих факторов:

- температуры кремния на выпуске;
- состава кремния (продолжительность рафинирования);
- количества (количество печного шлака определить невозможно) и состав шлака (продолжительность определения состава превышает продолжительность пребывания кремния в ковше), выходящего из печи;
- невозможности отстоя кремния в ковше (увеличивает затраты на футеровку ковшей).

Количество шлака образующегося от окисления кремния и примесей составляет 9,2-11,1% (среднее 10,05%) от веса полученного кремния. С учётом использования флюсов, повышающих эффективность рафинирования кремния, количество шлака, являющегося отвальным продуктом, может составлять 10,85%.

Состав шлака, средний, %: SiO_2 70-78; Al_2O_3 11-16; CaO 8-18; SiC 2-4; Fe_2O_3 0,2-0,35; P_2O_5 до 0,025; металлического кремния 1-3. Плотность шлака 2,4-2,6 г/см^3, плотность кремния 2,34 г/см^3, т.е. шлак тяжелее кремния и в ковше сосредотачивается в нижней части ковша.

Кремнезёмистые шлаки обладают высокой вязкостью: 10-15 пуаз в диапазоне температур 1700-1600ºС, которая увеличивается с понижением температуры до 17 пуаз при 1500ºС и до 20 пуаз при температуре разливки кремния, 1450ºС. Жидкоподвижным шлак считается с вязкостью 5-6 пуаз, что соответствует температуре 1760-1780ºС, т.е. только при выпуске кремния из печи. Во всех остальных случаях шлак представляет вязкую массу, с неравномерно распределенными каплями кремния размером 0,2-5 мм, образованными при продувке столба кремния в ковше окислительными газами.

Плотность шлаков, образующихся при рафинировании кремния показана на диаграмме (рис. 1). Из диаграммы следует, что плотность шлака, образующегося при рафинировании кремния близка по плотности к кремнию, затрудняет отделение кремния от шлака (металлической фазы), что увеличивает потери кремния при окислительном рафинировании. Снизить потери кремния возможно только изменением состава шлаков, путём наведения шлаков определённого химического состава во время выпуска и рафинирования кремния.

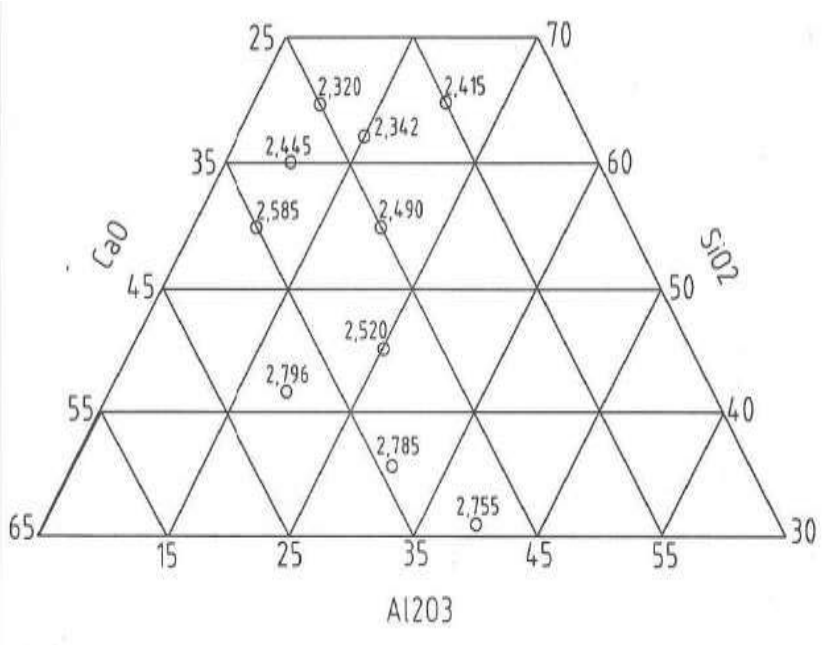


Рис. 1. Диаграмма плотности шлаков

Основываясь на текущих анализах шлаков, образующихся при рафинировании кремния (таблица), необходимо установить зависимость потерь кремния в зависимости от химического состава и вязкости шлаков.

Таблица.

Состав шлаков, образующихся при рафинировании кремния

Шифр пробы	Содержание, %				
	SiO_2	**SiC**	**CaO**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**
Шлак №1	67,79	10,9	14,5	1,6	0,05
Шлак №2	68,55	4,7	22,1	2,8	0,058
Шлак №3	75,97	14,3	2,7	0,5	0
Шлак №4	81,21	4,2	11,5	1,4	0,044
Шлак №5	85,57	4,9	6,7	0,9	0,038

Для снижения потерь металлического кремния со шлаком требуется изменение состава шлака и приведение его к оптимальному составу, при этом необходимо создать условия для выделения металлической фазы при разделении шлака и металлической фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жило Н.Л., Рябчиков И.В. и др. Исследование вязкости и электросопротивления шлаков 75%-ного ферросилиция, в сб.«Совершенствование производства ферросилиция на Кузнецком заводе ферросплавов», Кемероко, Кемеровское книжное издательство, 1967, С. 107-119.

RESEARCH OF PROPERTIES OF THE SLAGS WHICH ARE FORMED AT REFINEMENT OF TECHNICAL SILICON

D.K. Yolkin[1], I.D. Rognina[2], I.E.Hodosov[2], A.E. Busko[1], A.A. Molyavko[1], M.K. Timofeev[1], K.S. Yolkin [3]

[1] «Kremniy» JSC, Shelehov, Russia

[2] Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia

[3] «RUSAL Engineering and Technological Centre» LLC, Krasnoyarsk, Russia

Receiving technical silicon the reduction smelting in electric furnaces is qualified as process slagless (the amount of the formed slag does not exceed 0,5-1,0%). The ground mass of slag is formed when carrying out oxidizing refinement of silicon in a ladle from undesirable impurity (aluminum and calcium) and is followed by oxidation of a pivot – silicon.

The slag which is formed as a result of purification of silicon of impurity cannot be the homogeneous and stable because of influence of many factors:

- silicon temperatures on release;
- composition of silicon (refinement duration);
- quantities (the amount of oven slag cannot be defined) and composition of the slag (duration of determination of structure exceeds duration of stay of silicon in a ladle) which is going out of the furnace;
- impossibility of a bottom of silicon in a ladle (increases costs of lining of ladles).

The amount of slag of the silicon which is formed from oxidation and impurity is 9,2-11,1% (an average of 10,05%) of weight of the received silicon. Taking into account use of the gumboils increasing effectiveness of refinement of silicon, amount of the slag which is a dump product can make 10,85%.

Composition of slag, average, %: SiO_2 70-78; Al_2O_3 11-16; CaO 8-18; SiC 2-4; Fe_2O_3 0,2-0,35; P_2O_5 to 0,025; metal silicon 1-3. Density of slag of 2,4-2,6 g/cm3, density of silicon of 2,34 g/cm^3, i.e. slag is heavier than silicon and in a ladle concentrates in the bottom of a ladle.

Siliceous slags have high viscosity: 10-15 poise in temperature range 1700-1600ºC which increases with fall of temperature to the 17th a poise at 1500°C and to the 20th a poise at a temperature of pouring of silicon, 1450°C. Slag is considered the liquidly relative frame with viscosity 5-6 poise that corresponds to temperature 1760-1780°C, i.e. only at production of silicon from the furnace. In all other cases slag represents slush, with nonuniformly distributed drops of silicon of 0,2-5 mm in size formed at a silicon column purge in a ladle by oxidizing gases.

Density of the slags which are formed at refinement of silicon is close on density to silicon that complicates separation of silicon from slag (a metal phase) and increases losses of silicon at oxidizing refinement. It is possible to reduce silicon losses only change of composition of slags, by targeting of slags of particular chemical composition during release and refinement of silicon.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЗ В ШЛАКЕ, ОБРАЗУЮЩЕМСЯ ПРИ РАФИНИРОВАНИИ ТЕХНИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

А.Е. Бусько, Т.Т. Фереферова

ЗАО «Кремний», г. Шелехов, Россия,

При получении технического кремния восстановительной плавкой в электрических печах и последующим проведении окислительного рафинирования кремния образуется шлак. Количество шлака образующегося при рафинировании кремния составляет 9-11% от общего веса.

Химический состав шлака является одним из индикаторов качества работы электрических печей, а так же процесса рафинирования. Шлак содержит следующие основные фазы Si (кремний), SiC (карбид кремния), SiO_2 (кварц), SiO_2 (кристобалит), $CaAl_2Si_2O_8$ (анортит). В настоящее время для анализа шлака в основном используют гравиметрические методы химического анализа, которые являются трудоемкими и занимают длительное время для получения конечного результата. Так же стоит отметить, что при выполнении гравиметрического анализа погрешность определения может достигать более 30%.

Одним из перспективных методов анализа шлака является рентгенофазовый анализ, он обладает экспресностью, высокой точностью, и не требует переведения проб в раствор.

Рентгеновский анализ основан на дифракции рентгеновских лучей, на кристаллической решетке вещества. Пробоподготовка заключается в дроблении и истирании пробы шлака до размера частиц менее 100 мкм. Время проведения анализа составляет от 7 до 15 минут.

Для качественного фазового анализа образцы, помещали в углубление металлической кюветы и разравнивались до ровной поверхности. Рентгенограммы снимались с вращением 15 об/мин с шагом около 0.02 в интервале углов 10-120 град. 2Ѳ с выдержкой 0.2 сек в точке. Дополнительно были приготовлены образцы с добавкой около 12% прокаленного корунда как внутреннего стандарта для определения аморфной составляющей. Полученные смеси тщательно перетирались, гомогенизировались и снимались их рентгенограммы в тех же условиях. Далее в программе TOPAS были обработаны рентгенограммы образцов с добавленным корундом в качестве внутреннего стандарта и проведена нормализация соотношения кристаллических компонентов на введенный весовой процент добавки.

Результаты анализа одной пробы представленный в таблице.

Таблица

Фазовый состав образца рафинировочного шлака (содержания приведены в % масс)

Образец	Si (кремний кристалличе-ский)	SiC (карбид кремния)	SiO_2 (Кварц)	SiO_2 (Кристобалит)	$CaAl_2Si_2O_8$ (Анортит)	Аморфная фаза
ЭТО-2	50,6	3,3	3,3	2,0	15,8	25,0

В работе показана возможность использования экспрессного рентгенофазового анализа для количественного определения фаз Si (кремний), SiC (карбид кремния), SiO_2 (кварц), SiO_2 (кристобалит), $CaAl_2Si_2O_8$ (анортит) с учетом аморфной фазы.

ANALYTICAL OPPORTUNITIES OF THE X-RAY PHASE ANALYSIS FOR THE QUANTITATIVE DEFINITION OF PHASES IN THE SLAG WHICH IS FORMED AT REFINEMENT OF TECHNICAL SILICON

A.E. Busko, T.T. Feferefrova

«Kremniy» JSC, Shelehov, Russia

When receiving technical silicon the reduction smelting in electric furnaces and the subsequent carrying out oxidizing refinement of silicon forms slag. The amount of slag of the silicon which is formed at refinement is 9-11% of total load.

Chemical composition of slag is one of indicators of quality of operation of electric furnaces, and also refinement process. For obtaining the precise analysis it is necessary to prepare test for the analysis identical on structure, for the analyzed object (for example 20 tons of slag), but because of inhomogeneity of slag there are problems at selection therefore process of selection and preparation of tests for the analysis laborious and the long-lived. Slag contains the following main phases Si (silicon), SiC (silicon carbide), SiO_2 (quartz), SiO_2 (cristobalite), $CaAl_2Si_2O_8$ (anortit). Now for the analysis of slag generally use gravimetric methods of a chemical analysis which are laborious and occupy the progressive time for obtaining the end result. Also It should be noted that when performing a gravimetric analysis the error of definition can reach more than 30%.

One of perspective methods of the analysis of slag is the X-ray phase analysis, he possesses an quickly, a high precision, and does not demand convention of tests in solution.

In the report it is shown by what methods, it is possible to quantify the phases entering into the slag.

ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПО СНИЖЕНИЮ СОДЕРЖАНИЯ МЕЛКИХ КЛАССОВ ПРИ ДРОБЛЕНИИ КРЕМНИЯ

В.Ю. Ковалёв

ЗАО «ВСЛХЗ», Свердловская область, Россия

Кремний, прошедший стадию рафинирования, разливается в изложницы. По мере остывания слитки кремния укладываются в специальную тару, затем передаются на участок дробления и упаковки кремния для дальнейшей переработки.

Теория измельчения материалов говорит о том, что степень обжатия дробимого материала должна быть минимальной, близкой к 1, при увеличении этой величины приводит к переизмельчению дробимого материала и значительному выходу мелких классов. Минимальные величины степени обжатия свидетельствуют о незначительном расхождении дробимого материла и размера получаемого продукта, т.е. о необходимости стадийного дробления.

Перед началом переработки остывшие слитки кремния укладываются на решетку приемного бункера линии первичного дробления, где подвергаются предварительному измельчению до фракции 0-300 мм, измельченный кремний через бункер попадает на дробилку СМД 109А для дальнейшей переработки до фракционного состава 0-100 мм.

В процессе переработки, из-за механический воздействий (дробление, рассев), происходит образование мелкой фракции кремния 0-10мм.

Проведенные исследования показали, что при уменьшении объёма подаваемого кремния в бункер дробилки, происходит снижение образования мелкой фракции. Значительное влияние на количество мелких фракций оказывает и конструкция дробящих плит дробилок. Увеличения площади касания в момент давления дробящей плиты на куски кремния фракции 0-300 мм, происходит дополнительное истирание кремния, что приводит к дополнительному образованию количества мелких фракций.

Мероприятия, направленные на снижение объёмов образования мелких фракций и увеличение выхода целевых фракции (10-100 мм) товарного кремния предполагали:

- уменьшение объёма подаваемого кремния в бункер дробилки за счет уменьшения площади рабочей поверхности решётки предварительного дробления;
- изменение профиля зуба дробящих плит, регулярная замена плит;
- регулирование зазора между дробящими плитами.

Таблица.

Расчётный выход фракций в зависимости от зазора в дробилке

Зазор, мм	50	60	70	80
Фракция, мм	Выход фракций, %			
+50	2,8	6,3	25,1	52,6
-50 + 10	70,3	72,1	58,7	38,6
- 10	26,8	21,5	16,1	8,7

На примере дробления кремнистых материалов, таблица 1, показана важность регулирования зазоров между дробящими плитами дробилок для увеличения выхода целевых фракций при дроблении и уменьшение выхода мелких фракций.

Отмечено, что другим источником, кроме дробилок, могут быть и грохота, на которых производится фракционирование материалов после дробления.

Применяемые на большинстве заводов инерционные грохота, так же влияют на количество образующихся мелких фракций за счёт многократных нагрузок на кусок при ударе о металлическую сетку в процессе классификации.

Более прогрессивными являются горизонтальные грохота, например изготавливаемые фирмой «N.V. Heilig BV», в которых можно изменять амплитуду, частоту и скорость перемещения полотна грохота и материала на нём. Такая конструкция грохота полностью исключает переизмельчение материала при классификации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Производство ферросилиция. Справочник. Новокузнецк, 2000, С. 252-261.

ENGINEERING SOLUTIONS FOR FINE GRAINS REDUCTION DURING SILICON GRANULATION PROCESS

V.Yu. Kovalyov

ZAO «VSLKHZ», Sverdlovskaya oblast, Russia

Silicon is poured into moulds after refining stage. As silicon ingots cool down, they are placed into special containers and then delivered to silicon granulation and packaging area for further treatment.

Material granulation theory states that the reduction ratio of granulated material should be minimal, close to 1. As this ratio increases the granulated material becomes overgrinded and a significant amount of fine grains recovers. Minimal values of reduction ratio demonstrate insignificant discrepancy between the granulated material and the size of accrued product, i.e. they testify the necessity of stage granulation.

Prior to treatment cool silicon ingots are placed on the initial granulation line hopper frame where they are preliminarily grinded into 0-300 mm fraction. Grinded silicon gets into the SMD 109A grinding mill for further treatment down to 0-100 mm grain particle size.

Due to mechanical impact (grinding, screening) 0-10 mm silicon fractions appear during treatment process.

Studies show that while reducing the amount of silicon charged into the grinding mill hopper the amount of fine fraction recovered also decreases. The design of grinding mill's crushing plates also has an impact on the quantity of fine fractions recovered. When the contact area is increased at the moment of crushing plate pressure on silicon pieces of 0-300 mm fraction size, additional silicon friction occurs thus causing additional recovery of fine fractions.

Actions aimed at reduction of fine fractions recovery and increase of desired fractions (10-100 mm) recovery for commercial silicon included:

- decrease of amount of silicon charged into the grinding mill hopper due to decrease of initial granulation frame working surface;
- change of crushing plates tooth shape, regular plates replacement;
- adjustment of clearance gap between crushing plates.

Table.

Design recovery of fractions depending on the size of the clearance gap in the grinding mill

Clearance gap, mm	50	60	70	80
Fraction, mm	Fraction recovery, %			
X+50	2,8	6,3	25,1	52,6
-50 + 10	70,3	72,1	58,7	38,6
- 10	26,8	21,5	16,1	8,7

Table 1 is an example of silicon materials granulation. It demonstrates the importance of crushing plates clearance gap regulation to increase the desired fractions recovery and to decrease fine fractions recovery.

It is noted that the other source of fine fractions can be throw screens, where materials are fractioned after gradulation.

The majority of plants use unbalanced throw screens, which affect the number of fine fractions recovered. This happens because of multiple loads on the silicon pieces at the moment of blow on metal frame during classification process.

Horizontal throw screens, for example manufactured by “N.V. Heilig BV”, are considered to be more advanced. They allow for the adjustment of peak values, frequency, and speed of screen plate and material movement. Material overgrinding during classification is totally eliminated by the design of the throw screen.

REFERENCES

1. Ferrosilicon production. Handbook. Novokuznetsk, 2000. Pages 252-261.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАФИНИРОВАНИЕ ТЕХНИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ШЛАКОВ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

Д.К. Ёлкин[1], С.В. Кошкин[1], А.А. Молявко[1], М.К. Тимофеев[1], К.С. Ёлкин[2]

[1] ЗАО «Кремний», г. Шелехов, Россия
[2] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

Технический кремний получают высокотемпературным восстановлением минерального сырья, кварца или кварцитов, с помощью углеродистых восстановителей. При ведении восстановительной плавки, кроме ведущего элемента кремния, восстанавливаются и другие элементы, оксиды которых входят в состав примесей минерального сырья и золы восстановителей. Большинство примесей ухудшают качество получаемого кремния и требуются дополнительные технологии по их удалению из полученной продукции [1].

Известно достаточно много способов окислительного рафинирования кремния:

- для осуществления очистки, при выпуске кремния в ковш или изложницу, в жидкий кремний вводят хлориды щелочных металлов в количестве, которое зависит от массы выпускаемого кремния; после дробления слитков кремния, куски кремния промывают водой, это позволяет удалить не только алюминий и кальций, но и незначительно удаляется и железо; но, в целом, очистка кремния от примесей этим способом недостаточно эффективна [2];
- возможна очистка кремния во время выпуска, когда кремний пропускают через струю сжатого воздуха, обогащенного кислородом, который подают в замкнутое с боков пространство, через которое сверху поступает струя жидкого кремния; при этих условиях невозможна высокая степень очистки кремния от примесей, так как примеси в струе кремния окисляется только с поверхности [3];
- более эффективно идёт очистка кремния при обработке расплава в ковше кислородом, подаваемым через устройство для продувки газа, в присутствии флюса, в состав которого входят чистый кварцевый песок, известь и/или плавиковый шпат; двухстадийная обработка расплава, когда на первой стадии расплав продувают смесью кислорода с воздухом или инертным газом в процессе выливки расплава из печи в ковш до его заполнения; после заполнения ковша, на второй стадии, расплав обрабатывают воздухом или инертным газом до достижения температуры расплава в ковше 1450-1550°С; после этого продувку кремния прекращают; в этом случае достаточно эффективно удаляется кальций и алюминий [4].
- достаточно эффективна технология рафинирования технического кремния методом направленной кристаллизации, согласно которой расплав кремния охлаждали до 1420°С, погружали в него на 3-30 секунд металлические кристаллизаторы в виде тел вращения (шаров или цилиндров) с начальной температурой примерно 150-200°С, выделяли на их поверхностях примеси металлов в виде интерметаллических соединений и твердых растворов с кремнием, после чего кристаллизаторы вместе с примесями удаляли из расплава и перемещали в перегретый флюс, откуда стекающие примеси периодически удаляли; сложность конструкции, необходимость иметь теплообменные аппараты периодического действия не позволили внедрить в промышленность данную технологию[5].

Авторами проведены исследования, которые позволили установить, что в процессе очистки расплава кремния в ковше от алюминия и кальция может быть удалено и железо при совместном использовании сжатого воздуха для продувки ковша через устройство для продувки расплава и через графитовую фурму, погруженную сверху в расплав, но в этом случае на поверхность расплава флюса подаётся флюс, состоящий из каменной соли и известняка; выявлены закономерности, при которых удаление железа из расплава кремния наиболее эффективно.

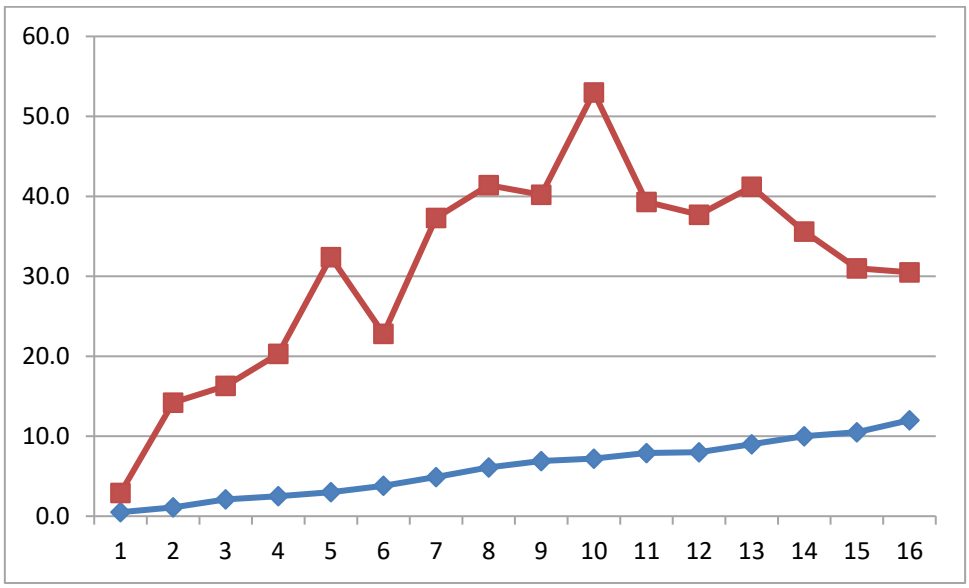


Рис. 1. Степень удаления примесей в кремнии в зависимости от концентрации окислителей в шлаке

Но все эти способы очистки технического кремния приводят к потерям кремния за счёт его окисления при продувке окислительными смесями. Потери кремния достигают 10-12% от массы кремния, находящегося в ковше.

Для увеличения эффективности очистки кремния от нежелательных примесей, снижения окисления кремния при рафинировании прошла опробование технология очистки, в которой используются материалы для создания концентрации компонентов шлака равновесных с примесями кремния.

Для этих целей кремний выпускался из печи в ковш, подвергался окислительному рафинированию в присутствии флюса, состоящего из кварцевого песка, извести, сжатым воздухом через устройство для продувки ковша, после заполнения ковша, расплав кремния сливали в подготовленный ковш, оставляя смесь первичного шлака и флюсов в первом ковше, продолжали продувку расплава сжатым воздухом в новом ковше, загружая на поверхность кремния флюсы, состоящие из кварцевого песка, известняка и глинозёма (наводился шлак определённого химического состава), и продолжали рафинирование кремния до получения необходимого результата, замеряя количество сжатого воздуха, подаваемого при продувке нового ковша.

При проведении испытаний снизилось количество кремния, окисленного при рафинировании и перешедшего в шлак. Установлена зависимость степени окисления примесей в зависимости от их концентрации в шлаке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ёлкин К.С., Зельберг Б.И. и др. Производство кремния. Справочник металлурга, С-Пб, МАНЭБ, 2013, 364 с.
2. Патент RU 2082783, C01B33/00, C22B5/02, опубл. 27.06.1997.
3. Патент RU 2127707, C01B33/00, C22B4/06, опубл. 20.03.1999.
4. Патент RU 2146650, C01B33/037 опубл. 20.03.2000.
5. Патент RU 2600055 C01B33/037, опубл. 20.10.2016.

INDUSTRIAL SILICON OXIDIZING REFINEING USING VARIABLE COMPOSITION SLAGS

D.K. Yolkin[1], S.V. Koshkin[1], A.A. Molyavko[1], M.K. Timofeyev[1], K.S. Yolkin[2]

[1] «Kremniy» JSC, Shelekhov, Russia

[2] «RUSAL Engineering and Technological Center» LLC, Krasnoyarsk, Russia

Industrial silicon is produced by means of high-temperature reduction of the mineral raw materials (quartz or quartzite), using carbon reducing agents. During the reduction smelting, apart from the main element – silicon – other elements oxides of which are also present in the mineral raw materials' impurities and reducing agent ashes, are reduced too. Most of the impurities also compromised the quality of the silicon produced and require additional technologies to remove them from the final products [1].

Rather numerous methods of silicon reduction refining are known:

- for cleaning purposes, during the silicon tapping into the ladle or casting mould, alkaline metal chlorides are introduced into the liquid silicon (the chlorides' amount depends on the weight of the silicon to be produced); after the silicon ingot crushing, the silicon lumps are washed with water which enables not only aluminum and calcium removal but also minor iron removal but, in general, silicon refining of impurities using this method is rather inefficient [2];
- silicon may be refined during the tapping when the silicon is passed through the jet of compressed air enriched with oxygen which is injected in the area close on the sides, through which, top-to-bottom liquid silicon stream is supplied; under these conditions high degree of the silicon refining of impurities is possible because the impurities in the silicon stream are oxidized only on the surface [3];
- silicon is refined more efficiently if the melt in the ladle is treated with oxygen injected through the gas bubbling arrangement over flux which includes pure siliceous sand, lime and/or fluor calcareous; two-stage melt treatment: at the first stage the melt is purged with oxygen mixture with air or inert gas during the melt tapping from the smelter into the ladle until it is filled; after the ladle filling, at the second stage, the melt is treated with air or inert gas until the ladle melt temperature is 1450-1550 °C; after that the silicon purging is stopped – in this case calcium and aluminum are removed rather efficiently [4].
- industrial silicon refining using unidirecitonal crystallization method is rather efficient, as per this methodology the silicon melt is cooled down to 1420°C, then metal crystallizers – rotation bodies (balls or cylinders) – with the initial temperature of 150-200°C – are immersed into the silicon melt for 3-30 seconds, on the crystallizer body surfaces metal impurities as intermetallic compounds and solid solutions with silicon are extracted, after that crystallizers with the impurities are removed from the melt and transferred into overheated flux, from where the flowing impurities were periodically removed; this technology has not been widely implemented in the industry due to complicated design and necessity of periodic-action heat-exchangers [5].

The authors have conducted research which enabled stating that during the silicon melt treatment in the ladle from aluminum and calcium iron may be removed too, in case of compressed air purging through the melt gas bubbling arrangement and graphite lance immersed into the melt from the top, but in this case flux consisting of mineral salt and limestone is supplied onto the flux melt surface; rules were found at which iron is removed from the silicon melt in the most efficient way.

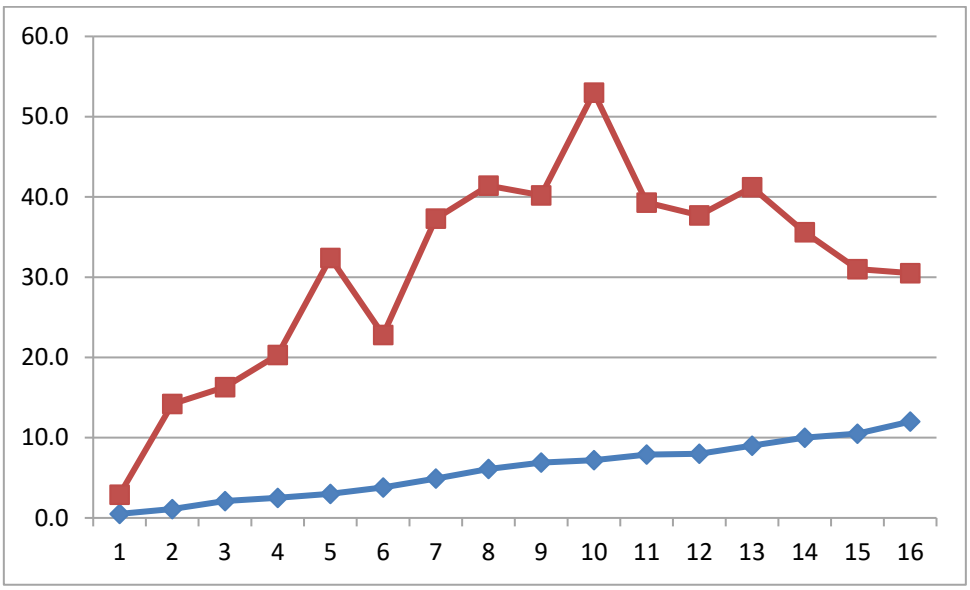


Fig. 1. Silicon Impurity Removal Degree as Function of the Oxidizer Concentration in the Slag

But all these industrial silicon refining methods result in the silicon losses due to its oxidation during the silicon bubbling with oxidizing mixtures. The silicon losses may be as high as 10-12 % of the silicon weight in the ladle.

To improve the efficiency of the silicon treatment of unwanted impurities, reduce the silicon oxidation during the refining the treatment technology using materials to provide slag components' concentration with the weight balanced with the silicon impurities.

For these purposes the silicon was tapped from the smelter into the ladle, underwent oxidizing refining over flux consisting of siliceous sand and lime, the silicon melt was tapped into the prepared ladle via the ladle bubbling arrangement leaving the mixture of primary slag and fluxes in the first ladle, the melt purging with compressed air was continued in the new ladle and fluxes containing of siliceous sand, lime and silica (slag of preset chemical composition was obtained) were loaded onto the silicon surface, then the silicon refining was continued until the required result was obtained metering the amount of the compressed air injected during the new ladle bubbling.

During the tests silicon amount oxidized during the refining and converted into slag was reduced. Correlation between the impurity oxidation degree and their concentration in the slag was found.

REFERENCES

1. Yolkin K.S., Zeldberg B.I. et al. Silicon Production. Metallurgist Reference Book. St. Petersburg, 2013, 364 p.
2. Patent RU 2082783, C01B33/00, C22B5/02, Publication Date 27.06.1997.
3. Patent RU 2127707, C01B33/00, C22B4/06, Publication Date 20.03.1999.
4. Patent RU 2146650, C01B33/037 Publication Date 20.03.2000.
5. Patent RU 2600055 C01B33/037, Publication Date 20.10.2016.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ОЧИСТКИ ТЕХНИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ ОТ ФОСФОРА

К.С. Ёлкин [1], Б.И. Зельберг [2]

[1] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

[2] Восточно-Сибирский научный центр МАНЭБ, г. Иркутск, Россия

Технический кремний получают карботермическим восстановлением минерального сырья, кварца или кварцитов в электрических печах. В процессе восстановительной плавки, кроме ведущего элемента кремния, восстанавливаются и другие элементы, которые являются примесями в минеральном сырье и входят в состав золы восстановителей. Все восстановленные элементы, в подавляющем большинстве, ухудшают качество технического кремния особенно при использовании кремния для производства алюминиевых сплавов, легированных кремнием [1]. Повышенные требования к высококачественным алюминиевым сплавам, ограничивают содержание фосфора в кремнии и заставляют производителей кремния разрабатывать технологии по удалению фосфора.

Для повышения качества кремния и уменьшение содержания в нём фосфора, был проведен анализ действующих способов удаления фосфора из кремния.

По известным технологиям очистка кремния проводится с помощью окислительного рафинирования в ковше. В большинстве случаев, в качестве окислителя используется кислород в смеси с воздухом, или воздух. Подача окислительного газа наиболее эффективна через устройство, устанавливаемое в днище ковша. Как правило, очистка кремния ведется в присутствии флюса, в качестве которого могут быть использованы кварцевый песок, известняк. Для повышения жидкоподвижности флюса и образующегося шлака применяют плавиковый шпат.

Существует технология очистки кремния и сплавов кремния, включающий обработку расплава в ковше в присутствии флюса, в состав которого входят чистый кварцевый песок, известь и плавиковый шпат, при этом обработку расплава ведут в две стадии: на первой стадии расплав продувают смесью кислорода с воздухом и/или инертным газом в процессе выливки расплава из печи в ковш до его заполнения при непрерывной и равномерной подаче флюса на поверхность расплава, на второй стадии после заполнения ковша расплав обрабатывают воздухом или инертным газом до достижения температуры расплава в ковше 1450-1550ºС, причем продувку расплава газами осуществляют через устройство в днище ковша [2].

Разработана технология очистки кремния в тигле за счет расплавления неочищенного кремния плазменным факелом, содержащим инертный газ, восстановительный газ и пары воды. Разогрев и обработку кремния плазменным факелом производят одновременно с вращением тигля вокруг своей оси до получения расплава формы полого цилиндра, при этом плазменный факел направляют вдоль оси вращения, а слив готовой продукции производят при достижении заданного уровня содержания примесей. При этом разогрев в тигле неочищенного кремния до получения расплава производят до температуры 1500-1800°С, а вращение тигля производят вокруг оси, расположение которой меняют при достижении необходимой скорости вращения. Устройство для осуществления очистки кремния по данному способу состоит из тигля и плазмотрона с каналами подачи газов. Тигель представляет собой обечайку цилиндрической формы с двумя фланцами на торцах, футерованную и облицованную кварцевым стеклом изнутри, с одной стороны в отверстие фланца вставлен плазмотрон, а с противоположной стороны во втором фланце расположено отверстие для выхода газа, удаления примесей и слива кремния в изложницу [3].

Известна технология очистки металлургического кремния увлажненной плазмой переменного тока в вакууме, которая включает разогрев в тигле кремния до получения расплава и обработку расплава плазменным факелом, направленным под острым углом к поверхности,

содержащим инертный газ и пары воды, разогрев и плавление неочищенного кремния производят в кварцевом тигле цилиндрической формы в вакууме с помощью графитового нагревателя, затем расплав кремния обрабатывают с помощью системы из трех двухрежимных плазмотронов с изолированными от корпуса анодами и системой подачи воды в канал анода, сперва плазмой сухого аргона при постоянном токе 50-80 А, затем плазмой увлажненного аргона при переменном токе 100-200 А, после чего формируют слиток поликристаллического кремния путем медленного охлаждения расплава в кварцевом тигле. Отличительными признаками от известных способов очистки кремния является то, что разогрев и плавление неочищенного кремния производят в кварцевом тигле цилиндрической формы в вакууме с помощью графитового нагревателя, затем расплав кремния обрабатывают с помощью системы из трех двухрежимных плазмотронов с изолированными от корпуса анодами и системой подачи воды в канал анода, сперва плазмой сухого аргона при постоянном токе 50-80А, затем плазмой увлажненного аргона при переменном токе 100-200 А, после чего формируют слиток поликристаллического кремния путем медленного охлаждения расплава в кварцевом тигле. Все операции очистки кремния проводят в вакууме [4].

Разработана технология вакуумной очистки кремния, включающая расплавление кремния в тигле с использованием электроннолучевого нагрева, выдержку расплава для испарения примесей и охлаждение с получением очищенного кремния, при этом расплавление ведут в кварцевом тигле, после расплавления выдержку расплава проводят при интенсивном теплоотводе от наружной части стенки тигля на уровне поверхности расплава и при нагреве электронным лучом, сконцентрированным на минимальной площади, преимущественно, центральной части поверхности расплава кремния [5].

Существует технология рафинирования металлургического кремния, включающая разогрев в тигле неочищенного кремния до получения расплава и обработку расплава плазменным факелом, содержащим инертный газ, восстановительный газ и пары воды, обработку кремния производят с помощью струи плазмы аргона с примесью паров воды, направленной вертикально снизу вверх, через отверстие в дне кварцевого тигля в вакууме, предварительный нагрев кремния до температуры 1400°С производят с помощью индукционного нагревателя и графитового цилиндра, температуру стенки графитового цилиндра контролируют с помощью оптического пирометра, охлаждение и направленную кристаллизацию кремния в направлении от стенок тигля к центру воронки в расплаве производят посредством постепенного уменьшения температуры струи плазмы, далее отключают индукционный нагреватель и, после полного охлаждения, извлекают слиток, от которого отрезают нижнюю часть с гарнисажным слоем, оставшуюся часть подвергают размолу [6].

Разработан способ удаления фосфора из кремния до содержания приблизительно 10 ppm. Смесь Al-Si (50:50 по весу) расплавляли в индукционной печи до тех пор, пока смесь не будет полностью расплавленной, при температуре приблизительно 1000°С. Смесь Cu:Al:Si в соотношении 1/3:1/3:1/3 также хорошо подходит. Чистый алюминий должен иметь как можно меньшее содержание фосфора (например, приблизительно 1-10 ppm). Медь должна иметь как можно меньшее содержание фосфора (например, менее чем приблизительно 30 ppm.). Может быть добавлен кальций для облегчения высаживания Ca_3P_4 в случае, если кремний металлургического сорта содержит небольшое количество кальция. Это может облегчить пузырькам газа, содержащим Cl_2 и инертный газ, продвигать фосфор на поверхность. Газ с содержанием хлора приблизительно 4% и аргона 96% вводится через роторный импеллер, вращающийся со скоростью примерно 800 об/мин. Газ вводится в течение нескольких часов до тех пор, пока содержание фосфора не понизится до приблизительно 10 ppm или ниже, что достаточно для того, чтобы на следующей стадии понизить его до приблизительно 2 ppm или ниже [7].

Существует, разработанная в институте электрификации сельского хозяйства АСХН, технология получения кристаллического кремния высокой чистоты, включающий термическое восстановление кремнийсодержащего соединения до элементарного кремния с помощью углеродсодержащего вещества, которую проводят в две стадии в реакторе плазменной печи

при температуре выше 1500°С, на первой стадии восстановления в качестве кремнийсодержащего соединения вводят в реактор кварцевую крупку, а в качестве восстановителя вводят смесь моноокисида углерода с водородом, взятых в объемном соотношении 1:1, на второй стадии очистки кремния вводят в реактор химически активные по отношению к примесям газы и реактор помещают в вакуум.

Данная технология может быть использована для производства кремния полупроводникового качества. Процесс ведут в две стадии в реакторе плазменной печи при температуре выше 1500°С. На первой стадии восстановления в качестве кремнийсодержащего соединения вводят в реактор кварцевую крупку, а в качестве восстановителя вводят смесь моноокиси углерода с водородом, взятых в объемном соотношении 1:1. На второй стадии очистки кремния вводят в реактор химически активные по отношению к примесям газы и вакуумируют объем реактора. В варианте изобретения анод подключают к токопроводящему корпусу реактора и расплавленному кремнию, вводят в реактор кварцевую крупку, а в качестве восстановителя вводят в реактор смесь метана, пропана или ацетилена с кислородом, взятых в объемном соотношении 2:1. Процесс возможно осуществлять на переменном токе с частотой выше 5 кГц. Данный способ предполагает получение высокочистого кремния экологически безопасным способом с низкими потерями и себестоимостью.

При необходимости доочистка полученного кремния проводится на установке рафинирования известным способом – от бора в атмосфере аргона с 5% H_2O, от фосфора – в вакууме. очистка кремния происходит при температуре выше 1500°С за счет того, что вводимый в плазмотрон химически активный по отношению к примесям газ, например влажный кислород или хлор, образует соединения с атомами примесей, которые переходят в шлак или осадок при отстаивании или удаляются испарением

Для получения кремния высокой чистоты, включающий термическое восстановление кремнийсодержащего соединения до элементарного кремния с помощью углеродсодержащего вещества, отличающийся тем, что процесс ведут в две стадии в реакторе плазменной печи при температуре выше 1500°С, на первой стадии восстановления в качестве кремнийсодержащего соединения вводят в реактор кварцевую крупку, а в качестве восстановителя вводят смесь моноокиси углерода с водородом, взятых в объемном соотношении 1:1, на второй стадии очистки кремния вводят в реактор химически активные по отношению к примесям газы и вакуумируют объем реактора [8].

В институте Геохимии СО РАН, после оценки рафинирования кремния при крупнотоннажном получении кремния на заводах, пришли к выводу, что на заводах используется два основных метода повышения качества кремния – добавление шлакообразующих примесей и рафинирование расплава воздухом или воздушно-кислородной смесью. Это позволяет снизить содержание кальция, алюминия, магния и частично углерода, концентрация остальных примесей практически не изменяется. Возрастающие требования потребителей к чистоте металлургического кремния и высокая конкуренция на рынке вынуждают производителей искать новые пути увеличения качества получаемого продукта. В связи с этим встает необходимость внедрения, в существующий производственный цикл, методов очистки позволяющих удалить из расплава кремния примеси фосфора, углерода, бора, железа и т.д.

Работниками института предприняты поиски перспективных путей решения этой проблемы лежит в области увеличения эффективности удаления примесей при рафинировании кремния. С помощью программы «Селектор» были рассчитаны условия позволяющие очистить расплав кремния от вредных примесей бора, фосфора, углерода, мышьяка, алюминия, кальция и ряда других металлов. Основными условиями позволяющими добиться удаления примесей стало использование для барботирования паровоздушной смеси и высокая температура процесса (до 1750 ºС). Для проверки расчетов была создана высокотемпературная печь позволяющая исследовать взаимодействие корундовых бетонов, предложенных для создания ковшей для рафинирования, с расплавом кремния при температуре до 1800 ºС. Найденные материалы позволили создать лабораторную установку для рафинирования расплава кремния.

Результаты расчетов и проведённые эксперименты легли в основу разработанного нами генератора газовой смеси (ГГС), предназначенного для рафинирования расплава кремния. ГГС подключается в существующие промышленные системы рафинирования кремния в ковше и позволяет дозировано добавлять в воздух, предназначенный для рафинирования, различные газовые смеси и использовать для парообразования различные типы жидкостных смесей, что открывает широкие возможности для дальнейшего усовершенствования процесса рафинирования кремниевого расплава. Следующим этапом стало проведение промышленного эксперимента в условиях действующего производства. Несмотря на трудности было организовано проведение трех опытных плавок на различных кремниевых заводах. Промышленный эксперимент показал, что дополнительное оборудование, необходимое для реализации технологии достаточно органично вписывается в существующий цикл получения кремния. В ходе проведения эксперимента было доказана возможность управлять, в широком диапазоне, температурой процесса в течение длительного времени. Впервые, при проведении рафинирования, была показано возможность снижения концентрации бора и железа в кремнии [9].

В Европе разработаны способ и устройство для производства кремния, в котором очистку металлургического кремния от примесей с высокой упругостью паров проводят в вакууме, а для очистки от бора и углерода тигель располагают под плазмотроном, загружают в него металлургический кремний, расплавляют его и на расплав кремния подают технологический газ или газовые смеси окислительного и восстановительного свойства, причем подачу этих газов и смесей производят вместе с потоком плазмы инертного газа, при этом поток плазмы может отклоняться от вертикальной оси на определенный угол, и сами потоки технологических газов и смесей подают под определенным углом к потоку плазмы с осуществлением контроля параметров их подачи [10].

Для более глубокой вакуумной очистки кремния используют устройство, содержащее вакуумную камеру, тигель с очищаемым кремнием и электронно-лучевую пушку, при этом тигель с очищаемым кремнием размещен соосно с холодильником, прилегающим к верхней части его стенок на уровне поверхности расплава, и охлаждаемой емкостью, от которой отделен теплоизолятором до уровня нижнего торца холодильника, при этом охлаждаемая емкость и холодильник выполнены с водоохлаждаемыми контурами, а электронно-лучевая пушка установлена над тиглем с возможностью направления электронного луча на локальный участок поверхности расплава кремния, при этом тигель изготовлен из кварца [11].

Применяется технология вакуумной очистки кремния в тигле, расплавление его с использованием электронно-лучевого нагрева под вакуумом, выдержку расплава в тигле для испарения примесей и его кристаллизацию с получением очищенного кремния. При этом выдержку расплава осуществляют при интенсивном нагреве центральной части поверхности расплава и отводе тепла от верхней части стенки тигля на уровне поверхности расплава и от центральной части днища тигля. Отвод тепла от верхней части стенки тигля осуществляют с большей интенсивностью по сравнению с отводом тепла от центральной части днища тигля. Кристаллизацию расплава ведут с отводом тепла только от днища тигля при равномерном снижении интенсивности нагрева поверхности расплава. Устройство содержит вакуумную камеру, тигель с кремнием, электронно-лучевую пушку, холодильник, установленный на наружной поверхности стенки тигля в его верхней части. Оно содержит также охлаждаемую емкость, в которой соосно размещен тигель, теплоизолятор, расположенный между тиглем и охлаждаемой емкостью, и теплопроводный элемент, расположенный между охлаждаемой емкостью и днищем тигля по их продольной оси. Техническим результатом является повышение скорости очистки кремния и его чистоты, а также сокращение времени очистки и снижение энергетических и материальных затрат [12].

Известна технология рафинирования металлургического кремния плазмой сухого аргона с инжекцией воды на поверхность расплава с последующей направленной кристаллизацией. Технология включает разогрев в тигле неочищенного кремния до получения расплава и обработку его поверхности плазменным факелом, содержащим инертный газ, направленным под острым углом к поверхности расплава, при этом разогрев и плавление неочищенного кремния

производят с помощью резистивных нагревателей в вакууме в кварцевом тигле прямоугольной формы, температура дна которого контролируется с помощью оптического пирометра, при этом поверхность расплава кремния обрабатывают струей плазмы сухого аргона, одновременно подавая на нее порции дистиллированной воды объемом от 0.01 до 0.05 $см^3$ под давлением 1000-1500 $кгс/см^2$ через сопло-форсунку, после чего формируют слиток поликристаллического кремния методом контролируемой направленной кристаллизации. Технический результат направлен на получение из металлургического кремния чистотой 98-99.9%, слитка поликристаллического кремния степени чистоты 99.9999% при содержании фосфора не более 0.1 ppmw, бора от 0.1 до 1 ppmw, пригодного для изготовления фотопреобразователей промышленным способом [13].

Технология получения технического кремния с использованием карбида кремния в качестве компонента шихты для получения кремния позволила значительно увеличить производительность печей, снизить расход электроэнергии и сырьевых материалов на производство кремния [14]. Данная технология, в основе которой лежит замена части углерода в навеске шихты на карбид кремния, позволяет решать вопросы снижения содержания фосфора в получаемом техническом кремнии.

Снижение содержания фосфора в кремнии может быть достигнуто с помощью флюсов, в состав который могу входить окислители в виде щелочных металлов. Данные технологии требуют дополнительной проверки и создания особых условий протекания окислительных реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ёлкин К.С., Зельберг Б.И. и др. Производство кремния. Справочник металлурга, С-Пб, МАНЭБ, 2013, 364 с.
2. Патент RU 2146650, B01D33/037 опубл.
3. Патент RU 2159213, C01B33/03, опубл. 25.02.1999 г.
4. Патент RU 2465202, C01B33/37, опубл. 27.06.12
5. Патент RU 2381990, C01B33/037, опубл 20.0210
6. Патент RU 2465200 C01B33/037, опубл. 27.10.12
7. Патент RU 2445258, C01B33/037, опубл. 20.03.12
8. Патент RU 2385291, C01B33/023, опубл. 27.03.10
9. Nepomnyaschikh, A.V.Zolotaiko, I.A.Eliseev, N.I. Dubovicov and A.A. Nepomnyaschikh. New technology of refining of metallurgical silicon. Silicon for chemical industry VII, Trondheim, 2004, p. 79-89.
10. EP 0855367 C22C1/02, опубл. 29.07.1998
11. Патент RU 2403299, C01B33/037, опубл. 10.11.10
12. Патент RU 2403300, C01B33/037, опубл. 10.11.10
13. Патент RU 2465199, C30B28/06, опубл. 27.05.12
14. Патент RU 2570153, C01B33/00, опубл. 06.11.15.

RESEARCH OF TECHNOLOGIES OF CLEANING OF TECHNICAL SILICON FROM PHOSPHORUS

K.S. Yolkin[1], *B.I. Zelberg*[2]

[1] «RUSAL Engineering and Technological Centre » LLC, Krasnoyarsk, Russia

[2] "Spetsstroiinvest" LLC, Irkutsk, Russia

Technical silicon is received karbotermichesky restoration of mineral raw materials, quartz or quartzites in electrical furnaces. In the course of recovery melting, except the leading element of silicon, also other elements which are impurity in mineral raw materials are recovered and are a part of ashes of regenerates. All regenerated elements, in the majority, worsen quality of technical silicon especially when using silicon for production of the aluminum alloys alloyed by silicon. Increased requirements to high-quality aluminum alloys, restrict the content of phosphorum in silicon and force vendors of silicon to develop technologies for deleting phosphorum.

For improvement of quality of silicon and reduction of contents in it of phosphorum, the analysis of operating methods of deleting phosphorum from silicon was carried out.

On the known technologies cleaning of silicon is carried out by means of oxidizing refinement in a ladle. In most cases, as oxidizer oxygen in a compound with air, or air is used. Submission of oxidizing gas is most effective via the porous device.

The technology of cleaning of silicon in the crucible due to melting of the crude silicon is applied by the plasma torch containing inert gas, recovery gas and vapors of water.

The technology of vacuum cleaning of silicon including melting of silicon in the crucible with use of cathode-ray heating, a melt exposure for evaporation of impurity and cooling with receiving cleared silicon is developed, at the same time melting is carried in the quartz crucible.

The technology of cleaning of the received silicon is known it is carried out on refinement installation by the known method – from boron in the atmosphere of argon from 5% of H_2O, from phosphorum – in a vacuum. cleaning of silicon happens at a temperature above 1500 °C.

For more deep vacuum cleaning of silicon use the device containing the vacuum chamber, the crucible with the purified silicon and the electron beam gun.

Lowering of content of phosphorum in silicon can be reached by means of fluxing agents, a part which I can be oxidizers in the form of alkali metals. These technologies require additional check and creation of special conditions of course of oxidizing responses

О ПУТЯХ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ ВЫПЛАВКИ ТЕХНИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

А.В. Сивцов[1], *К.С. Елкин*[2]

[1] Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия
[2] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

Управление технологическим процессом выплавки технического кремния за многие годы не претерпело существенных изменений. Не произошло этого и после глобальной компьютеризации, охватившей все отрасли металлургического производства. Более того, технико-экономические показатели (ТЭП), достигнутые в 60-70-е годы XX века, не только не улучшились, но и значительно снизились.

Причиной служит неизменное снижение качества сырья и, в частности, углеродистых восстановителей. Применение же систем автоматизированного управления и контроля, исполненных, как правило, в виде информационно-измерительных систем, не принесло каких-либо преимуществ, поскольку в их основу положен принцип цифрового дублирования информации от стандартных электроизмерительных приборов, установленных в пульте печи.

В системе управления технологическим процессом следует выделить управление тремя основными взаимосвязанными технологическими режимами – электродным, электрическим и режимом дозирования шихты. Для управления собственно электрическим режимом выплавки кремния и высококремнистых ферросплавов вполне достаточно существующей системы управляющих воздействий в виде переключения ступеней напряжения, задания требуемых значений силы тока (уставок) и автоматического регулятора мощности (АРМ). Проблемы начинаются только при существенных нарушениях технологических режимов и в основном при нарушении режима взвешивания и дозирования шихты.

Цель управления электрическим режимом состоит в обеспечении его стабильности, т.е. полезная мощность, подаваемая в печь, не должна испытывать больших колебаний и резких скачков. Кроме того, мощность электрических дуг должна быть достаточной для обеспечения благоприятных условий реализации лимитирующей стадии процесса восстановления кремния:

$$SiC+SiO = 2Si+CO.$$

При этом для эффективности восстановительного процесса имеет определяющее значение равномерное распределение активной мощности и ее дуговой составляющей по отдельным электрическим фазам. Эта задача регулирования электрического режима, несмотря на ее очевидность, практически не находит решения на подавляющем большинстве печей, предназначенных для выплавки кремния и высококремнистых ферросплавов.

В трехфазных электропечах причиной неравномерного распределения мощности по объему печи служит асимметрия вторичного токоподвода – короткой сети. При отборе сигналов напряжения с выхода трансформатора и задании равных значений поддерживаемого тока АРМ может обеспечить лишь симметрию электропечной установки. При этом полезное напряжение на электроде с более длинным участком короткой сети будет ниже напряжения электрода с коротким участком. Соответственно будут различаться и значения активных мощностей, выделяющихся под отдельными электродами.

Межфазный электромагнитный перенос мощности и неравномерность теплового режим, а также последствия расслоения шихтовых материалов вызывают различие активных сопротивлений фаз и приводят к еще большей асимметрии электрического режима, а порой и явлению «дикой» и «мертвой» фаз. Асимметрия полезной мощности способствует еще большему различию мощностей электрических дуг, горящих под разными электродами, и резкому снижению фазного напряжения и потере мощности «мертвой» фазой.

Это предопределяет и нерациональность действий оператора, когда он средствами регулирования шихтового режима – разовыми подачами восстановителя или кварцита, пытается исправить электрический режим. Однако эти меры в дальнейшем вызывают еще большие отклонения электрического режима от нормы, поскольку нарушения шихтового режима приводят к изменению строения рабочего пространства печи, перераспределению энергии по отдельным его зонам и разным значениям активных сопротивлений фаз.

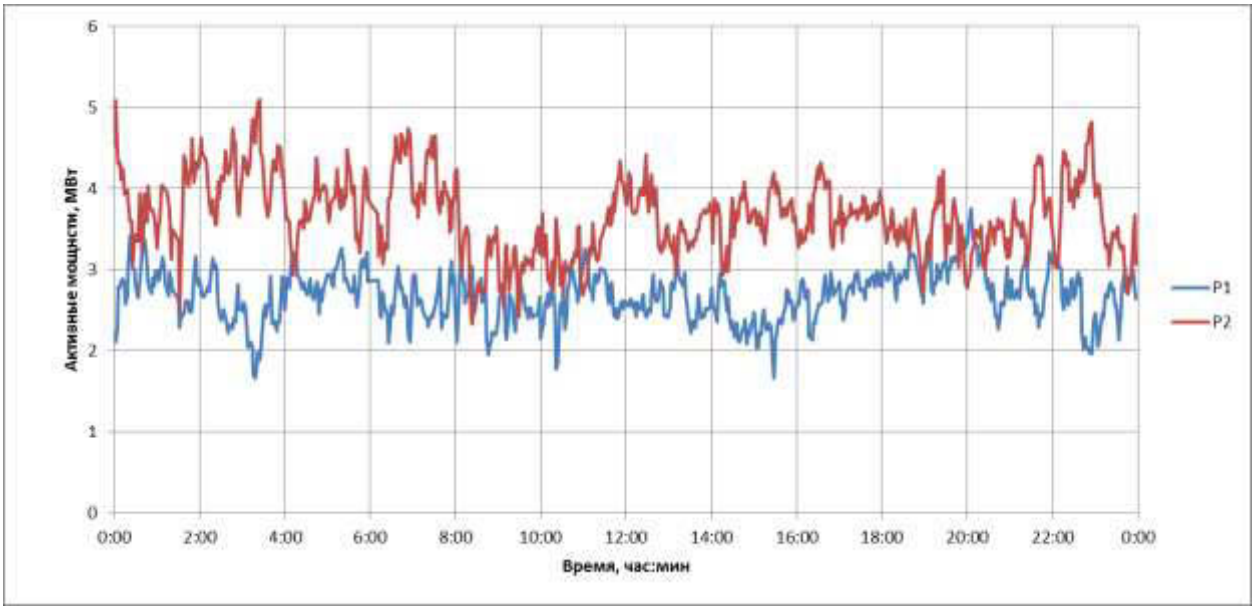


Рис.1. Активные мощности под левым (1) и правым (2) электродами

В однофазных двухэлектродных печах вследствие взаимной компенсации электромагнитного переноса мощности между двумя токоподводами, асимметрия полезной мощности невелика. Поэтому ТЭП этих печей существенно, на 15-20% выше, чем ТЭП трехфазных печей. Однако и в этом случае воздействия на электрический режим посредством изменения режима дозирования шихты впоследствии приводят к асимметрии активных сопротивлений и мощностей. На рис.1 приведены характеристики изменения активных мощностей левого и правого электродов в течение одних суток.

Наблюдения за ходом процесса показывают, что присущие ему колебания активной мощности печи весьма существенны. Так видно, что активная мощность правого электрода во время наблюдений была примерно на 0.5 МВт больше мощности левого. Что же касается мощностей электрических дуг – главного фактора, определяющего интенсивность восстановления кремния, то отклонение разности мощностей дуг отдельных электродов от средней мощности может колебаться в пределах 40%.

Временные зависимости мощностей дуг и их дисбаланса, полученные с помощью разработанной нами автоматизированной системы контроля параметров электрического режима представлены на рис.2. В основу системы положен метод вольт-амперных характеристик, позволяющий на основе анализа нелинейных свойств электродугового разряда определять электрические сопротивления зон рабочего печи: дуги, шихты и расплава, а также характеристики распределения электрической мощности по этим зонам.

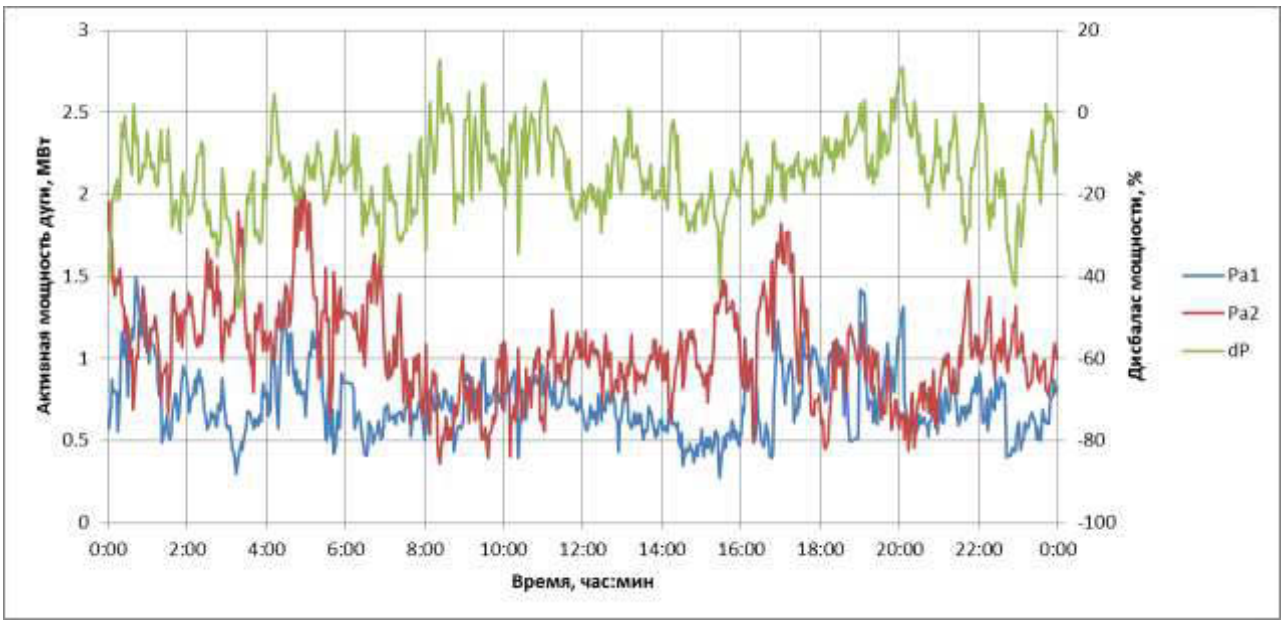


Рис. 2. Активные мощности дуг под электродами и их дисбаланс

Главной причиной этих колебаний служат отклонения коэффициента избытка углерода в шихте от 1, обусловленные отсутствием контроля влажности восстановителей. Естественно, чем больше дисбаланс углерода в шихте, тем больше амплитуда колебаний мощности и длительность переходных процессов.

Поэтому и материальные и энергетические потери при выплавке кристаллического кремния связаны по большей части с нарушениями шихтового режима. Образующийся в результате избытка углерода избыточный карбид кремния оседает на подине и увеличивает сопротивление расплава. Недостаток углерода приводит к избыточному образованию *CO* и его удалению из рабочего пространства. Таким образом, недостаток углерода приводит к чрезмерному увеличению мощности дуги, а избыток вызывает потерю токовой нагрузки и значительное (иногда вплоть до нуля) снижение дуговой мощности. При этом высокая инерция печи способствует тому, что большему нарушению соответствуют более длительные переходные процессы. Длительным же переходным процессам соответствуют б**о**льшие потери энергии и материала.

В практике же производства кремния широко распространен прием подачи шихты, при котором навески материалов с пониженным содержанием восстановителя чередуются с навесками с его избытком, и плавка превращается в перманентный переходный процесс из одного малоэффективного состояния в другое, крайне неэффективное. В таких режимах, как в шихте, так и в расплаве, идут процессы накопления и расходования промежуточного продукта основной восстановительной реакции – карбида кремния, сопровождающиеся соответствующими изменениями геометрических размеров занимаемых им зон. Происходящее в результате изменение их сопротивлений и определяет колебательный характер процесса.

В качестве одной из мер снижения колебаний мощности и повышения эффективности производства в настоящее время все чаще применяется замена части шихты карбидом кремния. Введение в реакционную зону готового полупродукта тем существеннее стабилизирует ее электрическое сопротивление, чем больше карбидная добавка. Несмотря на множество преимуществ такого подхода, его следует расценивать лишь в качестве полумеры: главной задачи управления технологическим процессом – обеспечения полноты протекания целевой восстановительной реакции за счет правильного дозирования шихтовых материалов, он не решает. Тем более что он никак не отменяет применения способа послойной загрузки шихты.

В отсутствие методов и средств непрерывного контроля влажности восстановителей и оперативного определения коэффициента избытка углерода в потоке шихты мы предлагаем проводить его оценку по изменению сопротивления зоны расплава, которое отражает изменения

размеров карбидного слоя, образующегося в результате дисбаланса продуктов лимитирующей стадии восстановительной реакции: карбида и монооксида кремния. Такая оценка позволяет своевременно определять степень дисбаланса восстановителя в шихте и применять требуемое в данный момент управляющее воздействие на состав шихты.

В заключение отметим, что для существенного повышения эффективности управления процессом выплавки кремния применения современной вычислительной техники и новейших средств обработки и предоставления информации явно недостаточно. Требуются как новые методы сбора и анализа информации о текущем состоянии процесса, так и применение новых технологических решений и отказ от старых, отживших приемов, ставших препятствием для рационального ведения плавки.

Для рационального управления электрическим режимом стабилизации активной мощности печи на заданном уровне установкой требуемого значения силы тока недостаточно. В трехфазных печах недостаточно и использования регулятора мощности, настроенного на поддержания равных значений тока в электродах, поскольку асимметрия сопротивлений короткой сети вызывает при этом и асимметрию полезной нагрузки, и еще большую неравномерность распределения по фазам мощности дуг.

Недопустимы приемы управления электрическим режимом за счет разовых добавок шихтовых материалов и способа послойной подачи шихты, чередующего навески с избытком и недостатком восстановителя.

Используемые в настоящее время автоматические регуляторы мощности (АРМ) морально устарели. В основу большинства из разрабатываемых на базе современных измерительно-вычислительных средств (микроконтроллеров) и внедряемых в производственный процесс АРМ положена устаревшая идеология, не предоставляющая заметных преимуществ в управлении электрическим режимом. Для достижения существенных результатов необходимо использовать новый подход и в качестве критерия регулирования электрического режима применять поддержание на заданном уровне мощности дуги и ее симметрию по фазам печи.

ON THE WAYS OF INDUSTRIAL SILICON SMELTING PROCESS CONTROL EFFICIENCY IMPROVEMENT

A.V. Sivtsov [1], *K.S. Elkin* [2]

[1] Institute of Metallurgy, UB RAS, Yekaterinburg, Russia,
[2] RUSAL Engineering and Technological Center LLC, Krasnoyarsk, Russia

Industrial silicon smelting process control has not undergone any dramatic changes over the long years. It did not take place after the global computerization either, though it encompassed all the metallurgy production areas. The reason for it is the constant feedstock quality reduction, particularly – carbon reducers. Application of automatic control and monitoring systems represented usually as information measurement systems failed to yield any advantages because they are based on the digital dubbing of information from the conventional electrical metering instruments installed in the smelter panel.

In the process control system the control with three basic interrelated process modes – electrode, electrical and charge batching modes – should be singled out. To control properly electrical mode of the silicon and high-silica ferroalloy smelting the existing system of control impacts represented as voltage stage switching, setting the required current values and automatic power controller is sufficient. Issues arise only in case of major process mode disturbances and mostly in case of charge weighing and batching modes' disturbances.

In three-phase electrical smelters the non-uniform power distribution in the smelter volume results from the secondary current lead – low-voltage circuit – asymmetry. During the input of the voltage signals from the transformer output and setting equal support current values the automatic power controller may provide only electrical smelter installation symmetry. Hereby the useful voltage on the electrode with a longer section of the low-voltage circuit will be lower than the voltage of the short-section electrode. Phase-to-phase electromagnetic power transfer and thermal mode non-uniformity as well as charge material delamination consequences cause the differences of the phase active resistances and result in even larger electrical mode asymmetry and sometimes to "wild" and "dead" phases. The useful power asymmetry promotes even higher electrical arc power difference and sharp phase voltage reduction and "dead" phase power loss.

It pre-determines also irrational nature of the operator's actions when he is trying to correct the electrical mode using charge mode control techniques – one-off reducer or quartzite injections. However, later these measures cause even larger electrical mode disturbances because the charge mode disturbances result in the change of the smelter working area, power re-distribution between individual zones thereof and different values of the phase active resistances.

To provide rational control of the smelter active power stabilization electrical mode at the set level the current setting is not enough. In three-phase smelters power controller set to maintain equal current values in the electrodes is not enough either because the low-voltage circuit resistance asymmetry also causes a large distribution non-uniformity between the arc power phases.

To attain significant results it is necessary to use a new approach and apply maintenance of the arc power at the set level and its symmetry between the smelter phases as the electrical mode control criterion.

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СУХОЙ СЕПАРАЦИИ МИКРОКРЕМНЕЗЁМА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЕВЫХ ПРОДУКТОВ

В.В. Кондратьев[1], *С.А.Небогин*[1], *А.С. Запольских*[2]

[1] Иркутский национальный исследовательский технический университет,
г. Иркутск, Россия

На сегодняшний день многие заводы металлургической отрасли не подвергают свои отходы дальнейшей переработки способной перевести отходы в полезный материал, а предпочитают утилизировать отходы, вывозя отходы на шламовые поля. Данный способ утилизации отходов ведет к появлению экологических проблем, так как на одну тонну готовой продукции завода выделяется до тонны пылевых продуктов. К примеру, количество уловленной пыли кремниевого завод, может составляет 42 тыс. тонн в год, что неминуемо ведёт к увеличению размеров шламовых полей и нарушению экосистем.

Однако исследования пыли удаляемой от печей производства кремния позволяют предположить, что данная пыль может стать удобным сырьём для производства различных наномодификаторов и наполнителей. Согласно исследованиям проводимыми разными группами учёных состав пыли, удаляемой от печей кремния, представляет собой преимущественно нанодисперсный шарообразный диоксид кремния с размером структур 100-500 нм. Концентрация SiO_2 в микрокремнезёме может доходить до 85% по массе [1-4]. Вторым по концентрации веществом в микрокремнезёме (до 15%), является углерод. Согласно исследованиям с применением электронной и зондовой микроскопии, углеродная часть микрокремнезёма состоит из аморфного углерода и структурированных, фулереноподобных наноструктур [5-6].

Решить проблему шламовых полей может внедрение технологии переработки пыли, удаляемой от печей кремния. Известно, что нанодисперсный шарообразный диоксид кремния с массовой долей до 98% SiO_2 получил широкое распространение при производстве строительных бетонов и высокопрочных композитных легированных металлических сплавов. Помимо этого его используют при производстве резино-технических изделий, и он является наполнителем при производстве красок, керамики и др. [7-8]. Следовательно, для дальнейшего использования пыли уноса печей производства кремния требуется обогащение до содержания SiO_2 не менее 98%. В процессе переработки микрокремнезёма так же возможно получение фракции чистого углеродного продукта с высоким содержанием углеродных наноструктур. Углеродный наноструктурированный материал также находит широкое распространение в качестве модифицирующих добавок.

Авторами статьи [1, 9, 10] был предложен флотационный метод сепарации пыли уноса печей производства кремния, позволяющий отделять микрокремнезем, остающийся в камерном продукте, от углеродной фракции, выделяющейся в качестве пенного продукта. Данный метод имеет хорошие сепарационные показатели, однако имеет ряд недостатков, связанных с протеканием процесса сепарации в жидкой среде. Данное обстоятельство влечет за собой дальнейшую сушку и дезинтеграцию получаемого продукта. Это увеличивает энергозатраты и как следствие стоимость конечного продукта.

Нами была рассмотрена возможность сухой сепарации микрокремнезёма на устройствах гравитационно-центробежного пылеулавливания (циклонах). Углерод и диоксид кремния имеют разную плотность, поэтому при условии, что частицы имеют одинаковые размеры, они будут по-разному осаждаться в циклонах. Для проверки гипотезы был собран стенд, состоящий из 5 последовательно установленных циклонов (рисунок 1). Пылегазовый поток создавался при помощи компрессора и пыледозирующего устройства, включающего шнековый питатель и щелевой затвор. В качестве сырья использовалась пыль печей, уловленная в рукавных фильтрах, отобранная из трубопровода, уносящего пылегазовый поток от печей кремния.

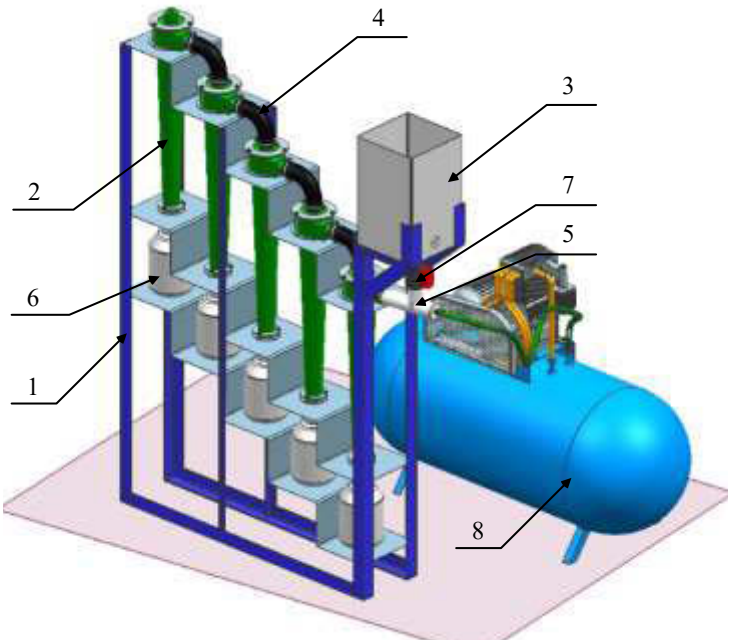


Рис. 1. Установка сухой сепарации пыли печей производства кремния:
1 – рама; 2 – циклон; 3 – бункер загрузки; 4 – отвод гибкий; 5 – дозатор щелевой;
6 – ёмкость; 7 – затвор дисковый с электроприводом; 8 – компрессор.

В результате серии испытаний удалось достичь повышения концентрации микрокремнезема с 85% до 93% с выходом продукта до 50%. Удалось добиться увеличения концентрации углеродной фракции с 14% до 45% с выходом продукта 10%. Математические расчеты и результаты математического моделирования свидетельствуют о возможности увеличения сепарционных характеристик установки, в случае изменения геометрических размеров пылеулавливающих устройств.

Работы по данному направлению проводились при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации по Договору №02.G25.31.0174 от 01.12.2015 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кондратьев В.В., Карлина А.И., Немаров А.А., Иванов Н.Н. Результаты теоретических и практических исследований флотации наноразмерных кремнийсодержащих структур, Техника и технологии, 2016, 9(5), С 657-670.
2. Карлина А.И. Изучение гидродинамики гравитационного обогащения полезных ископаемых // Вестник ИрГТУ. – Иркутск : Издательство ИрГТУ. -2015. № 3. С. 194-199.
3. Карлина А.И. Изучение структуры внутренних течений и волнового движения водного и взвесенесущего потока // Вестник ИрГТУ. – Иркутск : Издательство ИрГТУ. -2015. № 4. С. 137-145.
4. Nemarov A., Lebedev N., Kondrat'ev V., Kornyakov M., Karlina A.I. Theoretical and experimental research of parameters of pneumatic aerators and elementary cycle flotation // International Journal of Applied Engineering Research. 2016. Т. 11. № 20. С. 10222-10226.
5. Иванчик Н.Н., Кондратьев В.В., Иванов Н.А., Карлина А.И. Изучение свойств тонкодисперсных отходов кремниевого производства методами электронной микроскопии, Сборник докладов VII международного Конгресса «Цветные металлы и минералы», 2015. С. 234-235.

6. Ёлкин К.С., Иванов Н.А., Карлина А.И., Иванов Н.Н. Углеродные нанотрубки в производстве металлического кремния // В книге: Цветные металлы и минералы - 2015 Сборник докладов VII международного Конгресса. 2015. С. 224-225.
7. Кондратьев В.В., Иванчик Н.Н., Петровская В.Н., Немаров А.А., Карлина А.И. Переработка и применение мелкодисперсных отходов кремниевого производства в строительстве.,В сборнике: Олон Улсын Бетоны XIV БАГА ХУРАЛ Материалы международного строительного симпозиума. 2015. С. 105-114.
8. Кондратьев В.В., Иванов Н.А., Балановский А.Е., Иванчик Н.Н., Карлина А.И. Улучшение свойств серого чугуна кремнийдиоксид и углеродными наноструктурами // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. 2016. Т. 9. № 5. С. 671-685.
9. Немчинова Н.В., Иванов Н.А., Кондратьев В.В., Ершов В.А. Новые технологические решения по переработке отходов кремниевого производства, Металлург, 2013, 5, С 92-95.
10. Ершов В.А., Горовой В.О., Карлина А.И. Управление технологическим процессом переработки отходов кремниевого производства // Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. 2016. № 4 (52). С. 114-121.

POSSIBILITIES OF USING DRY SEPARATION OF THE MICROSILICA FOR OBTAINING TARGETED PRODUCTS

V.V. Kondratiev, S.A. Nebogin, A.S. Zapolskih

National Research Irkutsk Technical University, Irkutsk, Russia

To date, many factories in the metallurgical industry do not subject their waste to further processing capable of transferring waste into useful material, but prefer to dispose of waste by transporting waste to sludge fields. This method of waste disposal leads to environmental problems, as one ton of finished products of the plant is allocated up to a ton of dust products. For example, the amount of captured silicon plant dust can be 42 thousand tons per year, which inevitably leads to an increase in the size of sludge fields and ecosystem damage.

However, studies of dust removed from silicon furnaces suggest that this dust can be a convenient source for the production of various nanomodifiers and fillers. According to the studies conducted by different groups of scientists, the composition of the dust removed from the silicon furnaces is predominantly nanodispersed spherical silicon dioxide with a structure size of 100-500 nm. The concentration of SiO_2 in microsilica can reach up to 85% by weight [1-4]. The second most concentrated substance in microsilica (up to 15%) is carbon. According to studies using electron and probe microscopy, the carbon part of microsilica consists of amorphous carbon and structured, fullerene-like nanostructures [5-6].

Solving the problem of sludge fields could be the introduction of technology for processing dust removed from silicon furnaces. It is known that nanodispersed spherical silica with a mass fraction of up to 98% of SiO_2 is widely used in the production of construction concretes and high-strength composite alloyed metal alloys. In addition, it is used in the production of rubber products, and it is a filler in the manufacture of paints, ceramics, etc. [7-8]. Consequently, for further use of the dust of the silicon production furnaces, enrichment to a SiO_2 content of not less than 98% is required. In the process of recycling microsilica, it is also possible to obtain a fraction of a pure carbon product with a high content of carbon nanostructures. Carbon nanostructured material is also widely used as modifying additives.

The authors of [1, 9, 10] proposed a flotation method for the separation of dust from the removal of furnaces of silicon production, which makes it possible to separate the microsilica remaining in the chamber product from the carbon fraction released as a foam product. This method has good separation values, but has a number of disadvantages associated with the progress of the separation process in the liquid medium. This circumstance entails further drying and disintegration of the product obtained. This increases energy costs and, as a consequence, the cost of the final product.

We considered the possibility of dry separation of microsilica on devices of gravitational centrifugal dust collection (cyclones). Carbon and silicon dioxide have a different density, therefore, provided that the particles have the same dimensions, they will be differently deposited in the cyclones. To test the hypothesis, a stand was constructed consisting of 5 successively mounted cyclones (Figure 1). The dusty stream was created with the help of a compressor and a dust-collecting device, including a screw feeder and a slotted shutter. As raw materials, dust of furnaces, caught in bag filters, was taken from a pipeline that carries a dust and gas stream from silicon furnaces.

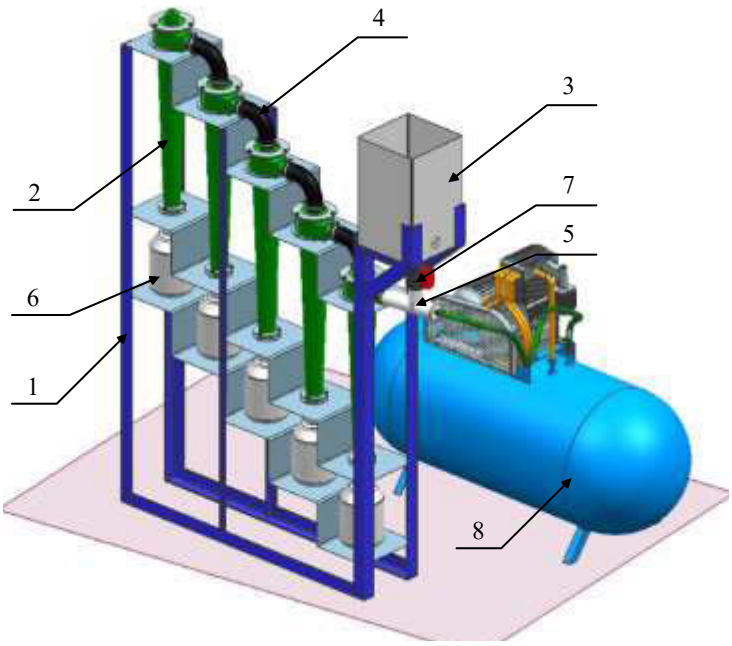


Fig. 1. Installation of dry dust separation of silicon production furnaces:
1 – frame; 2 – cyclone; 3 – loading hopper; 4 – flexible tap; 5 – slotted dispenser;
6 – capacity; 7 – a shutter disk with the electric drive; 8 – the compressor

As a result of series of tests, it was possible to increase the concentration of microsilica from 85% to 93% with a yield of up to 50%. It was possible to achieve an increase in the concentration of the carbon fraction from 14% to 45% with a yield of 10%. Mathematical calculations and results of mathematical modeling testify to the possibility of increasing the separation characteristics of the installation, in the event of a change in the geometric dimensions of the dust-collecting devices.

The work in this line of research was carried out with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation under Contract №02.G25.31.0174 of 01.12.2015.

REFERENCES

1. Kondrat'ev V.V., Karlina A.I., Nemarov A.A., Ivanov N.N. Rezul'taty teoreticheskih i prakticheskih issledovanij flotacii nanorazmernyh kremnijsoderzhashhih struktur, Tehnika i tehnologii, 2016, 9(5), pp 657-670.
2. Karlina A.I. Izuchenie gidrodinamiki gravitacionnogo obogashhenija poleznyh iskopaemyh // Vestnik IrGTU. – Irkutsk : Izdatel'stvo IrGTU. -2015. № 3. S. 194-199.
3. Karlina A.I. Izuchenie struktury vnutrennih techenij i volnovogo dvizhenija vodnogo i vzvesenesushhego potoka // Vestnik IrGTU. – Irkutsk : Izdatel'stvo IrGTU. -2015. № 4. pp. 137-145.
4. Nemarov A., Lebedev N., Kondrat'ev V., Kornyakov M., Karlina A.I. Theoretical and experimental research of parameters of pneumatic aerators and elementary cycle flotation // International Journal of Applied Engineering Research. 2016. T. 11. № 20. pp. 10222-10226.
5. Ivanchik N.N., Kondrat'ev V.V., Ivanov N.A., Karlina A.I. Izuchenie svojstv tonkodispersnyh othodov kremnievogo proizvodstva metodami jelektronnoj mikroskopii, Sbornik dokladov VII mezhdunarodnogo Kongressa «Cvetnye metally i mineraly», 2015. pp. 234-235.
6. Jolkin K.S., Ivanov N.A., Karlina A.I., Ivanov N.N. Uglerodnye nanotrubki v proizvodstve metallicheskogo kremnija // V knige: Cvetnye metally i mineraly - 2015 Sbornik dokladov VII mezhdunarodnogo Kongressa. 2015. pp. 224-225.
7. Kondrat'ev V.V., Ivanchik N.N., Petrovskaja V.N., Nemarov A.A., Karlina A.I. Pererabotka i primenenie melkodispersnyh othodov kremnievogo proizvodstva v stroitel'stve.,V sbornike: Olon

Ulsyn Betony XIV BAGA HURAL Materialy mezhdunarodnogo stroitel'nogo simpoziuma. 2015. pp. 105-114.

8. Kondrat'ev V.V., Ivanov N.A., Balanovskij A.E., Ivanchik N.N., Karlina A.I. Uluchshenie svojstv serogo chuguna kremnijdioksid i uglerodnymi nanostrukturami // Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Serija: Tehnika i tehnologii. 2016. T. 9. № 5. pp. 671-685.
9. Nemchinova N.V., Ivanov N.A., Kondrat'ev V.V., Ershov V.A. Novye tehnologicheskie reshenija po pererabotke othodov kremnievogo proizvodstva, Metallurg, 2013, 5, pp 92-95.
10. Ershov V.A., Gorovoj V.O., Karlina A.I. Upravlenie tehnologicheskim processom pererabotki othodov kremnievogo proizvodstva // Sovremennye tehnologii. Sistemnyj analiz. Modelirovanie. 2016. № 4 (52). pp. 114-121.

УЛУЧШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ РЕЛЬСОВ ПУТЁМ СНИЖЕНИЯ СОВОКУПНОСТИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В РЕЛЬСОВОЙ СТАЛИ, ВОЗНИКАЮЩИХ ВСЛЕДСТВИЕ ПРИМЕСЕЙ В ЛЕГИРУЮЩЕМ ФЕРРОСИЛИЦИИ

М.Г. Штайгер[1], А.И. Лисицын[1], С.В. Палкин[2], К.С. Ёлкин[3], А.Е. Балановский[4], В.В. Кондратьев[4], А.И. Карлина[4]

[1] ОАО «Российские Железные Дороги», г. Москва, Россия

[2] Московский государственный университет путей сообщения им. императора Николая II, г. Москва, Россия

[3] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

[4] Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск, Россия

Приоритетными направлениями развития железнодорожного транспорта являются повышение объемов перевозок, повышение скоростей движения и обеспечение безопасности и надежности эксплуатации сложных технических систем. В этих целях производителями рельсов ведется непрерывная работа по повышению качества поставляемой ими продукции. Одним из факторов, влияющих на достижение более высоких свойств рельсовой стали рельсовой стали являются неметаллические включения.

Большое значение для повышения сопротивления рельсов трибологическому износу и контактной усталости является применение специальной линейки высоколегированных рельсовых сталей с повышенным содержанием углерода при минимизации содержания неметаллических включений. Применяющаяся в отечественной и зарубежной практике система методов и показателей оценки степени загрязнённости рельсовой стали неметаллическими включениями требует дальнейшего совершенствования на основе унификации и гармонизации системы классификации и методов идентификации, осуществления оценки как по составу, так и по линейным и объемным показателям, по степени влияния на необходимые свойства стали, что и является основной целью представленного исследования.

В ходе исследований рельсов различных категорий нескольких производителей был проведен ряд металлографических исследований по ГОСТ Р 51685-2013 (Рисунок 1), в том числе оценка загрязненности неметаллическими включениями по ГОСТ 1778-70, метод испытаний Ш.

Метод заключается в исследовании деформированного металла толщиной не менее 6 мм под микроскопом всей площади нетравленого шлифа с продольным направлением волокон, с последующим сравнением полученных результатов со стандартными эталонными шкалами. Исследование производили при увеличении от 50 до 500 раз. Обнаружено, что встречаются единичные неметаллические включения, которые в пределах исследуемой площади расположены равномерно, без выявленных мест их повышенной концентрации. Было установлено, что по форме, цвету и характеру их расположения включения в целом можно разделить на несколько групп.

1. Мелкие включения темного цвета, непрозрачные, равноосной формы, расположенные случайным образом, оксиды. Оксиды встречаются по всей поверхности микрошлифов, располагаются равномерно.

2. Включения темного цвета, непрозрачные, вытянутой формы, расположенные вдоль волокон деформированного металла, которые залегают на разной глубине относительно поверхности, встречаются реже, чем включения предыдущей группы, располагаются цепочками, формируя строчечность структуры. Длина этих включений изменяется от 3 до 290 мкм (Рисунок 2).

3. Включения наиболее крупные, неправильной формы, окрашенные, предположительно силикаты встречаются в единичных случаях в средней части шлифов.

4. Редко встречающиеся желто-розовые кристаллы нитридов титана, правильной формы.

Рис. 1. Схема расположения шлифов для контроля неметаллических включений

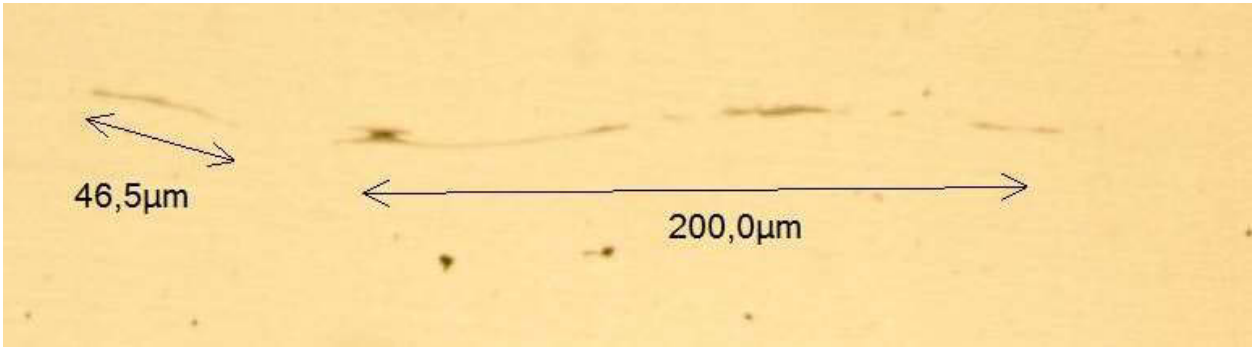


Рис. 2. Полированный микрошлиф, увеличение 200 раз:
цепочки неметаллических включений

Также проводились исследования образцов на сканирующем электронном микроскопе после травления, что позволило выявить и проанализировать неметаллические включения металлургического происхождения.

Анализом выявлена высокая зависимость степени загрязнённости неметаллическими включениями, обращающимися в процессах легирования и раскисления рельсовой стали, что позволило выявить несоответствие действующих стандартов современным потребностям и сформировать новую систему требований к составу легирующих добавок и ферросплавов.

При анализе технологии изготовления рельсовой стали на предприятиях страны выявлено, что для раскисления и легирования стали используются ферросплавы, произведенные на предприятиях производителей стали по действующим ГОСТам для каждого вида ферросплавов. Но требования ГОСТов, разработанных десятилетия назад, в настоящий момент не соответствуют современным требованиям к металлургической продукции. Особенно это проявилось при работе на рынке ферросплавов и, прежде всего, на рынке ферросилиция.

Исследования выявили прямую зависимость состава, структуры, геометрических и объемных показателей неметаллических включений в рельсовой стали от содержания Al в примеряемых ферросплавах. Установлено, что загрязненность стали алюмосиликатами, которые существенно снижают сопротивление контактной усталости рельсов, приемлемо снижается при применении ферросплавов с содержанием алюминия менее 0,35%.

Ведущие зарубежные производители ферросилиция выпускают целую гамму марок ферросилиция марки ФС 75 с содержанием алюминия 0.015-0.10%, титана – 0.05-0.10%, углерода 0.01-0.10%, фосфора 0.020-0.025%.

Из научной литературы известно, что «…содержание алюминия в ферросилиции и состав шлаков влияют на процесс образования продуктов раскисления. При увеличении содержания алюминия в ферросилиции с 0,1 до 4,2 % приводит к образованию оксидных включений, обогащенных Al_2O_3…, что в дальнейшем приводит к очагам зарождения усталостных трещин, поскольку недеформируемые неметаллические включения в металле определяют склонность рельсов к образованию зародышей контактно-усталостных трещин…» [1]. Для предотвращения подобных явлений возникает необходимость замены типичных ферросплавов на ферросплавы более высокого качества с низким содержанием примесей (алюминия, кальция).

Получение ферросилиция с пониженным содержанием алюминия было предметом исследований научных работников и производственников ещё с середины 60-х годов прошлого века. По результатам этих разработок было получено значительное количество ферросилиция с содержанием алюминия до 1.5%. Внедренная на Кузнецком заводе ферросплавов технология обработки ферросилиция синтетическими шлаками позволила получать ферросилиций с содержанием алюминия до 0.50%, титана до 0.10%. Но эта технология не получила дальнейшего развития из-за высокой себестоимости получаемого сплава.

Зарубежные потребители ферросилиция, особенно японские фирмы, предъявляют повышенные требования к ферросилицию не только по содержанию алюминия, но и кальция. На японский рынок в 2000-х годах одним из российских заводов производителей было поставлено более 10 000 т ферросилиция с содержанием алюминия не более 0,35%, содержание кальция не более 0,07%.

Для выполнения программы экспорта были использованы шихтовые материалы, содержащие минимальное содержание примесей. Применение этих материалов позволяло выпускать высокопроцентный ферросилиций с содержанием титана менее 0.05%, алюминия 0.5-1.0%, кальция до 0.2% без дополнительной очистки сплава. (рисунок 3).

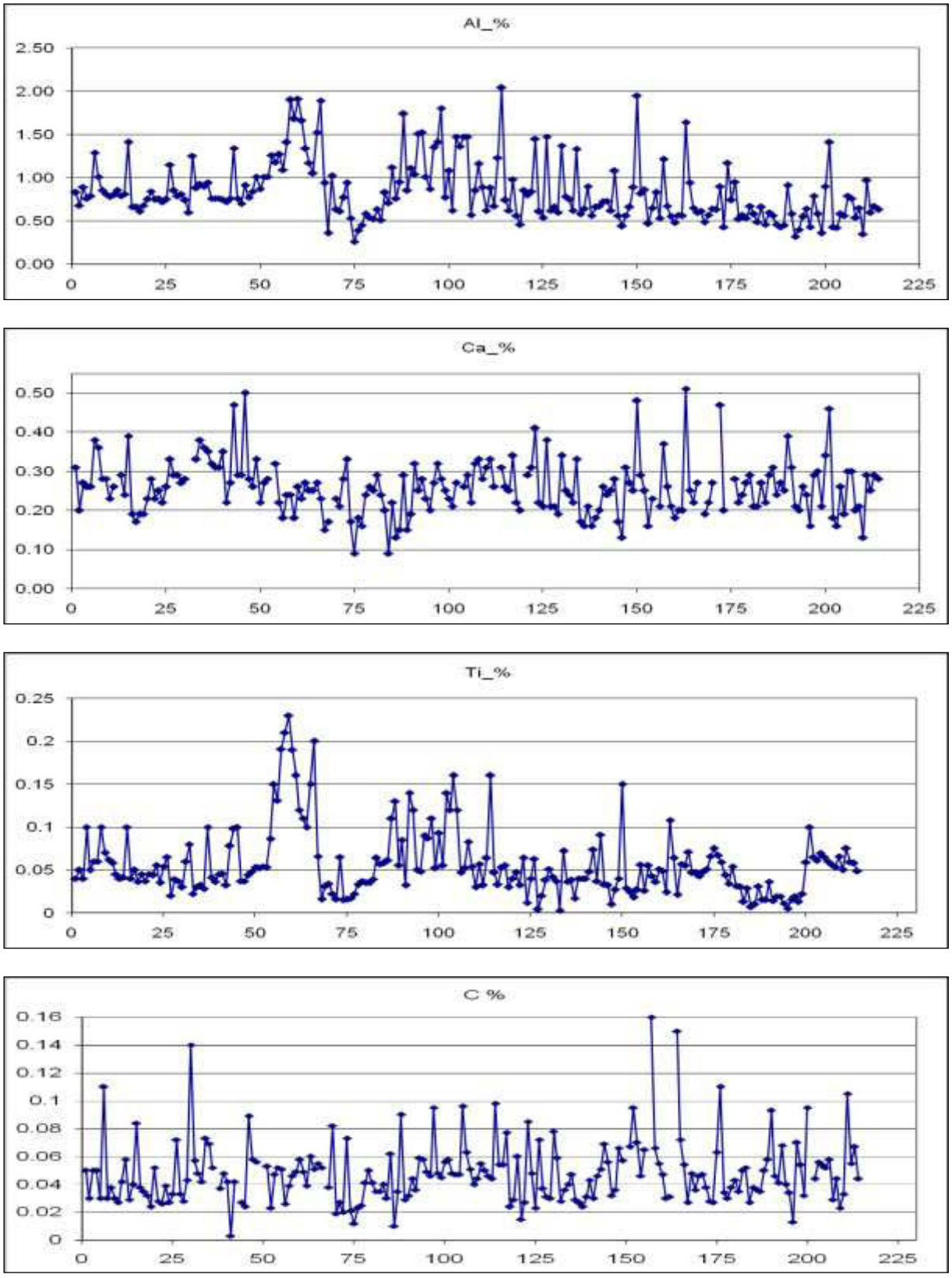


Рис. 3. Содержание примесей в товарном ферросилиции

Поскольку применение чистых шихтовых материалов не всегда приводит к получению продукции необходимого качества, были применены методы флюсовой очистки ферросилиция. Разработанная на предприятии технология позволила, с достаточно высоким выходом годной продукции, позволила выпускать продукцию в соответствии с требованиями потребителя (рисунок 4).

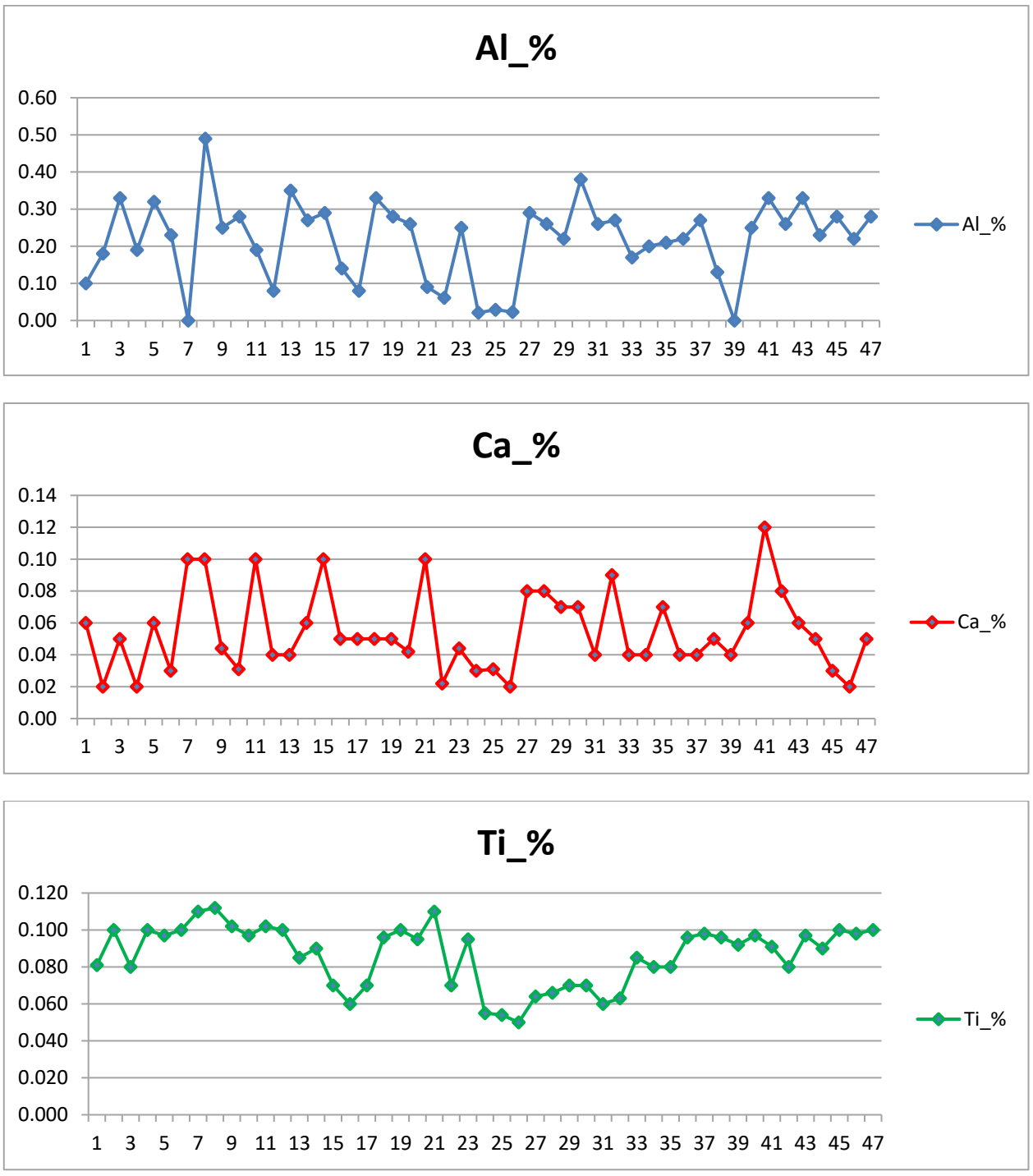


Рис. 4. Содержание примесей в очищенном ферросилиции

Кроме экспортных поставок, предприятиям России («Северсталь, НЛМК, ММК) были поставлены отдельные партии ферросилиция с пониженным содержанием примесей, в том числе титана и углерода.

Это позволило в длительного периода поставлять на рынок ферросилиций марки ФС 75 с содержанием кальция менее 0.07%, несколько партий ФС 75 с содержанием алюминия до 0.1%, отдельные партии до 0.05%, содержание титана в поставленных партиях находилось в пределах 0.07-0.08%, отдельные партии – менее 0,05%, углерода до 0,05%.

Выводы

1. Неметаллические включения в стали вносятся ферросплавами в период раскисления и легирования стали. Применяемые современные способы вне печной обработки и очистки стали в металлургическом процессе выявили потребность в усилении требований к химическому составу и загрязнённости попутными элементами применяемых ферросплавов, в которых содержание алюминия, кальция определяют свойства стали реализуемые в рельсах для сопротивления контактной усталости и повышения износостойкости.

2. Эксплуатационная эффективность рельсов на основе ресурсных показателей требует повышения износостойкости и сопротивления контактной усталости, что находится в прямой зависимости от содержания углерода и степени загрязнённости рельсовой стали неметаллическими включениями.

3. Новая линейка рельсовых сталей созданных на ЗСМК с применением ферросплавов с пониженным содержанием алюминия, обеспечивающих повышение чистоты рельсовой стали и снижение критичных видов неметаллических включений обеспечивает доказанный ресурс безотказной работы рельсов в условиях полигона не менее 1,0 млрд.т.брутто.

4. Дальнейшая работа по снижению содержания примесей позволит в значительной степени повысить износостойкость рельсов и повысить их эксплуатационную эффективность в целях обеспечения ресурса безотказной работы не менее 1,5 млрд.т.брутто.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорович К.В. Особенности применения ферросплавов для легирования и раскисления чистых сталей. – Сталь, 2006, № 9, С. 56.
2. Ёлкин К.С., Фёдоров Н.И. и др. Опыт производства высокопроцентного ферросилиция с использованием нефтяного кокса. – Сталь, 2010, № 11, С. 40-41.
3. Григорович К.В., Трушникова А.С., Арсенкин А.М., Шибаев С.С. Современные методы контроля оксидных неметаллических включений в стали и их информативность // Электрометаллургия. 2008. № 6. С. 2-10.
4. Григорович К.В., Шибаева Т.В., Арсенкин А.М. Влияние технологии раскисления трубных сталей на состав и количество неметаллических включений // Металлы. 2011. №5. С. 164.

IMPROVEMENT OF OPERATING PROPERTIES OF RAILS BY REDUCING THE COLLISION OF NON-METALLIC INCLUSIONS IN RAIL STEEL ARISING OUT OF IMPURITIES IN ALLOYING FERROSILICON

M.G. Staiger [1], A.I. Lisitsyn [1], S.V. Palkin [2], K.S. Elkin [3], A.E. Balanovskiy [4], V.V. Kondratiev [4], A.I. Karlina [4]

[1] Russian Railways JSC, Moscow, Russia

[2] Moscow State University of Railway Engineering (MIIT), Moscow, Russia

[3] «RUSAL Engineering and Technology Center» LLC, Krasnoyarsk, Russia

[4] National Research Irkutsk Technical University, Irkutsk, Russia

Priority areas for the development of rail transport are the increase in traffic volumes, increase in traffic speeds and ensure the safety and reliability of operation of complex technical systems. To this end, rails manufacturers are continuously working to improve the quality of the products they supply. One of the factors affecting the achievement of higher properties of rail steel are nonmetallic inclusions.

Significant importance for increasing the resistance of rails to tribological wear and contact fatigue is the use of a special line of highly alloyed rail steels with an elevated carbon content while minimizing the content of nonmetallic inclusions. The system of methods and indicators used in domestic and foreign practice for assessing the degree of contamination of rail steel with nonmetallic inclusions requires further improvement based on the unification and harmonization of the classification system and identification methods, the evaluation of both composition and linear and volume indicators, by the degree of influence on the required properties of steel, which is the main purpose of the presented study.

During the research of rails of various categories of several manufacturers, a number of metallographic studies were carried out, including the assessment of contamination with nonmetallic inclusions in accordance with GOST 1778-70, the test method of SC.

The method consists in examining a deformed metal with a thickness of at least 6 mm under a microscope of the entire area of the non-etching section with a longitudinal direction of the fibers, with further comparing the results with standard reference scales. The study was performed at an increase from 50 to 500 times. It was found that there are single nonmetallic inclusions that are uniformly located within the study area, without identified sites of their increased concentration. It was found that the shape, color and nature of their location, inclusions in general can be divided into several groups.

1. Small inclusions of dark color, opaque, equiaxed, randomly arranged, oxides. Oxides are found throughout the surface of microsections, they are evenly distributed.

2. Inclusions of dark color, opaque, elongated shape, located along the fibers of the deformed metal, which lie at different depths relative to the surface, are encountered less often than the inclusions of the previous group, are arranged in chains, forming the structure's striation. The length of these inclusions varies from 3 to 290 μm.

3. The inclusions are the largest, irregularly shaped, colored, presumably silicates occur in isolated cases in the middle part of the sections.

4. Rarely encountered yellow-pink crystals of titanium nitrides, regular shape.

Conclusions:

1. Non-metallic inclusions in steel are introduced by ferroalloys during the deoxidation and alloying of steel. The modern methods used outside the furnace treatment and cleaning of steel in the metallurgical process have revealed the need to strengthen the requirements for the chemical composition and contamination by passing elements of the ferroalloys used, in which the aluminum and calcium content determine the properties of the steel realized in rails for contact fatigue resistance and wear resistance.

2. The operational efficiency of rails based on resource indicators requires an increase in wear resistance and contact fatigue resistance, which is directly dependent on the carbon content and the degree of contamination of rail steel with nonmetallic inclusions.

3. A new line of rail steels built on ZSMK with the use of ferroalloys with a reduced aluminum content, ensuring the increase in the purity of rail steel and the reduction of critical types of non-metallic inclusions, provides a proven resource of reliable operation of rails in a landfill site of at least 1.0 billion tons of gross.

4. Further work to reduce the content of impurities will significantly improve the wear resistance of rails and increase their operational stability.

REFERENCES

1. Grigorovich K.V. Osobennosti primenenija ferrosplavov dlja legirovanija i raskislenija chistyh stalej. – Stal', 2006, № 9, S. 56.
2. Jolkin K.S., Fjodorov N.I. i dr. Opyt proizvodstva vysokoprocentnogo ferrosilicija s ispol'zovaniem neftjanogo koksa. – Stal', 2010, № 11, pp. 40-41.
3. Grigorovich K.V., Trushnikova A.S., Arsenkin A.M., Shibaev S.S. Sovremennye metody kontrolja oksidnyh nemetallicheskih vkljuchenij v stali i ih informativnost' // Jelektrometallurgija. 2008. № 6. pp. 2-10.
4. Grigorovich K.V., Shibaeva T.V., Arsenkin A.M. Vlijanie tehnologii raskislenija trubnyh stalej na sostav i kolichestvo nemetallicheskih vkljuchenij // Metally. 2011. №5. S. 164.

XIII КОНФЕРЕНЦИЯ «ЗОЛОТО СИБИРИ»

XIII CONFERENCE «GOLD OF SIBERIA»

МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВАЯ БАЗА ЦВЕТНЫХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

MINERAL AND RAW MATERIALS SOURCES OF NON-FERROUS AND PRECIOUS METALS

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ ЗОЛОТЫХ РУД ОЛИМПИАДИНСКОГО ГОКА И ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ПОВТОРНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

В.А. Макаров [1], *В.И. Брагин* [1], *Е.В. Малыхин* [2]

[1] Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия
[2] АО Полюс, г. Красноярск, Россия

Введение

В последние годы в горном комплексе отходы горно-металлургического производства (техногенные объекты) стали рассматривать как перспективный источник сырья. Наиболее активно это проявляется в области золотодобычи. Причиной тому послужило резкое сокращение легкодоступных запасов золота в коренных рудах и россыпях и, как следствие, снижение промышленных кондиций. Рост интереса промышленности к техногенному золотосодержащему минеральному сырью в последние два десятилетия во многом предопределился появлением новых технологий извлечения благородных металлов.

Интенсивно вовлекаются в переработку вторичные золотосодержащие ресурсы за рубежом. Большое внимание вопросам переработки золотоносных отвалов вскрышных пород и отвальных хвостов уделяется в ЮАР. При повторной переработке хвостов активно внедряются технологии кучного и чанового выщелачивания, гравитации и высокоградиентной электромагнитной сепарации. Крупные проекты по переработке техногенного золотосодержащего сырья реализованы в США и Канаде (Mining . technology..., 1983; Canada..., 1987; Harris, Wesser, 1987). Экономический интерес отвальные хвосты начинают представлять при уровне содержания золота от 0,4 г/т. [1-4].

Значителен потенциал техногенных золотосодержащих объектов в Сибирском регионе [5]. Крупнейшим из них является действующее хранилище хвостов золотоизвлекающих фабрик (ЗИФ) -1, 2, 3 Олимпиадинского ГОКа (ОГОКа). Данное хвостохранилище является гидротехническим сооружением – накопителем жидких промышленных отходов наливного типа. На протяжении более чем 20 лет здесь складировались хвосты флотации и гидрометаллургии сформированные при переработке золотых руд месторождений Олимпиадинское, Тырадинское, Оленье и Титимухта. Разнообразие минерального состава руд месторождений, а также присутствие на отдельных объектах нескольких природных и технологических типов золотых руд, предопределило разнообразие хвостов как по составу , так и по уровню плановых потерь золота в них. Основание хвостохранилища сформировано хвостами обогащения окисленных руд Олимпиадинского месторождения, на который в последующие годы накладывались хвосты переработки упорных первичных руд данного месторождения. С 2001 года в течение четырех лет в хвостохранилище дополнительно поступали хвосты переработки окисленных и первичных руд месторождения «Тырадинское», а в 2008-2009 гг. также хвосты переработки руд месторождения «Оленье». Последние семь лет, начиная с 2009 г., хвостохранилище пополняется хвостами переработки окисленных и первичных руды месторождения «Титимухта».

Исходя из суммарного объема складированных хвостов ЗИФ -1,2, и плановых (проектных) уровней содержания золота в хвостах можно констатировать, что хвостохранилище представляет собой техногенный золотосодержащий объект сопоставимый по запасам со средним золоторудным месторождением.

Методика исследований

Для получения информации о вещественном составе хвостов, а также изучения их технологических свойств осуществлен отбор дубликатов проб из кернового материала 5-ти инженерно-геологических скважин, пробуренных с ограждающей дамбы. Материал проб, был объединен в секции по 5 метров. Всего было отобрано и изучено 65 проб, из них по материалу

хвостов – 63, две пробы представлены щебенистым материалом пород ложа хвостохранилища. Кроме того, был опробован илистый материал с дна хвостохранилища методом драгирования – 15 проб, взято 19 геохимических проб с пляжной зоны и проведен отбор оборотной воды (рис. 1).

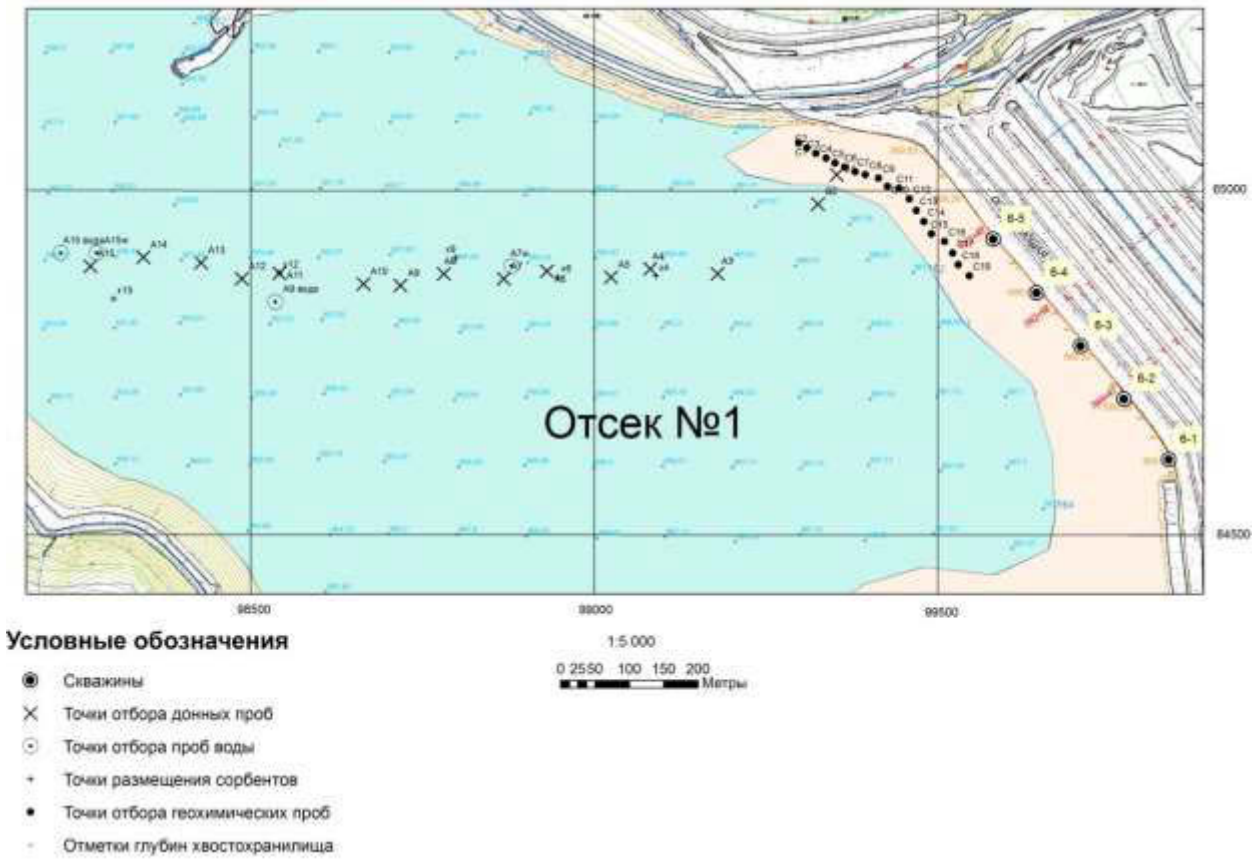


Рис. 1. План опробования хвостохранилища ЗИФ -1,2,3

Геологический разрез по линии инженерно-геологических скважин, пробуренных с ограждающей дамбы хвостохранилища ЗИФ-1,2,3. Положение скважин на дамбе отражено на рисунке 1.

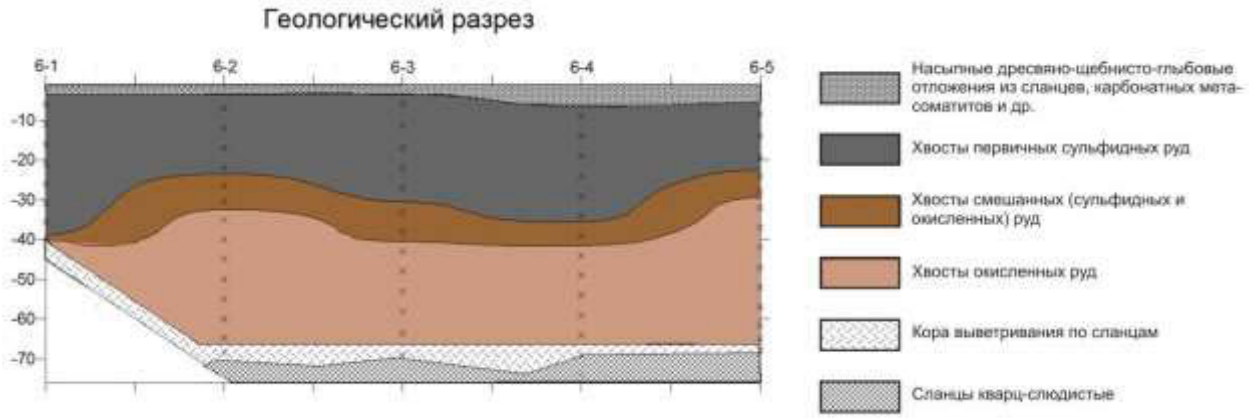


Рис. 2. Геологический разрез по линии инженерно-геологических скважин, пробуренных с ограждающей дамбы хвостохранилища ЗИФ-1,2,3. Положение скважин на дамбе отражено на рисунке 1.

Анализ результатов и основные выводы

Изучение вещественного состава, минералогических и технологических особенностей хвостов по результатам опробования одного профиля скважин, пробуренных с ограждающей дамбы и одного профиля драгирования позволяет сделать определенные выводы об условиях накопления и перераспределения золота и сопутствующих металлов в данном техногенном объекте и предложить рекомендации для последующего его геолого-технологического изучения.

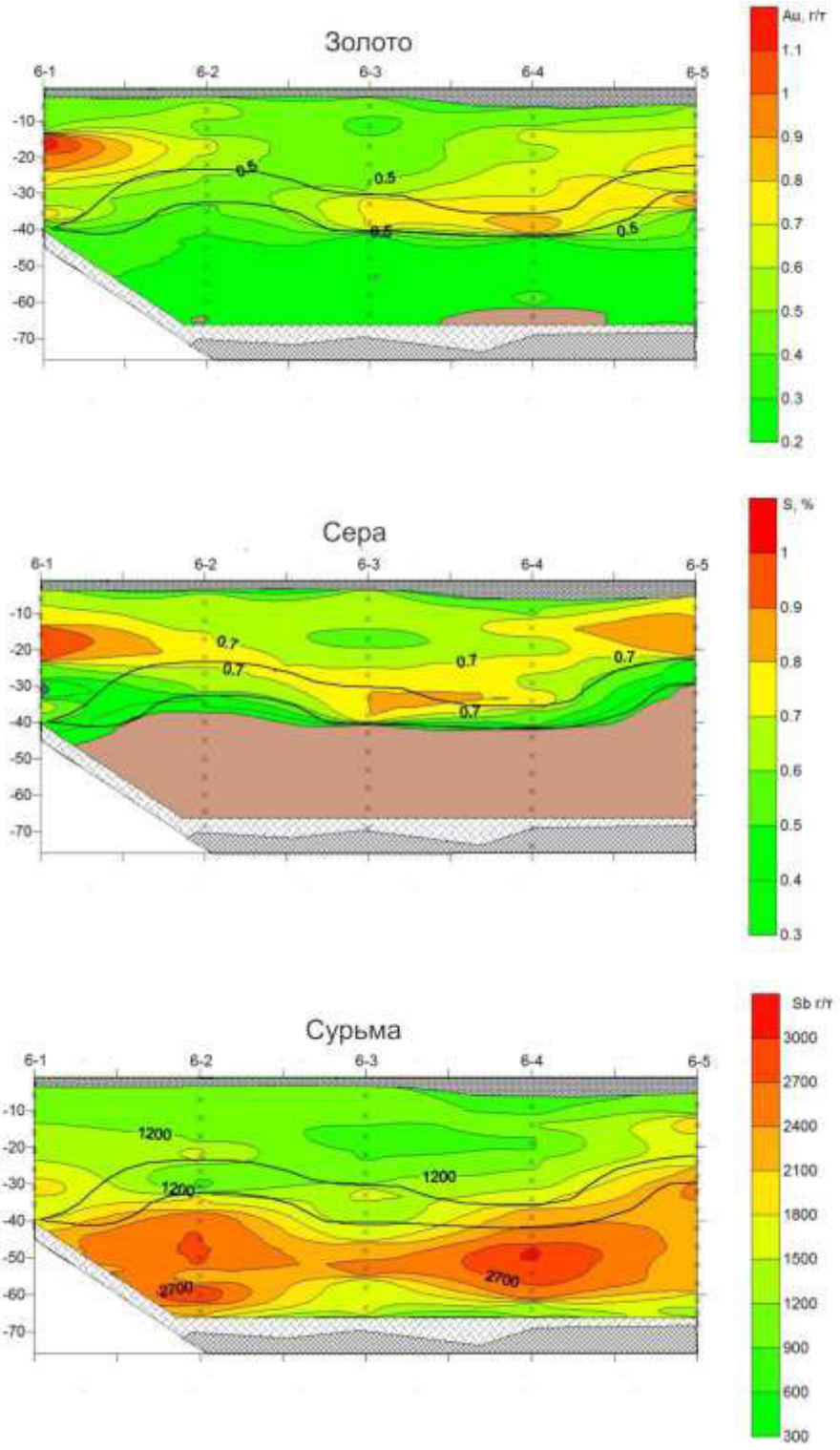


Рис. 3. Характер распределения золота, серы и сурьмы по разрезу хвостов в профиле скважин, пробуренных с ограждающей дамбы

Геологические и минералого-геохимические выводы сводятся к следующему. Распределение золота и сопуствующих элементов в разрезе хвостов корреспондирует с последовательностью отработки и складирования различных типов руд от окисленных к смешанным и далее сульфидным (рис. 3, 4). Для слоя хвостов переработки окисленных руд характерны минимальные концентрации золота и тесная его пространственная корреляция с сурьмой и вольфрамом. Концентрация этих элементов здесь в 2 и более раз превышает таковые в хвостах переработки первичных руд. Пробы, отобранные в верхней части разреза, по хвостам переработки смешанных и первичных руд характеризуются содержаниями золота в среднем в два раза выше, чем по окисленным рудам. Тесную корреляцию с золотом здесь обнаруживают сера, мышьяк и углерод.

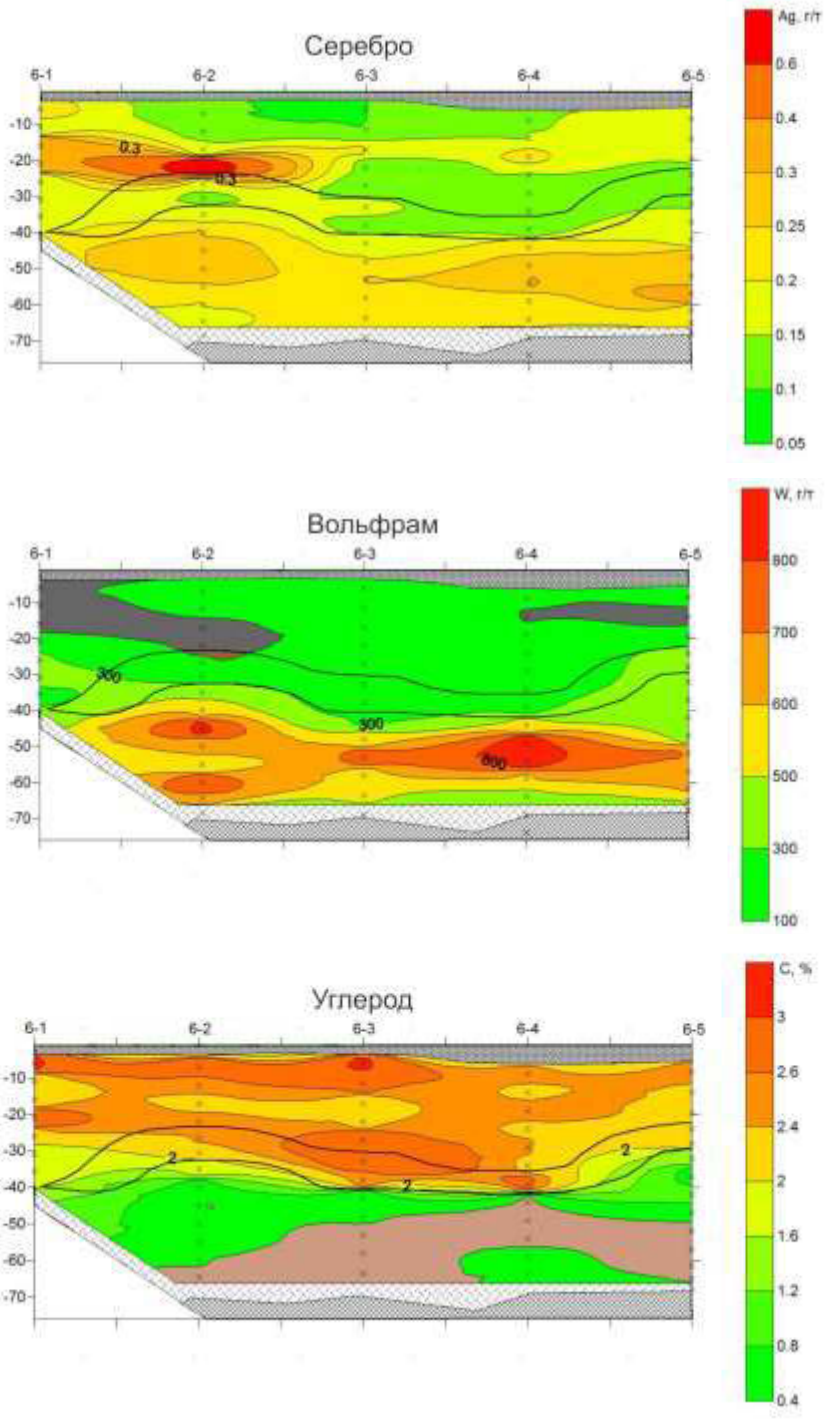


Рис. 4. Характер распределения серебра, вольфрама и углерода по разрезу хвостов в профиле скважин, пробуренных с ограждающей дамбы

Среднее содержание золота по пробам отобранным методом драгирования выше, чем по скважинам. В наиболее углубленной части хранилища (от 8 метров и глубже) содержание золота и основных сопутствующих компонентов в донных пробах резко повышается. С золотом коррелирует содержание серы, мышьяка, сурьмы, серебра и железа (рис. 5). При этом значительную роль в концентрации металлов в придонных илах (хвостах) играют новообразованные минеральные формы. В частности, в отдельных пробах драгирования содержание новообразованного гипса достигает 14 %.

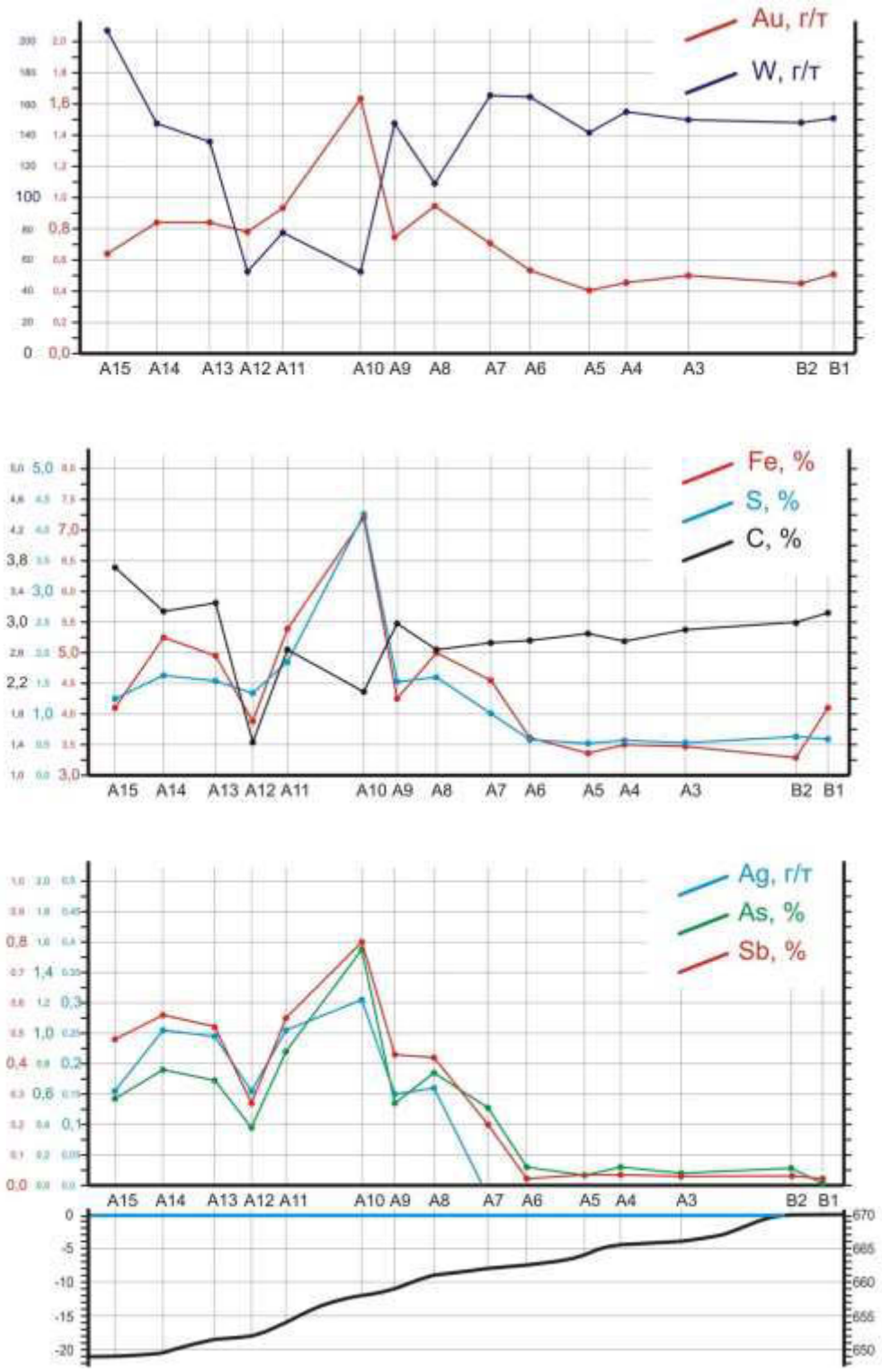


Рис. 5. Характер распределения золота и сопутствующих компонентов в пробах хвостов, отобранных по профилю методом драгирования. Точки отбора отражены на рисунке 1.

Показательно, что ресурсы золота, оцененные по геологическим данным, существенно (почти в 2 раза) ниже в сравнении с расчетными данными потерь металла при технологическом переделе. Также установлено, что для всех типов хвостов по данным анализа керновых проб наблюдаются более низкие концентрации золота, чем потери указанные в балансе переработки руд, по данным ежегодных отчетов. Причинами этого могли быть, как перераспределение (снос) тонких фракций, наиболее обогащенных золотом в центральную часть хвостохранилища и накопление в виде ила, так и растворение золота остаточными реагентами, переходом его в оборотную воду и извлечением в процессе сорбции на фабрике.

По результатам изучения минерального состава хвостов обогащения можно сделать ряд выводов по формам нахождения золота и потенциально ценных (W, Sb) компонентов.

Установлено, что для золота свободная форма нахождения не характерна. Основная часть обнаруженных при электронно-микроскопическом изучении золотин образует тонкие вростки в арсенопирите, замещаемом пирротином. Очевидно, при замещении происходит концентрирование невидимого золота в оставшейся части кристалла арсенопирита и формирование дисперсных его частиц. Повышенное содержание золота в горизонте хвостов переработки первичных руд косвенно указывает на арсенопирит как основной носитель золота в хвостах. Возрастание содержания золота в пробах и фракциях, обогащённых тонкодисперсными (-20 мкм) рентгеноаморфными гидрооокислами железа связано, очевидно, с сорбцией золота на активной поверхности лимонита. Необходимо отметить, что в лимоните из хвостов как окисленных, так и не окисленных руд присутствуют повышенные содержания As, Sb, Cl и других элементов, возникающие как благодаря микровросткам новообразованных фаз, так и при участии сорбции. В отличие от золота, вольфрам концентрируется преимущественно в нижней части хвостохранилища, содержащей хвосты обогащения окисленных руд. По результатам электронно-микроскопического и рентгенофазового анализа основной минеральной формой вольфрама является шеелит. Обогащение нижней части пласта хвостов произошло, очевидно, в результате выветривания первичных руд и накопления шеелита в остаточной коре выветривания. Основная часть зерен шеелита имеет размер менее 20 мкм, что указывает на присутствие значительной части его тонко дисперсных новообразований. Такой шеелит удалось обнаружить с помощью электронной микроскопии в виде сети тонких прожилков в агрегатах вторичных минералов сурьмы.

Сурьмяная минерализация присутствует как в хвостах переработки первичных, так и окисленных руд, тяготея в большей степени к последним. Для хвостов переработки неокисленных руд наиболее характерен антимонит, реже встречаются бертьерит, гудмундит, джемсонит и ульманнит; примесь сурьмы (до первых массовых процентов) обнаружена в арсенопирите. Для хвостов окисленных руд весьма характерны валентинит и трипугиит; помимо этих фаз, сурьма образует повышенные концентрации в лимоните. Очевидно, накопление сурьмы в хвостах окисленных руд связано с низкой подвижностью её оксидных форм. Накопление золота и сурьмы в илах центральной части хвостохранилища, в противоположность вольфраму, позволяет сделать важный вывод о преимущественной миграции Au и Sb в растворённой форме с последующей сорбцией (Au) или осаждением в виде оксидов (Sb). В то же время вольфрам, очевидно, испытывает лишь механическую миграцию в виде шеелита и, практически, не достигает центральной части хвостохранилища.

По результатам изучения состава оборотных вод хранилища хвостов можно заключить следующее. Вода характеризуется высокой минерализаций, до 20 г/л. Из катионов преобладают K, Ca и цветные металлы, среди которых преобладает медь. Анионы представлены хлоридами, сульфатами, роданидами, нитратами. Отмечается значительное увеличение минерализации воды с глубиной и наличие застойной зоны. По результатам предварительных технологических исследований лежалых хвостов ЗИФ-1,2,3 ОГОКа получены данные по технологическим свойствам материала.

Предварительные выводы по технологическим свойствам материала хвостов. Хвосты всех трех изученных разновидностей отличаются неблагоприятными технологическими свойствами, а именно:

1. Практически полное отсутствие свободного золота, извлекаемого гравитационными методами ;

2. Большая часть золота связана со шламовыми фракциями, в которых находится преимущественно на минеральных формах – носителях, что осложняет механическое, в т.ч. флотационное, обогащение;

3. Прямое цианирование позволяет извлечь не более 50% золота, что дает основание отнести изученные хвосты к упорному сырью;

4. Хвосты содержат значительное количество (до 2 кг/т) растворимых солей, что усложняет флотацию и обусловливает накопление солей в цикле обогащения.

Выявлены также благоприятные для технологии свойства хвостов:

1. Контрастное распределение золота по классам крупности. Это позволяет в случае повторной переработки хвостов окисленных руд рекомендовать сбрасывать песковую фракцию в отвал после оттирки от шлама.

2. Наличие подвижных форм золота в хвостохранилище (очевидно коллоидных), которые могут быть извлечены при минимальных затратах. Вопрос требует дополнительных исследований по выявлению количества этого золота и условий его подвижности.

3. При подавлении влияния поливалентных катионов и диспергировании пульпы удается получить извлечение золота флотационным методом более высокое, чем при прямом цианировании.

4. Имеется связь между золотом и железоксидными фазами хвостов, что позволяет предполагать возможность извлечения золота магнитными методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Canada: Timmins gold tailings project progresses // Mining J. - 1987. Vol. 308, N7910.-p. 231.
2. Harris S.L. Precious metals recovery from low-grade resources // J. of Metals. –1986. Vol. 38, N6. pp. 29-30.
3. Mining technology and policy issue // Session Congress San Francisco, September 12-14, 1983. –WashingtonD.C., 1983. -pp. 385-387.
4. Wesser J.A. Gone but not forgotten // Mining J. -– 1987. – Vol. 301, N 7923. - p. 18-20.
5. Макаров В.А. Благородные металлы техногенных минеральных объектов Сибирского региона: ресурсы и проблемы геолого-технологической оценки / В кн.: Цветные металлы – 2009: Сборник докладов первого международного конгресса. с. 37-45.

MINERALOGICAL-GEOCHEMICAL FEATURES AND RECYCLING ASSESSMENT OF GOLD ORE PROCESSING TAILINGS AT OLIMPIADINKII MINING AND PROCESSING PLANT

V.A. Makarov [1], *V.I. Bragin* [1], *E.V. Malykhin* [2]

[1] Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
[2] PJSC Polyus, Krasnoyarsk, Russia

The potential of technogenic gold-bearing objects of Siberian region is significant. Active tailing dump of gold recovery plants (GRP) – 1, 2, 3 of Olimpiadinskii mining and processing plant (OGPP) is the largest of them. The tailing dump is a filling-type storage of liquid industrial waste. For more than 20 years, flotation and hydrometallurgy tailings formed during the processing of gold ores from the Olimpiadinskoe, Tyradinskoe, Olenye and Titimukhta deposits have been stored there.

To obtain the information about the material composition of the tailings, as well as to study their technological properties, duplicate samples has been taken from the core material of 5 engineering-geological wells drilled from the enclosing dam. The material of the samples has been combined into the sections of 5 meters. In all, 65 samples have been taken and studied, 63 of them are from tailings, two samples are represented by the crushed rock material of the bed of the tailings dump. In addition, silt material from the bottom of the tailing dump has been sampled by dredging –- 15 samples.

Geological and mineralogical-geochemical conclusions. The distribution of gold and associated elements in the section of tailings corresponds with the sequence of mining and storaging of different types of ores from oxidized to mixed and further to sulphidic (Fig. 3, 4). For the tailing layer of oxidized ores, it's indicative the minimal gold concentration and close spatial correlation with antimony and tungsten. The concentration of these elements here is 2 and more times higher than those in the tailings of primary ore processing. The samples taken in the upper part of the section, along the tailings of processing of mixed and primary ores, are characterized by an average of twice higher gold content than in oxidized ores. Gold is closely correlated with sulfur, arsenic and carbon.

The average gold content of the samples selected by the dredging method is higher than that of the wells. In the most in-depth part of the storage (from 8 meters and deeper), the content of gold and the main accompanying components in the bottom samples is sharply increased. The content of sulfur, arsenic, antimony, silver and iron correlates with gold (Fig. 5). In this case, newly formed mineral forms play a significant role in the concentration of metals in the bottom ooze (tails). In particular, in some dredging samples, the content of the newly formed gypsum reaches 14%.

The average gold grade of the samples taken by the dredging method is higher than that of the wells. In the most in-depth part of the storage (from 8 meters and deeper), the content of gold and the main by-components in the bottom samples is sharply increased. The content of sulfur, arsenic, antimony, silver and iron correlates with gold (Fig. 5). In this case, newly formed mineral forms play a significant role in the concentration of metals in the bottom silt (tails). In particular, in some dredging samples, the content of the newly formed gypsum reaches 14%.

It is significant that the gold resources estimated by geological data are significantly (almost in 2 times) lower in comparison with the calculated data of metal losses during the technological redistribution. It has also been established that for all types of tailings, according to the analysis of drill cores samples, gold concentrations are lower than losses indicated in the ore processing balance sheet of annual reports. The reasons for this could be either the redistribution of most enriched in gold to the central part of the tailing dump fine fractions and accumulation in the form of silt, or the dissolution of gold by residual reagents, its conversion to cycling water and extraction in the process of sorption at the factory.

Based on the results of studying the mineral composition of the tailings, a number of conclusions can be drawn about the forms of occurrence of gold and potentially valuable components (W, Sb).

It is established that for gold the free form of finding is not typical. The major of the gold grains found during electron microscope studies form thin inclusions in arsenopyrite replaced by pyrrhotite. Apparently, during the substitution, invisible gold is concentrated in the remaining part of the arsenopyrite crystal and its dispersed particles are formed. The increased gold content in the tails of primary ore processing horizon indirectly indicates arsenopyrite as the main carrier of gold in the tailings. The increase in gold content in samples and fractions enriched in finely dispersed (-20 μm) X-ray amorphous iron hydroxides is apparently due to the sorption of gold on the active surface of limonite. It should be mentioned that in limonite from the tails of both oxidized and non-oxidized ores there are increased contents of As, Sb, Cl and other elements that arise due to both inclusions of newly formed phases and sorption.

Unlike gold, tungsten concentrates mainly in the lower part of the tailing dump, which contains tailings of enrichment of oxidized ores. According to the results of electron microscopy and X-ray diffraction analysis, the main mineral form of tungsten is scheelite. The enrichment of the lower part of the tailings occurred, apparently, as a result of weathering of the primary ores and the accumulation of scheelite in the residual weathering crust. The major part of the scheelite grains has a size of less than 20 μm, which indicates the presence of a significant part of its finely dispersed neoplasms. Such scheelite has been detected in the form of a network of thin veins in aggregates of secondary minerals of antimony by electron microscopy.

Antimony mineralization is presented both in the tailings of the processing of primary and mostly in oxidized ores. For tails of processing of unoxidized ores, antimonite is most common, less berthierite, gudmundite, jamsonite and ulmanite; An admixture of antimony (up to the first mass percents) is established in arsenopyrite. For oxidized ores tailings, valentinite and trypugite are very typical; In addition to these phases, antimony forms higher concentrations in limonite. Obviously, the accumulation of antimony in the tailings of oxidized ores is associated with low mobility of its oxide forms. The accumulation of gold and antimony in the silt of the central part of the tailings, in contrast to tungsten, allows us to draw an important conclusion about the predominant migration of Au and Sb in dissolved form, followed by sorption (Au) or precipitation in the form of oxides (Sb). At the same time, tungsten apparently experiences only mechanical migration in the form of scheelite and almost does not reach the central part of the tailings.

Based on the results of the study of the composition of the circulating water of the tailings storage facility, it is possible to make following conclusions. Water is characterized by high mineralization, up to 20 g / l. The predominate cations are K, Ca and non-ferrous metals, among which copper is the major. Anions are represented by chlorides, sulfates, thiocyanates, nitrates. There is a significant increase in the mineralization of water with depth and the presence of a stagnant zone. Based on the results of preliminary technological studies of the mature tailings of GRP-1,2,3 (OGPP), data on the technological properties of the material were obtained.

СРЕДНЕМАСШТАБНЫЕ РЕГИОНАЛЬНЫЕ ГЕОЛОГОСЪЕМОЧНЫЕ РАБОТЫ, КАК ОСНОВА ПРОГНОЗА ПОИСКОВ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ РАЗВИТИЯ В ПРЕДЕЛАХ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ

О.В. Петров, М.А. Шишкин, Н.И. Гусев, Е.И. Берзон, В.Ф. Проскурнин, А.А. Багаева

ФГБУ «ВСЕГЕИ», г. Санкт-Петербург, Россия

Региональные геологические исследования территории Российской Федерации масштаба 1:1 000 000 и 1:200 000 в настоящее время являются базовыми составляющими прогнозирования полезных ископаемых и основой для решения большого комплекса народнохозяйственных задач. Государственные геологические карты масштаба 1:200 000 востребованы широким кругом геологических, научных и проектных организаций, для выполнения работ которых требуется анализ геологической среды для больших территорий.

На сегодняшний день Государственная геологическая карта масштаба 1:200 000 является основой для целенаправленных поисковых работ – решения проблем развития минерально-сырьевой базы на основе современных методов и переосмысления геологического строения и металлогении.

В современной истории развития региональных геологосъемочных работ в Сибири можно выделить три этапа: **первый** – это начало проведения геологосъемочных работ масштаба 1:200 000 и 1:50 000 в полистном формате (1955-1966 гг.). **Второй** этап – внедрение в практику геологосъемочных работ групповых ускоренных методов картирования; аэрофотогеологического картирования масштаба 1:200 000 и проведение геологосъемочных работ масштаба 1:50 000 с общими поисками в горнорудных районах (1969-1995 гг.). И **третий** этап – создание Государственных геологических карт масштаба 1:200 000 второго поколения и начало создания Госгеолкарты масштаба 1:1 000 000 третьего поколения (1996 г. – н. время).

Создание комплекта Госгеолкарты-200 в различных геолого-структурных обстановках и в зависимости от степени изученности территории влечет за собой выполнение комплекса геологосъемочных работ масштаба 1:200 000 различных видов (рис.1):

- геологической съемки (ГС-200) на площадях, где такая съемка не проводилась;
- геологического доизучения ранее заснятых площадей в масштабе 1:200 000 (ГДП-200);
- геолого-минерагенического картирования масштаба 1:200 000 (ГМК-200) на площадях, для которых отсутствуют подготовленные к изданию комплекты Госгеолкарты-200 (второго издания) или в случае, когда полученные результаты работ существенно меняют представления о геологическом строении;
- глубинного геологического картирования масштаба 1:200 000 (ГГК-200) на площадях, для которых отсутствуют подготовленные к изданию комплекты Госгеолкарты-200 (второго издания);
- геологической съемки шельфа (ГСШ-200).

Но какой бы вид геологосъемочных работ не применялся для создания комплекта Госгеолкарты-200, основная задача этих исследований – оценка перспектив территории на профилирующие виды полезных ископаемых с рекомендациями постановки поисковых работ.

В масштабе 1:200 000 с изданием Госгелкарты-200 первого издания все основные горнорудные районы Сибири, в т.ч. Алтайский край, Кемеровская, Иркутская области, Забайкалье, республики Бурятия, Хакасия и Тыва, засняты полностью, а Красноярский край, включая Эвенкию и Таймыр, Томская и Новосибирская области – на 70% (рис. 2).

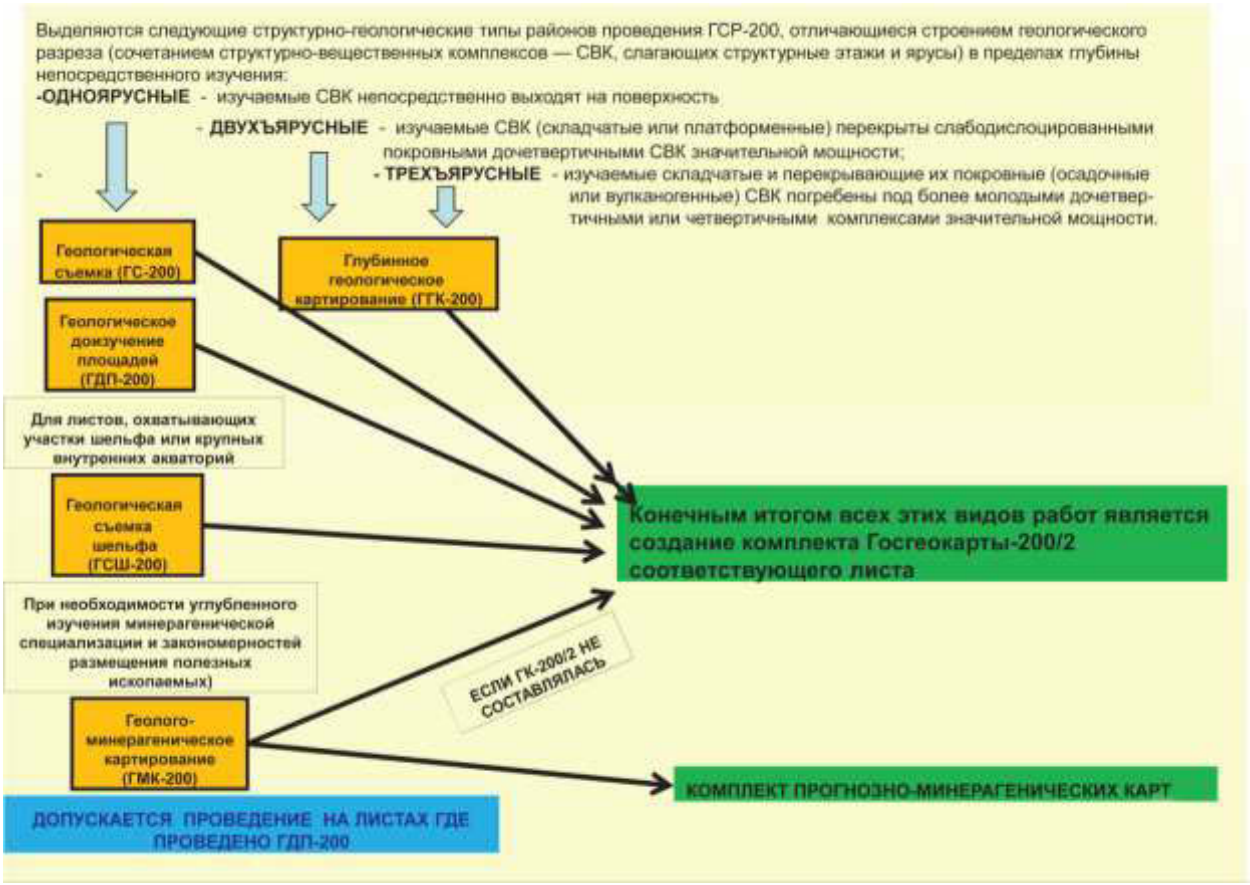


Рис. 1. Особенности проведения и виды работ по ГСР-200

Большая часть территории округа заснята до 1975 г. Не заснятыми остались площади Западно-Сибирской плиты и Енисей-Хатангского прогиба, сложенные юрско-меловыми и четвертичными отложениями большой мощности, что требует постановки сейсмических исследований, глубокого бурения при их изучении, но сегодня это площади, на которых существуют основные перспективы выявления новых месторождений углеводородного сырья; туфолавовые поля центральной части плато Путорана и отдельные районы горного Таймыра, с которыми связаны перспективы выявления золоторудных, полиметаллических, медно-никелевых с платиной объектов и базы коксующихся каменных углей. Кроме того, мировая практика показывает, что через 20-30 лет, в связи с изменением уровня знаний, приоритетов, технологий должно выполняться доизучение основных горнорудных районов, селитебных и промышленных агломераций, а наличие «белых пятен» на геологической карте страны в основном продуктивном масштабе вообще не допустимо.

В 90-е годы геологическая служба страны перешла на новый этап регионального геологического изучения территории Российской Федерации, к созданию Государственной геологической карты РФ масштаба 1:200 000 второго издания. Новизна этого этапа заключалась в отказе от проведения геологосъемочных работ масштаба 1:50 000, как весьма затратного вида исследований и переходу к проведению геологического доизучения ранее заснятых площадей м-ба 1:200 000 (ГДП-200) на основе комплексного использования геофизических, геохимических и аэрокосмических материалов с оценкой территорий на полезные ископаемые с использованием компьютерных технологий. При этом после отказа от геологосъёмочных работ масштаба 1:50 000 за весь период так и не было найдено вида (этапа) работ, адекватно замещающего их функцию. В какой-то мере вопросы опережающих поисков на значительных площадях в ранге рудных зон, узлов, районов можно решать за счёт ГДП-200, но для этого требуется увеличение затрат на их производство в 2-3 раза.

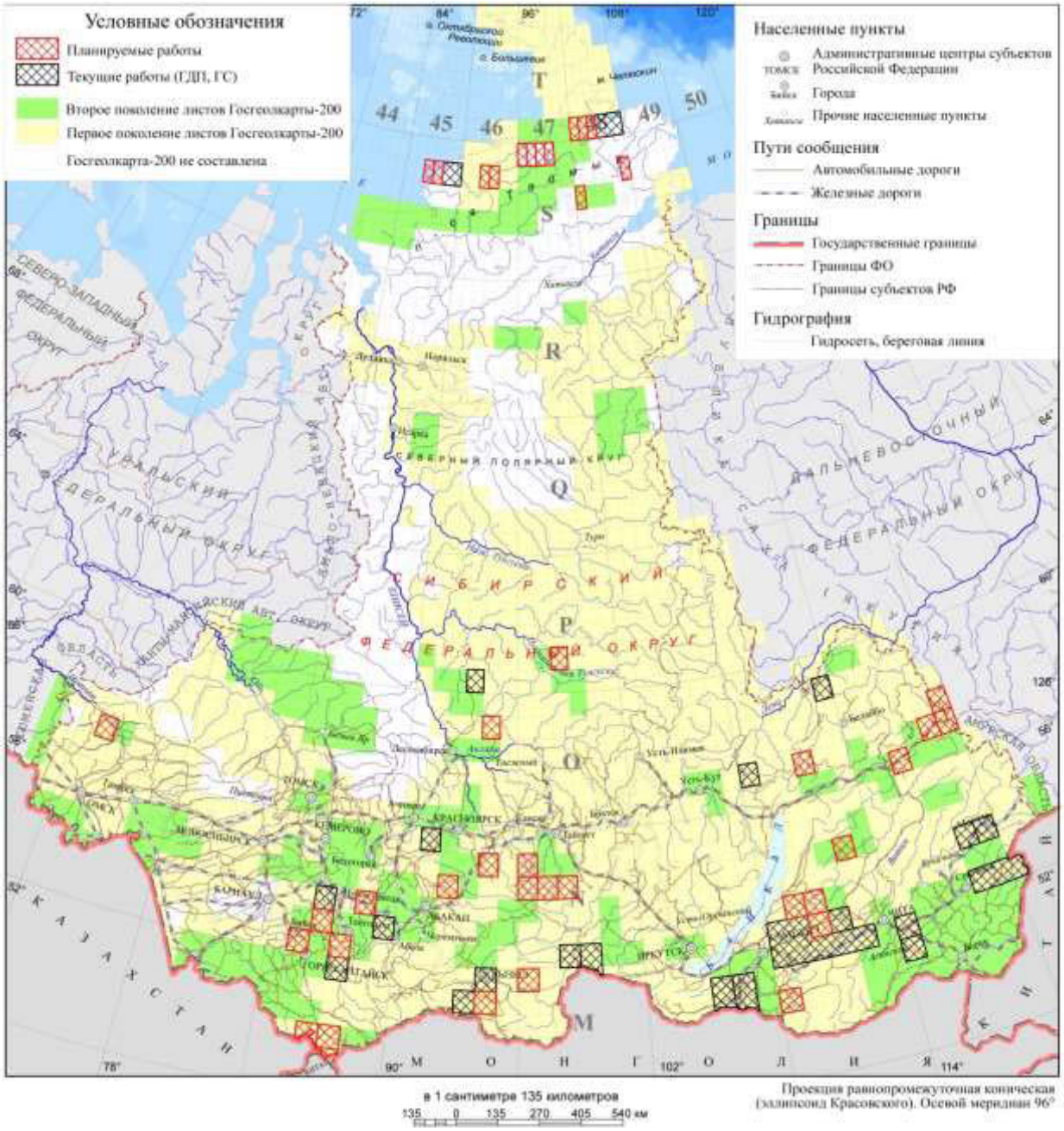


Рис.2. Схема изученности геологосъемочными работами масштаба 1:200 000

Тем не менее, за прошедшие 25 лет Госгеолкарта-200/2 (второго поколения) стала базовой геолого-картографической основой для прогнозирования всех видов минеральных ресурсов и рационального недропользования, важнейшим начальным звеном в цепи геологоразведочного процесса.

В Центральной Сибири работы по подготовке комплектов Госгеолкарты-200/2 сосредоточены в горном Таймыре и Енисейском кряже, в Восточном и Западном Саянах, в обрамлении Минусинской котловины и юго-восточном замыкании Западно-Сибирской плиты, в Хакасии и Тыве.

Доизучение в последние годы, на всех листах сопровождалось подготовкой основ, в том числе геохимическая основа создавалась не только обработкой всей предыдущей информации, но и с выполнением собственного опробования по потокам рассеяния и современных аналитических исследований, что позволило оперативно ранжировать территории по перспективности и по совокупности данных рекомендовать постановку поисковых работ. Так, на юге края, в пределах Дивногорской площади (лист N-46-III), нами выделена новая флюоритоносная

провинция с прогнозными ресурсами категории P_2 – 12,8 млн.т. с содержаниями CaF_2 30% и сегодня в южной и центральной частях апробированы ресурсы категории P_1 – 4,425 млн.т., работы продолжаются на Балахтинской площади (лист N-46-II) где ожидается прирост ресурсов плавиковошпатового сырья стратиформного типа. На Вороговской площади (лист P-46-XXV), на севере Енисейской золоторудной провинции выделен Вороговский золоторудный узел, проведены прогнозно-поисковые работы. Так же, на севере Енисейского кряжа, в результате ГДП-200 на листах P-46-XXXII и P-46-XXXIII выделен перспективный Тейско-Уволжский золоторудный узел, расположенный на западном продолжении рудной зоны крупного месторождения Благодатного. Литохимическим опробованием по вторичным ореолам рассеяния были выявлены контрастные вторичные ореолы рассеяния золота и мышьяка. Проходкой горных выработок и бурением скважин было выявлено проявление Тейское (Золотое) с ресурсами категории P_2 порядка 40 т золота, ресурсы узла категории P_3 оценены в 100 т золота. В пределах листа недропользователем ООО «Соврудник» была лицензирована Нойбинская площадь (1215 км^2), а проявление Золотое по результатам разведочных работ переведено в ранг месторождения. На юге Енисейского кряжа завершены работы на листе O-46-XVII (Мотыгинская площадь) где подтверждена перспективность на рудное золото Верхне-Рыбинского, Мамон-Петропавловского и Партизанского золоторудных узлов, выделен новый Тюрепинский золоторудно-россыпной узел с прогнозными ресурсами рудного золота категории P_3 -50 т и подтверждены ресурсы категории P_3 золота Маломурожнинской площади на уровне 60 т. А в 2017 г. завершается ГДП-200 листа P-46-XXXIV (Северо-Енисейская площадь) с оценкой перспектив площади, прежде всего на золотое оруденение. В этом старом горнорудном районе до сих пор не было современной геологической основы.

На северо-западе Сибирской платформы, на листах Q-45-V, VI; XI-XII (Курейская площадь) оценены прогнозные ресурсы меди, никеля и платиноидов Курейского рудного района, второго по перспективности на медно-никелевые руды, после Норильского района.

На листе N-46-XXVI (Саяногорская площадь), в северной части Западного Саяна, оценён ресурсный потенциал площади по рудному золоту и меди. Ресурсы Приенисейско-Шушенского ЗРРУ в уточненных границах оценены по кат. P_3 в 65 т рудного золота. В пределах Майнского рудного района выделен Майнский меднорудный узел с прогнозными ресурсами меди по кат. P_3 в количестве 200 тыс. т. А в юго-восточной части Западного Саяна, при ГДП-200/2 на листе N-46-XXXV (Уюкская площадь) в республике Тыва оценены прогнозные ресурсы категории P_3: для Кызыкчадрского узла меди 2,4 млн. т; для Улугбусского узла –меди 1 млн. т. и для Балдырганныгского прогнозируемого узла - золота 40 т. Рекомендованы последующие стадии геологоразведочных работ. Здесь же в Тыве завершается подготовка к изданию листа M-46-V (Кызыл). В результате в Улугхемском угольном бассейне установлены перспективы угленосного разреза на выявление месторождений газа горючего, а в пределах развития образований каледонского структурного этажа установлена т.н. Калбакская зона медно-порфирового с золотом оруденения, возможно, как продолжение на юг оруденения кызыкчадрского типа.

В 2016 г. на юге Тывы завершено ГДП-200 листа M-46-X (Хову-Аксы) с установленными перспективами территории на полиметаллическое и золотое оруденение в пределах Таннуольско-Улугойской зоны, выделены минерагенические таксоны в ранге рудных узлов с оценкой их прогнозных ресурсов категории P_3. А с 2017 года начаты работы по подготовке геологического обоснования на продолжении золоторудной зоны на соседнем к западу листе M-46-XI (Бай-Хаак).

На Таймыре в 2009 г. завершены региональные работы масштаба 1:500 000 по объекту: «Оценка перспектив выявления месторождений благородных металлов на территории Таймырской складчатой области». В результате работ подготовлена прогнозно-металлогеническая карта масштаба 1:500 000 Таймырской складчатой области с выделенными металлогеническими зонами, перспективными на ведущие типы месторождений золота. Оценены прогнозные ресурсы благородных металлов (золота) Таймырской складчатой области наиболее перспективных площадей в ранге рудных районов по категории P_3 (2604 т), узлов – P_2 (306 т). Даны рекомендации по направлениям и очередности проведения дальнейших оценочных и поисковых

работ, первоочередными из которых являются следующие площади в ранге рудных узлов: Верхнеленинградская, Конечнинская, Верхнемамонтовская, Извилистая, Коралловая, Ханевичская, Борзовская, Паландерская, Озернинская, Зеленинская.

В 2010 г. завершены работы по подготовке к изданию Диксонского блока листов S-44-XXI-XXIV, XXVII-XXX, S-45-XIX-XX, XXV-XXVI. Эта работа стоит несколько особняком, так как собственно комплект Госгеолкарты-200 был подготовлен еще в начале 90-х годов прошлого столетия. Сегодня же ставилась задача переосмысления имеющихся материалов и подготовка комплектов на современном уровне знаний с оценкой перспектив территории для развития поисковых работ, в первую очередь коксующихся каменных углей и антрацитов.

В 2012, после проведения поисковых работ на золото в пределах Верхнеленинградской площади утверждены ресурсы по категории P_3 (Верхнеленинградский рудный узел 70 т) и P_2 (Светлинское рудное поле -28 т).

В результате поисковых работ на Зеленинской площади (2014 г.) установлены рудопроявления (с оцененными ресурсами по кат. P_2): полиметаллическое «Кошка» (Zn+ Pb – 41 тыс. т, Cd – 425 т при среднем содержании Zn+ Pb – 4,33 %, Cd -402 г/т) и баритовое «Нагорное» (ресурсы 5 млн. 200 тыс. т при среднем содержании $BaSO_4$ – 56,8%). По масштабу можно ожидать мелкое полиметаллическое и среднее – крупное баритовое месторождения.

В 2015 г закончена работа по составлению ГФО-200 на группу листов (S-45-IX,X; S-45-XV,XVI; S-45-XI,XII; S-45-XVII,XVIII; T-48-XXXI,XXXII,XXXIII; T-48-XXXIV, XXXV, XXXVI), начатая в конце прошлого века. По итогам работы уточнено геологическое строение территории листов, определены основные поисковые критерии рудоносности площадей и выделены перспективные участки. Это позволило своевременно внести изменения в программу ГРР до 2020 и начать проведение ГС-200 на перспективных площадях: лист T-48-XXXI, XXXII, XXXIII (в работе с 2016 г.) и лист S-45-IX,X (в работе с 2017 г).

В 2016 г завершена ГС-200 листа S-48-I,II (р. Заозерная), по результатам работ утверждены ресурсы Кораллово-Нижнереченского потенциального узла по категории P_3 (Cu – 1110 тыс. т., Ag – 1140 т.). В процессе проведения работ было подготовлено обоснование на проведение поисковых работ на золото в пределах Светлинского рудного поля (работы завершаются в 2017 г.). Оценены ресурсы по категории P_3 бурого угля на западную часть Нижнетаймырского буроугольного района в размере 1,04 млн.т/км^2.

Также в 2016 г. завершена ГС-200 листов S-48-XIII, XIV, XV, XVI в результате работ посчитаны авторские ресурсы категории P_3 по прогнозируемому рудному узлу Лаврентия (Pb – 120 тыс.т., Zn – 180 тыс.т., Ag – 160 т, гипса – 1,5 млн.т.), трех (Кюенойской, Бискайской и Ботанкагайской) потенциальных буроугольных площадей и составили –9.0, 2.1, 23.5 млн. т. соответственно. Утверждены прогнозные ресурсы БУ по категории P_3 Самбо-Малайской потенциальной буроугольной площади в количестве 75 млн.т.

С 2018 года планируется (рис.3) подготовка к изданию двух листов S-47-I, II, III, IV (Нижне-Таймырская площадь), листы были составлены в авторском варианте еще в конце прошлого столетия, но работы не были завершены.

По окончании ГС-200 на листе T-48-XXXIV-XXXVI (Фаддеевская площадь) с 2019 года начнется подготовка к изданию (с полевыми работами) совместно с листом T-48-XXXI-XXXIII (Ленинградская площадь). На котором, по геофизическим данным (2014 г) выделены два потенциальных рудных узла, близких по своим параметрам Верхнеленинградскому золоторудному узлу (P_3+P_2 – 70 т+28т).

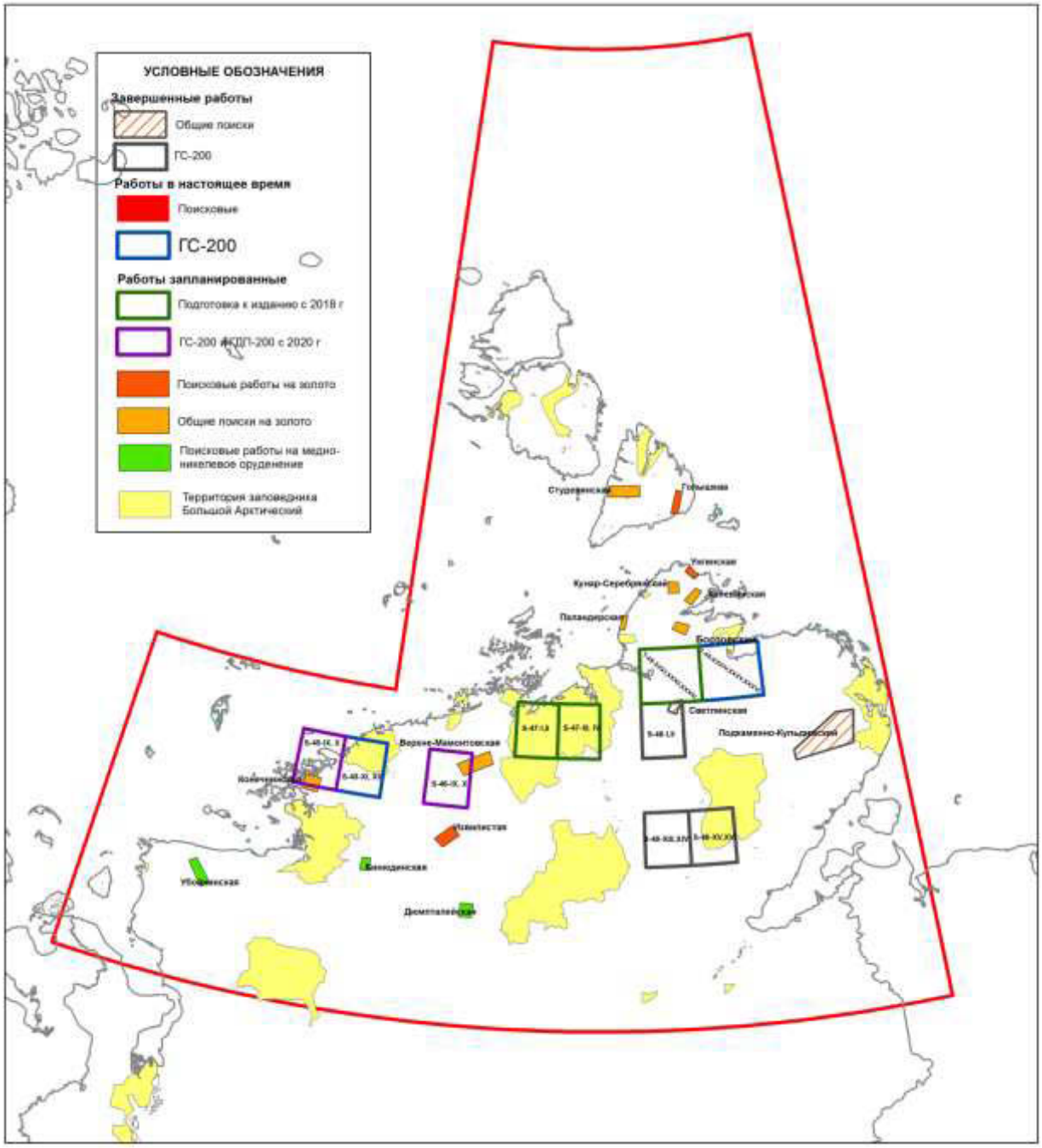


Рис.3. Площади планируемых работ до 2020 г.

В 2020 г предлагаются к постановке работы по проведению ГС-200 на листе S-45-IX-X, в пределах которого оконтурен Конечнинский потенциальный золоторудный узел с утвержденными ресурсами по категории P_3-136 т и ГДП-200 на листе S-46-IX, X, рекомендованный, как первоочередной по результатам ГК-1000/3 листа S-46.

Подготовлены обоснования на проведение поисковых работ на золото на трех площадях (Голышевская, Извилистая, Унгинская); общих поисков на коренное золотое оруденение на семи площадях (Верхне-Мамонтовская, Конечнинская, Паландерская, Борзовская, Кунар-Серебрянская, Ханевичская, Студенинская); поисковых работ на медно-никелевое оруденение на трех площадях (Убойнинская, Бинюдинская, Дюмпталейская).

В 2018-2020 годах будет продолжено планомерное доизучение в масштабе 1:200000, с подготовкой Госгеолкарты-200/2, Енисейской золоторудной и полиметаллической субпровинций, перспективных на алмазы территорий юго-запада Сибирской платформы, а на юге

округа – в Кузнецком Алатау, Восточном и Западном Саянах (в том числе в зоне влияния строящейся железной дороги Курагино-Кызыл), с перспективами на золотое, медно-порфировое с золотом, медно-молибденовое, редкоземельное оруденение и другие полезные ископаемые. С 2019 года планируется постановка работ в Минусинском прогибе на листе N-46-XV с целью выявления перспектив на марганцевые руды и выбора участков для поисковых работ.

Только наращивание региональных работ, в первую очередь масштаба 1:200 000 с соответствующим их финансированием, позволит целенаправленно намечать площади для производства поисковых работ и, соответственно, обеспечит воспроизводство минерально-сырьевой базы для создания минерально-сырьевого фонда будущих поколений граждан Российской Федерации (рис. 4).

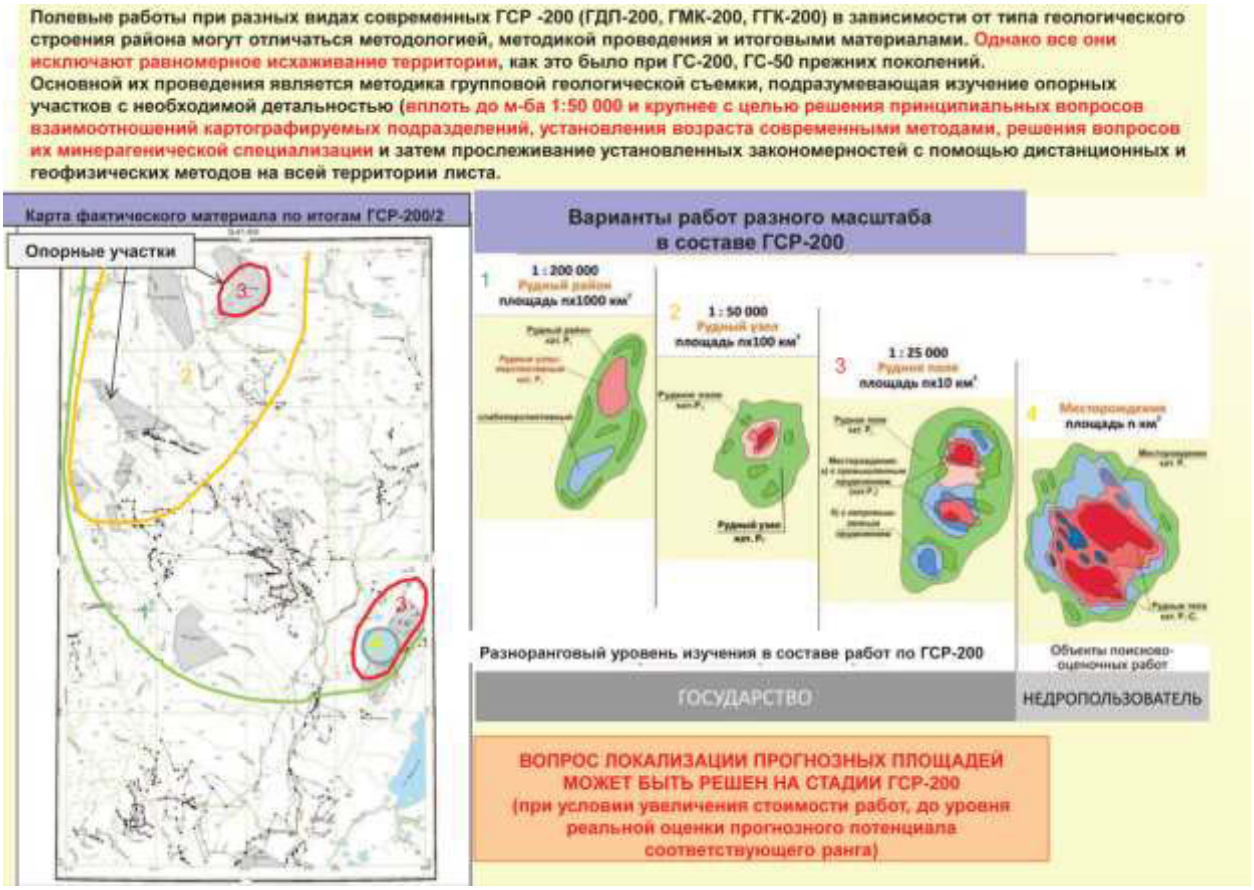


Рис. 4 Методика полевых работ прогнозно-поисковой направленности при производстве ГСР-200

MEDIUM-SCALE REGIONAL GEOLOGICAL SURVEYS AS A BASIS FOR PREDICTING MINERAL RESOURCE EXPLORATION. MAIN RESULTS AND PROSPECTS FOR ITS DEVELOPMENT IN EAST SIBERIA

O.V. Petrov, M.A. Shishkin, N.I. Gusev, E.I. Berzon, V.F. Proskurnin, A.A. Bagaeva

FGBU VSEGEI, Saint-Petersburg, Russia

Regional geological studies of the Russian Federation at a scale of 1:1,000,000 and 1:200,000 are currently the basic components of predicting mineral resources and a basis for solving a large set of national economic tasks.

In contemporary history of regional geological surveys in Siberia, three stages can be distinguished: the **first** stage is the commencement of geological surveys at a scale of 1: 200,000 and 1:50,000 in the sheet-by-sheet format (1955-1966). The **second** stage is the application of group accelerated mapping methods in the practice of geological surveys, airborne photogeological mapping at a scale of 1:200,000 and geological surveys at a scale of 1:50,000 with general exploration in mining areas (1969-1995). The **third** stage is the compilation of State geological maps at a scale of 1:200,000 of the second generation and the beginning of compiling the State Geological Map at a scale of 1:1,000,000 of third generation (1996 to the present).

The compilation of the State Geological Map-200 in various geological and structural settings calls for a set of geological surveys of various types at a scale of 1: 200,000 depending on the degree of area knowledge:

– Geological survey (GS-200) in areas where such surveys have not been conducted;
– Geological additional exploration of previously surveyed areas at a scale of 1: 200,000 (GDP-200);
– Geological-metallogenic mapping at a scale of 1:200,000 (GMK-200) in areas for which there are no sets of State Geological Map-200 prepared for publication (second edition) or in case when the obtained results significantly change the understanding of geological-metallogenic structure;
– Deep geological mapping at a scale of 1:200,000 (GGK-200);
– Geological survey of the shelf (GSH-200).

After publishing the State Geological Map-200 at a scale of 1:200,000, first edition, all major mining regions of Siberia, including the Altai Territory, Kemerovo, Irkutsk Regions, Transbaikalia, Buryatia, Khakassia and Tyva republics have been fully covered with surveys, and the Krasnoyarsk Territory, including Evenkia and Taimyr, Tomsk and Novosibirsk regions, by 70%.

In Central Siberia, the preparation of sets of the State Geological Map-200/2 is focused in Gorny Taimyr and the Yenisei Ridge, in the East and West Sayan Mountains, in the framing of the Minusa Basin and the southeastern closure of the West Siberian Plate, in Khakassia and Tyva.

In 2018-2020, systematic additional exploration at a scale of 1: 200,000 will be continued (with the preparation of the State Geological Map-200/2) in the Yenisei Gold and Polymetallic Subprovinces, areas promising for diamonds in the southwest of the Siberian Platform, and in the southern part of the district – in the Kuznetsk Alatau, East and West Sayans (including in the zone of influence of the Kuragino-Kyzyl railway (under construction)), with prospects for gold, copper-porphyry with gold, copper-molybdenum, rare earth and other mineralization. Since 2019, it is planned to set up exploration in the Minusa Trough to identify prospects for manganese ore and select sites for exploration. "White spots" of Gorny Taimyr, particularly the old Kara basement with gold ore and placer manifestations, are planned to be covered completely with geological surveys-200 studying two areas each year.

ПЕРМО-ТРИАСОВАЯ МЕТАЛЛОГЕНИЯ ЗОЛОТА ЦЕНТРАЛЬНОЙ АЗИИ

Н.Л. Добрецов [1,2], А.С. Борисенко [1,2], В.В. Ярмолюк [3], Е.А. Наумов [1,2,] Ю.А. Калинин [1,2], К.Р. Ковалев [1], И.В. Гаськов [1,2]

[1] Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, Россия

[2] Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

[3] Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, г. Москва, Россия

Специфика магматизма и металлогении Центрально-Азиатского складчатого пояса во многом связана с крупными изверженными провинциями, отражающими различные обстановки взаимодействия мантийных плюмов с разнообразной по составу литосферой. Эти процессы обусловили зарождение высокопродуктивных рудно-магматических систем, генерировавших крупные и уникальные месторождения Cu, Ni, Co, Pt, Au, Mo, Sb, Hg и других металлов (Борисенко и др., 2010). Масштабность развития эндогенных процессов в крупных магматических провинциях связана с проявлением мантийных плюмов, являющихся для них основными источниками энергии и фактором тепломассопереноса с глубоких сфер Земли в литосферу.

В последние годы обоснована плюмовая природа крупномасштабного пермо-триасового магматизма Северной и Центральной Азии (Добрецов, 2003 и др.), связанного с проявлением крупных, разновозрастных мантийных плюмов: Сибирского (T_1), Эмейшанского (T_1) и Таримского (P_1). Этот возрастной рубеж отвечает времени кардинальной перестройки в эволюции литосферы, сопровождавшейся проявлением на Сибирской, Таримской и Южно-Китайской платформах значительного по масштабам траппового магматизма (LIP), а в орогенных поясах обрамления, наряду с ультрабазит-базитовым магматизмом, – широкого развития постколлизионных и внутриплитных гранитоидов повышенной и высокой редкометалльности. В орогенных поясах обрамления платформ среди производных пермо-триасового магматизма известны низкощелочные и низкотитанистые высокомагнезиальные ультрамафит-мафитовые ассоциации, близкие по составу к траппам и коматиит-базальтовым сериям, пикрит-долеритовые комплексы повышенной щелочности и титанистости и, наконец, высокощелочные базиты, включая ультракалиевые их разновидности лампроитового ряда.

Магматизм этого периода сопровождался формированием двух контрастных типов рудно-магматических систем, связанных с базитовыми (Cu-Ni-Pt; Mg-Fe, Fe^o, Ni-Co-As, Hg) и гранитоидными (Cu-Mo-порфировые, Li-Ta-Nb, Au-Hg и др.) комплексами. С развитием этих систем связано формирование крупных и уникальных Cu-Ni-Pt месторождений (Норильск, Талнах), Ni-Co-Bi-Ag-U (Хову-Аксы в Туве, Актепе в Киргизии), Cu-Mo-порфировых (Эрдэнэт в Монголии, Кальмакыр в Узбекистане), Sb-Hg (Алтай, Хайдаркан, Чонкой, Кадамжай в Киргизии), а также Ag-Sb, Li-Ta-Nb и другие. В размещении месторождений пермского и триасового возраста выявляется определенная глобальная и региональная металлогеническая зональность относительно центров наиболее интенсивного проявления базитового и гранитоидного магматизма.

Проведенный обзор и анализ магматизма и металлогении Центральной Азии в перми и триасе показал, что с этим возрастным рубежом связано формирование Au-As (золото-сульфидного) оруденения (288-281 млн лет), к которому относятся такие крупные и уникальные месторождения Тянь-Шаня, Восточного Казахстана и Китайского Алтая, как Мурунтау, Кумтор, Бакырчик, Сузаль, Саербулак и др. Они так же, как и Ni-Co-As оруденение, локализованы по периферии ареала базитового магматизма Таримской LIP. В этом регионе широко проявлено и разновозрастное Cu-Mo(Au) порфировое оруденение. Общий интервал его формирования в ареале Таримской LIP составляет 314-270 млн лет.

Общий временной интервал формирования рассмотренных типов оруденения составляет 30 ± 5 млн лет. К наиболее ранним из них относятся Cu-Ni-Pt, Ni-Co-As, более поздним – Au-Hg и Cu-Mo-порфировые месторождения. Возраст этих типов оруденения достаточно хорошо синхронизируется в пределах конкретных областей влияния мантийных плюмов.

Исследование выполнено в рамках госзадания (проект 0330-2016-0001) и при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант 16-05-00353).

PERMIAN-TRIASSIC METALLOGENY OF GOLD IN CENTRAL ASIA

N.L. Dobretsov [1,2], A.S. Borisenko [1,2], V.V. Yarmoluk [3], E.A. Naumov [1,2], Y.A. Kalinin [1,2], K.R. Kovalev [1], I.V. Gaskov [1,2]

[1] V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, SB RAS, Novosibirsk, Russia
[2] Novosibirsk State University, Russia

Special features of magmatism and metallogeny of the Central Asian orogenic belt is determined by influence of Large Igneous Provinces (LIP), reflecting interaction of mantle plumes with a difference types of lithosphere. These processes are responsible for formation of highly productive ore-magmatic systems that produce large and unique deposits of Cu, Ni, Co, Pt, Au, Mo, Sb, Hg and other metals (Borisenko et al., 2010). The scale of endogenous processes in LIPs associated with the mantle plume activities, which are their primary source of energy responsible for heat and mass transfer from deep Earth's interior to the lithosphere.

In recent years the plume nature was justified for large-scale Permo-Triassic magmatism in North and Central Asia (Dobretsov, 2003 and others.). Three mantle plumes have been revealed: Siberian (the T_1) Emeishan (T1) and the Tarim (P_1). This age boundaries corresponds to the time of global change in the evolution of the lithosphere, accompanied by the large scale trap magmatism (LIP) at the platforms. Same time at orogenic belts which rimmed the platforms occurred ultramafic-mafic magmatism and post-collisional and intraplate granitoids enriched with rare metal.

Magmatism at this period was accompanied by the formation of two contrasting types of ore-magmatic systems related with mafic (Cu-Ni-Pt; Mg-Fe, Fe^o, Ni-Co-As, Hg) and granitoid (Cu-Mo-porphyry, Li-Ta- Nb, Au-Hg et al.) complexes. These systems produced large and unique Cu-Ni-Pt deposit (Norilsk, Talnakh), Ni-Co-Bi-Ag-U (Khovu-Aksy Tuva, Aktepe in Kyrgyzstan), Cu-Mo-porphyry (Erdenet in Mongolia Kalmakyr in Uzbekistan), Sb-Hg (Altai, Khaidarkan, Chonkoy, Kadamjai in Kyrgyzstan) and Ag-Sb, Li-Ta-Nb and others. Specific global and regional metallogenic zonality revealed in localization of the Permian and Triassic deposits which are concentrated around of the most intense mafic and granitoid magmatic centers.

Analyses of Permian-Triassic magmatism and metallogeny of Central Asia has shown that at this time were formed: Au-As (gold-sulphide) deposits (288-281 Ma), which includes such deposits of the Tien Shan, East Kazakhstan and Chinese Altai as Muruntau, Kumtor, Bakyrchik, Suzal, Saerbulak and others. The same as the Ni-Co-As deposits Au-As mineralization is localized at the periphery of the Tarim LIP. Also Cu-Mo (Au) porphyry mineralization is widely occurred in the region. The total range of its formation in the Tarim LIP is 314-270 Ma.

The time span of formation of considered types of mineralization is about 30 ± 5 Ma. The earliest of them ware Cu-Ni-Pt, Ni-Co-As, later - Au-Hg and Cu-Mo-porphyry deposits. The age of these types of mineralization is well synchronized within specific areas of influence of mantle plumes.

The study was supported by state assignment project (0330-2016-0001) and partly supported by RFBR (grant 16-05-00353)

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЗОЛОТОРУДНЫХ ОБЪЕКТОВ ПО ДАННЫМ КОМПЛЕКСНЫХ АЭРОГЕОФИЗИЧЕСКИХ РАБОТ

Ф.Д. Лазарев[1], *А.Н. Онищенко*[1], *В.В. Ромашко*[1], *Р.Е. Волгин*[2]

[1] Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П.Карпинского, Норильский филиал, г. Норильск, Россия
[2] ООО «Красноярское ГРП», г. Красноярск, Россия

На примере Енисейского кряжа изложена технология прогнозирования золоторудных объектов на основе последовательной интерпретации геофизических материалов, включающих гравиметрию, магнитометрию и гамма-спектрометрию, с привлечением геологических и геохимических данных. Отличается поэтапной и последовательной стадийностью исследования от «регионального к локальному» и от «общего к частному», с применением геофизических поисковых критериев признаков золотого оруденения. На первом этапе анализируются среднемасштабные материалы потенциальных полей, на втором осуществляется интерпретация цифровых матриц аэрогеофизических съемок масштаба 1:25 000 (и крупнее), а на завершающем этапе исследуются графики геофизических полей по линиям аэрогеофизических маршрутов. Технология позволяет с относительно небольшими затратами ощутимо повысить эффективность прогнозно-поисковых работ во многих как уже известных, так и в новых горнопромышленных районах.

Сотрудники Норильского филиала ФГБУ «ВСЕГЕИ» достаточно продолжительное время успешно выполняют аэрогеофизические исследования, направленные на выявление коренных золоторудных месторождений. Аэрогеофизические работы, выполненные в различных горнорудных провинциях (Республика Карелия, Полярный Урал, Таймыр, Енисейский кряж, Восточный Саян, Забайкалье, Магаданская область, Чукотка) позволили выработать определенную технологию по прогнозированию золоторудных объектов.

Под термином «технология» мы понимаем совокупность технических средств, методических приёмов производства полевых работ, камеральной обработки геофизических материалов, методических приемов интерпретации геофизических данных, направленных для достижения определенной цели. В данном случае такой целью является локализация участков, перспективных на рудное золото в ранге рудных полей.

Главной особенностью технологии является стадийность исследований. Разработка состоит из трех основных этапов – «регионального», «крупномасштабного» и «локального», т.е. прогнозирование ведется по принципу «от общего к частному». Тем самым осуществляется последовательное приближение к искомому объекту по цепочке: рудный узел – рудное поле – месторождение.

Другой особенностью разработанной технологии является широкий спектр геофизических полей, вовлекаемых в интерпретационный процесс: магнитное, гравитационное, радиохимическое (содержания урана, тория, калия и значения мощности экспозиционной дозы), электромагнитное, а также геохимические данные. Используются не только цифровые матрицы потенциальных и дискретных полей, но и их трансформации, наиболее полно отвечающие признакам рудоносности. На их основе разрабатываются геофизические поисковые критерии и признаки рудоносности, т.е. составляется физико-геологическая модель объекта поисков с учетом имеющейся геологической информации по данным предшествующих исследований. Несмотря на то, что разработанная технология представляет сложно построенную, взаимосвязанную систему технических и методических аспектов, выполняющих важную роль в достижении целей прогноза, все-таки ее базис составляет комплекс геофизических поисковых критериев и признаков рудоносности. Именно они определяют технические и методические особенности проведения полевых и камеральных исследований и, как следствие, составляют основу прогноза.

Ниже рассмотрена технология прогнозирования золоторудных объектов на примере Енисейского кряжа. Фактический материал, положенный в основу исследования, получен в

результате тематических работ и комплексных аэрогеофизических съемок масштаба 1:25 000 на лицензионных участках, выполненных в 2004-2011 гг. Обработка и построение трансформант геофизических полей осуществлялись с помощью программы OASIS montaj, пакета-приложения «Каскад», а также собственных оригинальных программных продуктов.

Региональный этап прогнозирования золоторудных объектов на основе использования среднемасштабных потенциальных полей и космогеологических данных позволяет в сжатые сроки, с минимальными финансовыми затратами дать оценку перспектив золотоносности (в ранге рудных узлов) обширных площадей, охватывающих золотоносные провинции. Результаты регионального этапа служат для планирования, выбора участков лицензирования и определения стратегии поисков.

Площадь изучения охватывала всю Енисейскую золотоносную провинцию (102 000 кв. км). В качестве геологической основы использовались материалы геологических съемок м-ба 1:1 000 000-1:500 000. Исходными геофизическими материалами послужили гравиметрические и аэромагнитные данные масштаба 1:200 000 (Рис. 1, а, б). Дополнительно использованы спектрозональные комические снимки Landsat-7 с разрешением 30 м (Рис. 1 в).

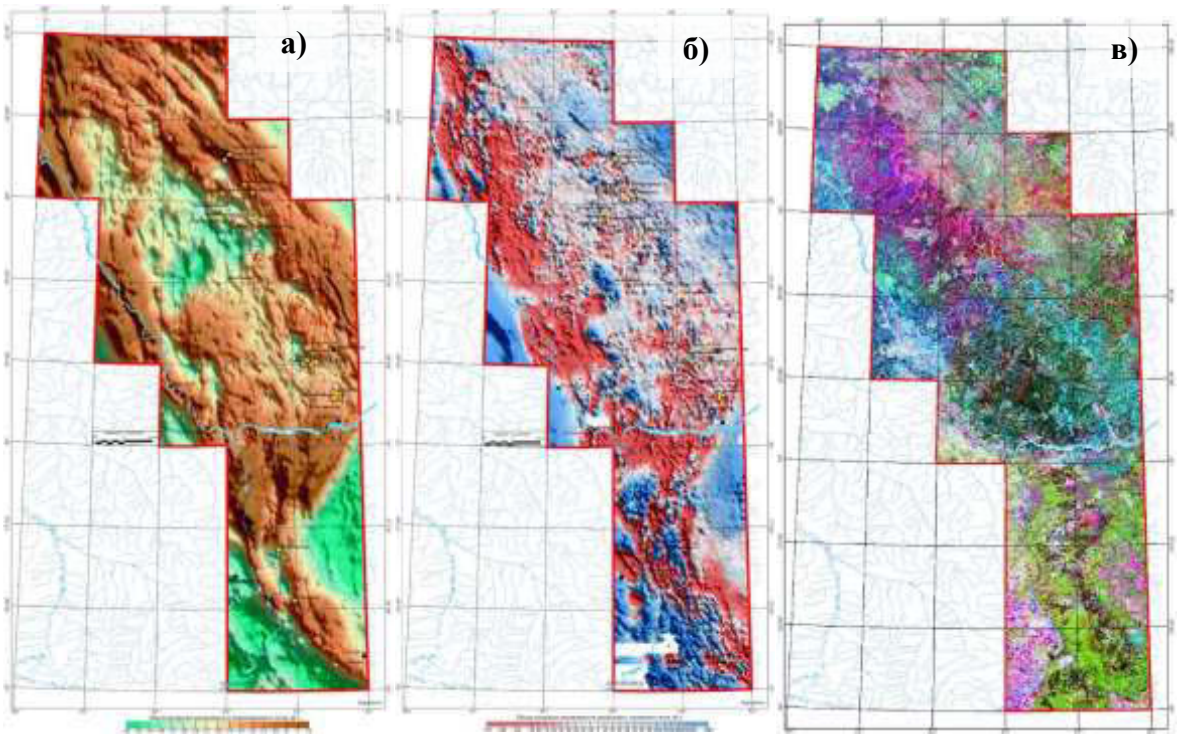
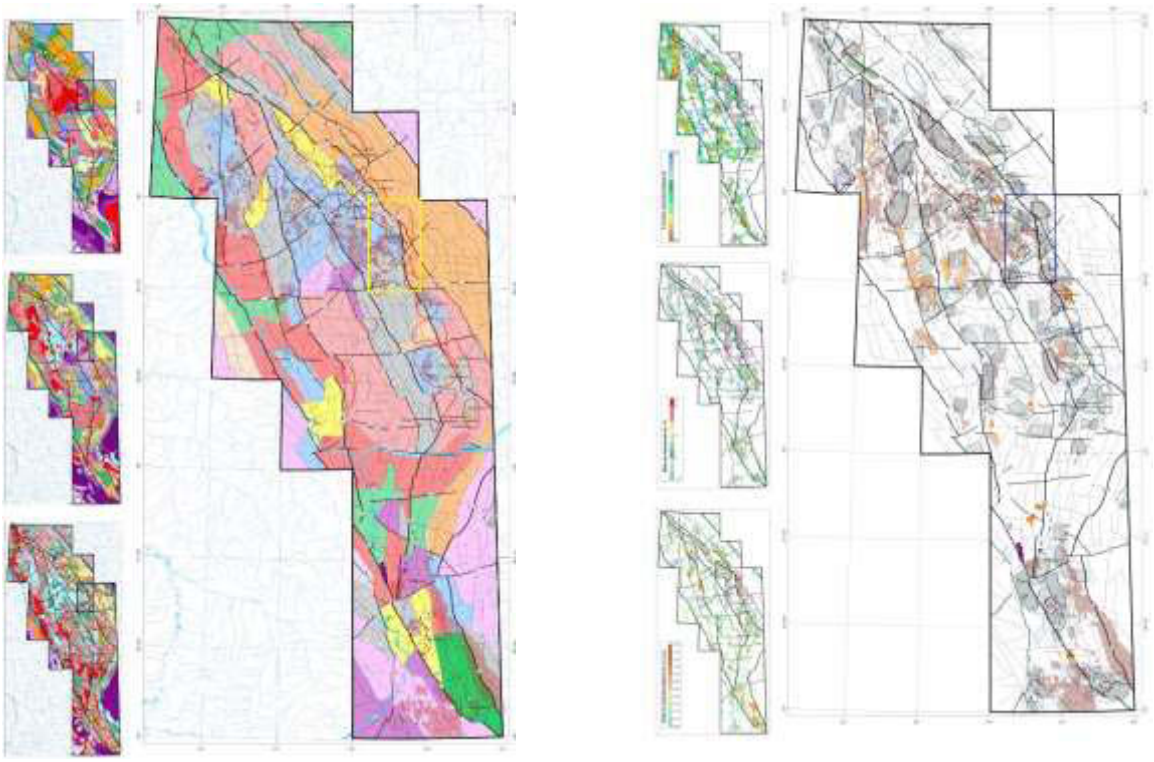


Рис. 1. Карты геофизических полей в пределах Енисейской золотоносной провинции:
а – поле силы тяжести; б – аномальное магнитное поле,
в – спектрозональный космический снимок Landsat-7

Интерпретация геофизических данных на рассматриваемом этапе осуществлялась в следующей последовательности:

- выделение и ранжирование основных разрывных нарушений, определяющих тектонический каркас площади исследований;
- разделение территории на блоки, характеризующиеся индивидуальными магнитными и плотностными свойствами на основе кластерного анализа гравитационного и магнитного полей и их трансформант (Рис. 2 а);
- формализованная оценка перспективности площади и выделение аномальных зон, обладающих наибольшими перспективами, проведение эталонного прогнозирования, методом «Статистическиго анализа» (Рис. 2 б).



а) б)

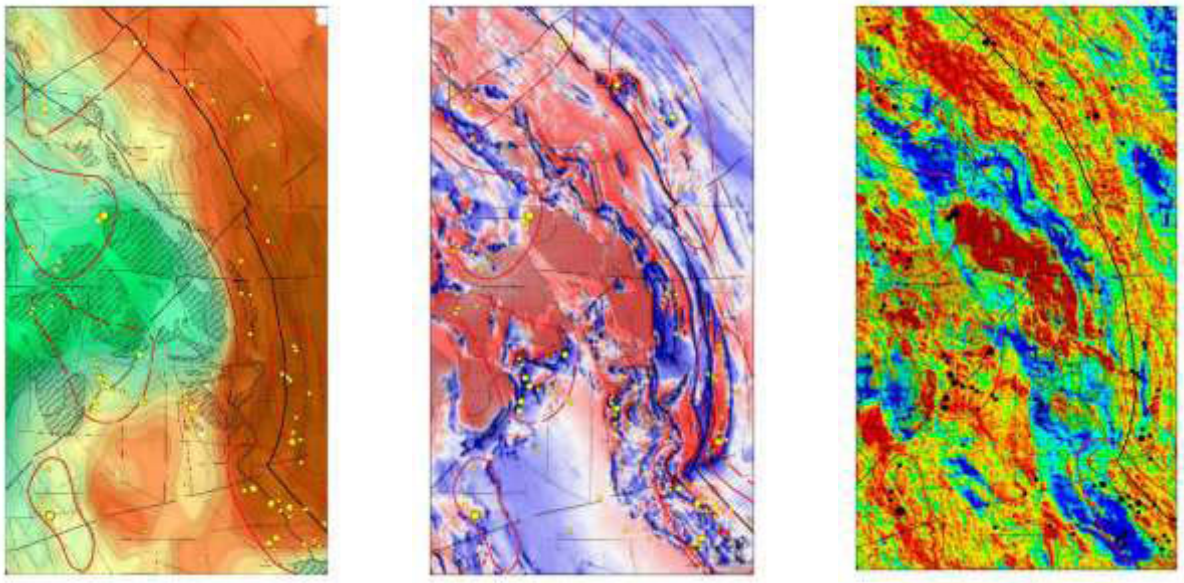
Рис. 2. Схемы интерпретации в пределах Енисейской золотоносной провинции
а – схема структурно-тектонического районирования; б – схема прогнозной интерпретации

На основе совместного анализа полученных параметров выделены прогнозные участки первой и второй очереди изучения. Отметим, что 22 из 26 выделяемых предыдущими исследователями рудных и прогнозируемых рудных узлов нашли свое отражение в полученной прогнозной карте. Общая площадь локализованных участков составила 14 500 кв. км или 15% от исследованной территории. Тринадцать участков из ранга первоочередных рекомендованы для лицензирования и постановки детальных комплексных аэрогеофизических работ с целью поисков новых золоторудных месторождений.

Крупномасштабный этап включает проведение комплексных аэрогеофизических исследований масштаба 1:50 000-1:25 000 с применением многометодных аэрогеофизических комплексов на площадях, охватывающих ранее выделенные рудные узлы. По завершению полевых аэрогеофизических исследований производится обработка полученных материалов, в результате чего формируются кондиционные цифровые матрицы геофизических полей, в том числе *аномальное магнитное поле, содержаний урана, тория, калия, мощности экспозиционной дозы, значений эффективных сопротивлений (проводимостей) на частотах 130 Гц, 520 Гц, 2080 Гц, 8320 Гц.* Используемые геофизические данные в сочетании с гравиметрическими и геохимическими материалами являются основой прогнозирования золоторудных объектов.

Реализация этого этапа, на основе применения разработанных методических приемов интерпретации позволяет также в сжатые сроки и с незначительными финансовыми затратами определить плановое положение перспективных участков на обнаружение золоторудных объектов. Такие участки могут рекомендоваться для дальнейшего изучения комплексом наземных геофизических и геохимических исследований, а при положительных результатах – для проведения горно-буровых работ.

На одном из перспективных участков Енисейского кряжа (S = 3400 кв. км), выделенном на предыдущем (региональном) этапе, проведена комплексная аэрогеофизическая съемка масштаба 1:25 000 (Рис. 3). По результатам обработки полевых материалов получены цифровые матрицы геофизических полей по регулярной сети 100*100 м. При интерпретации также использовались и данные гравиметрической съёмки. (Рис. 3 а, б ,в).



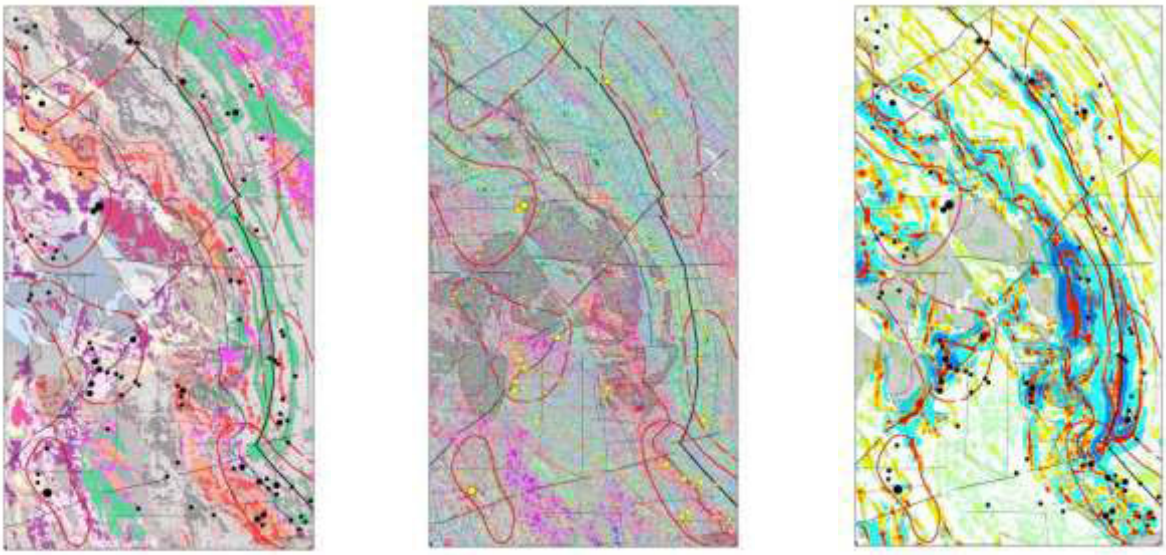
а) б) в)

Рис. 3. Геофизические карты в пределах перспективного участка Енисейского кряжа:
а – поле силы тяжести; б – аномальное магнитное поле;
в – поле мощности экспозиционной дозы

Целевые трансформации геофизических полей осуществлялись по цифровым матричным геофизическим данным. В качестве геологической основы использовались материалы геологических съемок м-ба 1:50 000 и крупнее.

Базовым принципом прогнозно-поискового анализа было разделение общей задачи прогнозирования на ряд частных задач, таких как: установление физико-геологической делимости территории; трассирование тектонических элементов; выделение участков проявления рудоконтролирующих факторов; построение петрофизических разрезов.

Решение указанных задач осуществлялось путем преобразований исходных геофизических полей. На их основе формировались итоговые комплексные схемы суперпозиции различных компонент, характеризующие основные аспекты геологического строения территории, геофизические факторы и признаки рудоносности (Рис. 4).



а) б) в)

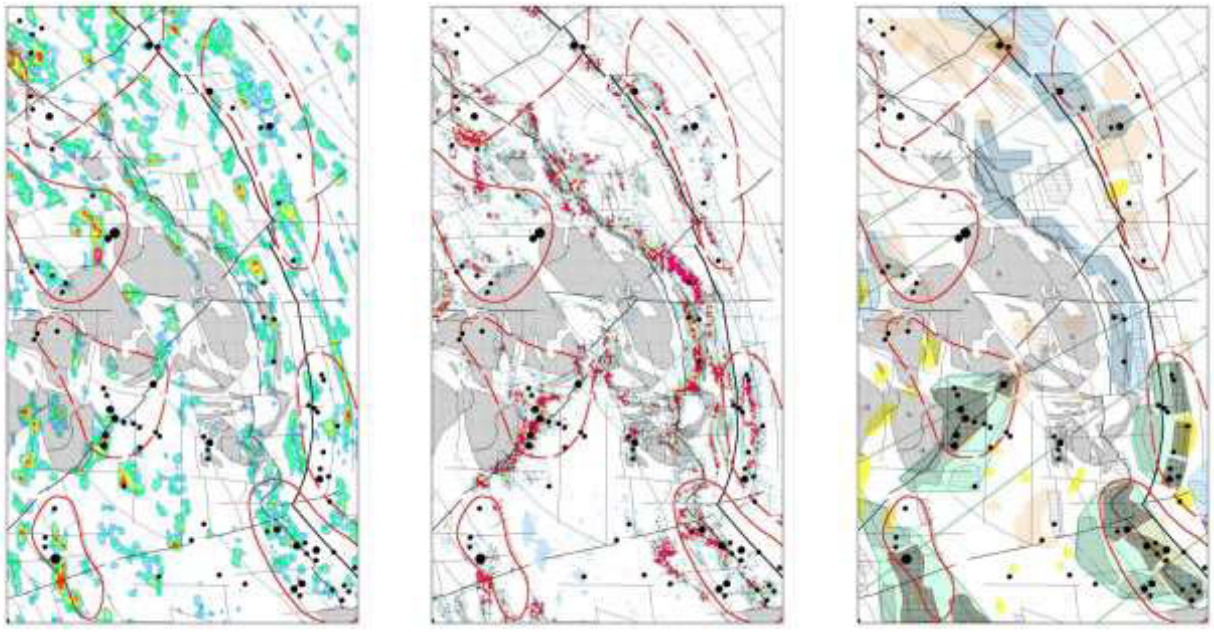
Рис. 4. Схемы интерпретации перспективного участка Енисейского кряжа:
а – карта классификации исходных геофизических полей; б – карта эпигенитической радиогеохимической зональности; в – карта локальной составляющей магнитного поля

Комплексная прогнозная интерпретация полученных геофизических данных проводилась с применением безэталонного и эталонного прогнозирования на основе геофизических поисковых критериев и признаков, присущих золоторудным объектам данной территории.

Для отображения геофизического облика искомых рудных объектов использовались карты комплексного прогнозного параметра (КПП), показывающие сумму степени аномальности разных полей (Рис. 5 а):

- для золото-сульфидных месторождений: положительные локальные аномалии магнитного поля, положительные надфоновые содержания урана и калия;
- для золото-сульфидно-кварцевых штокверковых месторождений суммировались: градиентные зоны локальной составляющей гравитационного поля, которые могут указывать на присутствие выступов кровли гранитоидных интрузивов, положительные аномалии остаточной составляющей магнитного поля, интенсивностью первые единицы нТл., а также надфоновые содержания калия;
- для золото-кварцевых месторождений: положительные локальные аномалии магнитного поля интенсивностью до +50 нТл; повышенные надфоновые содержания калия, маркирующие области максимальной гидротермальной переработки, и локальные положительные аномалии поля силы тяжести, соответствующие блокам пород повышенной плотности. С целью повышения достоверности прогнозных построений, выводов и целенаправленного поиска объектов, схожих с эталонными по физико-радиогеохимическим характеристикам, был применен метод «распознавания образов» (Рис. 5 б). В качестве эталонов выступали месторождения: Олимпиадинское, Ведугинское, Панимбинское, Благодатное.

На основе полученных прогнозных карт путем их сопоставления выделен ряд зон аномальных геофизических параметров различных размеров и конфигурации. Внутри каждой зоны экспертным путем обозначен ряд локальных прогнозных участков, ранжированных по степени перспективности на I и II очереди. Компактно расположенные прогнозные участки объединены в ряд площадей и рекомендованы для дальнейшего изучения (Рис. 5 в).



а) б) в)

Рис. 5. Прогнозные карты в пределах перспективного участка Енисейского кряжа
а – карта вероятности соответствия геофизических полей формализованным геофизическим признакам золотого оруденения; б – карта вероятности соответствия геофизических полей эталонным месторождениям (золотосульфидная формация); в – прогнозная схема перспективных участков на золотое оруденение

Локальный этап. Выделение золоторудных полей на основе маршрутных аэрогеофизических материалов.

На крупномасштабном этапе интерпретация материалов комплексной аэрогеофизической съемки проводится по матричным данным с ячейкой 100 метров при масштабе съёмки 1:25 000 метров (или 25 метров при масштабе съёмки 1:10 000). При таком шаге матрицы 2 точки из 5 являются чисто интерполированными. Таким образом, соотношение интерполированных точек с наблюденными составляет 40х60 %, т.е. только 60% точек являются реально зафиксированными на линии маршрута.

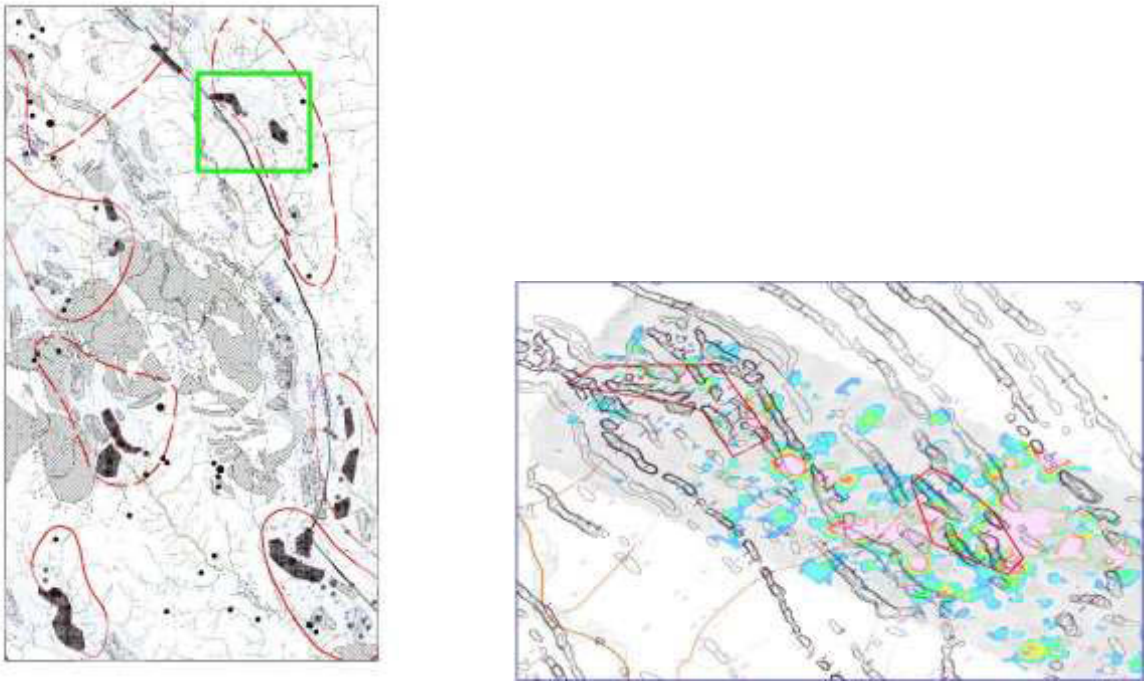
При использовании маршрутных геофизических данных интерпретационный процесс осуществляется исключительно по одному или по множеству графиков исходных полей и их трансформант при расстоянии между точками наблюдения 4-8 метров. При этом важно заметить, что в анализ вовлекаются только фактически зарегистрированные данные, исключается возможность получения интерполированных данных, тем самым повышается достоверность конечных прогнозных выводов. И что самое главное, маршрутные данные отличаются локальностью и детальностью, имеется возможность анализировать точки геофизических полей, совмещенных во времени и пространстве, оценить характер взаимного поведения полей, в т.ч. имеющих различную физическую природу.

Работы осуществляются в следующей последовательности:

- создание сводной базы геофизических данных (при наличии сюда же входят и геохимические данные);
- трансформации исходных физико-радиогеохимических полей (локальные составляющие потенциальных полей, надфоновые содержания калия, тория, урана);
- формирование петрофизической модели объекта поисков;
- выделение интервалов маршрутов, удовлетворяющих поисковым критериям и признакам золотого оруденения (пространственное совпадение локальных магнитных аномалий (или их градиентов), локальных повышений концентраций калия и понижения тория, а также положительных гравитационных аномалий);
- разбраковка выявленных потенциально рудных интервалов на перспективные и бесперспективные;
- оценка перспектив обнаружения золоторудных объектов с использованием эталонов и метода «распознавание образов»;
- локализация участков, перспективных на обнаружение золоторудных полей.

В настоящей работе для классификации по эталонам использованы нейронные сети (программа SNN – Statistica Neural Networks).

В качестве эталонов выступали контуры конкретных золоторудных тел без деления по формационному типу (ввиду недостаточного размера получаемой эталонной выборки), а рабочая выборка включала в себя все маршрутные данные (около 5 миллионов точек). Набор входных переменных состоял из наиболее информативных параметров: остаточные составляющие гравитационного и магнитного полей и надфоновые содержания калия, урана и тория. Результат классификации площади методом «распознавания образов» представлен на прогнозной схеме (Рис. 6 а). Используемый метод оказал существенную помощь в корректировке контуров прогнозных участков и ранжировании их по степени перспективности.



а) б)

Рис. 6. Схемы выделения перспективных участков: а – локальный прогноз по маршрутным данным; б – сопоставление прогнозных участков с данными геохимических работ

Всего на исследуемой площади оконтурено 11 зон, включающих в себя большинство выделенных прогнозных участков ранга рудных полей. Выделенные зоны отличаются единством геолого-структурной обстановки, литолого-стратиграфического наполнения, характером проявленного магматизма. Они включают в себя большую часть уже известных золоторудных объектов, как месторождений, так и проявлений, пунктов минерализации, геохимических ореолов и потоков рассеяния, что подкрепляет достоверность их выделения (Рис. 6 б).

Оценка достоверности выделения прогнозных участков проведена на одной из лицензионных площадей. В ходе выполнения комплекса поисковых работ (наземная геофизика, геохимия, буровые работы по редкой сети скважин) была изучена природа ряда аномалий геофизических полей и сопряженных с ними вторичных геохимических ореолов. В результате работ установлены рудовмещающие зоны, представляющие собой участки жильно-прожилкового окварцевания в интенсивно метасоматически измененных и складчато-дислоцированных породах, с различной степенью золотоносности. Сделан вывод о перспективности дальнейшего изучение выявленной золоторудной минерализации на одной из зон. Отмечено, что по материалам комплексной аэрогеофизической съёмки возможно с высокой степенью достоверности локализовать положение рудоконтролирующих структур, что обычно используется для выделения объектов для постановки поисковых геолого-геофизических работ.

В результате проведенных исследований показана высокая эффективность разработанной поэтапной технологии прогнозирования золоторудных объектов с привлечением средне- и крупномасштабных магнитных, радиогеохимических и гравиметрических данных и последующим выделением перспективных участков ранга рудных полей. Технология позволяет с относительно небольшими затратами ощутимо повысить эффективность прогнозно-поисковых работ во многих как уже известных, так и в новых горно-промышленных районах. Особо актуально применение такой технологии на слабо- и неравномерно изученных территориях, нередко значительно удаленных от пунктов со сколько-нибудь развитой производственной инфраструктурой.

TECHNOLOGY OF PREDICTING GOLD MINING FACILITY ACCORDING TO INTEGRATED AIRBORNE GEOPHYSICS

F.D. Lazarev[1], V.V. Romashko[1], A.N. Onishchenko[1], R.E. Volgin[2]

[1]All-Russian Geological Research Institute. A.P. Karpinski, Norilsk Branch, Norilsk, Russia
[2] LLC «Krasnoyrskoe GEE», Krasnoyarsk, Russia

In the case of Yenisei Ridge the technology of predicting gold mining facility has been considered through an analysis airborne geophysical data. The factual material has been received as a result of thematic work and integrated airborne geophysical survey at the scale 1:25 000 on license blocks (2004-2011).

The main feature of technology is staging of research. The development comprises three phases – "regional investigations", "large-scale investigation" and "local investigations". The predicting is being done according to the principle "from general to specific". Therefore successive approximation is being implemented to basic object in the sequence: an ore cluster – an ore field – a deposit.

The regional stage of predicting gold mining facility by the using of medium-scale potential field and space geological data provides a measure of prospects to find gold on a vast area at short notice and at least cost. Results of regional stage serve to strategy planning, siting license block and definition of strategies of search.

The large-scale stage includes integrated airborne geophysics at the scale 1:50000-1:25 000 using multimethod airborne geophysical complex on the area which covering the previously found ore cluster. At the conclusion a field airborne geophysics acquisition data has explicated. The result is conditioning digital matrix geophysical fields including magnetic anomaly fields, levels of uranium, thorium, potassium, exposure dose, electrical resistance. This geophysics data in connection with gravimetric and geochemical materials are the basic of predicting gold deposits. The realization this stage, based on using developed methodical interpretation techniques, makes it possible to identify the location of the prospective area at least cost and at short notice. This area would be recommended for further study by complex ground based geophysics and geochemical research. If the results are positive, this area will be recommended for the drilling operation and mining.

The local stage of predicting completes the cycle of the predictive-search procedure and includes methodological techniques of interpretation of geophysical fields which are provided by a graph through a track line and differ depth, locality and differentiation. It allows to locate gold objects to the rank an ore field, to significantly reduce the search thus to enhance the effectiveness of work.

In this way, results of research are technology of predicting gold mining fields using geophysical materials. This technology has tested on the example of the Yenisei gold-bearing province. As the result of this work the position of the prospective area has identified for first (22) and second (46) order of examination.

Technology improves the efficiency predictive-search work at a relative low cost both known area and in new mining areas. This is particularly true for poorly studied territory.

СВЯЗЬ ЗОЛОТОГО ОРУДЕНЕНИЯ ЕНИСЕЙСКОГО КРЯЖА СО СТРУКТУРАМИ ЛЕВОСДВИГОВОГО СЖАТИЯ И РАСТЯЖЕНИЯ

С.М. Макеев

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

Постановка задачи

Основная идея настоящего доклада состоит в демонстрации возможностей геофизических методов в изучении сложнодеформированного состояния горных пород, в частности деформаций сдвига. Одним из главных параметров изменения деформированного состояния пород является изменение их объема. С одной стороны, объем выполняет нормирующую функцию при расчете плотности и других физических свойств образцов горных пород, изучаемых в лабораторных условиях. С другой стороны, при деформации пород в естественных условиях залегания объем изменяется самым замысловатым образом, превращаясь из нормирующего параметра массивности отдельных образцов горных пород объем в независимую величину пустотности геологического пространства в целом. При этом, находясь в знаменателе соответствующих формул, объем влияет на физические свойства горных пород и связанные с ними геофизические поля так же сильно, как и их вещественный состав. Поскольку области деформации горных пород в геологическом пространстве, как правило, занимают больше места, чем области локального изменения их вещественного состава, то искать деформационные аномалии нужно в низкочастотной части пространственного спектра геофизических полей.

Из двух физических процессов изменения объема твердых тел, - дилатации и дилатансии, - несомненный интерес представляет второй, т.к. является необратимым процессом изменения объема горных пород в процессе катакластического течения, сдвиговых деформаций и раскрытия трещин. Нелинейность скорости протекания этих процессов является причиной локализации их результатов в виде полос или зон скольжения, в пределах которых может происходить как дилатансионное сжатие, так и дилатансионное растяжение горных пород [6].

Картирование полос дилатансионного сжатия и растяжения методами геофизики затруднено одним принципиальным обстоятельством. В рамках современной модели поля, опирающейся на теорию потенциалов точечных масс (в случае гравитационного поля) или точечных зарядов (в случае электрического), изучаются только два вида дисперсии поля - амплитудная и частотная. Этого недостаточно для практической геологии, т.к. из поля зрения выпадает *азимутальная дисперсия поля*, возникающая вследствие анизотропии вектора тектонического давления и наилучшим образом описывающая сложнодеформированное состояние горных пород. Неполноту теории гравитационного поля в отношении фактора давления давно отмечали физики-теоретики: «Надо, однако, уточнить, что для полного определения распределения и движения материи в случае гравитационного поля к уравнениям Эйнштейна надо присоединить еще (не содержащееся, конечно, в них) уравнение состояния вещества, т.е. уравнение, связывающее между собой давление и плотность. Уравнение состояния связывает между собой в действительности не две, а три термодинамические величины, например давление, плотность и температуру вещества. В приложениях теории тяготения это обстоятельство, однако, обычно не существенно» [2]. Исторически сложившийся на принципах теорий Ньютона и Эйнштейна подход к интерпретации данных гравиметрии не учитывает термодинамические условия формирования массивов горных пород и исключает возможность извлечения информации о термодинамической истории горных масс на основании только того, что подобная возможность не заложена в основание этого подхода - теорию гравитационного потенциала.

Одна из целей настоящего доклада и состоит в попытке заполнить этот пробел. Поскольку дописать теорию гравитационного потенциала точными уравнениями термодинамики сложно (в открытой системе они должны содержать переменную времени), то для изучения гравитационного поля предлагается применять морфоструктурный подход. Исходная идея такого

подхода заключается в том, что карта любого измеренного поля отражает *все особенности* пространственного распределения того физического свойства пород, которым это поле определено, включая изменение их плотности вследствие изменения объема. Сильной стороной морфоструктурного подхода является его универсальность по отношению к исходным данным, большой объем извлекаемой информации и возможность верификации результатов статистическими методами. Слабой - отсутствие точной аналитической связи источников изучаемого поля с получаемыми результатами и весьма ограниченные возможности решения прямых геофизических задач.

Второй целью доклада стало обоснование эквивалентности азимутальных структур гравитационного и электрического полей. Помимо общей познавательной ценности, такое обоснование существенно расширяет интерпретационные возможности электроразвеки в изучении деформаций сдвига при локальном прогнозе золоторудных объектов.

В практическом плане, исходя из предположения, что геодинамические события регионального масштаба приводят к необратимым изменениям плотности горных пород за счет изменения их объема, в докладе предпринята попытка выделить на территории Енисейского кряжа зоны право- и левосдвигового сжатия и растяжения и изучить их пространственную корреляцию с выборкой из 575 золоторудных объектов разного ранга продуктивности: 430 пунктов минерализации, 126 рудопроявлений и 19 месторождений с запасами более 10 т.

Методы исследования

Для исследования гравитационного поля последовательно применены три оригинальных метода: частотно-азимутальный анализ поля в пространственной области, гравиструктурный метод выделения зон межсдвигового сжатия и растяжения и метод пространственной корреляции линейных и точечных объектов.

Частотно-азимутальный анализ

В основе подхода, предложенного к изучению деформационных аномалий гравитационного поля [4], лежит более общий метод частотно-азимутального анализа поля, изложенный в работе [3]. Не повторяясь, заметим, что азимут простирания является главным атрибутом пространственно-ориентированных объектов и геометрически трактуется как луч. Вследствие этого в частотно-азимутальном методе не используются двумерные элементы анализа (пиксели, эллипсы, угловые сегменты и т.п.) и операции интегрирования внутри них. Интегрирование внутри двумерных элементов с априорно неизвестными весовыми функциями вдоль разных азимутов неизбежно приводит к смешению информации в центральной точке таких элементов, а значит, к искажению азимутальной дисперсии изучаемого поля (особенно в низкочастотной части спектра). Поэтому в методе применяются только дифференциальные процедуры математической обработки данных вдоль линейных пространственных элементов, названных азимутально-ориентированными отрезками. Последние являются одномерными аналогами двумерных элементов, используемых другими методами частотного разложения поля в пространственной области.

Исходные данные гравитационного поля Енисейского кряжа (масштаб съемки 1:200000) получены в виде матрицы 1x1 км аномальной составляющей в редукции Буге из базы данных потенциальных полей «Гравимаг» (ФГУ НПП «Геологоразведка», г. С-Петербург). Проведенный по этим данным частотно-азимутальный анализ позволил разложить гравитационное поле в контуре изученной площади (80000 км^2) на совокупность *азимутальных состояний*, каждое из которых представляет собой амплитудное распределение поля на одной пространственной частоте в одном азимутальном направлении. Анализ выполнен во всем диапазоне доступных на квадратной сетке азимутов и пространственных частот $2ns$, где n=1, 2…10 – порядок окрестности узла A на сетке с шагом s=1 км (рис. 1, а)[4].

[4] Правильность азимутального анализа поля определяется правильностью построения цифровой модели поля. Наиболее правдоподобные результаты такого анализа достигаются, если первичные измерения поля выполнены по квадратной сети наблюдений, что на практике бывает крайне редко.

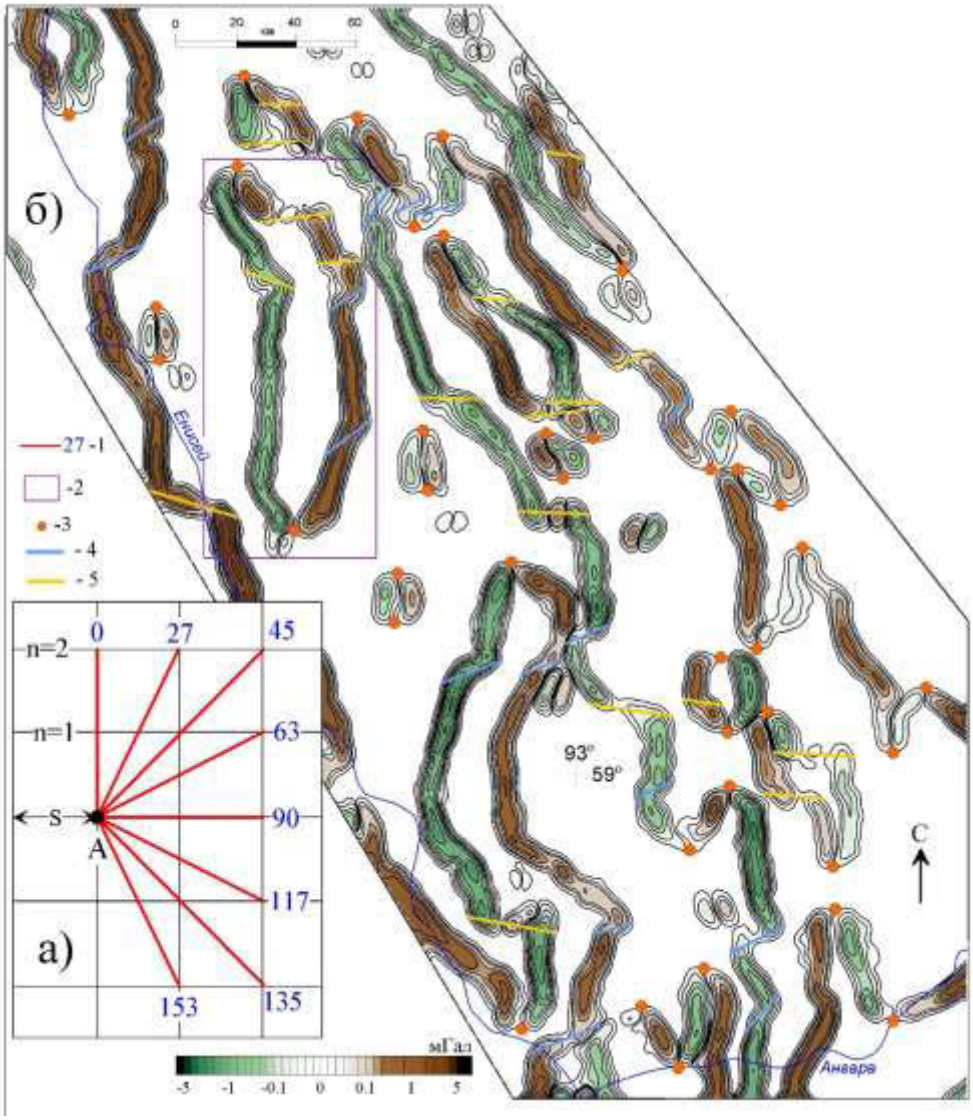


Рис. 1 Частотно-азимутальный анализ гравитационного поля Енисейского кряжа: а) схема анализа для n=2; 1 – азимутально-ориентированный отрезок (показана его половина) и углы отдельных азимутальных состояний; б) дуплексная структура единичного азимутального состояния поля (угол анализа 90º), 2 – гравитационный дуплекс и его элементы: точки замыкания – 3, сдвиги: 4 – правые, 5 – левые.

Для последующего гравиструктурного анализа использовалась низкочастотная составляющая поля (n=10), соответствующая минимальному линейному размеру аномалий 20 км, из которых выделена их осевая часть шириной ≈ 10 км, сохраняющая знак и амплитуду поля вдоль оси аномалии (рис. 1 б).

Гравиструктурный анализ

На картах, отображающих отдельные азимутальные состояния поля, осевые линии низкочастотных гравитационных аномалий имеют дуплексную структуру[5] (рис. 1, б). Проявляется дуплексная структура в том, что низкочастотные составляющие гравитационного поля образуют пары синформных, относительно сближенных и сопоставимых по интенсивности аномалий противоположного знака. Вместе с характерными точками сопряжения, или замыкания такие разнополярные аномалии на карте выглядят как относительно изолированные объекты,

[5] duplex structure - англ. – сдвоенная, спаренная, двухцепочечная структура

названные *гравитационными дуплексами*. Непрерывность разнополярных аномалий гравитационных дуплексов часто нарушается флексурными перегибами, переходящими в левые или правые сдвиги разной амплитуды (рис.1, б). Закономерное строение гравитационных дуплексов позволяет сформулировать гипотезу об их деформационной природе. Суть гипотезы заключается в том, что действие деформирующей силы ***F*** на ограниченный в пространстве блок горных пород вызывает закономерный изгиб последнего, перераспределение его объема и плотности и, как следствие, - формирование дуплексной структуры гравитационных аномалий (рис.2, а). Заметим, что вектор любой деформирующей силы ***F*** в неоднородном геологическом пространстве раскладывается на независимые составляющие неограниченным числом способов. Следовательно, в термодинамически открытой системе геологического пространства в направлении разных азимутов конфигурации дуплексов должны быть разными и независимыми друг от друга. Такое допущение позволяет изучать азимутальную структуру гравитационных дуплексов как источник нетривиальной информации о тектонических деформациях изгиба горных пород, «записанных» в виде плотностных неоднородностей.

На основе данной гипотезы предложена деформационно-сдвиговая модель гравитационного поля, согласно которой правые и левые сдвиги разнополярных аномалий дуплексов имеют деформационную природу, а области между сдвигами одного кинематического знака интерпретируются как области одного динамического знака – или межсдвигового сжатия, или растяжения (рис.2, б). При этом, области сдвигов одного кинематического и динамического знака могут объединяться в протяженные полосы сдвига и интерпретироваться как зоны лево- или правосдвигового сжатия или растяжения (рис.2, в).

Следует особо отметить секущий характер простирания полос сдвига по отношению к гравитационным аномалиям, и отсутствие какой бы то ни было связи первых с частотными или амплитудными характеристиками последних. В этом смысле полосы сдвига являются чистыми структурными феноменами, для которых поле является лишь носителем деформаций.[6] Чтобы придать количественное измерение и возможность картирования зон сжатия и растяжения, для них рассчитывается *межсдвиговый потенциал* $P = \frac{h}{4l}(c+e)(\cos\alpha_1 + \cos\alpha_2)$, учитывающий размеры (*c, e, l*) и степень геометрического искажения геологического пространства ($\cos\alpha_1$, $\cos\alpha_2$) в области деформационного параллелограмма[7] (рис.2, г), а также функцию азимутального состояния поля *h*.

В результате гравиструктурного анализа были рассчитаны межсдвиговые потенциалы и закартированы зоны сжатия и растяжения Енисейского кряжа отдельно по правым и левым сдвигам (на рис.3 приведены карты левосдвиговых зон).

[6] Аналогично, горные породы, независимо от их литологии и химизма, выступают лишь средой-носителем сдвиговых деформаций.

[7] В действительности линии сдвигов лишь примерно параллельны друг другу, поэтому название «параллелограмм» принято условно

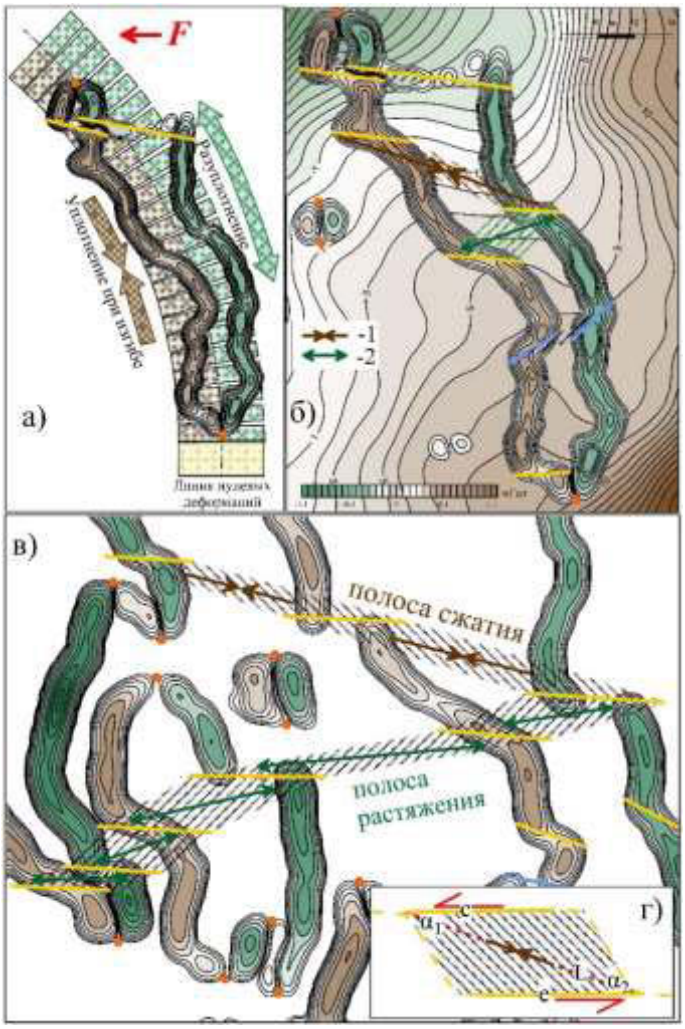


Рис. 2. Деформационно-сдвиговая модель поля: а) формирование гравитационного дуплекса со сдвигом при механическом изгибе блока силой **F**; б) геометризация областей междвигового сжатия – 1 и растяжения – 2 в пределах отдельного гравитационного дуплекса на фоне исходного поля; в) геометризация полос междвигового сжатия и растяжения; г) деформационный параллелограмм. Обозначения на рис. 1 и в тексте.

Функция азимутального состояния *h* – главный инструмент анализа азимутальной дисперсии гравитационного поля. Рассчитывается как весовая функция интегральной интенсивности поля вдоль того или иного азимута. В силу того, что дуплексные аномалии биполярны, интегрирование ведется по модулю. Для аномалий пространственной частоты 20 км, принятой нами для изучения гравитационного поля Енисейского кряжа, функция *h* приведена на рис 6, а.

Пространственный корреляционный анализ

Для изучения пространственной корреляции золоторудных объектов Енисейского кряжа (точек минерализации, рудопроявлений и месторождений золота) с зонами междвигового сжатия и растяжения (далее сжатия/растяжения) применен метод статистического анализа удаленности точечных объектов от осевых линий протяженных объектов. Суть метода заключается в расчете функции эмпирического распределения удаленности *d* точечного объекта от ближайшей к нему оси сжатия или растяжения (рис. 3 а) и сопоставлении этой функции с ее случайным аналогом – функцией случайного распределения d_0 (рис.4).

В пределах площади анализа распределение d_0 является генеральным, а его форма определяется пространственной плотностью зон сжатия/растяжения. Положительная разница $d - d_0 > 0$ в некотором интервале значений *d* считается мерой неслучайного нахождения

исследуемых объектов в этом интервале по сравнению со смежными интервалами. Полагая, что пространственная структура аномального гравитационного поля (и выделенных при его анализе зон сжатия/растяжения) устойчива во времени, можно думать, что функции d_0 и d являются единственными, а отклонения d-d_0 – не случайными, по крайней мере, в пределах статистической представительности исследуемых выборок точечных объектов.

Результаты исследования

Картирование с помощью гравиструктурного метода зон межсдвигового сжатия/растяжения и анализ пространственной корреляции с этими зонами золоторудных объектов разного ранга продуктивности позволили установить ряд интересных тенденций.

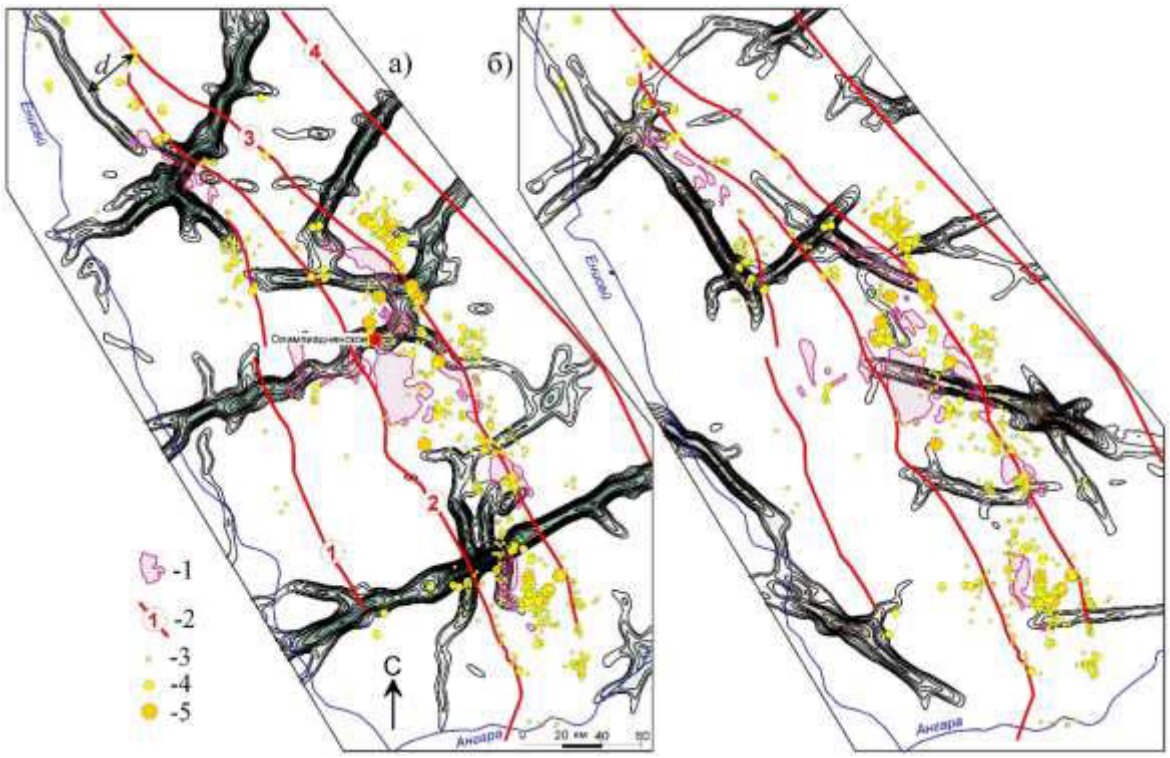


Рис. 3. Зоны левосдвигового растяжения (а) и сжатия (б) в заангарской части Енисейского кряжа: 1 – коллизионные граниты татарско-аяхтинского и гурахтинского комплексов; 2 – крупные разломы (1 – Ангарский, 2 – Татарский, 3 – Ишимбинский, 4 – Ангаро-Бахтинский); золоторудные объекты: 3 – пункты минерализации, 4 – рудопроявления, 5 – месторождения более 10 т. Остальные обозначения в тексте.

В ряду «пункты минерализации – рудопроявления – месторождения» избыточная плотность распределения величины d-$d_0 > 0$ для правосдвиговых зон сжатия/растяжения закономерно смещается в сторону увеличения d (рис. 4 $а_2$, $б_2$, $в_2$, $г_2$, $д_2$, $е_2$), тогда как для левосдвиговых зон сжатия/растяжения тенденция обратная (рис. 4 $а_1$, $б_1$, $в_1$, $г_1$, $д_1$, $е_1$).

Средневзвешенная удаленность золоторудных объектов от зон сжатия/растяжения, рассчитанная по кривым распределения величины d (рис. 4), указывает на тенденцию закономерного сближения золоторудных объектов по мере возрастания их ранга с левосдвиговыми зонами сжатия и растяжения, что позволяет объединить эти зоны в единый левосдвиговый структурный парагенезис. Для зон правосдвиговой кинематики тенденция обратная (рис. 5). Наиболее протяженные зоны левосдвигового растяжения Енисейского кряжа занимают секущее (практически ортогональное) положение по отношению к главным региональным нарушениям северо-западного простирания – Ангарскому, Татарскому, Ишимбинскому и Ангаро-Бахтинскому глубинным разломам. При этом крупнейшее золоторудное месторождение кряжа –

Олимпиадненское – прямо контролируется одной из таких зон (рис. 3, а). В восточном направлении наиболее протяженная зона левосдвигового растяжения протягивается на 300 км, вплоть до восточной границы Юрубчено-Тохомского нефтегазоконденсатного месторождения (за рамками рис. 3). Сопоставлением функций азимутального состояния гравитационного поля с полями электросопротивления и электропроводности, измеренными разными методами и установками аэро- и наземной электроразведки в разных частях Енисейского кряжа установлена сильная корреляционная связь между низкочастотными составляющими этих полей (рис. 6 а, табл.1). Отсутствие такой корреляции с функциями азимутального состояния тех же видов полей, но в других районах Земли (Камчатка и западная Австралия), дает основание предполагать существование общего регионального механизма формирования низкочастотных составляющих гравитационного и электрического полей Енисейского кряжа.

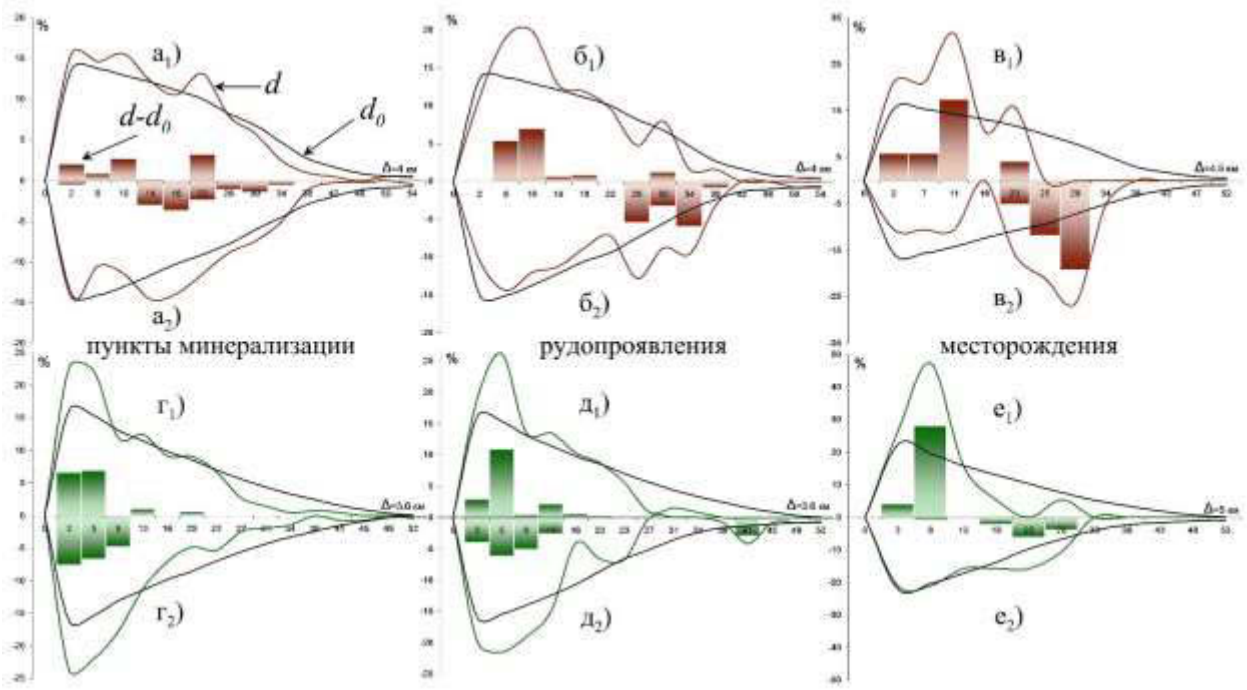


Рис. 4. Функция распределения удаленности d пунктов минерализации – $а_{1,2}$), $г_{1,2}$); рудопроявлений – $б_{1,2}$), $д_{1,2}$) и месторождений – $в_{1,2}$), $е_{1,2}$) от зон сжатия левосдвиговой – $а_1$) $б_1$) $в_1$) и правосдвиговой кинематики -–$а_2$) $б_2$) $в_2$) и от зон растяжения левосдвиговой – $г_1$) $д_1$) $е_1$) и правосдвиговой кинематики -– $г_2$) $д_2$) $е_2$). Столбчатые диаграммы – распределение величины $d\text{-}d_0>0$; Δ – интервал группирования d.

Связан этот механизм, на наш взгляд, с единой азимутальной структурой региональных тектонических деформаций и проявляется в виде устойчиво-высокой, слабо зависящей от масштаба и вида исследования, корреляции функций азимутального состояния рассматриваемых полей. Одним из первых фактов, прямо подтвердивших данное предположение за пределами Енисейского кряжа, можно считать высокий уровень корреляции (0,97), установленный между функциями азимутального состояния гравитационного и электрического полей Озерновского рудного поля на Камчатке (рис. 6 б, табл.1). Результаты корреляционного анализа позволяют расширить область применения деформационно-сдвиговой модели гравитационного поля, распространив ее и на электрические поля. Это, во-первых, открывает возможность геодинамического анализа сдвиговой тектоники в пределах локальных поисковых участков и, во-вторых, расширяет круг геологических задач, решаемых электроразведкой.

Обсуждение результатов

Обсудим два основных результата исследования. Первый утверждает, что размещение золоторудных месторождений Енисейского кряжа контролируется зонами левосдвигового растяжения (рис. 4 е1), образующими совместно с зонами левосдвигового сжатия (рис. 4 в1) единый структурный парагенезис (рис. 5). Насколько случайным может казаться этот результат, полученный статистическим методом? Выполненные в различных металлогенических провинциях России и мира структурно-геологические исследования показывают, что сдвиговые зоны весьма благоприятны для локализации золотого оруденения гидротермального генезиса [5, 7]. Например, в работе [1] установлено, что региональный контроль позднепалеозойского золотого оруденения Магнитогорской мегазоны на южном Урале определяется его приуроченностью к левосторонним транспрессивным (сочетающим деформации простого сдвига и сжатия) зонам, а в пределах последних – к подчиненным зонам растяжения того же кинематического знака.

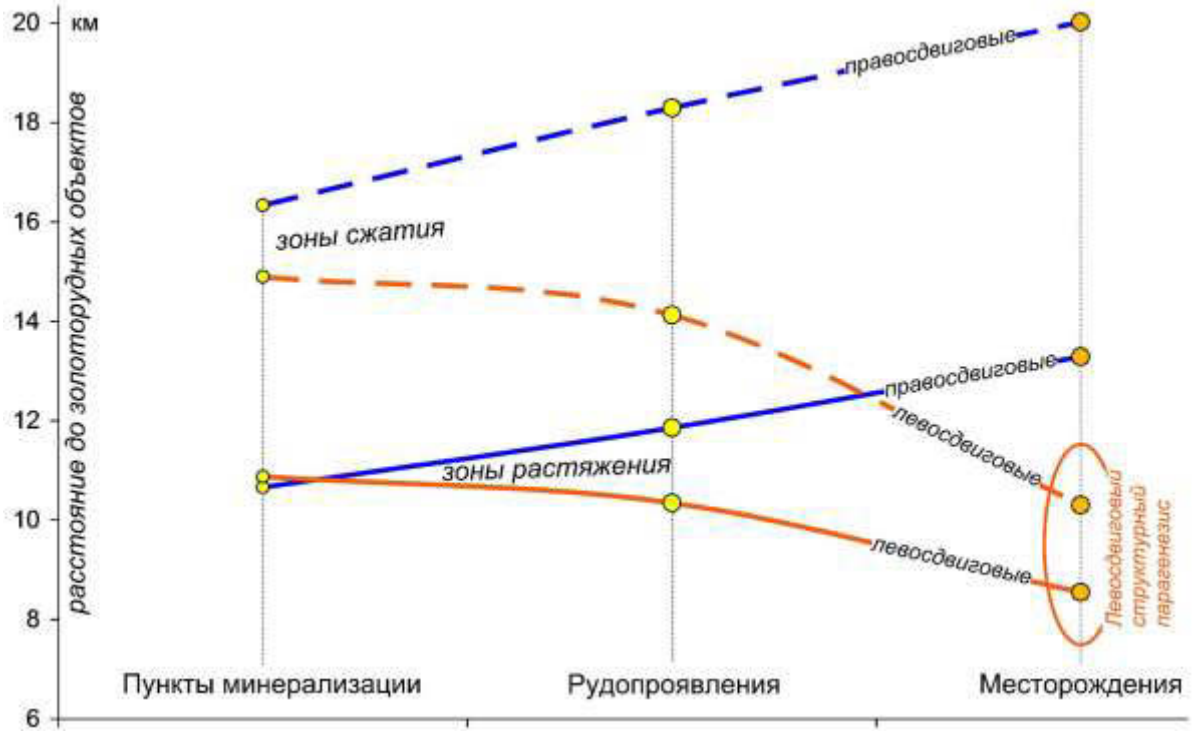


Рис. 5. Тренды средневзвешенной удаленности золоторудных объектов Енисейского кряжа от зон межсдвигового сжатия и растяжения разного кинематического знака.

По данным авторов «сдвиговые дуплексы растяжения играют ведущую роль в региональном структурном контроле золото-сульфидных, золото-сульфидно-кварцевых и золото-кварцевых месторождений Магнитогорской мегазоны» [1]. Таким образом, полученный результат о ведущей рудоконтролирующей роли на Енисейском кряже левосдвигового парагенезиса зон сжатия/растяжения не противоречит данным по Южному Уралу. Для лучшего понимания нижеследующего выделим в работе [1] важную мысль о том, что внутри левосдвигового парагенезиса зоны растяжения имеют подчиненное значение по отношению к зонам сжатия, ведущую геодинамическую роль которых один из авторов связал с эволюцией во времени регионального поля палеотектонических напряжений: «По результатам систематических структурных и тектонофизических исследований в Магнитогорской мегазоне выделены две главные стадии тектонических деформаций позднепалеозойского возраста: 1) надвигообразования (C_2) и 2) сдвигообразования в режиме левосторонней транспрессии (C_2–P)». Вторым результатом исследования является установление единства деформационной природы низкочастотных составляющих гравитационного и электрического полей Енисейского кряжа (рис. 6, табл.1). Констатация этого факта, требующего дальнейшей и всесторонней проверки,

позволяет начать изучение геодинамических зон сжатия/растяжения на геофизической основе, причем не только в масштабах регионального (с помощью гравиметрии), но и локального (с помощью электроразведки) прогнозирования. Проиллюстрируем первый опыт этой новой возможности двумя примерами из практики работ на Енисейском кряже.

На рисунке 7 (а) показана карта низкочастотной составляющей удельной электропроводности горных пород на глубинах ≈300 м, построенная по данным аэроэлектроразведки методом переходных процессов Горевского полиметаллического узла, находящегося в южной части Енисейского кряжа.

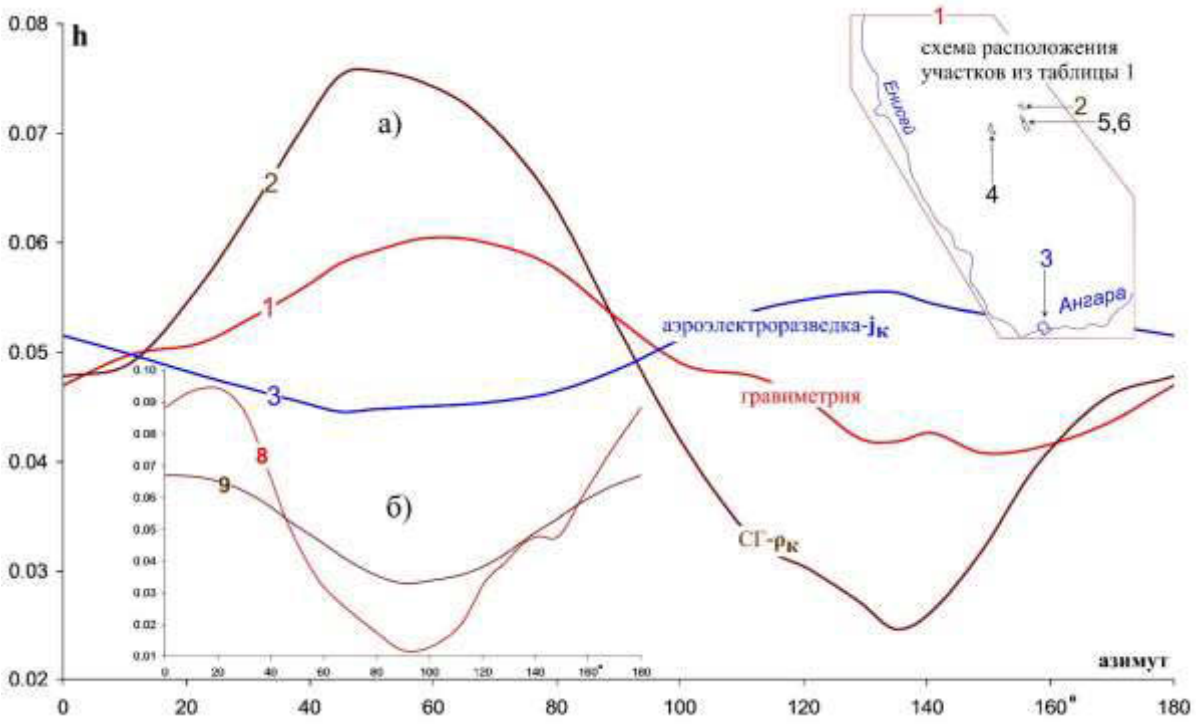


Рис. 6. Функция азимутального состояния гравитационного и электрических полей на разных участках Енисейского кряжа (а) и Озерновском золоторудном поле на Камчатке (б). Номера кривых соответствуют номерам участков в таблице 1.

Таблица 1. Корреляционная матрица функций азимутального состояния гравитационного и электрического полей Енисейского кряжа, севера п-ва Камчатка и западной Австралии.

N	Параметр поля_участок (метод, установка)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Δg^1_Енисейский кряж (гравиметрия)	1	**0,93**	**-0,95**	**0,84**	**0,98**	**0,97**	0,51	-0,19	-0,17
2	ρ_k^2_Григорьевский (электроразведка, СГ[4])		1	**-0,98**	**0,95**	**0,96**	**0,98**	0,25	0,08	0,14
3	J_k^3_Горевский узел (аэроэлектроразведка, МПП[5])			1	**-0,94**	**-0,98**	**-0,99**	-0,31	-0,03	-0,07
4	ρ_k_Уволга (электроразведка, СЭП[6])				1	**0,87**	**0,93**	0,00	0,34	0,36
5	ρ_k_Правобуяновский (электроразведка, СГ)					1	**0,99**	0,49	-0,16	-0,13
6	ρ_k_Успенский (электроразведка, СГ)						1	0,36	-0,02	0,01
7	Δg_Au-провинция Калгурли, Австралия (гравиметрия)							1	-0,56	-0,68
8	Δg_Озерновское рудное поле, Камчатка (гравиметрия)								1	**0,97**
9	ρ_k_Озерновский, Камчатка (электроразведка, СГ)									1

Исходные данные для работы любезно предоставлены геологической службой Новоангарского обогатительного комбината. На рассчитанной по этим данным карте левосдвиговых зон сжатия/растяжения известные рудные объекты занимают вполне однозначное положение. Они либо примыкают (Горевское месторождение), либо прямо контролируются (рудопроявление Картичное) наиболее интенсивной зоной левосдвигового сжатия *I* ССЗ простирания. Эта протяженная зона (~ 7 км) вместе с субпараллельной ей зоной *II* и секущими их зонами *III* и *IV* образуют замкнутую область, ограниченную зонами геодинамического сжатия (рис. 7 б). Крупное Горевское свинцово-цинковое месторождение занимает в этом своеобразном геодинамическом бассейне внутреннее положение, причем его главные рудные тела, восточным флангом примыкающие к наиболее интенсивной зоне левосдвигового сжатия *I*, простираются внутрь бассейна в виде интенсивной левосдвиговой зоны растяжения, которую можно интерпретировать как зону локального межсдвигового рифтинга. Если в течение продолжительного отрезка времени направление вектора регионального тектонического усилия не менялось, то можно предположить относительную устойчивость конфигурации зон сжатия/растяжения в пределах Горевского узла и предложить простую геодинамическую модель формирования в нем крупного месторождения. Согласно этой модели в периоды тектонической активизации зоны сжатия являются источниками аномально высоких пластовых давлений гидротерм, интенсивно перекачивающих рудоносные флюиды от зон сжатия в стороны зон разгрузки, т.е. в зоны растяжения, и далее к местам депонирования рудного вещества. В периоды же тектонического затишья зоны сжатия выступают в роли естественных барьеров на пути рассеяния гидротерм из центральных областей за пределы геодинамического бассейна. Цикличное функционирование подобного механизма продолжительное время при пульсационном режиме сейсмотектонической активности и наличии благоприятных условий для депонирования руд позволяет накопить крупные залежи. Наиболее перспективные участки рудоотложения, согласно этой модели, должны находиться вблизи интенсивных зон сжатия и тяготеть к внутренним частям замкнутых геодинамических бассейнов. Вблизи же незамкнутых участков линейных зон сжатия или на их пересечениях локализуются лишь мелкие месторождения и рудопроявления.

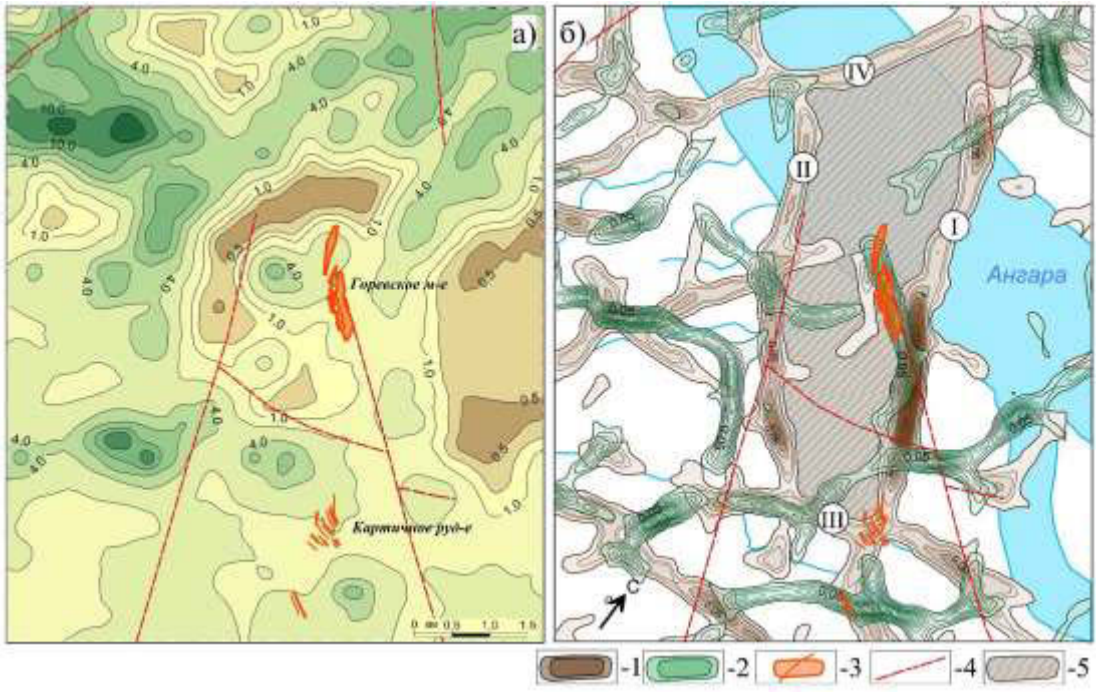


Рис.7. Карты удельной электропроводности (См) Горевского рудного узла (а) и геодинамических зон левосдвигового сжатия/растяжения (б) с потенциалами (в усл.ед) сжатия – 1 и растяжения – 2; 3 – объемные и жильные тела полиметаллических руд; 4 – тектонические нарушения; 5 – область геодинамического бассейна. Остальные обозначения в тексте.

Рассмотрим в рамках данной интерпретации общий случай незамкнутого парагенезиса левосдвиговых структур сжатия/растяжения на примере типичного золоторудного участка Енисейского кряжа. В пределах участка известно одно мелкое месторождение золота и три рудопроявления, проведен типовой комплекс опережающих геофизических (электроразведка методом вызванной поляризации и магниторазведка) и геохимических работ, в частности, рентгенофлуоресцентный экспресс-анализ рыхлых отложений на мышьяк (рис. 8 а). Месторождение практически не находит отражения в измеренных полях, т.к. относится к типу слабо окварцованных зон метасоматически измененных пород с незначительными вариациями физических свойств. В 900 м к северо-востоку от него контрастно выделяется лишь протяженная зона надвига северо-западного простирания, не являющаяся предметом поисков. Негативное отношение к информативности геофизических методов, складывающееся при поисках таких слабоконтрастных объектов, несколько изменилось после проведения частотно-азимутального анализа данных электроразведки. Картирование азимутальных состояний низкочастотной составляющей ($2ns$ = 200м, рис.1 а) поля электрического сопротивления в диапазоне азимутов анализа 30-60º выявило вблизи месторождения дуплексную аномалию $Д_1$, связанную, как это следует из деформационно-сдвиговой модели поля, с наличием отдельного деформированного блока пород, вероятно, и включившего в свой состав месторождение (рис. 8 б). С востока дуплекс $Д_1$ граничит с положительной ветвью значительно более протяженного и более низкочастотного дуплекса $Д_2$ (отрицательная ветвь дуплекса $Д_2$ находится за пределами участка), коррелированного с главной надвиговой зоной. Сложный характер сдвиговой тектоники в районе месторождения установлен по данным картирования левосдвигового парагенезиса зон сжатия/растяжения (рис. 8 в). В этом парагенезисе месторождение занимает уже знакомое нам положение в непосредственной близости от интенсивной зоны левосдвигового сжатия.

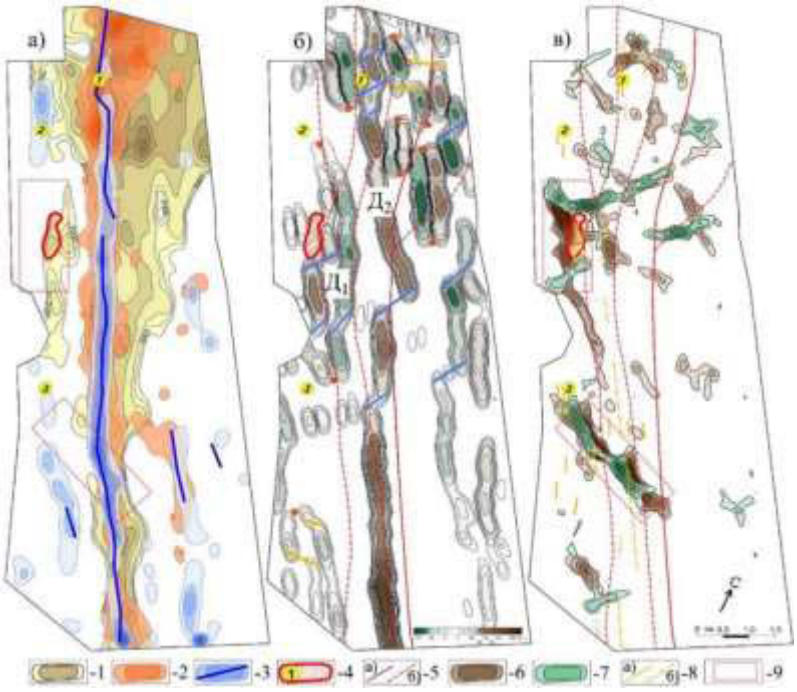


Рис. 8. Геофизические поиски золотого оруденения в пределах типичного участка Енисейского кряжа: а) карты локальных аномалий: 1 - электрического поля (Ом·м), 2 – содержаний мышьяка (г/т), 3 – поля вызванной поляризации (%) и осей магнитных аномалий >10 нТл, 4 – контур месторождения и точки рудопроявлений; б) дуплексная структура азимутального состояния электрического поля при азимуте анализа 53º (обозначения элементов структуры на рис.1), 5 – разломы: а) – неясного типа, б) – надвиги; в) геодинамический ансамбль левосдвиговых зон сжатия (6) и растяжения (7), 8 а) – кварцевые жилы, б) – зоны бластомилонитов; 9 – рудоперспективные участки.

Оконтуривающие месторождение с юга и севера зоны растяжения интерпретируются как флюидопроводники от зоны сжатия в направлении области депонирования рудного вещества. Сама же область депонирования, или рудоотложения представляет собой относительно высокоомный (> 2000 Ом·м) механически жесткий блок компетентных пород, долговременная трещиноватость которых и могла стать благоприятной средой для прожилковой кварц-золоторудной минерализации (рис 8 а). К востоку от рудопроявления *3* (рис. 8 в) выделен участок с таким же контрастным, как на месторождении, но имеющим другой структурный рисунок левосдвиговым парагенезисом зон сжатия/растяжения с ярко выраженной субколлинеарностью и взаимной вложенностью зон сжатия/растяжения. На первый взгляд, такой структурный рисунок должен отражать условия, более благоприятные для формирования окварцевания жильного типа с частыми пережимами и менее благоприятные для формирования объемного метасоматического окварцевания прожилкового типа. Однако проверить это предположение можно будет только после буровой заверки выделенной геодинамической аномалии, проявленной на поверхности лишь мозаичным и слабоконтрастным литохимическим ореолом золота.

Выводы

Повторим основные выводы исследования. Применение оригинального набора методов анализа поля позволил выявить дуплексную структуру низкочастотных аномалий гравитационного поля Енисейского кряжа и предложить деформационно-сдвиговую модель их формирования. Согласно этой модели, в результате изгиба отдельных блоков горных пород и перераспределения их плотности, в низкочастотной части спектра гравитационного поля образуются пары синформных, относительно сближенных и сопоставимых по интенсивности аномалий противоположного знака, названные гравитационными дуплексами. Непрерывность простирания разнополярных аномалий гравитационных дуплексов часто нарушается флексурными перегибами, переходящими в левые или правые сдвиги разной амплитуды. Области между сдвигами одного кинематического знака могут интерпретироваться, как области межсдвигового сжатия или растяжения и быть объединены в протяженные зоны.

Картирование таких зон в пределах Енисейского кряжа позволило установить асимметрию пространственной корреляции золоторудных объектов с право- и левосдвиговыми зонами сжатия/растяжения, выделив левосдвиговый парагенезис как более перспективный для геодинамического контроля золотого оруденения.

Сильная корреляционная связь, установленная между функциями азимутального состояния гравитационного и электрического полей, измеренных в разных частях Енисейского кряжа (на фоне подчеркнутого отсутствия такой связи с полями, измеренными в других регионах Земли), позволяет отнести низкочастотные составляющие электрического сопротивления, наравне с гравитационным полем, к деформационно-чувствительным полям. Это открывает возможность объективного анализа геодинамических условий формирования рудных месторождений в масштабах отдельных поисковых участков, принципиально изменив при этом геологическую информативность геофизических методов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Знаменский С.Е., Знаменская Н.М.* Роль сдвиговых дуплексов в региональном структурном контроле позднепалеозойского золотого оруденения Магнитогорской мегазоны (Южный Урал) // Литосфера, №4, 2009, *83–92.*
2. *Ландау Л.Д., Лившиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. II. Теория поля. – М.: Наука, 1988. – 512 с.
3. *Макеев С.М.* Пространственная корреляция гравитационного поля и золоторудных объектов Енисейского кряжа // Руды и металлы, №3, 2014, с. 17-26.
4. *Макеев С.М.* Решение двух задач геодинамики гравиструктурным методом // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири, 2016 (4), 63-74

5. *Митрохин А.Н., Сорокин Б.К., Саядян Г.Б.* Сдвиговые дуплексы и их рудоносность // Структурные парагенезисы и их ансамбли. М.: ГЕОС, 1997,112–114.
6. *Николаевский В. Н.* Собрание трудов. Геомеханика. Том 1. Разрушение и дилатансия. Нефть и газ. - М. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика, Институт компьютерных исследований, 2010. - 640 с.
7. *Фридовский В.Ю.* Сдвиговые дуплексы месторождения Бадран (северо-восток Якутии) // Изв. ВУЗов. Геология и разведка, №1, 1999, 60–66.

THE CONNECTION OF THE GOLD MINERALIZATION OF THE YENISEI RIDGE WITH STRUCTURES OF LEFT-HANDED COMPRESSION AND STRETCHING

S.M. Makeev

Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

Introduction

The main idea of this report is to demonstrate the possibilities of geophysical methods in studying the deformed state of rocks, in particular, shear strains. One of the main parameters of the change in the deformed state of rocks is the change in their volume. On the one hand, the volume performs a normalizing function in calculating the density and other physical properties of rock samples studied in laboratory conditions. On the other hand, when the rocks are deformed under natural conditions, the volume changes in an intricate way, changing from a normalizing parameter of massiveness of individual rock samples to an independent value of the voidness of the geological space as a whole. At the same time, being in the denominator of the corresponding formulas, the volume affects the physical properties of the rocks and the associated geophysical fields as much as their material composition.

Of the two physical processes, changes in the volume of solids, - dilatation and dilatancy, - the second one is of undoubted interest. Is an irreversible process of changing the volume of rocks in the process of cataclastic flow, shear deformations and crack opening. The nonlinearity of the rate of these processes is the reason for the localization of their results in the form of bands or slip zones within which both dilatancy compression and dilatancy stretching of rocks can occur.

The mapping of the dilatancy compression and stretching bands by geophysical methods is hampered by one principal circumstance. In the framework of the modern field model, which relies on the theory of potentials of point masses (in the case of a gravitational field) or point charges (in the case of an electric field), only two types of field dispersion-amplitude and frequency -are studied. This is not enough for practical geology. From the field of view, the azimuthal dispersion of the field arises due to the anisotropy of the tectonic pressure vector and best describes the deformed state of the rocks.

One of the goals of this report is to try and fill this gap. Since it is difficult to complete the theory of gravitational potential by exact equations of thermodynamics (in the open system they must contain a time variable), a morphostructural approach is proposed for studying the gravitational field. The initial idea of this approach is that the map of any measured field reflects all the features of the spatial distribution of that physical property of the rocks to which this field is defined, including the change in their density due to volume change.

The second goal of the report was to substantiate the equivalence of the azimuthal structures of the gravitational and electric fields. In addition to the general cognitive value, such a substantiation significantly expands the interpretation capabilities of electrical prospecting in the study of shear deformations under the local forecast of gold ore objects.

In practical terms, proceeding from the assumption that geodynamic events of a regional scale lead to irreversible changes in the density of rocks due to a change in their volume, the report attempts to isolate the zone of right and left-handed compression and stretching in the Yenisei Ridge and to study their spatial correlation with the sample From 575 gold ore objects of different rank of productivity: 430 points of mineralization, 126 ore occurrences and 19 deposits with reserves of more than 10 tons.

Methods of research

To study the gravitational field, three original methods were consistently applied: frequency-azimuthal analysis of the field in the spatial domain, a gravistructural analysis for identifying zones of inter-shear compression and stretching, and a method of spatial correlation of linear and point objects.

Frequency-azimuth analysis

The approach proposed to the study of deformation anomalies of the gravitational field is based on a more general method of frequency-azimuthal analysis of the field, which was presented in [2]. Without repeating, we note that the strike azimuth is the main attribute of spatially-oriented objects and is geometrically interpreted as a ray. As a result, two-dimensional analysis elements (pixels, ellipses, angular segments, etc.) and integration operations inside them are not used in the frequency-azimuth method. Integration inside two-dimensional elements with a priori unknown weight functions along different azimuths inevitably leads to confusion of information at the central point of such elements, and hence to distortion of the azimuthal dispersion of the field under study (especially in the low-frequency part of the spectrum). Therefore, in the method only differential procedures of mathematical data processing along linear spatial elements, called azimuth-oriented segments, are applied. The latter are one-dimensional analogs of two-dimensional elements used by other methods of frequency expansion of the field in the spatial domain.

The initial data of the gravitational field of the Yenisei Ridge are represented by a 1x1 km matrix of the anomalous component in the Bouguer reduction. The frequency-azimuth analysis carried out from these data made it possible to decompose the gravitational field in the contour of the studied area (80,000 km^2) into a set of azimuthal states, each of which represents the amplitude distribution of the field at one spatial frequency in one azimuth direction. The analysis is performed over the entire range of azimuths and spatial ones available on a square grid.

A low-frequency component of the field corresponding to the minimum linear size of the anomalies of 20 km was used for the subsequent gravity structure analysis, of which an axial part with a width of ≈ 10 km is selected, which preserves the sign and the field amplitude along the axis of the anomaly.

Gravistructural analysis

On maps showing individual azimuthal states of the field, the axial lines of low-frequency gravitational anomalies have a duplex structure. The duplex structure manifests itself in the fact that the low-frequency components of the gravitational field form pairs of synchronous, relatively close and comparable in intensity anomalies of the opposite sign. Together with the characteristic points of conjugation, or closure, such bipolar anomalies on the map look like relatively isolated objects called gravitational duplexes. The continuity of the heteropolar anomalies of gravitational duplexes is often violated by flexural bends that turn into left or right shifts of different amplitudes. The regular structure of gravitational duplexes allows us to formulate a hypothesis about their deformation nature. The essence of the hypothesis lies in the fact that the action of the deforming force $\boldsymbol{F}$ on a block of rocks restricted in space causes a regular bending of the latter, a redistribution of its volume and density, and, as a consequence, the formation of a duplex structure of gravitational anomalies (Fig. 1, a). The analysis of the latter makes it possible to study the azimuthal structure of gravitational duplexes as a source of nontrivial information on the tectonic deformations of rock bends "recorded" in the form of density inhomogeneities.

Based on this hypothesis, a deformation-shear model of the gravitational field is proposed, according to which the right and left shifts of the polarity anomalies of duplexes are of a deformation nature, and the regions between the shifts of one kinematic sign are interpreted as regions of one dynamic sign-either inter-shear compression or stretching (Fig. 1, b). In this case, the areas of shifts of one kinematic and dynamic sign can be combined into extended shear bands and interpreted as zones of left or right-lateral compression or stretching (Fig. 1, c).

It should be especially noted the secant character of the strike of the shear bands with respect to gravitational anomalies, and the absence of any connection between the former and the frequency or amplitude characteristics of the latter. In this sense, the shear bands are pure structural phenomena for which the field is only a carrier of deformations. In order to give a quantitative measurement and the possibility of mapping the compression and expansion zones, an inter-shear potential is calculated for them ($P = \frac{h}{4l}(c+e)(\cos\alpha_1 + \cos\alpha_2)$), taking into account the dimensions (*c, e, l*) and the degree of geometric distortion of the geological space ($\cos\alpha_1$, $\cos\alpha_2$) in the region of the deformation parallelogram (Fig. 1, d), and also the function of the azimuthal state of the field *h*.

As a result of the gravitational analysis, inter-shear potentials were calculated and the zones of compression and extension of the Yenisei Ridge separated by right and left shifts are plotted (Fig. 3 shows maps of the left-shift zones).

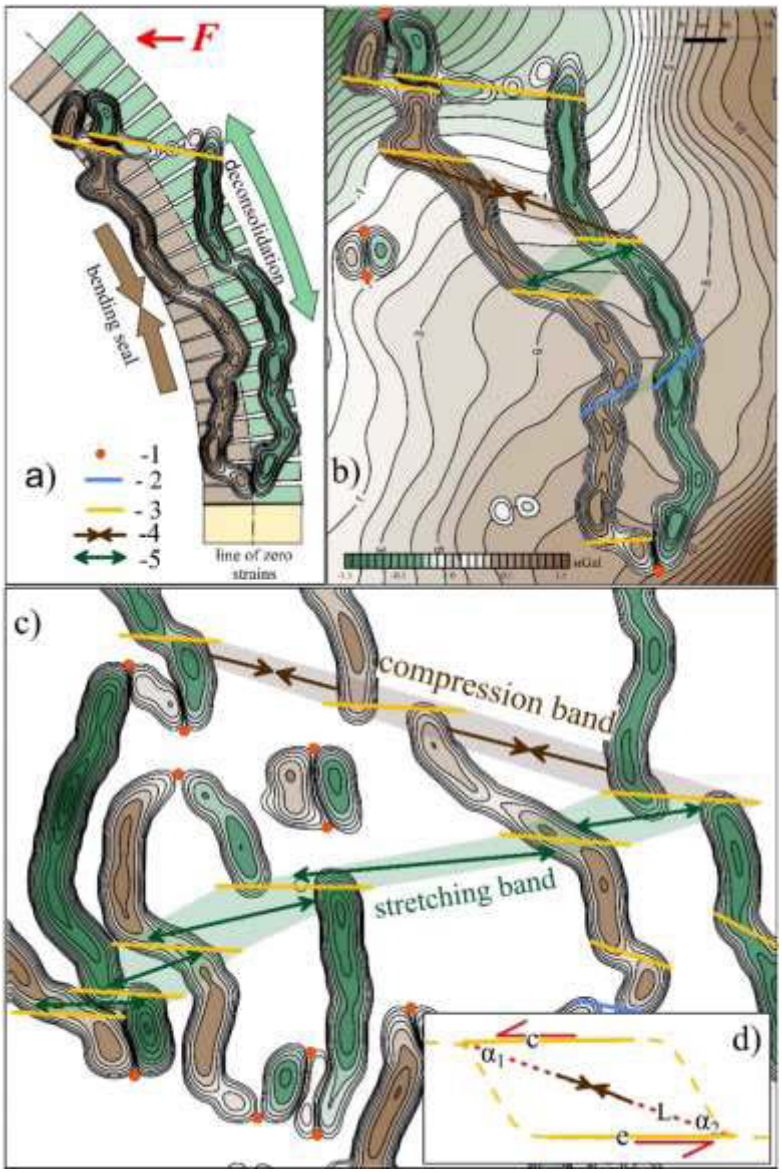


Fig. 1. Deformation-shear model of the field: a) the formation of a gravitational duplex with a shift at a mechanical bending of the block by force **F**; elements of the gravitational duplex: 1 – points of closure, shifts: 2 – right, 3 - left; b) geometrization of the areas of inter-shear compression – 4 and stretching – 5 within an individual gravitational duplex against the background of the original field; c) geometrization of the bands of inter-shear compression and stretching; d) deformation parallelogram.

The azimuthal function *h* is the main tool for analyzing the azimuthal dispersion of the gravitational field. It is calculated as a weight function of the integral field intensity along one or another azimuth. Due to the fact that duplex anomalies are bipolar, the integration is carried out modulo. For the anomalies of the spatial frequency of 20 km, which we accepted to study the gravitational field of the Yenisei Ridge, the function *h* is shown in Fig. 5, a.

Spatial correlation analysis

To study the spatial correlation of gold ore objects of the Yenisei Ridge (points of mineralization, ore occurrences and gold deposits) with zones of inter-shear compression and stretching (further compression / stretching), the method of statistical analysis of the distance of point objects from the axial lines of extended objects is applied. The essence of the method consists in calculating the function of the empirical distribution of the distance *d* of the point object from the nearest compression or stretching axis (Fig. 2, a) and comparing this function with its random analogue - the function of the random distribution of d_0 (Fig. 3). Within the analysis area, the distribution of d_0 is general, and its shape is determined by the spatial density of the compression/expansion zones. The positive difference $d-d_0 > 0$ in some interval of values of d is considered a measure of non-random finding of the investigated objects in this interval in comparison with adjacent intervals.

Results of the study

The mapping with the help of the gravistructural method of the zones of inter-shear compression/stretching and the analysis of spatial correlation with these zones of gold ore objects of different productivity rank allowed us to establish a number of interesting trends.

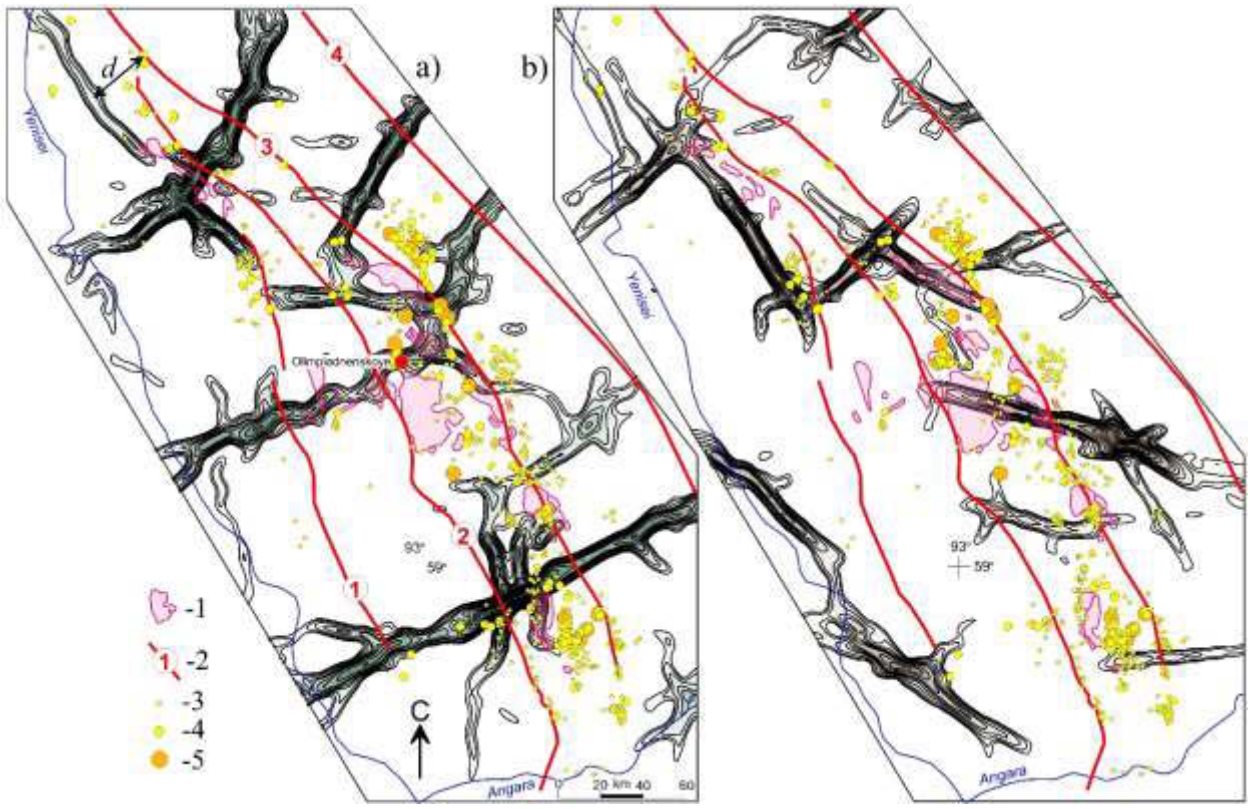


Fig. 2. Zones of left-handed extension (a) and compression (b) in the Zaangar part of the Yenisei Ridge: 1– collisional granites of the Tatar-Ayahtin and Gurakhtin complexes; 2 – large faults (1 – Angarsky, 2 – Tatarsky, 3 Ishimbinsky, 4 - Angara-Bakhtinsky); Gold ore objects: 3 – points of mineralization, 4 – ore occurrences, 5 – deposits of more than 10 tons.

In the series "points of mineralization-ore occurrences-deposits", the excess density of the distribution $d\text{-}d_0 > 0$ for the right-shearing compression/expansion zones naturally shifts in the direction of increasing d (Figures 3a_2, b_2, c_2, d_2, e_2, f_2), whereas for the left-shearing compression/stretching zones, the trend is reversed (Fig. 3a_1, b_1, c_1, d_1, e_1, f_1).

The weighted average distance of gold ore objects from the compression/expansion zones, calculated from the distribution curves of the d value, indicates the tendency of a regular approach of gold ore objects as their rank increases with the left-handedly compressed compression and expansion zones, which makes it possible to unite these zones into a single left-handed-engine structural paragenesis. For the right-hand kinematics zones, the trend is reversed (Fig. 4). The longest zones of the left-winged extension of the Yenisei Ridge occupy a secant (almost orthogonal) position with respect to the main regional disturbances of the northwest strike. At the same time, the largest gold ore deposit of the ridge, the Olimpiadnenskoye, is directly cntrolled by one of tese zones (Fig. 2, a).

Comparison of the functions of the azimuthal state of the gravitational field with the electric resistance and electrical conductivity fields, measured by different methods and installations of aerial and ground electrical reconnaissance, establishes a strong correlation between the low-frequency components of these fields in different parts of the Yenisei Ridge (Fig. 5, a, Table 1). The absence of such a correlation with the functions of the azimuthal state of the same types of fields, but in other regions of the Earth (Kamchatka and Western Australia), suggests a general regional mechanism for the formation of low-frequency components of the Yenisei Ridge.

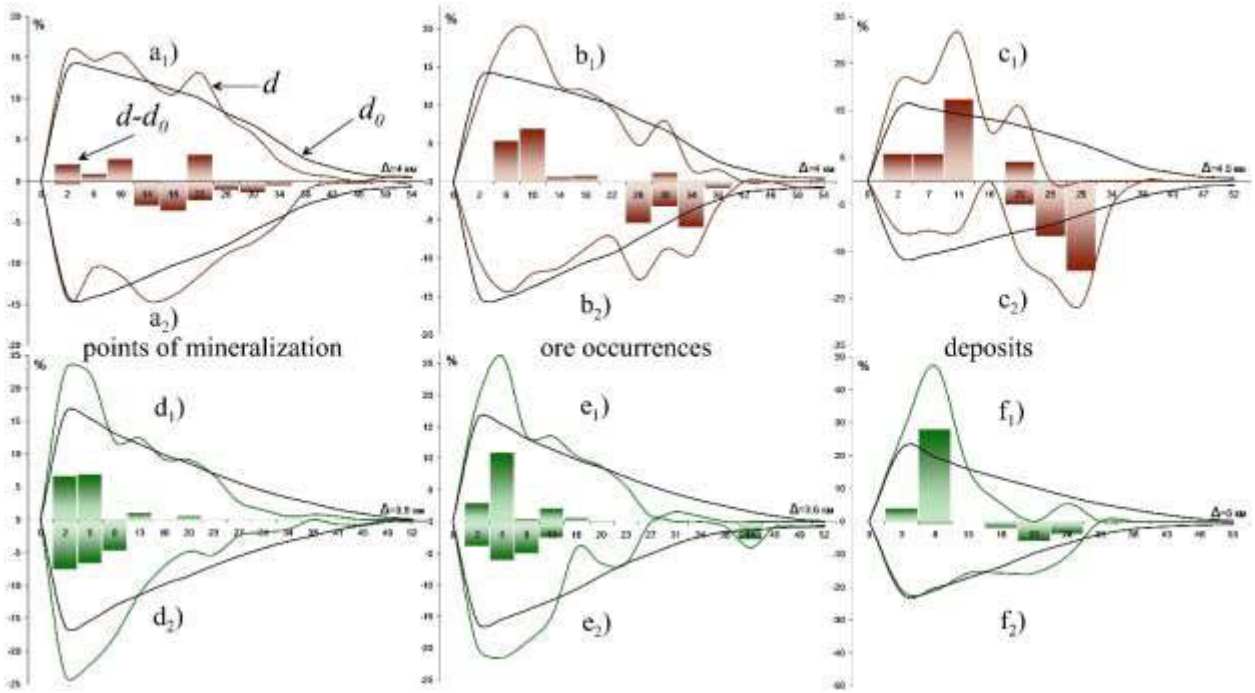


Fig. 3. Distance distribution function d of mineralization points – $a_{1,2}$), $d_{1,2}$); Ore occurrences – $b_{1,2}$), $e_{1,2}$) and deposits – $c_{1,2}$), $f_{1,2}$) from the compression zones of the left-shift – a_1) b_1) c_1) and right-shift kinematics – a_2) b_2) c_2) and stretching zones of the left-shift – d_1) e_1) f_1) and right-shift kinematics - d_2) e_2) f_2). Column charts are the distribution of the quantity $d\text{-}d_0 > 0$; Δ -– grouping interval d.

This mechanism is connected, in our opinion, with a single azimuthal structure of regional tectonic deformations and is manifested in the form of a correlation between the functions of the azimuthal state of the fields under consideration, which is weakly dependent on the scale and type of research. One of the first facts that directly confirmed this assumption outside the Yenisei Ridge is the high correlation level (0.97) established between the functions of the azimuthal state of the gravitational and electric fields of the Ozernovskoe ore field in Kamchatka (Fig. 5, b, Table 1). The results

of the correlation analysis make it possible to expand the scope of the deformation-shear model of the gravitational field, extending it to electric fields. This, firstly, opens the possibility of geodynamic analysis of shear tectonics within local search sites and, secondly, extends the range of geological problems solved by electrical prospecting.

Discussion

We discuss two main results of the study. The first argues that the location of the gold ore deposits of the Yenisei Ridge is controlled by zones of left-shift extension, forming a single structural paragenesis together with the zones of the left-shift compression (Fig. 4). How random is this result, obtained by the statistical method? Structural-geological studies performed in various metallogenic provinces of Russia and the world show that the shear zones are very favorable for localization of gold mineralization of hydrothermal genesis. For example, in work [1] it is established that the regional control of the late Paleozoic gold mineralization of the Magnitogorsk megazone in the southern Urals is determined by its confinement to the left-sided transpressive (combining deformations of simple shearing and compression) to the zones, and within the latter to the sub-zones Stretching of the same kinematic sign.

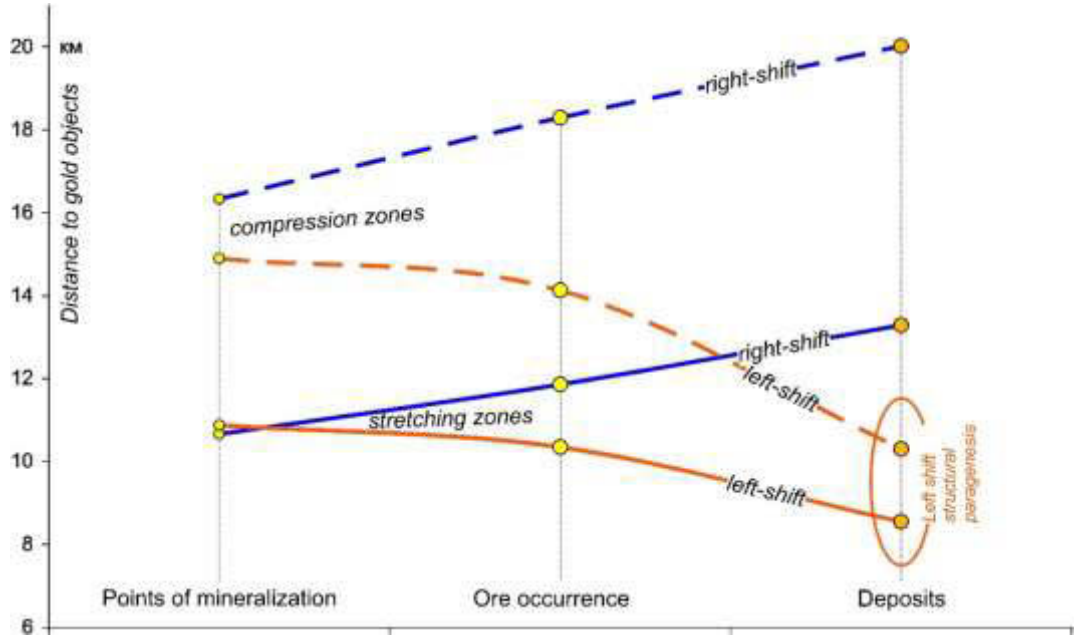


Fig. 4. Trends of the weighted average remoteness of gold ore objects of the Yenisei Ridge from zones of inter-shear compression and stretching of different kinematic signs.

According to the authors data, "stretch diplexes play a leading role in regional structural control of gold-sulfide, gold-sulphide-quartz and gold-quartz deposits of the Magnitogorsk megazone" [1]. Thus, the result obtained on the leading ore-controlling role on the Yenisei Ridge of the left-handed-motion paragenesis of the compression/expansion zones does not contradict the data on the Southern Urals.

The second result of the study is to establish the unity of the deformation nature of the low-frequency components of the gravitational and electric fields of the Yenisei Ridge (Fig. 5, Table 1). The statement of this fact, which requires further and comprehensive verification, makes it possible to begin the study of geodynamic compression/expansion zones on a geophysical basis, not only on the regional scale (using gravimetry), but also on local (using electrical prospecting) prediction. Let us illustrate the first experience of this new possibility with one example from the practice of work on the Yenisei Ridge.

Figure 6 (a) shows a map of the low-frequency component of the specific electric conductivity of rocks at depths of ≈300 m, constructed from aerial survey data by the transient process of the Gorevsky polymetallic node, located in the southern part of the Yenisei Ridge.

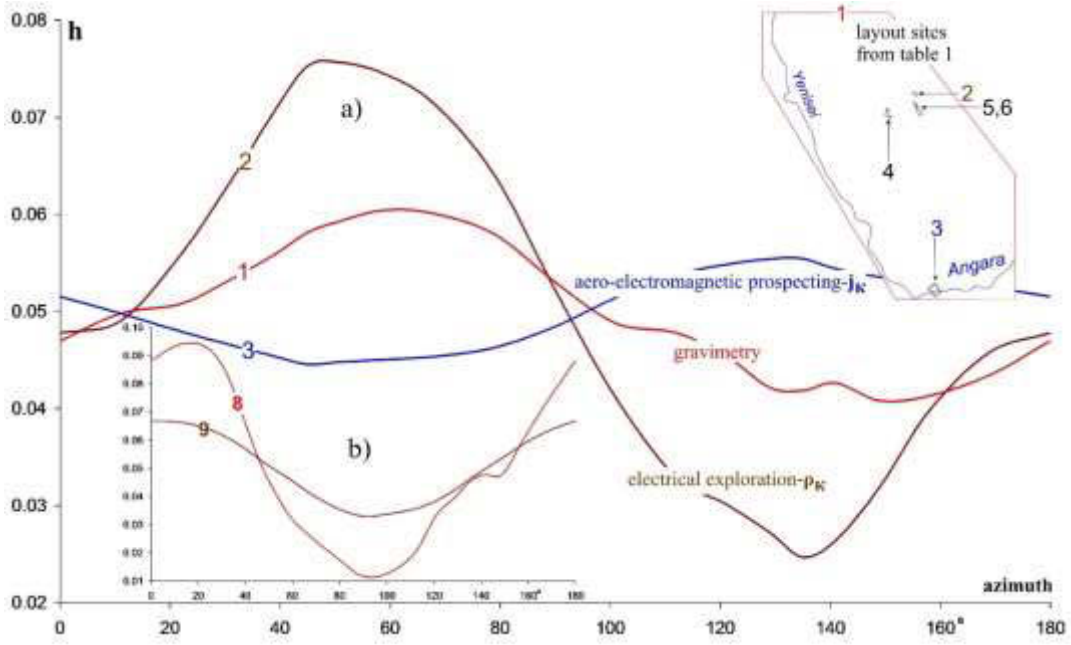


Fig. 5 Function of the azimuthal state of the gravitational and electric fields at different sites of the Yenisei Ridge (a) and the Ozernovskoye gold ore field in Kamchatka (b). The curve numbers correspond to the section numbers in Table 1.

Table 1. Correlation matrix of the functions of the azimuthal state of the gravitational and electric fields of the Yenisei Ridge, the north of the Kamchatka peninsula and western Australia.

N	Field_Set_Field Parameter (Method, installation)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Δg^1_ The Yenisei Ridge (gravimetry)	1	**0,93**	**-0,95**	**0,84**	**0,98**	**0,97**	0,51	-0,19	-0,17
2	ρ_k^2_ Grigoryevsky (electrical exploration, SG^4)		1	**-0,98**	**0,95**	**0,96**	**0,98**	0,25	0,08	0,14
3	J_k^3_ Gorevsky deposit (aerial survey, TEM^5)			1	**-0,94**	**-0,98**	**-0,99**	-0,31	-0,03	-0,07
4	ρ_k_ Uvolga (electrical exploration, SES^6)				1	**0,87**	**0,93**	0,00	0,34	0,36
5	ρ_k_ Pravoubayanovsky (electrical exploration, SG)					1	**0,99**	0,49	-0,16	-0,13
6	ρ_k_ Uspenskiy (electrical exploration, SG)						1	0,36	-0,02	0,01
7	Δg_ Au-province of Kalgoorlie, Australia (gravimetry)							1	-0,56	-0,68
8	Δg_ Ozernovskoe ore field, Kamchatka (gravimetry)								1	**0,97**
9	ρ_k_ Ozernovskiy, Kamchatka (electrical exploration, SG)									1

1 – Buge anomaly (мGal); 2 – specific electrical resistance (Ohm·m); 3 – conductivity (Sм); 4 – middle gradient setting; 5 – method of transient processes; 6 – symmetrical electroprofile setting.

The known ore objects occupy a completely unambiguous position on the map of the left-shifting zones of compression/extension calculated from this data. They either adjoin (the Gorevskoye deposit), or are directly controlled (the Kartichnoy ore occurrence) the most intense zone of the left-handed compression. This extended zone (~ 7 km), together with its subparallel zone *II* and the secant zones *III* and *IV*, form a closed region bounded by zones of geodynamic compression (Fig. 6 b). The large Gorevskoye lead-zinc deposit occupies an internal position in this peculiar geodynamic basin, and its main ore bodies adjacent to the most intense zone of the left-handed compression *I* extend to the interior of the basin in the form of an intensive longitudinally stretched stretch

zone, which can be interpreted as a zone of local inter-shear rifting. If for a long period of time the direction of the regional tectonic force vector did not change, then one can assume the relative stability of the configuration of the compression/extension zones within the Gorevsky site and suggest a simple geodynamic model for the formation of a large deposit in it. According to this model, during periods of tectonic activation, compression zones are sources of abnormally high reservoir pressures of fluids, which actively pump ore-bearing fluids from the compression zones to the sides of the unloading zones, i.e. in the stretching zone, and further to the places of deposition of ore matter. During periods of tectonic calm, the compression zones act as natural barriers to the dispersion of fluids from the central regions beyond the geodynamic basin. The cyclic functioning of such a mechanism for a long time under the pulsating regime of seismotectonic activity and the presence of favorable conditions for the deposit of ores allows the accumulation of large deposits. The most promising areas of ore deposition, according to this model, should be near the intense compression zones and gravitate toward the interior parts of closed geodynamic basins. Near the non-closed sections of the linear compression zones or at their intersections, only small deposits and ore occurrences are localized.

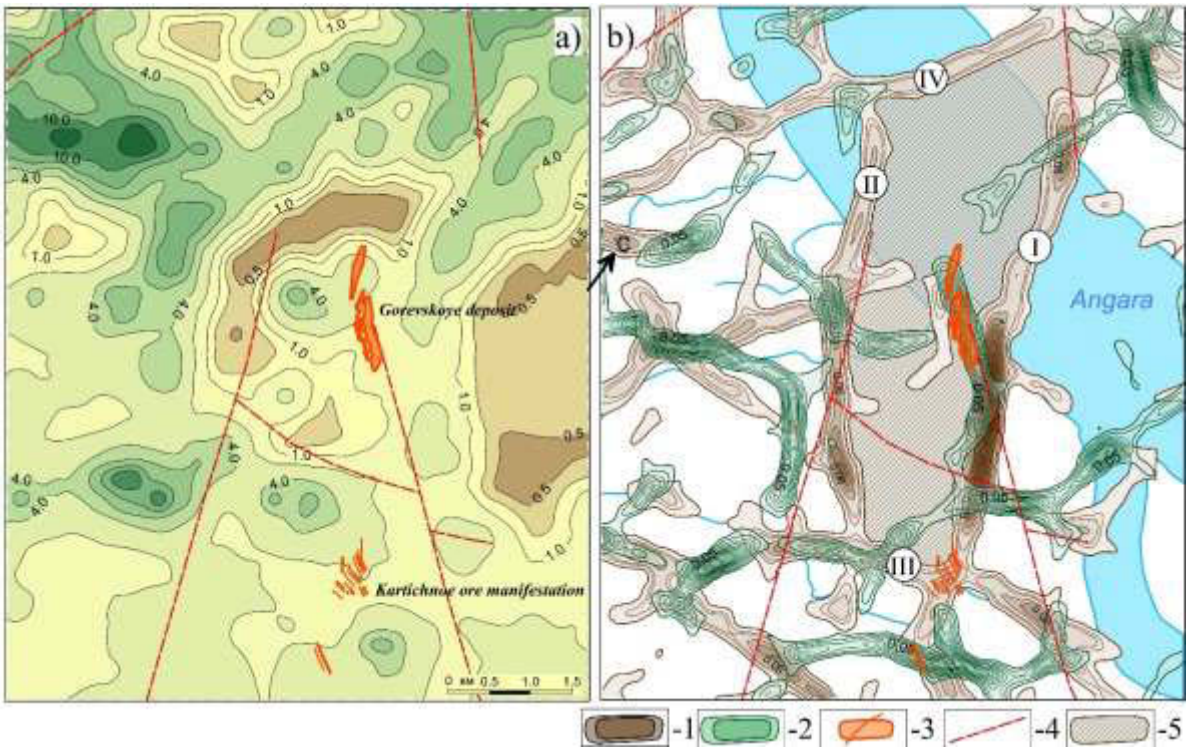


Fig. 6. Maps of the specific electrical conductivity (Sm) of the Gorevsky ore node (a) and the geodynamic zones of the left-handed compression/stretching (b) with the potentials (in condi- tions) of compression – 1 and stretching – 2; 3 -– volumetric and veined bodies of polymetallic ores; 4 – tectonic disturbances; 5 – region of the geodynamic basin. The rest of the notation in the text.

Conclusions

Let's repeat the main conclusions of the study. The use of the original set of field analysis methods made it possible to reveal the duplex structure of low-frequency anomalies of the gravitational field of the Yenisei Ridge and to propose a deformation-shift model of their formation. According to this model, as a result of the bending of individual blocks of rocks and the redistribution of their density, pairs of synchronous, relatively close and comparable in intensity anomalies of the opposite sign are formed in the low-frequency part of the spectrum of the gravitational field, called gravitational duplexes. The continuity of the propagation of the bipolar anomalies of gravitational duplexes is often violated by flexure bends leading to left or right shifts of different amplitudes. The areas between the

shifts of one kinematic sign can be interpreted as inter-shear compression or stretching regions and be combined into extended zones.

The mapping of such zones within the Yenisei Ridge made it possible to establish an asymmetry of the spatial correlation of gold ore objects with right- and left-shifting compression/extension zones, singling out the left-handed-motion paragenesis as more promising for the geodynamic control of gold mineralization.

A strong correlation relation established between the functions of the azimuthal state of the gravitational and electric fields measured in different parts of the Yenisei Ridge (against the background of the stressed absence of such a connection with fields measured in other regions of the Earth) allows us to classify the low-frequency components of the electrical resistance, along with the gravitational field, Deformation-sensitive fields. This opens the possibility of an objective analysis of geodynamic conditions for the formation of ore deposits on the scales of individual search sites, fundamentally changing the geological information content of geophysical methods.

REFERENCES

1. Znamensky S.E., Znamenskaya N.M. The role of shear duplexes in the regional structural control of the Late Paleozoic gold mineralization of the Magnitogorsk megazone (Southern Urals) // Lithosphere, No. 4, 2009, 83-92.
2. Makeev S.M. Spatial correlation of the gravitational field and gold ore objects of the Yenisei Ridge // Ores and Metals, No. 3, 2014, p. 17-26.

ПЕРСПЕКТИВЫ ВЫЯВЛЕНИЯ НОВЫХ КРУПНООБЪЕМНЫХ ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В УГЛЕРОДИСТО-КАРБОНАТНО-ТЕРРИГЕННЫХ КОМПЛЕКСАХ ОБРАМЛЕНИЯ СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

Р.Х. Мансуров

Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов (ФГУП ЦНИГРИ), г. Москва, Россия

На сегодняшний день одним из главнейших золотодобывающих регионов на Востоке РФ является Енисейский кряж. В пределах Енисейской золоторудной провинции ежегодно добывается около 50 т золота [4, 6, 7]. Причем в последние годы наблюдается тенденция к увеличению отработки месторождений коренного золота и, напротив, к сокращению добычи золота из россыпей. В настоящее время в регионе основное внимание золотопромышленных компаний уделяется месторождениям золота с низкими содержаниями металла 1,5-3,0 г/т, но при условии значительных запасов, простой морфологии рудных тел, возможности отработки карьерами и находящиеся в непосредственной близости от действующих предприятий [4, 6]. Увеличение добычи рудного золота в регионе связано с освоением ряда крупнообъемных месторождений – Олимпиаднинского, Благодатного, Ведугинского [4, 6, 7].

Практически все золоторудные месторождения Енисейской золоторудной провинции локализованы в относительно небольшом интервале стратиграфического разреза, включающего (снизу вверх), пенченгинскую свиту, рассматриваемую как начальный рифтогенный комплекс дорифейского протерозойского основания, кординскую свиту нижнего рифея, а также горбилокскую, удерейскую и частично погорюйскую свиты среднего рифея [4, 7]. Мощность этого разреза составляет от 8 до 10 км, а время его формирования порядка 600 млн. лет [4, 6].

Золоторудные объекты Енисейской золоторудной провинции представлены двумя главными геолого-промышленными типами: 1) жильные и жильно-прожилковые зоны золото-кварцевого типа, локализованные преимущественно в терригенных углеродистых отложениях (Советское, Эльдорадо, Аяхтинское, Васильевское и др.); 2) жильно-прожилковые и прожилково-вкрапленные золото-сульфидно-кварцевого и золото-(мышьяковисто)-сульфидного типов в карбонатно-терригенных и терригенных отложениях (Олимпиаднинское, Благодатное, Ведугинское и др.) [5, 8].

Практически все месторождения локализуются в достаточно узкой полосе шириной около 30 км ССЗ простирания между Татарским (с запада) и Ишимбинским (с востока) региональными глубинными долгоживущими рудоконтролирующими разломами. Причем месторождения золото-кварцевого типа локализуются преимущественно в зоне Ишимбинского разлома, а золото-сульфидно-кварцевого и золото-(мышьяковисто)-сульфидного типов тяготеют к экзоконтактам крупных гранитоидных интрузий в зоне динамического влияния Татарского разлома [4, 7].

Большинство месторождений и проявлений Северо-Енисейского рудного района относятся к золото-кварцевому геолого-промышленному типу (Советское, Эльдорадо, Кварцевая Гора, Титимухта и др.) [4]. Вместе с тем, растущую золотодобывающую отрасль района формируют крупнообъемные месторождения золото-сульфидно-кварцевого и золото-(мышьяковисто)-сульфидного типов (Олимпиаднинское, Благодатное, Ведугинское) с низкими средними содержаниями металла [6, 7]. Кроме того, в последние годы наметилась тенденция по переоценке и доразведке золото-кварцевых объектов, с целью увеличения их запасов за счет вовлечения в отработку флангов известных рудных с более низкими содержаниями золота. Ярким примерам переоценки является месторождение Благодатное, относимое в настоящий момент к объектам золото-сульфидно-кварцевого типа [5].

Общей закономерностью является наличие крупнообъемных линейно-изометричных штокверкоподобных минерализованных зон с (прожилково)-вкрапленными рудами преимущественно с золото-сульфидной минерализацией с низкими средними содержаниями золота, не превышающими первые г/т, в осевых частях которых, как правило, устанавливаются стержневые жильно-прожилково-вкрапленные золото-сульфидно-кварцевые зоны с высокими (более 3 г/т) концентрациями металла.

Недавние работы ФГУП ЦНИГРИ, осуществлявшиеся в период 2013-2015 гг. в рамках госконтракта Роснедра МПР РФ («Поисковые работы на большеобъемное золотое оруденение, локализованное в углеродисто-терригенных комплексах в пределах Енисейской, Байкало-Патомской и Верхояно-Колымской золоторудных провинций»), позволили усовершенствовать имеющиеся к подходы в вопросах прогноза и поисков крупнообъемного золотого оруденения.

При прогнозировании крупнообъемных месторождений исследуется широкий спектр геологический информации, главным образом, геологическая, геохимическая, геофизическая изученность территории, данные космодешифрирования, прямые и косвенные признаки золотоносности. В результате составляется результирующая карта прогноза с основными элементами золотоносности, позволяющая выделить наиболее перспективные первоочередные поисковые площади и участки. В конечном итоге на стадии прогноза разрабатываются прогнозно-поисковые модели для разноранговых металлогенических таксонов с выделением эталонных объектов [2].

Для вышеназванных регионов, включая Енисейскую золоторудную провинцию, характерно широкое развитие перекрывающих информативный элювиально-делювиальный слой дальнеприносных отложений, затрудняющих поиски. В таких условиях применяется комплексная методика поисков золоторудных месторождений в сложных горно-таежных ландшафтах, позволяющая в кратчайшие сроки определить перспективы поисковых площадей и участков [1, 3].

Непосредственно поисковые работы осуществлялись по «Экспрессной методике поисков золоторудных месторождений в сложных горно-таежных ландшафтах», позволяющей в кратчайшие сроки оценить золотоносносный потенциал исследуемых площадей и участков [1].

По результатам комплексирования геологических, геохимических и геофизических методов в пределах Енисейской золоторудной провинции выявлена рудоконтролирующая зона складчато-разрывных деформаций (ЗСРД). В пределах последней в углеродсодержащей терригенно-карбонатной толще свит аладьинской и карточки среднего рифея были локализованы крупнообъемные золото-(кварц)-сульфидные минерализованные зоны рудопроявления Южное с бортовыми содержаниями золота 0,3 г/т [3]. Для данного литолого-стратиграфического уровня рифейского разреза Енисейского кряжа коренная золотоносность выявлена впервые.

Геолого-структурная позиция выявленной ЗСРД характеризуется приуроченностью к системе Ишимбинского глубинного долгоживущего разлома ССЗ ориентировке в зоне пересечения разрывными нарушениями более высоких порядков.

В геохимических полях ЗСРД отвечает крупной (2 х 3 км) изометричной аномалии золота во вторичных ореолах рассеяния с содержаниями более 0,01 г/т. В ее пределах установлено несколько аномальных зон с концентрациями более 0,1 г/т, отвечающих положению золотоносных минерализованных зон рудопроявления Южное. Этим зонам отвечают аномальные поля марганца, связанные, вероятно, с широким распространением железо-магнезиальной карбонатизации в пределах минерализованных зон. По периферии аномлий золота и марганца установлены аномальные поля цинка, свинца и серебра.

В геофизических полях рудоконтролирующая ЗСРД и золотоносные минерализованные зоны рудопроявления Южное в ее пределах характеризуется следующим рядом прогнозно-поисковых критериев и признаков:

1. В аномальном магнитном поле выделяется участок «выпадения» (разрушения или «распада») магнитных маркирующих горизонтов в составе погорюйской и аладьинской свит,

в результате гидротермально-метасоматического преобразования первичного осадочно-метаморфогенного пирротина в пирит. Область «распада» структурного рисунка магнитного поля почти точно оконтуривает рудопроявление.

2. Центральная минерализованная зона отмечается низкой радиоактивностью (<4 мкР/ч) за счет существенно карбонатного состава вмещающих пород, а также в результате наложенной железо-магнезиальной карбонатизации. При обработке материалов данных аэрогаммаспектрометрической съемки методом АРК было установлено, что Центральная минерализованная зона в пределах рудопроявления тяготеет к краю области, слабо обогащенной калием и ураном. Повышение урана и калия, вероятно, обусловлено наложенной серицитизацией пород в результате синрудного метасоматоза.

3. По результатам профильных наблюдений установлено, что минерализованные зоны тяготеют к гравитационному минимуму над выходами кварцитовидных песчаников и кварцитов в составе аладьинской свиты, которые также отчетливо выделяются аномалиями высокого кажущегося сопротивления. Пониженная плотность пород, несмотря на широко проявленную железо-магнезиальную карбонатизацию в пределах рудоконтролирующей зоны складчато-разрывных деформаций, наиболее вероятно, связана с повышенной рассланцованностью и трещиноватостью пород. Наиболее перспективная Центральная минерализованная зона выделяется участком пониженного сопротивления за ее счет локализации в рассланцованных слабо углеродистых известковисто-глинистых сланцах. Несмотря на обогащенность минерализованных зон пиритом, они не выделяются аномалиями поляризуемости. Напротив, над Центральной минерализованной зоной наблюдается понижение поляризуемости. Причиной этого является, по всей вероятности, большая мощность зоны гипергенеза в пределах минерализованных зон и повышенная степень окисленности сульфидов.

По результатам геофизических исследований можно заключить, что наиболее информативным геофизическим признаком наложенных гидротермально-метасоматических процессов является «распад» структурного рисунка магнитного поля. Кроме того, обращает на себя внимание пониженная плотность рудовмещающих пород, что может свидетельствовать об их высокой проницаемости для рудонесущих флюидов.

Исходя из выявленных признаков и критериев, можно предполагать выявление новых рудных объектов подобного типа вдоль восточного склона Енисейского кряжа. Золотоносные минерализованные зоны рудопроявления Южное рекомендуются для дальнейшего изучения с целью выявления в их пределах промышленных золоторудных тел.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов А.И. Экспрессный метод поисков золоторудных месторождений в сложных горно-таежных ландшафтах // Руды и металлы, 2014. № 1. С. 36–42.
2. Иванов А.И., Вартанян С.С., Черных А.И. и др. Состояние и перспективы развития минерально-сырьевой базы алмазов, золота, меди, свинца, цинка Российской Федерации (по результатам работ ФГУП ЦНИГРИ за 2012-2015 гг.) // Отечественная геология. 2016. № 5. С. 11-62.
3. Мансуров Р.Х., Зеликсон Б.С., Курмаев А.В. Применение экспрессной методики поисков золоторудных месторождений в горно-таежных ландшафтах на примере поисковых работ на большеобъемное золотое оруденение в пределах Средне-Ишимбинской площади // Руды и металлы. 2015. № 4. С. 39–50.
4. Мкртчьян А.К., Берзон Е.И., Зуев В.К. и др. Прогнозно-поисковые модели основных формационных типов золоторудных месторождений Енисейского кряжа // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Центральной Сибири. Материалы юбилейной научно-практической конференции. Красноярск. ОАО «Красноярскгеолсъемка». 2010. С. 46-62.

5. Сазонов А.М., Звягина Е.А., Полева Т.В. и др. Геолого-структурная позиция и типизация золоторудных полей восточной части Енисейского кряжа // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Центральной Сибири. Материалы юбилейной научно-практической конференции. Красноярск. ОАО «Красноярскгеолсъемка». 2010. С. 94-101.
6. Сердюк С.С., Коморовский Ю.Е., Зверев А.И. и др. Модели месторождений золота Енисейской Сибири. Красноярск // Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2010. 584 с.
7. Совмен В.К., Страгис Ю.М., Плеханов А.А. и др. Геологическое строение золоторудных месторождений и опыт геологического обслуживания сырьевой базы компании «Полюс» в Красноярском крае // Красноярск: ПАО «Полюс», 2009. 208 с.
8. Фисенко В. Г., Макаров В. А. Геохимические критерии и термодинамические условия локалиции золоторудной минерализации Северо-Восточного склона Енисейского кряжа // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 6.

PROSPECTS OF DETECTION OF A NEW LARGE-VOLUME GOLD DEPOSITS IN CARBONACEOUS-CARBONATE-TERRIGENOUS COMPLEXES OF SIBERIAN PLATFORM EDGING

R.Kh. Mansurov

Central Research Institute of Geological Prospecting for non-ferrous and precious metals (FSUE TSNIGRI), Moscow, Russia

Vast majority of gold deposits in the Yenisei ridge is localized in the tuffaceous-carbonate-terrigenous flyshoid carbonaceous sediments of Lower-Middle Riphean (udereyskaya (R_2ud), gorbilokskaya (R_2gr), kordinskaya (R_1kd) series) and Lower Proterozoic (penchenginskaya series (PR_1pn)). There are two main geological and economic types of deposits: gold-sulphide-quartz (gold-bearing mineralized zones with vein-veinlets and vein-disseminated deposits – Olimpiadninskoe, Veduginskoe, Blagodatnoe, etc.) and gold-(low-sulfide)-quartz (veins and systems of veins – Sovetskoe, El'dorado, Ayakhtinskoe, Vasil'yevskoe deposits, etc.). Structurally almost all gold deposits of the Yenisei ridge belong to the belt of SSW orientation width of 40 km between Tatarskiy (from the West) and Ishimbinskiy (from the East) "long-lived" deep ore-controlling faults. The gold-(low-sulfide)-quartz type deposits predominantly "gravitate" to the zone of the Ishimbinskiy fault and the gold-sulphide-quartz – to exocontacts of massive granitoid intrusions within the zone of dynamic influence of the Tatarskiy fault.

Prospecting for gold mineralization realized by FSUE TsNIGRI within the Sredne-Ishimbinskaya area located in the eastern part of Yenisei ridge demonstrates the perspectives of detection of gold deposits in the another lithologic and stratigraphic layer (upper than aforenamed). The gold-bearing mineralized zones (the ore occurrence Yuzhnoe) localized in carbonate-terrigenous carbonaceous sediments of alad'inskaya and kartochki series (R_2al+kr) of the Middle Riphean were detected in the southeast of the Sredne-Ishimbinskaya area.

During the research the author has analyzed a numerous published data set about gold deposits and occurrences within the Yenisei ridge. The objective has been a detection of favorable for gold mineralization structural-substantial complexes and conditions of formation of gold deposits. As a result the forecast-prospecting (geological-prospecting) models of several deposits of gold-quartz (Ayakhtinskoe, Vasil'yevskoe, El'dorado), gold-antimony-quartz (Udereyskoe, Razdolinskoe), gold-(low-sulfide)-quartz (Titimukhta, Gerfedskoe, Sovetskoe) and gold-sulphide (Olimpiadninskoe, Veduginskoe, Blagodatnoe, Bogolyubovskoe, Tyradinskoe) geological and economic types have been composed. Among these types of the objects the most perspective to increase the mineral resource base of gold in the region are the deposits and ore occurrences of the gold-(low-sulfide)-quartz and the gold-sulphide types. They should be considered like a general group of gold objects with significant sulphide disseminated ores with low (1-3 g/t) gold content on the average and large (lode) volumes of the ores. The gold-bearing mineralized zones of the Yuzhnoe gold occurrence, at this stage of research, should be referred to this group.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПЛОЩАДЕЙ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ НА ПОИСКИ ЗОЛОТА, НА ОСНОВЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОБРАБОТКИ АЭРО- И КОСМИЧЕСКИХ ГИПЕРСПЕКТРАЛЬНЫХ ДАННЫХ

А.А. Кирсанов, О.В. Петров, К.Л. Липияйнен, М.Ю. Смирнов, Г.А. Кирсанов, В.О. Павлова

«Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П.Карпинского (ФГУП «ВСЕГЕИ»), г. Санкт-Петербург, Россия

В России, в условиях труднодоступности большей части территории суши, требуется применение новых передовых технологий с использованием современных данных дистанционного зондирования Земли. Одним из перспективных направлений повышения эффективности прогнозно-поисковых работ на твердые полезные ископаемые (золото, серебро, платина, медь, уран, полиметаллы и другие) является применение инновационных технологий с использованием данных нового поколения – материалов космо- и аэрогиперспектральной съемки. В настоящее время наиболее доступны космические японские данные ASTER (Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection radiometer), характеристики которых приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Таблица спектральных диапазонов данных ASTER

Система	№ канала	Спектральный диапазон (мкм)	Цвет	Пространственное разрешение (м)
VNIR (видимые и БИК)	1	0.52-0.60	Зеленый	15
	2	0.63-0.69	Красный	
	3	0.76-0.86	Ближний ИК	
SWIR (ИК)	4	1.60-1.70	Средний ИК	30
	5	2.145-2.185		
	6	2.185-2.225		
	7	2.235-2.285		
	8	2.295-2.365		
	9	2.36-2.43		
TIR (тепловой)	10	8.125-8.475	Дальний ИК	90
	11	8.475-8.825		
	12	8.925-9.275		
	13	10.25-10.95		
	14	10.95-11.65		

Технологии основаны на построении изображений земной поверхности в каждом из узких интервалов (около 10 нм), регистрируемого спектра электромагнитных волн как отраженного, так и собственного теплового излучения природных объектов. Гиперспектральные изображения используются для определения и картирования минералов по их спектрам, которые показывают отражение материала вдоль амплитуды волны. Многие минералы имеют уникальный спектр отражения и поглощения в различных спектральных диапазонах и могут быть выделены по этим спектрам (рис.1, 2). При этом регистрируется смешанный сигнал от всех минералов, входящих в каждый пиксел. Спектры минералов отличаются большим разнообразием и определяются минеральным составом, типом кристаллической решетки и размером зерен. Использование материалов гиперспектральных съёмок при прогнозно-поисковых работах заключается в возможностях диагностики по спектральным характеристикам отдельных индикаторных минералов или минеральных ассоциаций для выявления большинства рудных объектов.

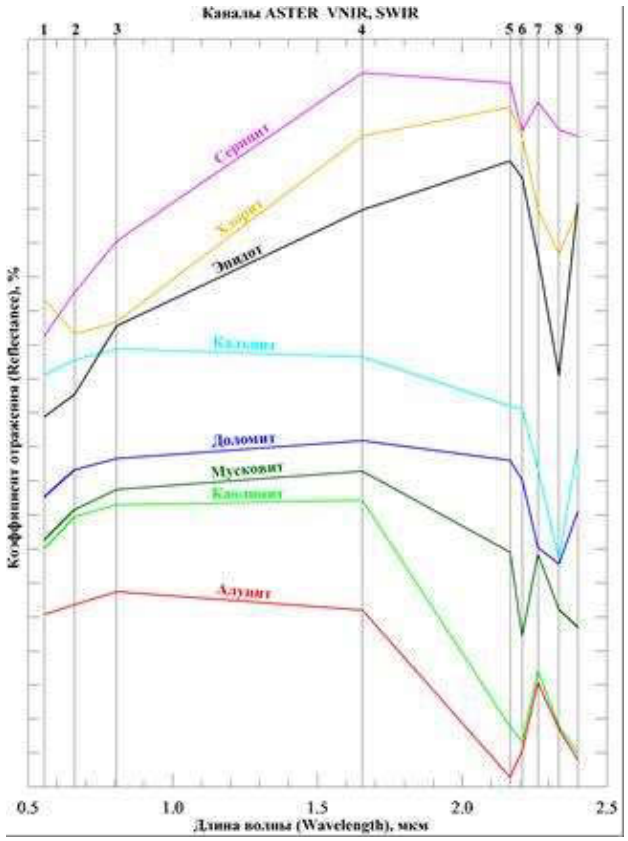


Рис. 1. Спектры минералов: алунит, доломит, кальцит, каолинит, мусковит, серицит, хлорит и эпидот в соответствии с VNIR и SWIR каналами КС ASTER.

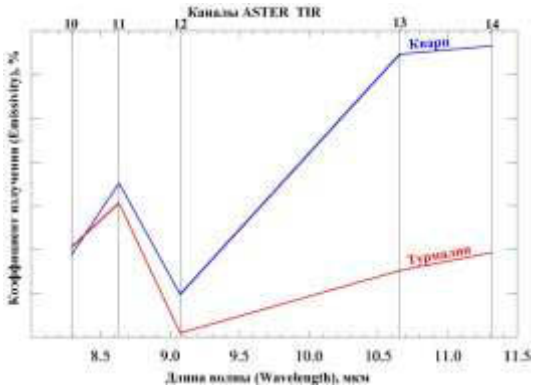


Рис. 2. Спектры минералов: кварца и турмалина в соответствии с TIR каналами КС ASTER

Принимая во внимание то, что рудные компоненты во многих типах месторождений составляют лишь незначительные проценты общей массы, индикаторами рудных тел являются околорудные изменения рудовмещающих пород, которые могут быть зафиксированы на материалах гиперспектральных съемок. О значимости околорудных изменений писали Н.Н. Курек и Н.И. Наковник, отмечая, что горные породы, метасоматически измененные в результате магматогенных рудоотлагающих процессов, составляют особую группу минеральных образований, имеющую важное поисковое значение. Процессы, вызывающие появление этих пород носят название, соответствующие образующимся породам (грейзенизация, скарнирование, пропилитизация, баритизация, лиственитизация) или развивающимся в породах характерным минералам (окварцевание, серицитизация, хлоритизация, серпентинизация, карбонатизация, баритизация, каолинизация и проч.). Метасоматически измененные породы относятся к признакам наиболее тесно связанным с эндогенными минеральными месторождениями. Они являются результатами проявления постмагматических пневматолитовых или гидротермальных процессов, которые могут сопровождать формирование промышленных месторождений, но могут протекать без образования последних. С другой стороны, можно утверждать, что всякое эндогенное месторождение минерального сырья сопровождается метасоматическими изменениями вмещающих пород (1). К минералам-индикаторам околорудных изменений рудовмещающих пород, которые фиксируются на гиперспектральных изображениях относятся – альбит, алунит, барит, гипс, карбонаты, каолинит, кварц, лимонит, монтмориллонит, сульфиды, серицит, халькопирит, хлорит, эпидот и ряд других минералов.

Задача картирования минералов-индикаторов по данным спектрометрии состоит в определении минерального состава горных пород по их спектральным характеристикам, или, в терминах обработки изображений, построения такого выходного результирующего изображения, в котором яркости каждого пикселя соответствует значение картируемого признака.

Опытно-методические работы по использованию аэро- и космических гиперспектральных данных с целью выявления зон околорудных изменений горных пород, перспективных на золотое оруденение были проведены на Суеткинской площади (Республика Алтай) по договору с ООО «Горно-Алтайская экспедиция». В исследованиях были использованы гиперспектральные данные ASTER и аэрогиперспектральные снимки, которые были получены видеоспектрометром «Фрегат», в 128 спектральных каналах в диапазоне 0,4-1,0 мкм; со спектральным разрешением – 3,6 нм. Во время полевых работ были проведены маршрутные наблюдения, в ходе которых, с использованием спектрометра FieldSpec 3, проводилось спектрометрирование горных пород, в том числе, с участками околорудных изменений. В результате работ в 53 точках наблюдения по данным полевого спектрометрирования получен 141 спектр горных пород, на базе которых создавалась библиотека спектров минералов и горных пород.

Процесс исследований включал: создание ГДО; анализ геологической карты и карты полезных ископаемых, а также объяснительной записки к геологической карте с целью получения информации о геологическом строении изучаемой площади и об имеющихся и перспективных полезных ископаемых в ее пределах; определение перечня минералов-индикаторов оруденения и околорудных изменений горных пород по результатам анализа геологических материалов – кварц, кальцит, пирит, серицит, адуляр, гидрокарбонаты меди (азурит, малахит), ассоциация кварц-лимонит, гематит, березит, сульфиды.

По материалам обработки ГДО (по данным ASTER) была составлена схема минералов-индикаторов зон гидротермально-метасоматически измененных горных пород масштаба 1:50 000. В результате ее анализа были намечены площади для проведения работ с использованием материалов проведенной гиперспектральной аэросъемки в 128 спектральных каналах. Обработка ГДО (по данным аэросъемки) проводилась с использованием созданной спектральной библиотеки.

В результате работ была составлена карта-схема зон минералов-индикаторов зон гидротермально-метасоматически измененных горных пород, перспективных на золотое оруденение, с выделением 18 площадей, рекомендуемых для постановки поисковых работ, масштаба 1:10 000 (рис. 3). Прогнозные участки выделялись по комплексу признаков, на основании анализа: – схемы зон околорудных изменений горных пород, составленной по результатам обработки ГДО масштаба 1:10 000; – карты аномалий золота во вторичных ореолах рассеяния (масштаба 1:50 000); – карты аномалий меди, свинца и цинка во вторичных ореолах рассеяния (масштаба 1:50 000); – карты аномалий серебра, мышьяка и сурьмы во вторичных ореолах рассеяния (масштаба 1:50 000).

По результатам анализа были выделены 3 группы участков:

1. Участки 1-й очередности выделены по совпадению: площадей с зонами околорудных изменений горных пород; участков повышенных концентраций золота; полиметаллов; серебра, мышьяка и сурьмы.

2. Участки 2-й очередности выделены по совпадению: площадей с зонами околорудных изменений горных пород; участков повышенных концентраций золота.

3. Участки 3-й очередности намечены на площадях, выделенных только в результате обработки аэрогиперспектральных данных и отображенных на схеме зон околорудных изменений горных пород.

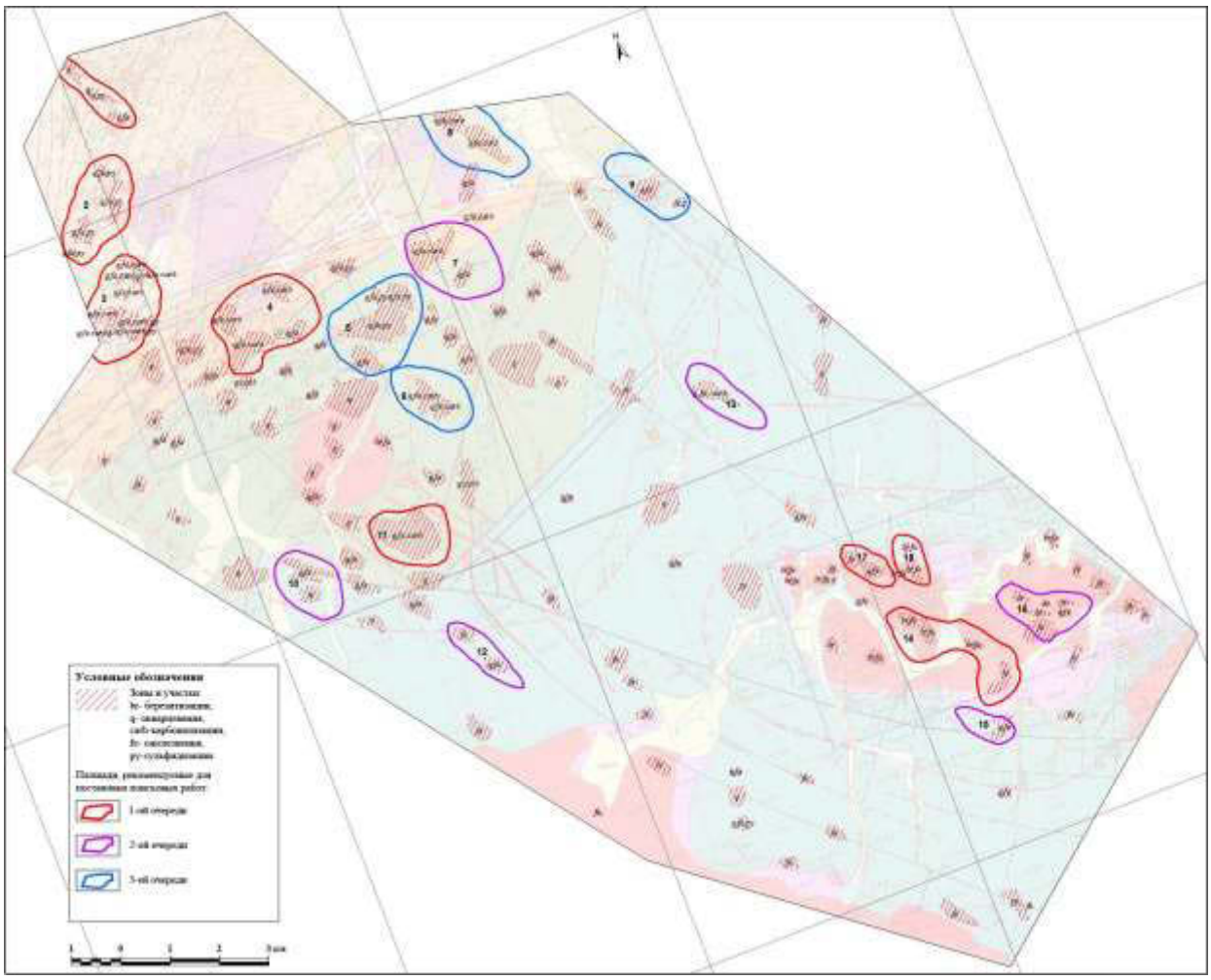


Рис. 3. Карта-схема зон развития метасоматитов золоторудной специализации, по данным аэрокосмических гиперспектральных съемок, с контурами рекомендуемых площадей, совмещенная с предварительной геолого-поисковой картой масштаба 1:50000.

В ФГБУ «ВСЕГЕИ», по заданию Роснедра, проводятся работы в различных регионах России по картированию минералов-индикаторов геологических обстановок, перспективных на выявление полезных ископаемых, по данным ASTER, имеющим 14 спектральных диапазонов. В центре дистанционных методов природоресурсных исследований была разработана методика обработки аэро- и космических гиперспектральных данных на основе программного продукта ENVI с использованием библиотеки спектров минералов и горных пород, полученных в полевых условиях или в лаборатории. Методика включает ряд последовательных технологических операций: создание гиперспектральных дистанционных основ (ГДО); анализ минерагенической ситуации на площади работ; выбор наиболее информативных минералов-индикаторов зон околорудных изменений горных пород; подбор из библиотек спектров минералов-индикаторов; выбор методов обработки ГДО видимого, ближнего-инфракрасного и инфракрасного-теплового диапазонов; обработка ГДО в информативных спектральных каналов; создание схем пространственного распределения минералов-индикаторов; выявление площадей, перспективных на поиски полезных ископаемых. Прогнозная интерпретация проводится с использованием карт геологического содержания: геологической, геохимической, минерагенической и полезных ископаемых. При этом, необходимо отметить, что расположение фигуративных точек на схемах минералов-индикаторов носит в той или иной мере вероятностный характер, поэтому достоверность прогноза нуждается в заверке традиционными поисковыми методами. Кроме того, в поле фигуративных точек какого-либо минерала-индикатора возможны ложные «аномалии», появление которых может быть связано, например, с наличием техногенных объектов.

На 60 площадях в пределах территории Урала, Сибири и Дальнего Востока, с применением разработанной методики, были выявлены минералы-индикаторы геологических обстановок, перспективных на выявление полезных ископаемых и намечены прогнозные участки. Результаты исследований были представлены на международных и российских конгрессах и конференциях (2-5).

В качестве примера приведены результаты исследований на Многовершинной площади, территория которой является важной составной частью Нижнеамурского золотоносного района. К настоящему времени здесь известны несколько промышленных россыпей золота и одно коренное месторождение, а также около 20 проявлений. Кроме того, установлены проявления медных, медно-молибденовых и свинцовых руд. Все коренные месторождения золота по генезису являются гидротермальными и гидротермально-метасоматическими и относятся к золото-серицит-кварцевой и золото-кварцевой формации. Пространственно они тесно связаны с выходами магматических пород, разрывными нарушениями и зонами гидротермальных изменений. Вмещающие породы прорваны дайками, сложенными породами пестрого петрографического состава (порфириты, андезиты, гранит-порфиры и т.п.). Они подвергнуты гидротермальным изменениям (окварцеванию, пропилитизации, грейзенизации и пр.). Гидротермально измененные породы приурочены к северо-восточным разрывам и образуют промышленные зоны. Осевое положение этих зон занимают жильные тела кварца и кварц-серицитовых пород, которые несут основную золотую минерализацию. Кроме того, в составе рудных тел присутствуют серебро, пирит, блеклые руды, арсенопирит, халькопирит, пирротин, сфалерит, галенит, молибденит и другие соединения. Таким образом, минералами-индикаторами коренной золотоносности являются кварц, серицит, турмалин, сульфиды, эпидот и хлорит.

Специализированная обработка гиперспектральной дистанционной основы позволила выявить распределение фигуративных точек минералов-индикаторов оруденения на площади листа, которые образуют три ореола. В двух первых ореолах фигуративные точки образуют локальные комплексные скопления, приуроченные к контактовым зонам меловых и палеогеновых гранитоидов с вмещающими породами, где отмечены участки гидротермального изменения, расположены известные рудопроявления и крупное золоторудное месторождение Многовершинное. Здесь же имеются золотоносные россыпи и ореолы шлихового рассеяния полезных компонентов. В пределах третьего ореола у западной границы площади концентрируются фигуративные точки кварц-сульфидной с молибденитом ассоциации, приуроченные к юрским и меловым толщам терригенных пород, пересеченных разрывными нарушениями. Неподалеку от этих скоплений имеются известные медно-молибденовые и золоторудные проявления.

Был проведен анализ полученных материалов и геолого-геохимических и минералогических данных. В результате исследований создана схема прогнозных площадей, перспективных на золотое оруденение (рис.4)

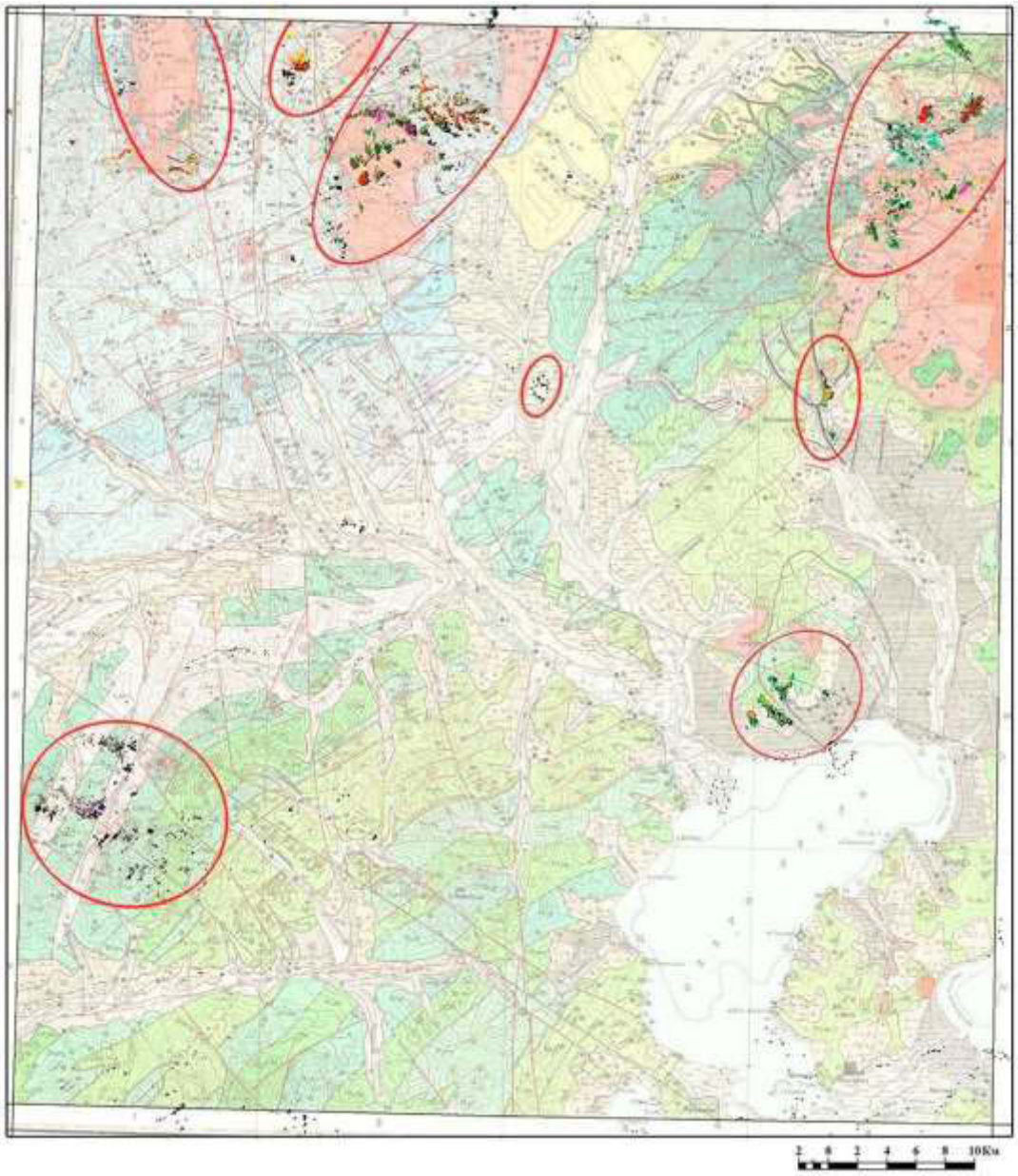


Рис. 4. Схема прогнозных площадей, перспективных на полезные ископаемые, совмещенная с картой полезных ископаемых масштаба 1:200 000.
Условные обозначения: 1 – кварц, 2 – серицит, 3 – эпидот, 4 – хлорит, 5 – турмалин, 6 – пирит, 7 – халькопирит, 8 – арсенопирит, 9 – молибденит, 10 –прогнозные площади.

Прогнозные площади, выделенные по результатам обработки ГДО, совпадают со «Схемой минерагенического районирования и прогноза полезных ископаемых», составленной по данным полевых и геохимических работ (Отчет о результатах работ по объекту «Проведение в 2016 году региональных геолого-съемочных работ масштаба 1:200 000 на группу листов в пределах Дальневосточного ФО за исключением территории Республики Саха (Якутия)». Отв. исполнитель Юрченко Ю.Ю. 2016. (рис. 4).

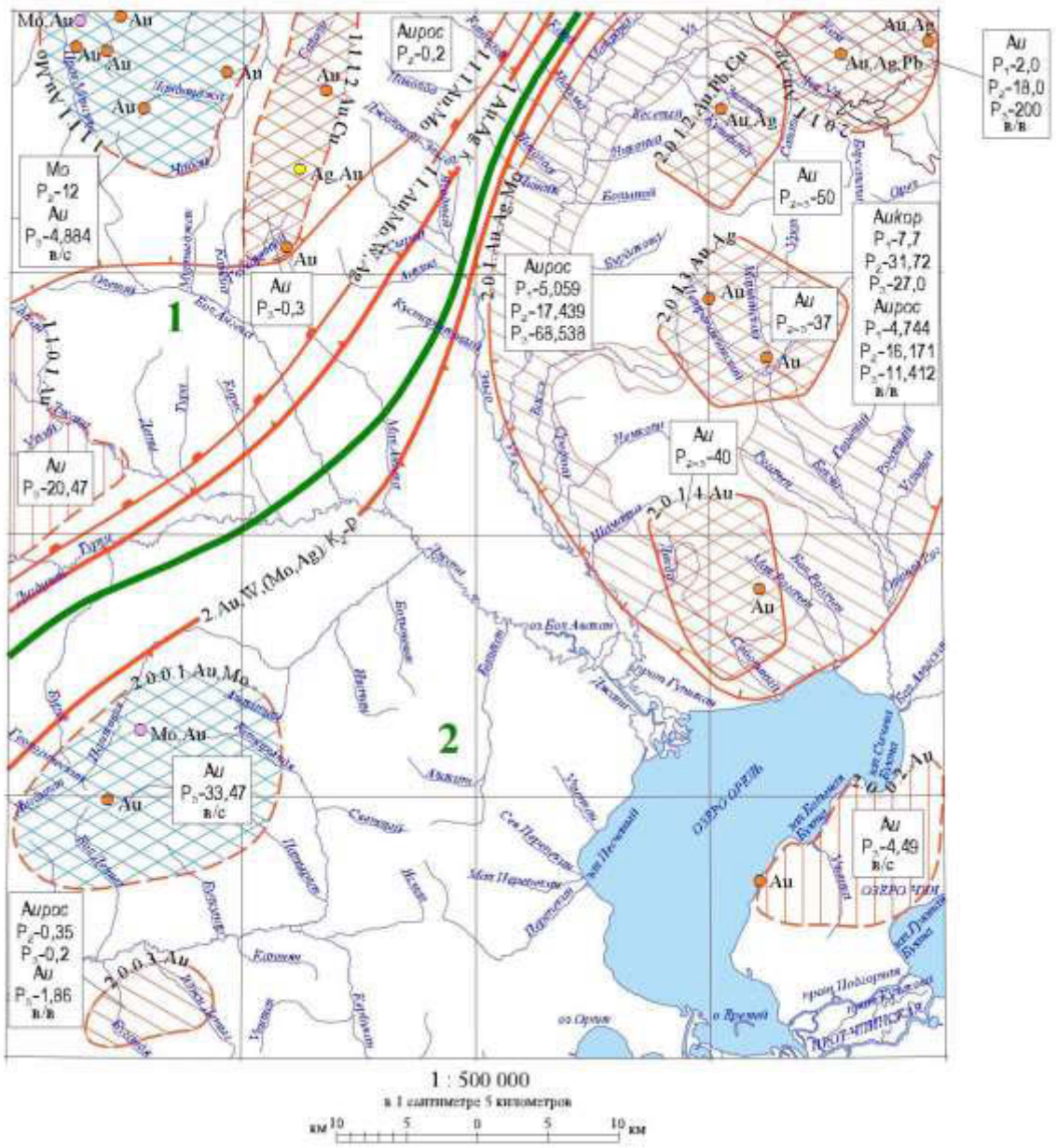


Рис. 5. Схема минерагенического районирования и прогноза полезных ископаемых. Рекомендуемые виды геологоразведочных работ

Поисковые, 1-ой очереди, специализированные на выявление золотых близ поверхностных и глубокозалегающих россыпей

Поисковые и поисково-оценочные, 1-ой очереди, специализированные на выявление коренных месторождений золота и серебра

Поисковые и поисково-оценочные, 1-ой очереди, специализированные на выявление коренных месторождений золота и молибдена

Поисковые, 2-ой очереди, специализированные на выявление коренных месторождений золота

Перспективные проявления

Au	золота
Ag, Au	серебра, золота
Mo, Au	Молибдена, золота

Опыт проведенных работ показывает, что использование гиперспектральных данных дает возможность на ранних стадиях геологоразведочного процесса выявлять потенциально перспективные участки, что позволяет существенно снизить себестоимость работ за счет локализации районов поисков полезных ископаемых.

ЛИТЕРАТУРА

1. Измененные околорудные породы и их поисковое значение. Труды ВСЕГЕИ. Ред. Н.Н.Курек. Госгеолтехиздат. М. 1954, 270 с.
2. Опыт применения аэро- и космических гиперспектральных данных при решении геологоразведочных задач. Кирсанов А.А., Липияйнен К.Л., Смирнов М.Ю., Павлова В.О. Тезисы докладов Международной конференции «Новые технологии обработки и использования данных дистанционного зондирования Земли в геологоразведочных работах и при ведении мониторинга опасных геологических процессов., С-Пб, ВСЕГЕИ., 2014.
3. Опыт выявления гидротермально-метасоматических изменений горных пород на основе обработки данных гиперспектральных съемок. Кирсанов А.А., Липияйнен К.Л., Павлова В.О., Кирсанов Г.А., Смирнов М.Ю. Тезисы докладов Тринадцатой Всероссийской конференции «Современные проблемы дистанционного зондирования из Космоса (физические основы, методы и технологии мониторинга окружающей среды, потенциально опасных явлений и объектов)». М.,ИКИ, 2015.
4. Выявление площадей, перспективных на поиски твердых полезных ископаемых, по данным обработки аэро- и космических гиперспектральных данных. Кирсанов А.А., Липияйнен К.Л., Павлова В.О., Кирсанов Г.А., Смирнов М.Ю. Сборник тезисов докладов «Научно-практическая конференция «Научно-методические основы прогноза, поисков и оценки месторождений благородных, цветных металлов и алмазов. М., ЦНИГРИ. 2017, стр. 23.
5. Utilization of ASTER hyperspectral data during prospecting for solid minerals. Kirsanov A.A., Petrov O.V., Morozov A.F., Lipiyaynen K.L., Smirnov M.Yu. Тезисы докладов 34 Международного геологического конгресса. Брисбен, Австралия. 2012.

PREDICTION OF AREAS PROSPECTIVE FOR GOLD BASED ON RESULTS OF PROCESSING AERIAL AND SATELLITE HYPERSPECTRAL DATA

A.A. Kirsanov, O.V. Petrov, K.L. Lipiyaynen, M.Yu. Smirnov, G.A Kirsanov, V.O Pavlova.

Karpinsky Russian Geological Research Institute (VSEGEI), St. Petersburg, Russia

Application of new technologies using hyperspectral survey data is an upcoming trend for increasing the efficiency of solid minerals prospecting. Many minerals and rocks have a unique reflection and absorption spectrum and are distinguished by their spectra. Indicators of ore bodies are either non-metallic components of deposits, or near-ore alterations in ore-bearing rocks registered in the hyperspectral images.

Use of materials of hyperspectral surveys in predictive prospecting consists in possibilities of diagnostics of individual indicator minerals or mineral associations from spectral characteristics to identify the majority of ore deposits. Taking into account the fact that ore components in many types of mineral deposits make up only a small percentage of the total mass, wallrock alterations of host rock, which can be fixed on materials of hyperspectral surveys, are indicators of ore bodies. These alterations are related to propylitization, listvinitization, silicification, sericitization, chloritization, serpentinization, carbonatization, etc.

Experimental studies using aerial and satellite hyperspectral images were carried out in the Suetkinsky area located at the foothills of the Altai. In the southeast of the territory within the Suetkinsky granitoid dome, indicator minerals and mineral associations were identified from materials of hyperspectral data processing. Indicator minerals, zones of metasomatic granitoid alteration including rock beresitization, development of quartz and quartz-limonite hydrothermalites, which are indicators of gold mineralization in this area, were determined based on the analysis of the sketch maps. To identify the structural control and relationship with rupture dislocations of metasomatite zones, an interpretation map was compiled that showed lineaments and arc structures. The two maps were superimposed that allowed the revealing of a significant overlap of the zones of metasomatism and areas of increased rock fracturing or their association with faults or quartz veins shown on the geological map. As a result, a map of zones of hydrothermally and metasomatically altered rocks with distinguishing 18 prospects recommended for exploration for gold mineralization was compiled. The prospects were distinguished using a set of features based on the analysis of geological and geochemical data, including maps of gold anomalies in the secondary scattering halos. Based on results of analysis, the prospects were subdivided into three groups according to their priority.

In Russian Geological Research Institute mapping of minerals-indicators of geological settings promising for minerals revealing, according to aerial and satellite hyperspectral data, is conducted in regions of Russia. The technique of detection of near-ore alterations zones of the rocks are developed in the Center of remote methods and use the software ENVI and include a line of stages of works: – analysis of mineragenic situation on the area of works; – selection of the most informative minerals-indicators of near-ore alterations zones of the rocks ; – selection of hyperspectral data processing methods: visible, near-infrared and infrared-thermal waveband; processing Remote Bases (remote sensing images) in different spectral bands and their combinations, using hyperspectral data processing methods – Spectral Angle Mapper and Spectral feature fitting was developed. This work resulted in compiling sketch maps of secondary rock alteration zones. Predictive interpretation of the resultant sketch maps is carried out using geological maps. A mandatory element is the presence of a spectral library of minerals and rocks, which are common in the study areas. The sketch maps of element-by-element distribution of indicator minerals of hydrothermally-metasomatically altered rocks (adular, azurite, hematite, calcite, quartz, limonite, pyrite, copper sulfide and other materials) are compiled based on materials of hyperspectral data processing.

The experience of the studies demonstrates that the use of hyperspectral data allows identification of potentially promising areas for various types of solid minerals at early exploration stages.

БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ В КОБАЛЬТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

В.И. Лебедев

Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск, Россия

Кобальтовые месторождения, условия их образования, особенности минерального состава и геохимии руд, последовательность формирования и генезис охарактеризованы во многих публикациях (Крутов, 1970, 1978 и др.; Борисенко и др., 1984, 2014; Лебедев, 1974, 1984, 1986, 1998, 2003, 2013; Baumann, 1968; Essaraj et. al., 2005; Leblanc, 1975, 1986; Levresse, 2001; Maacha et al., 1995, 2015; Третьякова и др., 2013, и др.). Благородные металлы в арсенидных кобальтовых месторождениях отлагалось либо совместно с арсенидами никеля и кобальта, образуя с ним тесные срастания, либо в составе минеральных парагенезисов, связанных с проявлением более поздних гидротермальных процессов, существенно оторванных во времени от этапа формирования арсенидных кобальтовых руд (Лебедев, 1986; Lebedev, 2003; Maacha et al., 2015). Характерно, что на таких месторождениях Hg-серебро отлагалось в составе малосульфидных парагенезисов (арсениды никеля, кобальта и железа с самородными висмутом, мышьяком и сурьмой). В процессе изучения особенностей распределения благородных металлов (Au, Ag, ЭПГ) в разных типах гидротермальных кобальтовых месторождений установлено, что низкотемпературные Ni-Co-As месторождения отличаются высокими содержаниями Ag (от 100 г/т до n.10 кг/т) и, как правило, низкими концентрациями золота и ЭПГ. При этом, наиболее высокие содержания серебра характерны для Ag-Ni-Co и Ni-Co-Bi-Ag-U месторождений. Основные результаты исследований о распределении и концентрации золота и других благородных металлов в рудах различных формационных типов месторождений кобальта приведены ниже.

Золото во всех типах кобальтовых месторождений тонкое и тонкодисперсное, и размеры его зерен редко превышают 100 мкм. Наиболее высокими содержаниями золота отличаются наиболее высокотемпературные *Co-сульфоарсенидные* месторождения. Отложение золота в них происходит при снижении температуры от 350 до 300 С° и ниже. В *кобальтоносных скарнах* доарсенидного этапа на месторождении Хову-Аксы (Тува) содержания Au изменяются от 0.1 до 27 г/т; в месторождениях Юго-Восточного Алтая: Светлое и Кок-Куль – от 0.2 до 10 г/т, Каракуль – от 0.1 до 5 г/т, Владимировское – до 4 г/т; в месторождении Акджилга в Киргизии – от 2 до 80 г/т. Месторождение Акджилга известно как промышленное золото-кобальтовое, в котором запасы золота по разным оценкам варьируют от 50 до 100 т. Золото присутствует в рудах в самородном виде и во всех проанализированных образцах содержит ртуть: из рудных жил месторождения Акджилга – 0.5-5 мас.%, из руд месторождения Куру Тегерек – до 7.5 мас.%, из арсенидных руд месторождения Хову-Аксы – 0.5 мас.%. Установлено, что арсенидные никель-кобальтовые месторождения характеризуются более низкими содержаниями Au и крайне неравномерным его распределением в рудах. Его содержания для арсенидных никель-кобальтовых руд продуктивных стадий, обычно наложенных на пространственно обособленные типы сульфоарсенидного кобальтового и кварцево-жильного золотого оруденения, обычно не превышают 0.5 г/т, редко достигая 1-2 г/т (месторождения района Кобальт в Канаде, Конгсберг в Норвегии, Яхимов в Чехии, Аннаберг и Шнееберг в Германии, Акол и Узунхем в Туве). При совмещении и наложении жильных арсенидных руд на более ранюю золотоносную сульфоарсенидную кобальтовую минерализацию в контактово-метасоматических залежах (Хову-Аксы в Туве, Асхатиин-гол в Горном Алтае, Акджилга и Куру-Тегерек в Киргизии и др.) или золоторудную минерализацию в родингитизированных серпентинитах (месторождения Michui, Tahruni, Bou Azzer Centr, Bou Azzer East, Corridor, Aghbar, Tamdrost в рудном поясе Bou Offroh – El Graara в Марокко) в них устанавливаются более высокие содержания Au до 5-60 г/т при крайне неравномерном его распределении. Медно-кобальтовое сульфоарсенидно-сульфосольное оруденение по многочисленным определениям отличается

низкими содержаниями золота, обычно не превышающим 1 г/т. Термодинамическое моделирование отложения самородного золота из высоко-хлоридного раствора при линейном снижении температуры показало, что в сравнительно высокотемпературных условиях около 300˚С отлагается высокопробное самородное золото без существенной примеси серебра (Павлова, Боровиков, 2008).

Серебро. Изучение особенностей распределения серебра в рудах разных типов кобальтовых месторождений показало, что этот металл преобладает в минеральных парагенезисах ранней и поздней продуктивных стадий, присутствуя в значительных количествах как в самородном виде, так и в составе блеклых руд и сульфосолей. В рудах Хову-Аксынского месторождения высокие содержания серебра (до нескольких килограммов на тонну) характерны и для главной продуктивной стадии, что связано с наложением более поздней серебро-сурьмяно-ртутной минерализации на арсенидные никель-кобальтовые руды. При наличии серебра в составе рудообразующего флюида отлагаются как самородное серебро, так и серебро-содержащие сульфосоли. *Кобальтовые сульфоарсенидные* месторождения в высокотемпературных контактово-метасоматических породах (роговиках, скарнах) характеризуются обычно низкими содержаниями серебра (в среднем до 40 г/т). Примерами обособленного проявления такого типа минерализации являются месторождения Владимировское и Каракульское (Алтай), Абаканское (Хакасия), Дашкесан (Кавказ), Верхнее-Сеймчанское (Якутия), Блекбирд (Айдахо, США), Никель-Плейт (Канада). Однако, при наложении более позднего низкотемпературного серебросодержащего Ni-Co-As оруденения на кобальт-мышьяковые руды (Ховуаксинское, Абаканское, Акджилга, Блекбирд), фиксируются высокие содержания серебра (до 100 г/т и более). При этом, арсенидные никель-кобальтовые руды в кварцево-карбонатных жилах, секущих скарны в рудном поле месторождения Хову-Аксы, содержат различные количества самородного серебра – от 70 до 2700 и более г/т. Формирование арсенидных серебро-никель-кобальтовых месторождений с висмутом и ураном («пятиэлементная» формация) связано с наложением более поздних кварцев-барит-карбонатных жил и прожилков с самородным Hg-серебром и Ag-Sb сульфосолями (Ag-Sb-Hg стадия) на Ni-Co-As оруденение. Примерами являются месторождения Бу Аззер и Имитер в Марокко. Арсенидное кобальтовое оруденение в рудном узле Бу Аззер – Эль Граара связано с триасовым (240-200 Ma) базитовым магматизмом Центрально-Атлантического геоблока (Youbi et al., 2003; Martins et al., 2008). Рудный пояс Бу Оффро – Эль Граара пересечен дайками долеритов, возраст которых около 240 Ma. На месторождении Центральный Бу Аззер арсенидные никель-кобальтовые руды жилы St-2 пересечены кварцевыми прожилками с ртутистым серебром. Абсолютный возраст этой минерализации (218±8 Ma) определен Ar-Ar методом по адуляру из кварцевого прожилка (Levresse, 2001, Levresse et. al., 2004), что отвечает позднему триасу. Нами определен Ar-Ar методом по биотиту и калиевому полевому шпату абсолютный возраст (204-200 Ma) дайки микросиенитов, что также соответствует позднему триасу. Эта дайка сходна по минеральному составу с триасовыми лампрофирами Южно-Чуйского района Алтае-Саянской складчатой области. В рудном поле месторождения Игудран она прорывает черносланцевую толщу докембрия и карбонатные отложения кембрийского возраста, а севернее – терригенную толщу ордовика. В рудном поле месторождения Имитер по данным геолого-структурных и минералого-геохимических исследований установлено наложение серебро-сурьмяно-ртутного оруденения на арсенидную никель-кобальтовую минерализацию, а также наличие арсенидов железа и кобальта вместе с обломками вмещающих черных сланцев в кварц-карбонатных жилах месторождения Имитер с серебряным оруденением. Следует подчеркнуть, что арсенидная кобальтовая минерализация в рудном узле Имитер сопоставима с аналогичным оруденением месторождений рудного узла Бу Аззер – Эль Граара, однако отличается более низкими содержаниями кобальта и никеля, что, по-видимому, обусловлено удаленностью зон рудоотложения от массивов серпентинитов. В Рудных Горах (Германия, Чехия) и Анти-Атласе (Центральный и Восточный Бу Аззер), при пространственном совмещении разновозрастного арсенидного никель-кобальтового и серебро-сурьмяно-ртутного оруденения с наложением более позднего Hg-серебряного оруденения на Ni-Co-As руды, формировались месторождения «пятиэлементной» формации. Некоторые из них содержат наряду

с серебряной, висмутовую и урановую минерализацию. Вероятно, это связано с рудоподготовительным этапом и совмещением во времени щелочно-базитового мантийного и гранитоидного корового магматизма. В кварц-карбонатных жилах наложенной «серебряной» стадии обычно присутствуют в тех или иных количествах сурьмяные сульфосоли. В тех случаях, когда содержание меди в гидротермальном растворе высокое, а сурьма преобладает над ртутью, формируется серебро-сурьмяное оруденение тетраэдритового минерального типа. При недостатке меди и избытке ртути по отношению к сурьме во флюиде, формируется серебро-ртутное оруденение. Иногда на арсенидное никель-кобальтовое оруденение накладываются кварцевые и кварц-карбонатные жилы с Hg-серебром и Ag-Sb сульфосолями, а иногда – с Hg-содержащим Ag-тетраэдритом. Остается нерешенным вопрос, почему это происходит: либо в связи с различием в составе вмещающих пород, либо из-за разного состава магматогенных флюидов, отделяющихся от мантийно-коровых магматических очагов, либо отличия кроются в физико-химических особенностях рудообразующих систем. Медно-кобальтовые сульфоарсенидно-сульфосольные месторождения с рудами преимущественно герсдорфит-теннантитового состава (Узуной, Хараджуль, Бутрахта, Могенбурен, Толайлыг), на которые иногда накладывается Ag-Sb оруденение в виде кварц-карбонатных жил с Ag-тетраэдритом, характеризуются переменными содержаниями серебра (100-600 г/т и более). Минеральными формами нахождения серебра в таких рудах являются в основном сурьмянистые сульфосоли меди, свинца, серебра, реже – самородное серебро.

Элементы платиновой группы(Pt, Pd и Rh) установлены в рудах всех типов кобальтовых месторождений. Для палладия (*Pd*) также характерна ассоциация с Cu, Mo и Au. В *Co-сульфоарсенидных* высокотемпературных рудах месторождений Владимировское, Акджилга, Co-содержащих скарнах в экзоконтакте Cu-Ni Максутского массива и др. палладий присутствует в наибольших количествах (1-1,7 г/т). Такие же содержания этих элементов отмечаются в Co-содержащих рудах месторождения Куру- Тегерек в Киргизии. В рудах Куру-Тегерек присутствуют как самородные платина и палладий, так и содержащие эти элементы минералы: паторит, купроплатина, сперрилит, порпецит, аллопалладий и палладит. Для руд арсенидных никель-кобальтовых месторождений (Хову-Аксы и Асхатиин-гол в Туве) платина и палладий отмечаются в невысоких и примерно в равных количествах 0,22 и 0,23 г/т соответственно, такие же содержания этих элементов характерны и для месторождения Bou Azzer в Марокко. По петрохимическим расчетам (Образцов, 1981), измененные гипербазиты, присутствующие в рудных полях месторождений рудного узла Bou Azzer – El Graara (Марокко) и Новоакхемского (Тува) могли быть источником Pt и Pd, поскольку эти элементы являются характерными для ультраосновных пород и могли быть выщелочены из гипербазитов более поздними (моложе браннерита, возраст которого 310-300 Ma по U-Pb данным [Oberthur et al., 2007, 2009]) As-содержащими гидротермальными растворами. Вместе с тем, предположение о возможном отложении этих элементов также рудообразующими флюидами кобальтовых месторождений, основанное на результатах экспериментальных исследований по растворимости платины в системе расплав – солевой раствор + газовая фаза (Simon, Pettke, 2009), подтверждают вывод о возможности привноса элементов платиновой группы вместе с никелем и кобальтом магматогенными флюидами. Содержание платины [~3.3 x 10 (-3) ppm] в концентрированных хлоридных рассолах, отделяющихся от расплава в глубинных PT-условиях континентальной коры (концентрация от 40 до 60 мас.% NaCl-экв. в зависимости от давления), на порядок ниже значений концентрации платины в остающемся расплаве. Минеральные формы нахождения платины и палладия в рудах изученных нами кобальтовых месторождений установить не удалось из-за мелких размеров (менее 15 мкм), хотя сцинтилляционный анализ показал преобладание обогащенных палладием фаз среди крупных частиц. Медно-кобальтовое сульфоарсенидно-сульфосольное оруденение характеризуется невысокими концентрациями золота, ЭПГ и умеренными содержаниями серебра: в рудах установлены содержания Pt до 0,24 г/т (месторождение Кызыл-Оюк в Туве) и Pd до 1 г/т (Хараджуль в Хакасии).

Возрастные соотношения магматизиа и рудообразования. Известно (Крупные и суперкрупные…, 2004; Богатиков, Коваленко, Шарков, 2010), что формирование уникальных и

крупных месторождений различных видов стратегически важных полезных ископаемых в подавляющем большинстве совпадает с глобальными событиями планетарного масштаба: распадом Гондваны (девон) и Пангеи (пермо-триас), а также массовым вымираниям живых организмов в девоне (380-370 Ма) и на рубеже перми и триаса (около 250 Ма). В результате изотопно-геохронологических и минералого-геохимических исследований авторами получены новые данные о возрастных соотношениях магматических и рудообразующих процессов в рудных узлах с различными формационными типами кобальтовой минерализации. Рудообразованию девонского периода в Алтае-Саянской складчатой области соответствуют этапы проявления базальт-риолитового вулканизма и интрузивного габбро-гранитного (габбро-сиенитового) магматизма в раннем и позднем девоне, ареал развития которых охватывает практически всю её западную часть (Тувинский и Минусинский прогибы, Кузнецкий Алатау, Алтай). С этим ареалом магматизма пространственно совпадает герцинское кобальтовое оруденение (Алтае-Саянская кобальтовая провинция). Установлено, что кобальтовое оруденение Абаканского (Третьякова и др., 2009) и Хову-Аксинского (Лебедев, 1986) рудных узлов формировалось в 3 этапа: 1) сульфоарсенидное в скарнах (416-413 Ма); 2) арсенидное никель-кобальтовое в кварцево-карбонатных жилах (410-355 Ма); 3) медно-кобальтовое сульфоарсенидно-сульфосольное (320-195 Ма). В раннегерцинский этап (поздний девон – ранний карбон) в Тувинском прогибе и его складчатом обрамлении формировались кварц-турмалиновые метасоматиты (365±0.5 Ма) и барит-киноварные месторождения, что установлено Ar-Ar методом по серициту из ртутных руд месторождения Терлигхая (357±2.6 Ма). Последовательность развития процессов магматизма и рудообразования детально изучена для Юстыдского рудного узла в Юго-Восточном Алтае и Северо-Западной Монголии, где выделено три возрастных рубежа (D_3-C_1; P_2-T_1 и T_2) формирования кобальтовых месторождений различной формационной принадлежности, отвечающих становлению трех магматических комплексов: Юстыдского габбро-гранитного (D_3-C_1), Теректинского долеритового (P_2-T_1), Чуйского щелочно-базитового и Ценгесайского щелочно-гранитного (T_{1-2}). Пермо-триасовое кобальтовое оруденение по времени формирования сближено с внедрением позднепермских долеритов, раннетриасовых лампрофиров, сиенитов и граносиенитов, щелочных гранитов. В этом рудном узле совмещены три разновозрастные рудно-магматических системы, с эволюцией которых связано формирование трех разновозрастных рудных комплексов: 1) позднедевонский-раннекарбоновый – TR-грейзены + Sn-W + Co-As (Au, W) + Pb-Zn (Ni-Co); 2) пермо-триасовый – Ni-Co-As + Cu-Pb-Zn; 3) триасовый – Ag-Ni-Co + Cu-Co-As + Ag-Sb + Sb-Hg. Юстыдский рудный узел является типичным примером пространственно-временной связи разных формационных типов кобальтовой минерализации с проявлениями магматизма: габбро-гранитного – Co-As(Au); базитового – Ni-Co-As; базитового + щелочно-базитового – Ag-Ni-Co (Bi,U) + Ag-Sb; щелочно-гранитного – Cu-Co-As. Полученные данные свидетельствуют о том, что характер распределения благородных металлов в рудах кобальтовых месторождений определяют два фактора: 1) состав магматического расплава, с которым пространственно и генетически связано оруденение; 2) унаследованный характер геохимических особенностей кобальтовых руд, наложенных на оруденение предыдущих этапов и содержащих благородные металлы.

С учетом новых геохронологических данных о возрасте магматических пород и руд кобальтовых, серебряных, полиметаллических и ртутных месторождений Тувы и Юго-Восточного Алтая (Южно-Чуйский и Юстыдский рудные узлы), а также на основе анализа изотопного состава Pb, Sr, S и C в минералах продуктивных парагенетических ассоциаций рассмотрена проблема связи с магматизмом кобальтового рудообразования. Полученные значения изотопного состава породных свинцов (из вмещающих оруденение пород: скарнов, роговиков, диабазов, кристаллических сланцев, известняков, и др.; магматических пород рудоносных комплексов: гранитов, долеритов, лампрофиров, гранит-порфиров, и др.) были скорректированы по накоплению радиогенной составляющей на время, соответствующее определенным этапам формирования разных типов минерализации. Это позволило сопоставить состав рудных и породных свинцов на время рудообразования (410, 350, 250 и 230 Ма) и оценить значение

вмещающих оруденение пород и пород различных магматических комплексов как источника рудного вещества кобальтовых месторождений различной формационной принадлежности.

Изотопный состав Sr в барите и флюорите кобальтовых месторождений показывает интервал значений 87Sr/86Sr от 0.7035 до 0.7140. Самые низкие значения характерны для барита и флюорита из кобальтовых проявлений Южно-Чуйского ареала (0.7035-0.7065), барита месторождения Хову-Аксы (0.7042-0.7057) и Владимировского месторождения (0.7051-0.7072), где проявляются более отчетливые связи с базитовым и щелочно-базитовым магматизмом. Для других месторождений, локализованных в карбонатных породах (Асхатин-гол) или терригенных толщах, отношение 87Sr/86Sr колеблется от 0.7069 до 0.7140. Значения 87Sr/86Sr отношения в щелочных базитах и карбонатитах ложатся в довольно узкий интервал 0.704-0.706, в монцонитах – 0.701-0.703, тогда как в щелочных базальтах около 0.710, а в трахириолитах – 0.715. Пространственная, и вероятно генетическая связь кобальтового оруденения Юго-Восточного Алтая и Западной Тувы с щелочными гранитами Ценгесайского массива, сформированными за счет новообразованного гранитоидного расплава К-субщелочного состава в результате воздействия базитового мантийного расплава на вещество коры, и возрастание значения 87Sr/86Sr отношения, свидетельствуют о возрастающем вкладе корового источника.

Изотопный состав серы сульфидов кобальтовых месторождений Горного Алтая, Тувы, Тянь-Шаня и Морокко находится в интервале от 0.0 до +4.5-5.0 ‰. Для минералов продуктивной по кобальту главной арсенидной стадии месторождений Бу Аззер и Хову-Аксы, в рудных полях широко проявлен базитовый магматизм, характерно присутствие магматической серы базитовых пород, что свидетельствует о ведущей роли глубинного вещества в формировании рудоносных флюидов. Изотопный состав серы сдвигается к более тяжелым значениям (+7 – +9 ‰) для халькопирита из более поздних медно-кобальтовых сульфоарсенидно-сульфосольных руд месторождения Асхатиин-гол, локализованных в скарнах вблизи контакта с граносиенит-щелочногранитными магматическими породами. Такие же значения $\delta^{34}S$ характерны для пирита и халькопирита вмещающих оруденение верхнедевонских углистых сланцев Юстыдского прогиба. Отрицательные значения $\delta^{34}S$ сульфидной серы (-3.7 – 5.4 ‰) для руд месторождения Могенбурен обусловлены с заимствованием серы из метаморфизованных нижнепалеозойских вмещающих пород. Сера барита из кобальтовых руд отличается высокими значениями $\delta^{34}S$, близкими к изотопному составу серы сульфатов вмещающих пород. В целом для месторождений, в формировании которых выделяются несколько этапов, характерны более широкие диапазоны значения $\delta^{34}S$, что объясняется высокой степенью проработки вмещающих пород и заимствованием серы из них. Следовательно, в формировании кобальтовых месторождений принимали участие разные источники серы: магматогенные флюиды и вмещающие породы.

Изотопный состав углерода из жидкой фазы CO_2 флюидных включений в минералах главной арсенидной стадии месторождения Хову-Аксы отвечает мантийным значениям карбонатов кимберлитов (Deines, 2002) и изотопному составу углерода мантийных карбонатитов (^{13}C = -5-6.5 ‰). В процессе рудоотложения происходило утяжеление изотопного состава углерода в отлагающихся карбонатах изученных минеральных парагенезисов арсенидных никель-кобальтовых месторождений ($\delta^{13}C$ меняется от -6.5 до -0.3‰), что обусловлено взаимодействием магматогенных флюидов с веществом вмещающих пород и метеорной водой. В карбонатах из руд арсенидных кобальтовых месторождений Канады $\delta^{13}C$ меняется от -7.4 до -0.1 ‰ (Kerrich et al., 1986).

В публикации Б.В. Образцова (Образцов, 1981) проводится характеристика протрузий серпентинитов в вулканиты венд-кембрийской серии адодуньян в рудном узле Бу Аззер – Эль Граара. По его данным эти серпентиниты по химическому составу соответствуют перидотитам, преобразованным в результате воздействия посткембрийских гидротермальных растворов, обеспечивших миграцию из ультрабазитов кобальта и никеля. Известно (Choubert, 1952), что дайка долеритов субмеридионального простирания, секущая ультрабазиты на восточном фланге рудного пояса Бу Оффро – Эль Граара, датируется средним намюром (310-315 Ma). J. Kutina (Kutina, 1967) считал эти долериты одновозрастными и близкими по химическому составу и составу источников с пермо-триасовыми траппами Сибирской платформы. Дайки

долеритов и силлы габбро-норитов Haute Moulouya, которые рассматриваются как подводящие каналы толеитовых базальтов, крупная дайка Foum Zguid, расположенная южнее месторождения Имитер в бутоньере Сахро, а также и дайки в районе Ighrem, расположенном северо-западнее месторождения Центральный Бу Аззер, по данным Ar-Ar датирования изверженных пород по плагиоклазу и по палеомагнитным данным (Feichtner et al., 1992; Sebai et al., 1991; Silva et al., 2006), датируются в интервале 210-195 Ma. Результаты геолого-структурных и минералого-геохимических исследований месторождений рудного узла Бу Аззер – Эль Граара показали, что арсенидная кобальтовая многостадийная минерализация на глубоких (700-970 м) горизонтах жильной структуры Corridour на восточном фланге месторождения Bou Azzer East накладывается на более раннюю Au-молибденитовую минерализацию с браннеритом, настураном, кофинитом и гематитом. Определен (Oberthur et al., 2009) возраст (308±31 Ma по Sm-Nd и 310 ± 5 Ma по U-Pb методам) браннерита из кварцевых прожилков с молибденитом из жильной системы F 5/7 месторождения Bou Azzer Center, а также уранинита (250 Ma U-Pb методом) из жилы F-7 с горизонта −85 м этого месторождения (Лебедев, 1998).

Проведенные исследования позволили:

- Установить, что значения изотопного состава рудных свинцов кобальтового оруденения Тувы, относящегося к разным этапам рудообразования (410 и 350 Ma), располагаются на линии смешения породных свинцов базитов с возрастом D_1 и D_3-C_1 и вмещающих оруденение эффузивно-осадочных пород, что указывает на полигенный (базиты, вмещающие породы) источник этого элемента в кобальтовых рудах;
- Установить также полигенность источника рудного свинца и для кобальтовых месторождений Южно-Чуйского узла на Алтае, где значения его состава располагаются на линии смешения мантийного (долериты, лампрофиры) и корового (метаморфические породы) свинцов;
- Выявить сопоставимость рудного свинца высокотемпературного кобальтового сульфо-арсенидного оруденения (D_3-C_1) по изотопному составу с радиогенными свинцами позднедевонских гранитов Юстыдского габбро-гранитного комплекса и вмещающих оруденение контактово-метаморфизованных черных сланцев.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по грантам №№ 13-05-00101-а; 15-05-10050-к; 16-05-00255-а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борисенко А.С., Лебедев В.И., Тюлькин В.Г. Условия образования гидротермальных кобальтовых месторождений. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1984. – 172 с.
2. Крутов Г.А. Месторождения кобальта //Рудные месторождения СССР. Т. 2. М.: Недра, 1978. – с . 77-99.
3. Лебедев В.И., Борисенко А.С. Стадийность образования и минеральная зональность арсенидных жил Хову-Аксинского месторождения //Генетическая минералогия и геохимия рудных месторождений Сибири. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1984. – с. 149-164.
4. Лебедев В.И. Рудноформационный анализ, условия образования и закономерности размещения кобальтовых месторождений Центральной Азии: Автореф. докт. дис. Новосибирск: препринт ИГиГ СО АН СССР. 1986. – 35 с.
5. Лебедев В.И. Рудно-магматические системы эталонных арсенидно-кобальтовых месторождений. Новосибирск: Издательство СО РАН, 1998. – 136 с.
6. Лебедев В.И. Рудно-магматическая система месторождения Хову-Аксы / Отв. редактор: д.г.–м.н., профессор А.С. Борисенко. – Кызыл: ИПК ТувИКОПР СО РАН, 2012. – 200 с.
7. Лебедев В.И., Maacha L., Zouhair M., Sadiqqi F. Рудообразующие системы арсенидных кобальтовых месторождений рудного пояса BOU OFFROH – EL GRAARA (MAROC) / Отв.

ред.: д.г.-м.н., академик РАН Ярмолюк В.В. Кызыл: изд-во ТувИКОПР СО РАН, 2016. – 306 с.

8. Лебедев В.И., Maacha L., Zauhair M., Sadiqqi F. Арсенидные кобальтовые месторождения рудного узла BOU AZZER – El GRAARA (MAROC) / Отв. редактор: д.г.-м.н., академик РАН Ярмолюк В.В. – Кызыл: ТувИКОПР СО РАН, 2016. – 257 с.
9. Образцов Б.В. Закономерности локализации арсенидных никель-кобальтовых руд, связанных с серпентинитами, и опыт проведения поисков месторождений буаззерского типа в Туве //Материалы по геологии Тув. АССР. Вып. V. Кызыл: Тувинское кн. изд-во, 1981. – с. 150-161.
10. Рудные формации Тувы /В.В. Зайков, В.И. Лебедев, В.Г. Тюлькин и др. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1981. – 200 с.
11. Lebedev V.I., Maacha L., Zouhair M., El Ghorfi M., Borisenko A.S., Kalinin Yu.A., Pavlova G.G., Nevolko P.A., Ayriyants A.A., Borovikov A.A., Gaouzi, Derbal M., Berrada M.T., Aristov V.V., Zadorozhny D.N., Zelikson B.S., Zverev S.N., Titov V.I. Criteria for predication of industrial vineralization in the Imiter ore field (Marocco) / Ed.-in-chief Acad. RAS V.V. Yarmolyuk. Kyzyl: TuvIENR SB RAS, 2016. – 264 p.
12. Lebedev V.I., Maacha L., Zauchair M., Sadiqqi F., Borisenko A.S., Kalinin Iu.A. Cobalt, nickel, gold and arsenic district: chemical composition and zonation / Editor: doctor of geology, acad. RAS Yarmoliuk V.V. – Marrakesh-Kyzyl: TuvIENR SB RAS, 2016. -77 p.
13. Leblanc M. Co-Ni arsenide deposits with accessory gold in eltramafic rocks from Morocco //Can. J. of Earth Sciences, v. 77, № 1. 1986. – p. 162-175.
14. Les Minéralisations de cobalt associées à la série ophiolitique. Boutonnière de Bou-Azzer El Graara. Anti-Atlas Maroc // Lhou Maacha, Mohamed Zouhair, Mustapha El Ghorfi, Abdelahak Kerfal, Maati Mhaili, Driss Elbouhli, Khalid Laarbata, Ahmed Smouh; Boris Obratzov, Vladimir Lebdev, Aleksandr Borissinko, Raisa Vinogradova et Stanislav Zverev / Systèmes Métallogéniques du Maroc, Volume 2/20; editors Lhou Maacha et Mohammed Zouhair. Marrakesh, Managem. 2015. – 438 p.
15. Levresse G. Contribution a l'etablissement d'un Modele Genetique des Gisements d'Imiter (Ag-Hg), Bou Madine (Pb-Zn-Cu-Ag-Au), Bou Azzer (Co, Ni, As, Au, Ag) Dans l'Anti-Atlas Marocain. – Institut National Polytechnique de Lorraine, 2001. – 218 p.
16. Maacha L., Lebedev V.I., Sadiqqi F., Borisenko A.S., Pavlova G.G. Arsenide Deposits of the Bou Azzer ore district (Anti-Atlas metallogenic Province) and their Economic outlook ; editor: acad. RAS, doctor of geology V.V.Yarmolyuk.– Kyzyl: TuvIENR SB RAS, 2015. – 66 p.
17. Pavlova G.G., Borisenko A.S., Goverdovskii V.A., Travin A.V., Zhukova I.A., Tretyakova I.G. Permian-Triassic magmatism and Ag-Sb mineralization in southeastern Altai and northwestern Mongolia. Russian Geology and Geophysics 49. 2008. – p.545-555.
18. Pavlova G.G., Borisenko A.S. The Age of Ag-Sb Deposits of Central Asia and their Correlation with other Types of Ore Systems and Magmatism // Ore Geol. Rev. № 35 (2), 2009. – P. 164-185.
19. Rapport Relatif aux travaux de Recherches geologiques Assompleis pendant lacampagne 1992-1993 dans La Region des gisements de cobalt de Bou-Azzer (Anti-Atlas, Maroc). // - Macha L., Azizi S.M.R., Obraztov B.V., Lebedev V.I., Morgunov Y.I., Tchirva I.S., Vinogradova R.A. (Contr.№ 413-1424590./1154). Serv.Geologie Compagnie Tifnout Tiranimine O.N.A., Maroc. 1994. – 468 p.
20. Rapport d'information mensuel Sur les études du groupe d'experts de la compagnie russe « OZGEO », menées dans la région minière de Bou Azzer / S. Zverev, V. Lébédev, V.Titov, Y. Kalinine, V. Goverdovsky, A. Ayriants, K. Soloviev, N. Paouli, K. Kisselev // Compagnie minière de Tifnout Tiranimine Managem, Mine de Bou-Azzer (Maroc). Bou Azzer, 2015. – 97 p.

21. Rapport Relatifaux Travaux de Recherches Geologiques Assompkis Pendant Lacampagne 1992–1993 Dans La Region des Gisements de Cobalt de Bou-Azzer (Anti-Atlas, Maroc) / Maacha L., Azizi S.M.R.,Obraztsov B.V., Lebedev V.I., Morgunov J.I., Tchirva I.S. – Servce Geologic C.T.T. O.N.A. Association Nationale de Russia pour la realizition des travaux geologiques a l'eteriuz V/O Zaroubezhgeologia. 1994. – 543 p.
22. Skacel J. Silver Ore Deposits in the Antiatlas of Southern Morocco // Geologicky Pruzkum. № 17 (6). 1975. — P. 175-178.
23. Smeykal S.D. Geology and Metallogeny of the Zgounder Silver Deposit // Mines et Geologie. № 36. 1972. – P. 33-42.
24. Tretiakova I.G., Borisenko A.S., Lebedev V.I., Pavlova G.G., Goverdovsky V.A., Travin A.V. Cobalt mineralization in the Altai–Sayan orogen: age and correlation with magmatism. Geology and Geophysics 51. 2010. – p.1078-1090.
25. Tuduri J. Processus de Formation et Relations Spatio-Temporelles des Mineralisations a or et Argent en Contexte Volcanique Precambrien (Jbel Saghro, Anti-Atlas, Maroc). Implications Sur les Relations Deformation-Magmatisme-Volcanisme Hydrothermalisme: These doctorat. – France: Universite d'Orleans, 2004. – 379 p.
26. Westphal M., Montigny R., Thuizar R., Bardon C., Bossert A., Hamzeh R., Rolley J.P. Paléo-magntisme et Datation du Volcanisme Permien, Triasique et Crétacé du Maroc // Canadian J. of Earth Science. Vol. 16. 1979. – P. 2150-2164.

NOBLE METALS IN COBALT DEPOSITS

V.I. Lebedev

V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia

Cobalt deposits, conditions of their formation, specifics of mineral composition and geochemistry of ores, sequence of formation and genesis are described in numerous publications (Krutov, 1970, 1978 et al.; Borisenko et al., 1984, 2014; Lebedev, 1974, 1984, 1986, 1998, 2003, 2013; Baumann, 1968; Essaraj et. al., 2005; Leblanc, 1975, 1986; Levresse, 2001; Maacha et al., 1995, 2015; Tretyakova et al., 2013, and other works). Noble metals in arsenide cobalt deposits deposited either together with nickel and cobalt arsenides to form close intergrowths with them, or as part of mineral parageneses, associated with manifestations of later hydrothermal processes substantially separated in from the formation stage of arsenide cobalt ores (Lebedev, 1986; Lebedev, 2003; Maacha et al., 2015). It is characteristic that in such deposits Hg-silver deposited as part of low-sulfide parageneses (nickel, cobalt and iron arsenides with metallic bismuth, arsenic and antimony). Studies of distribution of noble metals (Au, Ag, PGE) in hydrothermal cobalt deposits of different types found out that the low-temperature Ni-Co-As deposits feature high Ag content (from 100 g/t to n.10 kg/t) and, as a rule, low concentrations of gold and PGE. The highest silver content is, at this, specific for Ag-Ni-Co and Ni-Co-Bi-Ag-U deposits. Below we present main results of studies on distribution and concentration of gold and other noble metals in ores of cobalt deposits of different formation types.

Gold in cobalt deposits of all types is thin and fine, its grains seldom exceed 100 μm. The highest-temperature *Co-sulfoarsenide* deposits feature the highest gold content. Gold deposits in them when temperature decreases from 350 to 300 C˚ and lower. In *cobaltiferous scarns* of prearsenide stage in Khovu-Aksy deposit (Tuva) Au content varies from 0.1 to 27 g/t; in deposits of South-Eastern Altai: Svetloye and Kok and Kok Kul – from 0.2 to 10 g/t, Kara-Kul – from 0.1 to 5 g/t, Vladimirovskoye – up to 4 g/t; in Akjilga deposit in Kirghizia – from 2 to 80 g/t. Akjilga deposit is known as industrial gold-cobalt, where according to different estimates the gold reserve varies from 50 to 100 t. Gold is present in the ores in metallic form and all analyzed samples contain mercury: from ore veins of Akjilga deposit – 0.5-5 weight %, from the ores of Kuru Tegerek deposit – up to 7.5 weight %, from arsenide ores of Khovu-Aksy deposit – 0.5 weight %. Arsenide nickel-cobalt deposits are specified by lower Au content and its extremely non-uniform distribution in the ores. Its content in arsenide nickel-cobalt ores of productive stages usually superimposed on spatially separated types of sulfoarsenide cobalt and quartz-vein gold mineralization, generally do not exceed 0.5 g/t, seldom achieving 1-2 g/t (deposits of Cobalt area in Canada, Kongsberg in Norway, Yakhimov in Czechia, Annaberg and Schneeberg in Germany, Akol and Uzunkhem in Tuva). When vein arsenide ores are superimposed and apposed on earlier gold-bearing sulfoarsenide cobalt mineralization in contact-metasomatic banks (Khovu-Aksy in Tuva, Askhatiin-gol in Mountainous Altai, Akjilga and Kuru-Tegerek in Kirghizia and other deposits and other sites) or gold-bearing mineralization in rodingitized serpentinites (Michui, Tahruni, Bou Azzer Centr, Bou Azzer East, Corridor, Aghbar, Tamdrost deposits in Bou Offroh – El Graara ore belt in Morocco) Au content in them is higher – up to 5-60 g/t and the distribution is extremely non-uniform. According to numerous definitions copper-cobalt sulfoarsenide-sulfosalt mineralization is noted for low gold content, usually not more than 1 g/t. Thermodynamic modeling of metallic gold deposition from highly chloride solution with linear decrease of temperature showed that under comparatively high-temperature conditions about 300˚C high-carat gold sediments without considerable silver impurity (Pavlova, Borovikov, 2008).

Silver. Specifics of silver distribution studied in ores of cobalt deposits of different types showed this metal to prevail in mineral parageneses of early and late productive stages, present in considerable quantities both in metallic form and as part of fahlerz and sulfosalts. In the ores of Khovu-Aksy deposit high silver content (up to several kilograms per ton) are characteristic for the main productive stage, too, this is connected with superimposition of later silver-antinomy-mercury mineralization on arsenide nickel-cobalt ores. With presence of silver deposited in the ore-forming

fluid are both metallic silver and silver-containing sulfosalts. *Cobalt sulfoarsenide* deposits in high-temperature contact-mesamotic rock (hornfels, scarns) are generally specified by low silver content (up to 40 g/t on the average). Examples of separated exposures of this mineralization type are Vladimirovskoye and Kara-Kul (Altai), Abakanskoye (Khakasia) Dashkesan (Caucasus), Verkhneye-Seimchanskoye (Yakutia), Blackbird (Idaho, USA), Nickel Plate (Canada) deposits. However with superimposition of later low-temperature silver-containing Ni-Co-As mineralization on cobalt-arsenic ores (Khovu_Aksy, Abakanskoye, Akjilga, Blackbird) high silver content (up to 100 g/t and more) is recorded. Arsenide nickel-cobalt ores in quartz-carbonate veins dissecting scarns in the ore field of Khovu-Aksy deposit, contain, at that, different amounts of metallic silver – from 70 to 2700 and more g/t. Formation of arsenide silver-nickel-cobalt deposits with bismuth and uranium («five-element» formation) is associated with superimposition of later quartz-barites-carbonate veins and streaks with metallic Hg-silver and Ag-Sb sulfosalts (Ag-Sb-Hg stage) on Ni-Co-As mineralizatione. Examples are Bou-Azzer and Imiter deposits in Morocco. Arsenide cobalt mineralization in ore cluster Bou-Azzer – El Graara is associated with Triassic (240-200 Ma) basic magmatism of the Central Atlantic geoblock (Youbi et al., 2003; Martins et al., 2008). Ore belt Bou-Offro-El Graara is crossed by dolerite dikes ageing about 240 Ma. In Central Bou-Azzer deposit arsenide nickel-cobalt ores of St-2 veins are intruded by quartz streaks with mercurous silver. Absolute age of this mineralization (218±8 Ma) was defined by Ar-Ar method by the adular from the quartz streak (Levresse, 2001, Levresse et. al., 2004), which corresponds to later Triass. With biotite and potassium feldspar by Ar-Ar- method we defined absolute age (204-200 Ma) syenite dike, this also corresponds to late Triass. In mineral composition this dike is similar to Triassic lamprophyres of Southern Chuysky region of Altai-Sayan orogen. In the ore field of Ihudran deposit it breaks through black-shale strata of PreCambrian and carbonate deposits of Cambrian age, and farther north – terrigenous strate of Ordovician. According to the data of geological-structural and mineralogo-geochemical studies the ore field of Imiter deposit is found to have superimposition of silver-antinomy-mercury mineralization on arsenide nickel-cobalt mineralization, and presence of iron and cobalt arsenides together with rubble of hosting black-shale in quartz-carbonate veins of Imiter deposit with silver mineralization. It should be emphasized that the arsenide cobalt mineralization in Imiter ore cluster is comparable with analogous mineralization of Bou-Azzer – El Graara ore cluster deposits, but differs by lower cobalt and nickel content, which seems to be due to remoteness of ore deposition zones from serpentinite mass. In Erzgebirge (Germany, Czechia) and Anti-Atlas (Central and Eastern Bou-Azzer), special superposition of different-age arsenide nickel-cobalt and silver-antinomy-mercury mineralization with superimposition of later Hg-silver mineralization on Ni-Co-As ores deposits of «five-element» formation formed. Along with silver some of them comprise bismuth and uranium mineralization. This is, probably, connected with ore-preparation stage and synchronism of alkali-basic mantle and granitoid crust magmatism. In quartz-carbonate veins of superimposed «silver» stage antimony sulfosalts are generally present in this or that amount. In the cases when copper content in hydrothermal solution is high and antimony prevails over mercury silver-antimony mineralization of fahlerz mineral type forms. With deficiency of copper and abundance of mercury relative to the antimony in the fluid there forms silver-mercury mineralization. Sometimes the arsenide nickel-cobalt mineralization is superimposed with quartz and quartz-carbonate veins with Hg-silver and и Ag-Sb sulfosalts, sometimes – with Hg-containing Ag-fahlerz. One question still remains undetermined – why does it happen – either due to difference in the composition of host rock or to different composition of magmatogenic fluids separating from mantle-crust beds, or the difference is in physical-chemical specifics of the ore-forming systems. Copper-cobalt sulfoarsenide-sulfosalt mineralization deposits with ores of predominantly gersdorffite-tennantite composition (Uzunoi, Butrakhta, Mogenburgen, Tolaylyg), which are sometimes superimposed with Ag-Sb mineralization in the form of quartz-carbonate veins with Ag-fahlerz are specified by variable silver content (100-600 g/t and more). Mineral forms of silver presence in such ores are mostly antimony sulfosalts of copper, lead, silver, more seldom – metallic silver.

Elements of platinum group (Pt, Pd and Rh) were found in the ores of cobalt deposits of all types. Inherent for palladium (*Pd*) is also associated with Cu, Mo and Au. In *Co-sulfoarsenide* high-

temperature ores of Vladimirovskoye, Akjilga deposits, Co-containing scarns in exocontact with Cu-Ni of Maksut body and other places palladium is present in the highest quantities (1-1.7 g/t). Similar content of these elements are recorded in Co-containing ores of Kuru-Tegerek deposit in Kirghizia. Kuru-Tegerek ores are found to have both metallic platinum and pallarium and minerals containing these elements: patorit, cuproplatinum, sperrylite, porpezite, allopalladium and palladite. In the ores of arsenide nickel-cobalt deposits (Khovu-Aksy and Askhatiin-gol in Tuva) platinum and palladium are recorded in not high quantities 0.22 and 0.23 g/t, respectively, similar quantities of these elements are specific for Bou Azzer deposit in Morocco. According to petrochemical calculus (Obraztsov, 1981), modified ultrabasites present in the ore fields of Bou Azzer – El Graara (Morocco) and Novoakhemsky (Tuva) ore cluster deposits could be the source of Pt and Pd as these elements are characteristic for the ultrabasic rock and could be leached from the ultrabasites by later (younger than brannerite whose age is 310-300 Ma according to U-Pb data [Oberthur et al., 2007, 2009]) As-containing hydrothermal solutions. Along with this the assumption about possible deposition of these elements also by the ore-forming fluids of cobalt deposits, based on results of experimental studies on solubility of platinum in melt-salt solution+gas phase system (Simon, Pettke, 2009), prove the conclusion about the feasibility of input of platinum group elements with nickel and cobalt by magmatogenic fluids. Platinium content [~3.3 x 10 (-3) ppm] in concentrated chloride brines separating from the melt in deep PT-conditions of the continental crust (concentration from 40 to 60 weight % NaCl-eq, depending on pressure), is by an order of magnitude lower than the platinum concentration values in the remaining melt. Mineral forms of platinum and palladium occurrence in the ores of the cobalt deposits we have studies were not found because of small size (less than 15 μm), even though the scintillation analysis showed prevalence of palladium-enriched phases among large particles. Copper-cobalt sulfoarsenide-sulfosalt mineralization is specified by moderate gold concentrations, PGE, and moderate silver content: Pt content in the ores was up to 0.24 g/t (Kyzyk-Oyuk deposit in Tuva) and Pd up to 1 g/t (Kharajul in Khakasia).

Age correlation of magmatism and ore-formation. It is common knowledge (Large and superlarge…, 2004; Bogatikov, Kovalenko, Sharkov, 2010), that formation of unique and large deposits of different kinds of strategically important useful minerals mostly coincides with global events of planetary scale: disintegration of Gondwana (Devonian) and Pangea (Permo-Triass), and mass outdying of lining organisms in Devonian (380-370 Ma) and at the edge of Perm and Triass (about 250 Ma). In isotope-geochronological and mineralogo-gechemical studies the authours produced new data on age correlations of magmatic and ore-forming processes in ore clusters with cobalt mineralization of different types. Corresponding to the ore formation of Devonian period in the Altai-Sayan orogen are the stages of exposure of basalt- rhyolitic volcanism and intrusive gabbro-granitic (gabbro-syenitic) magmatism in early and late Devonian, areas of their development covers practically its entire western part (Tuva and Minusinks downfalls, Kuznetsky Alatau, Altai). Coinciding with this area in space is the Hercynian cobalt mineralization (Altai-Sayan cobalt province). Cobalt mineralization of Abakansky (Tretyakova et al., 2009) and Khovu-Aksy (Lebedev, 1986) ore clusters formed in 3 stages: 1) sulfoarsenide in scarns (416-413 Ma); 2) arsenide nickel-cobalt in quartz-carbonate veins (410-355 Ma); 3) copper-cobalt sulfoarsenide-sulfosalt mineralization (320-195 Ma). In the early Hercynian stage (Late Devonian – early carbon) in the Tuva downfall and its folded margins there formed quartz-turmaline metasomites (365±0.5 Ma) and barite-cinnabar deposits – this was established by Ar-Ar methods on sericite from the mercury ores of Terligkkhaya deposit (357±2.6 Ma). Succession of magmatism and ore formation development processes has been in detail studied for the Yustydsky ore cluster in South-Eastern Altai and North-Western Mongolia where three age boundaries have been found (D_3-C_1; P_2-T_1 and T_2) for cobalt deposits of different formations corresponding to establishment of three magmatic complexes: Yustydsky gabbro-granitic (D_3-C_1), Terektinsky dolerite (P_2-T_1), Chuya alkaline-basite and Tsengesaysky alkaline-granitic (T_{1-2}). By the time of formation the Per-Triass cobalt mineralization is close to introduction of later Perm dolerites, early Trassic lamprophyres, syenites and granosyenites, alkaline granites. This ore cluster combines three ore-magmatic systems of different age, their evolution is associated with formation of three ore complexes of different age: 1) late Devonian-early carbon – TR-gresens + Sn-W + Co-As (Au, W) +

Pb-Zn (Ni-Co); 2) Perm-Triassic – Ni-Co-As + Cu-Pb-Zn; 3) Triassic – Ag-Ni-Co + Cu-Co-As + Ag-Sb + Sb-Hg. Yustydsky ore cluster is a typical example of space-time relationship of cobalt mineralzation of different formation with magmatism manifestations: gabbro-granitic – Co-As(Au); basite – Ni-Co-As; basite + slkaline-basite – Ag-Ni-Co (Bi,U) + Ag-Sb; alkaline-granitic – Cu-Co-As. The data produced show that the nature of distribution of noble metals in the ores of cobalt deposits is determined by two factors: 1) composition of magmatic melt with which mineralization is connected both spatially and genetically; 2) inherited nature of geochemical specifics of cobalt ores superimposed on mineralization of previous stages and containing noble metals.

With account of new geochronological data on the age of magmatic rock and ores of cobalt, silver, polymetallic and mercury deposits in Tuva and South-Eastern Altai (Southern Chuya and Yustydsky ore clusters), and on the basis of analysis of Isotopic composition of Pb, Sr, S and C considered in the minerals of productive paragenetic associations was the problem of connection of cobalt ore formation with magmatism. The values of Isotopic composition in rock leads (from the rock hosting the mineralization: scarns, hornfels, diabases, crystalline schists, limes, etc.; magmatics rock of ore-bearing complexes: granites, dolerites, lamprofyres, granites-porphyries) were corrected with account of accumulation of radiogenic component for the time corresponding to the formations stages of mineralization of different types. This made possible to compare the composition of ore and rock leads at the time of ore formation (410, 350, 250 и 230 Ma) and evaluate rock hosting the mineralization and rocks of different magmatic complexes as a source of ore matter in the cobalt deposits of different formation.

Isotopic composition of Sr in barite and fluorite of cobalt deposits shows the range of 87Sr/86Sr values from 0.7035 to 0.7140. The lowest values are specific for barite and fluorite from cobalt exposures of the South-Chuya area (0.7035-0.7065), barite of Khovu-Aksy deposit (0.7042-0.7057) and Vladimirovskoyr deposit (0.7051-0.7072), where the connection with basite and alkaline-basite magmatism are quite distinct. For other deposits localizaed in carbonate rock (Askhatin-gol) or terrigentic bodies the ratio of 87Sr/86Sr varies from 0.7069 to 0.7140. The values of 87Sr/86Sr ratio in carbonatites are in fairly narrow range 0.704-0.706, in monzonites – 0.701-0.703, while in the alkaline basalts - about 0.710, and in trachyrhyolites – 0.715. Spatial and, probably, genetic relation of cobalt mineralization of South-Eastern Altai and Western Tuva with alkaline granites of Tengesai body formed owing to newly-formed granitodi melt of K-subalkaline composition due to the effect of basite mantle melt on the crust matter and increasing 87Sr/86Sr ratio are indicative of the increasing contribution of the crust source.

Isotopic composition of the sulfur of sulfides from cobalt deposits of Mountainous Altai, Tuva, Tien Shan and Morocco ranges from 0.0 to +4.5-5.0 ‰. For the minerals of cobalt-productive main arsenide stage of Bou-Azzer and Khovu-Aksy deposits, the ore fields have wide occurrences of basite magmatism, specific is the presence of magmatic sulfur of basite rock which is indicative of the leading role of depth matter in formation of ore-bearing fluids. The isotopic composition of the sulfur shits towards heavier values (+7 – +9 ‰) for chalcopyrite from the later copper-cobalt sulfoarsenide o-sulfosalt ores of Askhatiin-gol deposit, localized in scarns near the contact with granocyenite-alkaline-granitic magmatic rock. Similar values of $\delta^{34}S$ are specific for pyrite and chalcopyrite of hosting mineralization of upper Devonian carbon shale from Yustydsky downfall. Negative values of $\delta^{34}S$ sulfide sulfur (-3.7 – 5.4 ‰) for the ores of Mogenburgen deposit are conditioned with borrowing of the sulfur from metamorphized Lower Paleozoic hosting rock. The sulfur of barite from cobalt ores features high $\delta^{34}S$ values close to the isotopic composition of the sulfur of sulfates of hosting rock. On the whole the deposits formed in several stages are specified by broader ranges of $\delta^{34}S$ values, this can be explained by high degree of studies of the hosting rock and borrowing sulfur from them. Consequently, involved in formation of cobalt deposits were different sources of sulfur: magmatogenic fluids and hosting rock.

Isotopic composition of carbon from the liquid phase of CO_2 fluid inclusions in the minerals of main arsenide stage of Khovu-Aksy deposits conforms to the mantle values of kimberlite carbonates (Deines, 2002) and the isotopic composition of the carbon from mantle carbonatites (^{13}C = -5-6.5 ‰).

During ore deposition the isotopic composition in the depositing carbonates of studied mineral parageneses of arsenide nickel-cobalt deposits ($\delta^{13}C$ varies from -6.5 to -0.3‰) was getting heavier, this is determined by interaction of magmatogenic fluids with the matter of hosting rock and meteoric water. In the carbonates from the ores of arsenide cobalt deposits in Canada $\delta^{13}C$ varies from -7.4 to -0.1 ‰ (Kerrich et al., 1986).

The publication by B.V. Obraztsov (Obraztsov, 1981) characterizes protrusion of serpentinites intovolcanic rock of Vendian-Cambrian series adoudouhien in Bou-Azzer – El Graara ore cluster. According to Obraztsov in their chemical composition these serpentinites match peridotites transformed by the effect of post-Cambrian hydrothermal solutions which provided for the migration of cobalt and nickel from ultrabasites. It is common knowledge (Choubert, 1952), that the dike of dolerites of submeridional strike dissecting the ultrabasites at the eastern flange of Bou-Offro-El Graara ore belt is dated by mid- Namurian (310-315 Ma). J. Kutina (Kutina, 1967) considered these dolerites of the same age and close in chemical compositions to Perm-Triassic trapps of Siberian platform. The dikes of dolerites and intrusive sheets of Haute Moulouya gabbro-norites which are considered as feeders of tholeiitic basalt, large Foum Zguid dike located southward of Imiter deposit in Sakhro boutonniere and the dikes in Ighrem district north-west of Central Bou-Azzer deposit, by data of Ar-Ar dating of erupted rock by sodium-calcium feldspar and palemagnetic data (Feichtner et al., 1992; Sebai et al., 1991; Silva et al., 2006) are dated in the interval 210-195 Ma. Studies of geological-structural and mineralogo-geochemical studies of Bou-Azzer – El Graara ore cluster deposit showed that the arsenide cobalt multistage mineralization at deep (700-970 m) levels of Corridour vein structure at the eastern flange of Bou Azzer deposit superimposes on earlier molybdenite mineralization with brannerite, nasturan, cofinite and hematite. The age of brannerite (Oberthur et al., 2009) (308±31 Ma по Sm-Nd и 310 ± 5 Ma по U-Pb методам) from quartz streaks with molybdenite from the vein system F 5/7 of Bou Azzer Center deposit, and of uranite (250 Ma by U-Pb methods) from vein F-7 from −85 m level of this deposit were determined (Lebedev , 1998).

The studies performed made possible:

- To find out that the values of isotopic composition of ore leads from cobalt Tuva mineralization, belonging to different ore formation stages (410 and 350 Ma), are on the displacement line of rock leads basites with age D_1 and D_3-C_1 and hosting mineralization of effusive-sedimentation rock, this is indicative of polygenic (basites, hosting rock) source of this element in cobalt ores;
- To find out that the polygenic nature of the source of ore lead for the cobalt deposits of Souther Chuya cluster in Altai, too, where the values of its composition are on the displacement line of mantle (dolerites, lamprophyres) and crust (metamorphic rocks) leads;
- To make clear comparability of ore lead of high-temperature cobalt sulfoarsenide mineralization (D_3-C_1) by the isotopic composition with radiogenic leads of late Devonian granites of Yustydsky gabbro-granitic complex and contact-metamorphized black shales hosting the mineralization.

The work has been done with financial support of RFBR, grants №№ 13-05-00101-a; 15-05-10050-к; 16-05-00255-a.

REFERENCES

1. Borisenko A.S., Lebedev V.I., Tyulkin V.G. Hydrothermal cobalt deposit formation conditions. Novosibirsk: Nauka. Siberian Branch, 1984. – 172 p.
2. Krutov G.A. Cobalt deposits //Rudnye mestorozhdenia SSSR. V. 2. M.: Nedra, 1978. – p . 77-99.
3. Lebedev V.I., Borisenko A.S. Stages of formation and mineral zonation of arsenide veins in Khovu-Aksynsky deposit //Genetic mineralogy and geochemistry of ore deposits. Novosibirsk: Nauka. Siberian Branch, 1984. – p. 149-164.

4. Lebedev V.I. Ore formation analysis, formation conditions and regularities of location of cobalt deposits in Central Asia: Estended abstract of Doctorate dissertation. Novosibirsk: preprint IGiG SO AN SSSR. 1986. – 35 p.
5. Lebedev V.I. Ore-magmatic systems of benchmark o-cobalt deposits. Novosibirsk: Izdatelstvo SO RAN, 1998. – 136 p.
6. Lebedev V.I. . Ore-magmatic system of Khovu-Aksy deposit / Ed.: Dr of geol-min. sciences Prof. A.S. Borisenko. – Kyzyl: IPK TuvIKOPR SO RAN, 2012. – 200 p.
7. Lebedev V.I., Maacha L., Zouhair M., Sadiqqi F. Ore-forming systems of arsenide deposits in BOU OFFROH – EL GRAARA (MAROC) ore belt / Ed. by V.V. Yarmolyuk Academician of RAN Kyzyl: IPK TuvIKOPR SO RAN, 2016. – 306 p.
8. Lebedev V.I., Maacha L., Zauhair M., Sadiqqi F. Arsenide cobalt deposits of BOU AZZER – El GRAARA (MAROC) / ore belt / Ed. by V.V. Yarmolyuk Academician of RAN Kyzyl: IPK TuvIKOPR SO RAN, 2016. – 257 p.
9. Obrazstsov B.V. Regularities in localization of arsenide nickel-cobalt ores associated with serpentines, experience of prospecting deposits of Bou-Azzer-type in Tuva //Materialy po geologii Tuv. ASSR. Vyp. V. Kyzyl: Tuvinskoye kn. Izd-vo, 1981. – p. 150-161.
10. Ore formations in Tuva /V.V. Zaikov, V.I. Lebedev, V.G. Tyulkin et al. Novosibirsk: Nauka. Siberian Branch, 1981. – 200 p.
11. Lebedev V.I., Maacha L., Zouhair M., El Ghorfi M., Borisenko A.S., Kalinin Yu.A., Pavlova G.G., Nevolko P.A., Ayriyants A.A., Borovikov A.A., Gaouzi, Derbal M., Berrada M.T., Aristov V.V., Zadorozhny D.N., Zelikson B.S., Zverev S.N., Titov V.I. Criteria for predication of industrial vineralization in the Imiter ore field (Marocco) / Ed.-in-chief Acad. RAS V.V. Yarmolyuk. Kyzyl: TuvIENR SB RAS, 2016. – 264 p.
12. Lebedev V.I., Maacha L., Zauchair M., Sadiqqi F., Borisenko A.S., Kalinin Iu.A. Cobalt, nickel, gold and arsenic district: chemical composition and zonation / Editor: doctor of geology, acad. RAS Yarmoliuk V.V. – Marrakesh-Kyzyl: TuvIENR SB RAS, 2016. -77 p.
13. Leblanc M. Co-Ni arsenide deposits with accessory gold in eltramafic rocks from Morocco //Can. J. of Earth Sciences, v. 77, № 1. 1986. – p. 162-175.
14. Les Minéralisations de cobalt associées à la série ophiolitique. Boutonnière de Bou-Azzer El Graara. Anti-Atlas Maroc // Lhou Maacha, Mohamed Zouhair, Mustapha El Ghorfi, Abdelahak Kerfal, Maati Mhaili, Driss Elbouhli, Khalid Laarbata, Ahmed Smouh; Boris Obratzov, Vladimir Lebdev, Aleksandr Borissinko, Raisa Vinogradova et Stanislav Zverev / Systèmes Métallogéniques du Maroc, Volume 2/20; editors Lhou Maacha et Mohammed Zouhair. Marrakesh, Managem. 2015. – 438 p.
15. Levresse G. Contribution a l'etablissement d'un Modele Genetique des Gisements d'Imiter (Ag-Hg), Bou Madine (Pb-Zn-Cu-Ag-Au), Bou Azzer (Co, Ni, As, Au, Ag) Dans l'Anti-Atlas Marocain. – Institut National Polytechnique de Lorraine, 2001. – 218 p.
16. Maacha L., Lebedev V.I., Sadiqqi F., Borisenko A.S., Pavlova G.G. Arsenide Deposits of the Bou Azzer ore district (Anti-Atlas metallogenic Province) and their Economic outlook ; editor: acad. RAS, doctor of geology V.V.Yarmolyuk.– Kyzyl: TuvIENR SB RAS, 2015. – 66 p.
17. Pavlova G.G., Borisenko A.S., Goverdovskii V.A., Travin A.V., Zhukova I.A., Tretyakova I.G. Permian-Triassic magmatism and Ag-Sb mineralization in southeastern Altai and northwestern Mongolia. Russian Geology and Geophysics 49. 2008. – p.545-555.
18. Pavlova G.G., Borisenko A.S. The Age of Ag-Sb Deposits of Central Asia and their Correlation with other Types of Ore Systems and Magmatism // Ore Geol. Rev. № 35 (2), 2009. – P. 164-185.
19. Rapport Relatif aux travaux de Recherches geologiques Assompleis pendant lacampagne 1992-1993 dans La Region des gisements de cobalt de Bou-Azzer (Anti-Atlas, Maroc). // - Macha L., Azizi S.M.R., Obraztov B.V., Lebedev V.I., Morgunov Y.I., Tchirva I.S., Vinogradova R.A.

(Contr.№ 413-1424590./1154). Serv.Geologie Compagnie Tifnout Tiranimine O.N.A., Maroc. 1994. – 468 p.

20. Rapport d'information mensuel Sur les études du groupe d'experts de la compagnie russe « OZGEO », menées dans la région minière de Bou Azzer / S. Zverev, V. Lébédev, V.Titov, Y. Kalinine, V. Goverdovsky, A. Ayriants, K. Soloviev, N. Paouli, K. Kisselev // Compagnie minière de Tifnout Tiranimine Managem, Mine de Bou-Azzer (Maroc). Bou Azzer, 2015. – 97 p.
21. Rapport Relatifaux Travaux de Recherches Geologiques Assompkis Pendant Lacampagne 1992–1993 Dans La Region des Gisements de Cobalt de Bou-Azzer (Anti-Atlas, Maroc) / Maacha L., Azizi S.M.R.,Obraztsov B.V., Lebedev V.I., Morgunov J.I., Tchirva I.S. – Servce Geologic C.T.T. O.N.A. Association Nationale de Russia pour la realizition des travaux geologiques a l'eteriuz V/O Zaroubezhgeologia. 1994. – 543 p.
22. Skacel J. Silver Ore Deposits in the Antiatlas of Southern Morocco // Geologicky Pruzkum. № 17 (6). 1975. — P. 175-178.
23. Smeykal S.D. Geology and Metallogeny of the Zgounder Silver Deposit // Mines et Geologie. № 36. 1972. – P. 33-42.
24. Tretiakova I.G., Borisenko A.S., Lebedev V.I., Pavlova G.G., Goverdovsky V.A., Travin A.V. Cobalt mineralization in the Altai–Sayan orogen: age and correlation with magmatism. Geology and Geophysics 51. 2010. – p.1078-1090.
25. Tuduri J. Processus de Formation et Relations Spatio-Temporelles des Mineralisations a or et Argent en Contexte Volcanique Precambrien (Jbel Saghro, Anti-Atlas, Maroc). Implications Sur les Relations Deformation-Magmatisme-Volcanisme Hydrothermalisme: These doctorat. – France: Universite d'Orleans, 2004. – 379 p.
26. Westphal M., Montigny R., Thuizar R., Bardon C., Bossert A., Hamzeh R., Rolley J.P. Paléo-magntisme et Datation du Volcanisme Permien, Triasique et Crétacé du Maroc // Canadian J. of Earth Science. Vol. 16. 1979. – P. 2150-2164.

ОСНОВНЫЕ ЭПОХИ ФОРМИРОВАНИЯ РОССЫПНОЙ ЗОЛОТОНОСНОСТИ (ВОСТОК СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ)

З.С. Никифорова

Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН, г. Якутск, Россия

На основании изучения минералого-геохимических особенностей россыпного золота и закономерности его распределения установлено, что образование обширной знаковой россыпной золотоносности на востоке Сибирской платформы происходило в результате многократного переотложения золота из древних уровней в более молодые и лишь локально из близлежащих коренных источников мезозойского возраста [1]. Эталоном формирования россыпной золотоносности, сформированной за счет докембрийских коренных источников и, частично, мезозойских, является территория Оленекского поднятия (бассейн р. Эекит). Здесь нами установлено, что золото из раннепротерозойских кварц-карбонатных жил и кварцевых конгломератов раннерифейского и раннепермского возраста, и, частично, из современных аллювиальных россыпей (20% золота) имеет схожие типоморфные признаки. Это дает основание утверждать о неоднократном переотложении россыпного золота из древних уровней в более молодые. Золото характеризуется в основном фракцией 0,1-0,16 мм, чешуйчатой и пластинчатой формами с признаками вдавливания минералов на поверхности и комковидными золотинами псевдорудного облика, высокой пробностью 900-1000‰, отсутствием элементов-примесей и глубоко преобразованной внутренней структурой. Выявленные особенности в золоте указывают на то, что золотоносность конгломератов сыгынахтахской свиты рифейского и пурской свиты пермского возраста сформировалась за счет поступления золота из раннепротерозойских коренных источников, сложенных кварцевыми и кварц-карбонатными жилами. Это предположение подтверждается не только обнаружением в разновозрастных отложениях россыпного золота с аналогичными признаками, но и историей геологического развития данной территории. По данным Б.И. Прокопчука и др. [2], пермские конгломераты образовались в результате переотложения древних отложений, о чем свидетельствует сходный состав обломочного материала рифейских и пермских конгломератов. Конгломераты представлены унаследованными обломками местных докембрийских метаморфизованных пород, кварцитами, кварцито-песчаниками и т.д. Следует обратить внимание, что в современных аллювиальных отложениях, наряду с переотложенным золотом, иногда преобладает (до 80%) относительно крупное низкопробное золото фракции 0,2-0,25 мм и более, которое резко отличается от золота из древних отложений по совокупности типоморфных признаков (форма, размер, пробность, элементы-примеси и внутренняя структура). В связи с этим доказано, что современные россыпи бассейна р. Эекит сформировались при поступлении золота из близлежащих коренных источников более молодого возраста.

Таким образом, присутствие в аллювиальных отложениях в бассейнах рек востока Сибирской платформы мелкого чешуйчатого высокопробного золота, а на отдельных объектах более крупного золота с низкой и средней пробностью с широким диапазоном элементов-примесей свидетельствует о том, что россыпная золотоносность обусловлена двумя эпохами россыпеобразования – докембрийской и мезозойской.

Работа выполнена в рамках плана НИР ИГАБМ СО РАН, проект № 0381-2016-0004

ЛИТЕРАТУРА

1. Никифорова З.С., Герасимов Б.Б., Глушкова Е.Г., Каженкина А.Г. Золотоносность востока Сибирской платформы: россыпи-коренные источники // Геология рудных месторождений. – 2013. Т. 55, № 4. – С. 305–319.
2. Прокопчук Б.И., Сочнева Э.Г., Кривонос В.Ф. Минеральный состав тяжелой фракции и источники сноса пермских отложений Лено-Анабарского междуречья (северо-восток Сибирской платформы) // Известия АН СССР, 1973. – № 5. – С. 82–92.

MAIN STAGES OF FORMATION OF PLACER GOLD-CONTENT (EAST SIBERIAN PLATFORM)

Z.S. Nikiforova

Diamond and Precious Metal Geology Institute, SB RAS, Yakutsk, Russia

According to study of mineralogic-geochemical features of placer gold and regularity of its distribution, it is identified that, formation of wide significant placer gold-content at the east of the Siberian platform took place due to repeated redeposition of gold from ancient sources to the younger ones and just locally from neighboring primary sources of the Mesozoic age [1]. Olenek uplift area (Eekit river basin) is a standard of formation of placer gold-content, formed due to the Pre-Cambrian primary sources, and partially Mesozoic ones. Here, we identified that, gold from the Early Proterozoic quartz-carbonate veins and the Early Riphean and Early Permian quartz conglomerates, and partially from modern alluvial placers (20% of gold) have similar typomorphic features. This give grounds to state that, placer gold was repeatedly redeposited from ancient levels to the younger ones. Gold is mainly characterized by fraction 0,1-0,16 mm, flaky and tabular shapes with signs of mineral impressions on a surface and cloddy gold grains of pseudo-ore habit, high fineness 900-1000‰, absence of impurity elements and strongly transformed inner structure. Identified features of gold indicate that, gold-content of conglomerates of the Riphean Sygynakhtakh formation and the Permian Purskaya formation was generated due to gold supply from the Early Proterozoic primary sources, composed of quartz and quartz-carbonate veins. This assumption is confirmed not only but discovery of placer gold with analogous features in deposits of different age, and also by history of geologic development of this area. According to B.I. Prokopchuk [2], the Permian conglomerates were formed as a result of redeposition of ancient deposits; this is indicated by analogous composition of clastic material of the Riphean and Permian conglomerates. Conglomerates are represented by inherited fragments of local Pre-Cambrian metamorphosed rocks, quartzites, quartzitic sandstones etc. It should be noted that, along with redeposited gold, relatively coarse low-grade gold (fraction 0,2-0,25 > mm) prevails occasionally in modern alluvial deposits. The latter gold differs greatly from gold from ancient deposits on the basis of typomorphic features (shape, dimensions, fineness, impurity elements and inner structure). Thereby, it is proved that, modern placers of the Eekit river basin were formed during gold supply from neighboring primary sources of younger age.

Thus, presence of flaky high-grade fine particles of gold in alluvial deposits of river basins of the east Siberian platform, and existence of more coarse low- and medium-grade gold with wide range of impurity elements in some objects of the same region indicate that, placer gold-content is due to two epochs of placer formation – Pre-Cambrian and Mesozoic.

The work is implemented within a plan of research works of Diamond and Precious Metal Geology Institute, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, project № 0381-2016-0004.

REFERENCES

1. Nikiforova Z.S., Gerasimov B.B., Glushkova E.G., Kazhenkina A.G. Gold content of the east Siberian platform: placers – primary sources // Geology of ore deposits. – 2013. V. 55, № 4. – P. 305-319.
2. Prokopchuk B.I., Sochneva E.G., Krivonos V.F. Mineral composition of heavy fraction and sediment sources of the Permian deposits of the Lena-Anabar interfluve (north-east Siberian platform) // Izvestiya AN SSSR, 1973. - № 5. – P. 82-92.

ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВ РОССЫПНОЙ ЗОЛОТОНОСНОСТИ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ АНАБАРСКОГО ЩИТА

А.И. Кубышев, Н.Г. Науменко

ПАО «Полярная ГРЭ», с. Хатанга, Россия

Рассматриваемый регион общей площадью 20 000 км^2 располагается на севере Средне-Сибирского плоскогорья, в северо-западной части Анабарского щита и административно относится к Таймырскому Долгано-Ненецкому муниципальному району Красноярского края. Расстояние до с. Хатанга (база ПАО «Полярная ГРЭ») – 200-300 км.

Согласно схемы минерагенического районирования Анабарского щита, составленной А.Н. Вишневским [1] на основе схем тектонического и вещественного районирования, в составе Анабарской минерагенической провинции выделяются три минерагенические области "гранулитового" фундамента: Маганская, Центрально-Анабарская и Хапчанская. Они рассечены пятью "наложенными на фундамент" линейными структурно-металлогеническими зонами, специализированными на тот или иной комплекс полезных ископаемых: Чурбукулахская (медь, никель, кобальт, свинец, цинк, вольфрам, редкоземельные металлы и золото), Ламуйкская (медь, никель, кобальт, свинец, цинк, редкоземельные элементы и золото), Котуйкан-Монхоолинская (медь, никель, кобальт, молибден, золото, мусковит, кварц, гранат, корунд), Харапская (медь, никель, кобальт, свинец, цинк, редкоземельные элементы, золото и мусковит) и Биллях-ская (свинец, цинк, золото, редкоземельные элементы, мусковит, флогопит). Не касаясь в настоящем докладе перспектив коренной золотоносности, попробуем дать предварительную оценку россыпного потенциала региона, включающего северные части Котуйкан-Монхоолинской, Ламуйкской и Чурбукулахской металлогенических зон (рис. 1).

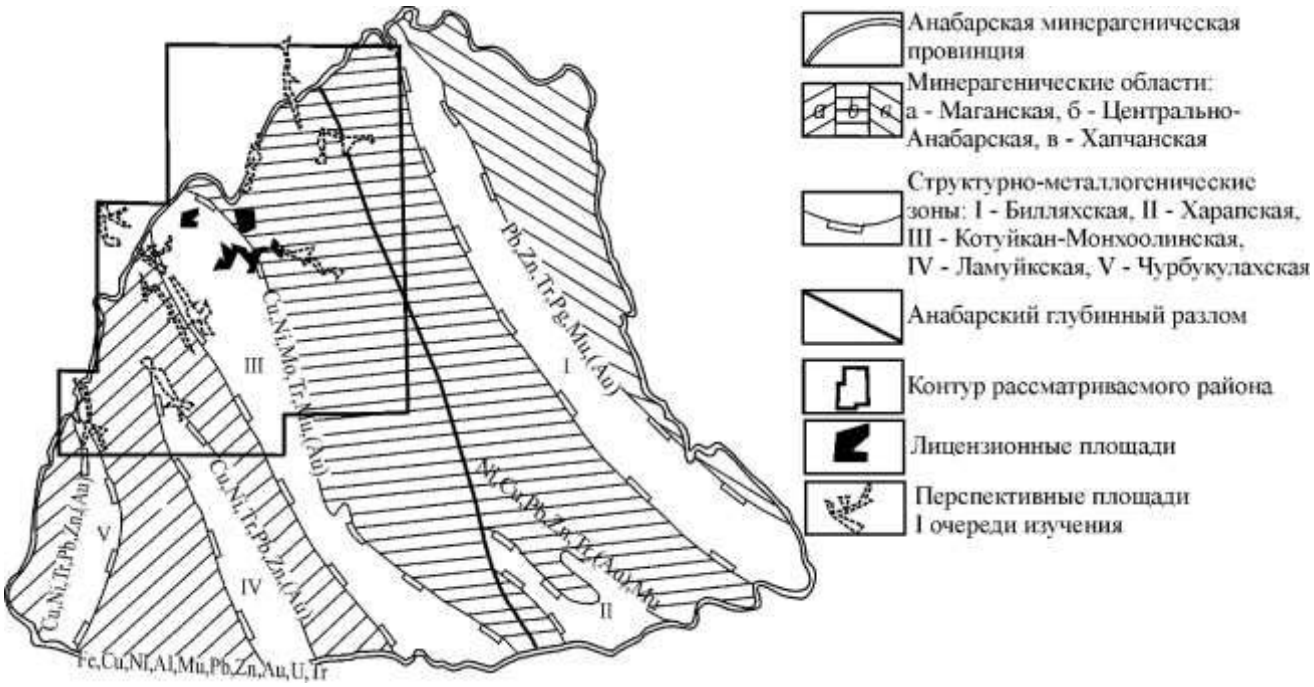


Рис. 1. Схема минерагенического районирования Анабарского щита (по А.Н. Вишневскому, 1983г.)

Работы по поискам россыпного золота в северо-западной части Анабарского щита можно разделить на 2 этапа – до1985 г. и после.

Впервые золото на Анабарском щите было обнаружено в шлихах в 1932-1934 гг. сотрудниками Восточно-Сибирского треста [6]. Однако до 1985 г. специализированные работы на россыпное золото не проводились и вся информация о его наличии в шлихах базируется только на результатах среднемасштабных геолого-съемочных работ, проводившихся в 60-70 гг. 20 ст.. По их результатам, знаки золота установлены в аллювиальных отложениях практически всех водотоков района.

Максимальное количество шлиховых проб с золотом приурочено к бассейнам верхних течений рек Арбын и Уоран-Юряге и их притоков, где на площади 40х40 км в процессе проведения ГГС-200 золото установлено в 32 шлихах с содержанием от 1 до 8 знаков [8].

Второй участок концентрации шлиховых проб с золотом находится в среднем течении р. Ченгёлёх-Рассоха и в верховьях рек Кельгит и Санга-Эбете. Здесь на площади 20х50 км золото в виде единичных знаков обнаружено в 12 шлиховых пробах [5].

Третий участок концентрации шлиховых проб, содержащих золото, находится в районе р.р. Вюрбюр, Илья и низовьев р. Арбын. По данным М.Н. Злобина [4] и П.Г. Рысина [7] золото на площади 30х40 км установлено в 18 шлихах в количестве 1-2 знака и лишь в одной пробе, отобранной в среднем течении р. Вюрбюр, обнаружено 20 знаков. В пробе, отобранной из руслового аллювия верхнего правого притока р. Лабастах – левый приток р. Вюрбюр, кроме золота, выявлен единичный знак ферроплатины в виде прямоугольной пластинки стально-серого цвета размером 0,25х0,15х0,05 мм.

На остальной территории были встречены единичные разрозненные шлихи, содержащие 1-2, редко до 8 знаков золота.

По заключению всех исследователей, район был признан неперспективным [3], в лучшем случае – малоперспективным [2] на россыпное золото из-за низких содержаний и незначительных запасов аллювия, при том, что опробование на глубину не производилось.

Второй этап оценки района на возможность выявления россыпей золота начался в 1985 г. с приходом в регион с работами Полярной ГРЭ ПГО «Красноярскгеология» (в настоящее время – ПАО «Полярная ГРЭ») и продолжается, с перерывами, до сих пор.

В 1987 г. Полярной ГРЭ в верховьях р.р. Уоран-Юряге и Арбын из руслового и пойменного аллювия было отобрано 35 шлиховых проб с глубины 0,3 м. Золото выявлено в 28 пробах, в том числе в 15 шлихах – весовое с содержанием до 600 мг/м^3.

На Мэркюнской площади золото в количестве до 45 знаков было обнаружено в шлихах, отобранных в нижнем течении р. Мэркю, ручьях Дёлокон, Золотой и Кисилях, р. Семен-Салата и в шлиховых пробах из керна скважин в долине руч. Ниж. Кюрбелях.

В 1988 г. в долинах рек Арбын, Уоран-Юряге и их притоков пройдено 8 буровых линий (82 скважины колонкового бурения «всухую» диаметрами 151-132 мм станком СКБ-5 общим объемом 361,9 п. м). Несмотря на крайне неудачное заложение буровых линий (преимущественно на плоских заболоченных участках долин) – т.е. в местах, неблагоприятных для концентрации золота; крайне редкую сеть бурения, что затрудняет объективную оценку золотоносности территории; «недобитость» скважин до плотика (многие скважины закрывались после проходки по «коренным породам» 0,1-0,3 м, т.е., скорее всего, в глыбах и валунах, а не в породах плотика); то, что значительный объем бурения выполнен диаметром 132 мм, что явно недостаточно для представительного опробования; наконец то, что не все пробы были проанализированы, золото с содержанием до 249 мг/м^3 обнаружено в 96 пробах из 344 отобранных. Главным же результатом буровых работ является, на наш взгляд, тот факт, что объемы рыхлого материала, в том числе аллювиальных отложений оказались больше прогнозированных геологами-съемщиками.

В 1993 г. сотрудниками Института литосферы РАН было проведено шлиховое опробование крупного правого притока р. Уоран-Юряге - руч. Кузьма-Юрях. Опробовался русловой аллювий. Пробы отбирались из копушей глубиной 0,2-0,4 м, исходный объем пробы составлял 20-25 л, промывка осуществлялась на лотке. Среднее содержание золота для долины ручья в целом составило 0,3-0,5 г/т, в среднем течении ручья – 1,13 – 2,0 г/т. В лаборатории Полярной ГПП было проанализировано 13 шлихов из русла ручья. Содержание золота колеблется от 0,83 г/м^3 до 4,987 г/м^3, составляя в среднем 2,447 г/м^3. В некоторых пробах обнаружены металлы платиновой группы (сперрилит, реже – самородная платина и эрлихманит) с содержанием до 39 мг/м^3. В правом борту ручья, в 5 м от русла был пройден шурф глубиной 1,65 м. По результатам опробования галечника, залегающего в интервале 0,6-0,9 м, содержание золота достигает до 0,05 г на лоток.

В этом же, 1993 г., работниками Полярной ГПП Норильской КГРЭ было проведено мелкообъемное опробование в бассейнах верхних течений рек Арбын и Уоран-Юряге. Отобрано 5 проб объёмом от 0,03 до 2,0 м^3 в целике из руслового аллювия с глубины от 0,0 до 0,6-0,8 м. Промывка проб осуществлялась на бутаре. Содержание золота составило от 0,605 г/м^3 до 3,997 г/м^3, в среднем - 2,070 г/м^3. Совместно с золотом, в количествах, не превышающих первых миллиграммов на м^3, в пробах отмечались платиноиды.

Полученные данные позволили С.С. Сердюку [10,9] выделить Котуйканский район, перспективный на рудное и россыпное золото и платиноиды. Общий ресурсный потенциал рудного и россыпного золота Котуйканского перспективного района оценивается им в количестве 100 т.

В 2015 г. ОАО «Полярная ГРЭ» начаты работы с целью геологического изучения, включающего поиски и оценку месторождений россыпного золота на Верхнеуоранской площади, в бассейнах верхнего течения р. Уоран-Юряге и руч. Кузьма-Юрях. Из отобранных 22 мелкообъемных проб объемом от 0,7 до 5,0 м^3 золото обнаружено во всех пробах с содержанием до 1717 мг/м^3. На площади также было отобрано 120 шлиховых проб объемом 0,02 м^3, из них в 102 пробах оказалось золото с содержанием до 5160 мг/м^3.

По гранулометрической характеристике золото площади относится к мелкому. Класс крупности золота, установленный по результатам ситового анализа 3 навесок металла из сводных проб (р. Уоран-Юряге, среднее и верхнее течения руч. Кузьма-Юрях) общим весом 8 898,5 мг, составил: +2 – 1,57 %, -2+1 – 7,26%, -1+0,5 – 10,88%, -0,5+0,25 – 61,68%, -0,25+0,125 – 17,97% и -0,125 – 0,64%.

Цвет зёрен, в основном, золотисто-желтый, в единичных знаках– тускло-золотисто-жёлтый. По степени окатанности большинство зёрен относятся к среднеокатанным -70%, хорошоокатанные составляют 20%; слабоокатанные – 10%; неокатанные – десятки знаков.

В 2016 г. ОАО «Полярная ГРЭ» начало полевые работы на Нижнеуоранской площади, в долинах нижнего течения р. Уоран-Юряге и среднего течения р. Котуйкан, где ранее проводившимися работами золото обнаружено не было. Из 10 отобранных мелкообъёмных, золото зафиксировано во всех пробах объемом от 0,5 до 1,0 м^3 в целике и в 46 шлиховых пробах объемом 0,02 м^3 в целике, из 60 отобранных. Проведенными поисковыми геолого-геоморфологическими маршрутами, помимо пойменных террас, установлено наличие практически на всем протяжении долины р. Котуйкан и в приустьевой части долины р. Уоран-Юряге первой надпойменной террасы шириной от 30-40 м до 200-300 м и до 600 м только с видимой мощностью аллювия в среднем около 3,0 м.

Таким образом, результаты проведенных, начиная с 1985 г., работ позволяют говорить о высоких перспективах открытия в северо-западной части Анабарского щита россыпных месторождений золота со значительными запасами, обусловленными большими объемами потенциально-золотоносного аллювиального материала (свыше 1,5 млрд. м^3).

Основные прогнозируемые типы россыпей золота -– аллювиальные долинные, террасовые и русловые 3а и 4 групп сложности с небольшой глубиной залегания. Горно-геологические условия территории благоприятны для открытой раздельной отработки россыпей механизированным способом.

Оценка ресурсного потенциала охарактеризованного региона при различных средних содержаниях золота в россыпях (0,2 г/м^3, 0,5 г/м^3, 1,0 г/м^3 и 1,5 г/м^3) и различных параметрах металлоносного пласта (ширине и мощности) произведена по формуле 1:

$$Q = C \times L \times B \times H \times K \quad (1)$$

где Q – ресурсы золота, т;
C – среднее содержание золота на пласт, г/м^3;
L – суммарная длина водотоков с благоприятными условиями для образования россыпей, км;
B – предполагаемая средняя ширина металлоносного пласта, м;
H – предполагаемая средняя мощность песков, м;
K – условный коэффициент, учитывающий неравномерное распределение металла в россыпях, наличие обогащенных, «знаковых» и «пустых» участков россыпепроявлений, а также слабую изученность долин водотоков района и отсутствие разведанных месторождений на сопредельных территориях.

При среднем содержании золота в россыпях 0,2 г/м^3, ресурсы составят:

$$0{,}2\ г/м^3 \times 3900км \times 140м \times 1{,}4м \times 0{,}8 = 122{,}30\ т. \quad (2)$$

При среднем содержании золота в россыпях 0,5 г/м^3, ресурсы составят:

$$0{,}5\ г/м^3 \times 3900км \times 80м \times 0{,}8м \times 0{,}5 = 62{,}40\ т. \quad (3)$$

При среднем содержании золота в россыпях 1,0 г/м^3, ресурсы составят:

$$1{,}0\ г/м^3 \times 3900км \times 60м \times 0{,}6м \times 0{,}3 = 42{,}12\ т. \quad (4)$$

При среднем содержании золота в россыпях 1,5 г/м^3, ресурсы составят:

$$1{,}5\ г/м^3 \times 3900км \times 50м \times 0{,}5м \times 0{,}2 = 29{,}25\ т. \quad (5)$$

При этом следует отметить, что приведенные ресурсы золота являются явно заниженными, так как их оценка выполнена, в основном, по результатам изучения и опробования водотоков низких порядков (руч. Кузьма-Юрях, бассейн верхнего и среднего течения р. Арбын и т.д.), имеющих, в целом, относительно небольшие объемы аллювиального материала и, соответственно, относительно небольшие запасы золота. В других золотороссыпных районах наряду с основной россыпью, залегающей в пойме, распространены фрагменты россыпей террас. Длина этих россыпей достигает десятков километров при средних и высоких содержаниях золота, среди них отмечены наиболее крупные, в т.ч. уникальные, россыпи, на долю которых приходится до 80 % всех запасов металла отдельных золотороссыпных районов.

На сегодняшний день недропользователями получены лицензии на геологическое изучение, включающее поиски и оценку месторождений россыпного золота на 4-х площадях региона – Верхнеуоранской, Нижнеуоранской, Алытогойской и Среднеарбынской.

Среди участков нераспределенного фонда недр, первоочередными на лицензирование, на наш взгляд, являются Ченгелехская (исходя из прогноза, что участки с промышленными содержаниями золота – среднее содержание золота на пласт принимается равным 1,0 г/м^3, будут выделены не менее чем на 20% суммарной длины водотоков площади, ресурсы оцениваются в ок. 423 кг), Санга-Эбетеская (соответственно, ок. 500 кг) и Верхнетугуттурская (соответственно, ок. 435 кг) площади на северо-востоке региона, Сергеевская (соответственно, ок. 521 кг), Нижнеарбынская (соответственно, ок. 437 кг) и Эмяхсинская (соответственно, ок. 574 кг) – в центре и Нижнемэркюнская (соответственно, ок. 461 кг), Верхневюрбюрская (соответственно, ок. 390 кг), Среднеильинская (соответственно, ок. 1634 кг) и Верхнемаганская (соответственно, ок. 429 кг) площади на юго-западе.

Таким образом, только по 10 площадям, выделенным нами специально в разных частях северо-запада Анабарского щита и на разных отрезках долин водотоков для лучшего понимания особенностей распределения и концентрации золота и выбора площадей продолжения работ, ресурсы россыпного золота составляют не менее 5,8 т при средних содержаниях в россыпях 1,0 г/м^3. При вовлечении в отработку на этих площадях россыпей с более низкими средними содержаниями (0,5 г/м^3), золотороссыпной потенциал будет увеличен не менее чем в 1,5 раза и составит ок. 9,0 т.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Вишневский А.Н.* Металлогения Анабарского щита // Прогнозирование и оценка никеленосности новых рудных районов на севере Сибирской платформы. – Л.: ПГО «Севморгеология», 1983. – С. 55-67
2. *Государственная* геологическая карта СССР масштаба 1:200 000. Серия Анабарская. Лист R-48-XVII,XVIII. Об. Записка / Сост. П.Г. Рысин. – М., 1978. – 80 с.
3. *Государственная* геологическая карта СССР масштаба 1:200 000. Серия Анабарская. Лист R-48-XXIII,XXIV. Об. Записка / Сост. Злобин М.Н – М., 1978. – 78 с.
4. *Злобин М.Н., Шувалова В.З. и др*. Геологическое строение и полезные ископаемые района среднего течения р. Илья (лист R-48-XXIII, XXIV). Отчёт о геологосъёмочных и поисковых работах масштаба 1:200 000, произведённых отрядом №2 Анабарской партии летом 1968г. – Л.: НИИГА, 1969. – 315 с.
5. *Куликов Ю.П.и др.* Геологическое строение и полезные ископаемые бассейнов рек Куотуйкаан, Фомич, Рассоха, Блудная, Половинная, Сопочная, Джекунння, Попигай. Отчёт по результатам групповой геологической съёмки масштаба 1:200 000 северной части Анабарской антеклизы (листы S-48-XXV,XXXIV; S-49-XXXI,XXXII; R-48-XI,XII; R-49-I,II; R-49-VII,VIII; R-49-XIII, XIV). Анабарская партия ГСЭ. – Красноярск, 1979. – 1196 с.
6. *Рожков Б.Н., Моор Г.Г., Ткаченко Б.В.* Материалы по геологии и петрографии Анабарского массива. – Л.: Изд-во Главсевморпути, 1936. (Труды Арктического института. Геология, т. LXVI). – 131 с.
7. *Рысин П.Г., Голубев В.Н. и др.* Геологическое строение и полезные ископаемые в бассейне рек Куотуйкаан, Арбын, Вюрбюр, Мэркю (лист R-48-XVII,XVIII). Отчёт о геологосъёмочных и поисковых работах масштаба 1:200 000 отряда №2 Анабарской партии. – Л.: НИИГА, 1968. – 353с.
8. *Рысин П.Г., Голубев В.Н. и др*. Геологическое строение и полезные ископаемые междуречья р.р. Куотуйкаан-Арбын (северо-восточная часть листа R-48-XVII,XVIII). Отчёт о геологосъёмочных и поисковых работах масштаба 1:200 000 отряда №2 Анабарской партии. – Л.: НИИГА, 1967. – 347с.
9. *Сердюк С.С.* Золотоносные провинции Центральной Сибири: геология, минерагения и перспективы освоения. – Красноярск: КНИИГиМС, 2004. – С. 167-170.
10. *Сердюк С.С.* Минерально-сырьевая база золота Центральной Сибири: перспективы развития и освоения // Минеральные ресурсы Красноярского края. Гл. ред. С.С.Сердюк, 2002. – Книга I – С. 389-393.

EVALUATION OF PROSPECTS OF PLACER GOLD CONTENT IN THE NORTHWESTERN PART OF THE ANABAR SHIELD

A. I. Kubyshev, N. G. Naumenko

Polyarnaya Exploration Expedition PJSC, Khatanga Village, Russia

The region under study with the total area of 20,000 sq. km is located in the north of the Middle Siberian highland, the northwestern part of the Anabar Shield. We will try to provide the preliminary estimate of its placer potential with no regard to the prospects of the bedrock gold content in this report.

The work for placer gold prospecting in the northwestern part of the Anabar Shield can be divided into 2 stages – before 1985 and afterwards.

Gold on the Anabar Shield was detected for the first time in concentrate samples in 1932-1934 by the employees of the East-Siberian Trust. But before 1985 no specialized work for placer gold prospecting was performed, and all the information on its presence in concentrate samples is based only on the results of the middle-scale geological and survey works which were carried out in the 60-70s of the 20th century. According to all researchers the area was acknowledged not perspective and at best of little promise due to the low grades and insignificant reserves of alluvium, while sampling at depth was not conducted.

The second stage of area assessment for the possibility of identification of gold placers began in 1985 with the work of the Polyarnaya Exploration Expedition of PSU Krasnoyarskgeologia (currently Polyarnaya Exploration Expedition PJSC) and still continues with breaks. The results of the work performed during this period allow speaking of the high potential of discovering placer gold deposits in the northwestern part of the Anabar Shield with the significant reserves preconditioned by the significant volumes of potentially gold-bearing alluvium material (over 1.5 Bm^3).

The main forecast types of gold placers are alluvial valley, terrace and riverbed of complexity groups 3a and 4 with the minor depth of occurrence. The mining and geological conditions of the area are favourable for the open separate development of placers with a mechanized method.

To date, the subsurface users have received the licenses for the geological study, including prospecting and appraisal of placer gold deposits at 4 areas of the region – Verkhneuoranskaya, Nizhneuoranskaya, Alytogoiskaya and Srednearbynskaya.

We think that out of the areas of the undistributed subsurface fund, the Chengelekhskaya, Sanga-Ebetskaya and Verkhnetugutturskaya areas in the center and the Nizhnemerkyunskaya, Verknevyurbyurskaya, Sredneilyinskaya and Verkhnemaganskaya areas in the southwest are the top priority ones for licensing. The resources of these 10 areas identified by us specifically at different parts in the northwest of the Anabar Shied and at different sections of the valleys of watercourses for the better understanding of the peculiar features of gold distribution and concentration and selection of areas for work continuation are at least 5.8 t at the average grades in the placers of 1.0 g/m^3. When the placers with lower grades (0.5 g/m^3) are involved into the development at these areas, the gold placer potential will be increased by at least 1.5 times and will make about 9.0 t.

РОЛЬ БИОГЕННЫХ ФАКТОРОВ В ОБРАЗОВАНИИ ЗОЛОТА ИЗ КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ И РОССЫПЕЙ САЛАИРА

Ю.А. Калинин [1,2], Н.А. Бакшеев [3], Л.М. Житова [1], Е.И. Фрадкин [4]

[1] Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, Россия

[2] Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

[3] Сибирский научно-исследовательский институт геологии, геофизики и минерального сырья, г. Новосибирск, Россия

[4] ООО «Русдрагмет», г. Москва, Россия

Самородное золото, образованное при участии микроорганизмов, бактерий и продуктов их метаболизма получило название биогенного [14]. Экспериментальными работами показана возможность перекристаллизации золота определенными видами бактерий [15; 16], внутриклеточного зарождения нового золота бактериями и дрожжами [10, 11, 21, 22], аккумуляции и кристаллизации золота микромицетами [12]. Эксперименты с современными видами цианобактерий показали, что они эффективно осаждают золото в виде частиц сферической формы. Полученные в эксперименте сферические частицы нового биогенного золота с высокой долей вероятности имеют и природные аналоги. Описаны элипсоидные частицы самородного золота, сгруппированные в цепочки, характерные для бактерий, присоединяющихся к твердому субстрату. Биогенная природа новообразований золота хорошо подтверждается находками полных псевдоморфоз по микроскопическим водорослям и бактериям [1, 2], псевдоморфоз по почкующимся почвенным бактериям, встреченным не только в корах выветривания, но и в россыпях.

О том факте, что процессы гипергенного перераспределения благородных металлов происходят в «обычных» приповерхностных условиях, свидетельствует нарастание золота на окисленных медной и хромовой проволочках, обнаруживаемых при повторной переработке старых россыпей Салаира. И хотя подобные примеры давно известны и описаны в достаточной степени в литературе [17 и др.], каждая новая находка вызывает

интерес исследователей, реанимируя извечный вопрос – растет ли золото в россыпях? Накапливающийся объем информации свидетельствует о далеко не инертном поведении золота в гипергенной зоне [6, 9, 20] и о явно недоучтенной роли при этом микроорганизмов.

Нами установлено, что в эксплуатирующихся золотоносных россыпях Салаирского кряжа в позднеоплейстоценовых песчанисто-щебнисто-глинистых отложениях присутствуют многочисленные железо-фосфатно-карбонатные и карбонатные конкреции и оолиты (рис. 1), несущие следы биоморфного преобразования, предполагающего как непосредственное участие микроорганизмов в минералообразовании, так и их последующее замещение.

Их тесные срастания с золотом, а также особенности морфологии и состава самих золотин из россыпей и глинистой коры выветривания, наличие бактериоморфных форм золота в ископаемых костях животных из этих отложений свидетельствуют о биогенном перераспределении минерального вещества в геологической истории региона. Кроме того, к границе двух пачек (песчанистой и глинистой) нередко приурочены многочисленные горизонты палеопочв-торфов, в которых присутствуют конкреции, сложенные карбонатными оолитами от кальцита до сидерита, сформированные бактериями с остатками микроорганизмов (фораминиферы, остракоды) [4]. Такие же оолиты были обнаружены на окатанных золотинках из нижней щебёночно-глинистой пачки на р. Листвянка в Салаирском кряже. В их составе фиксируются химические элементы, характерные для живых организмов: Ca, Si, Fe, Mg, P, Mn, Al, K.

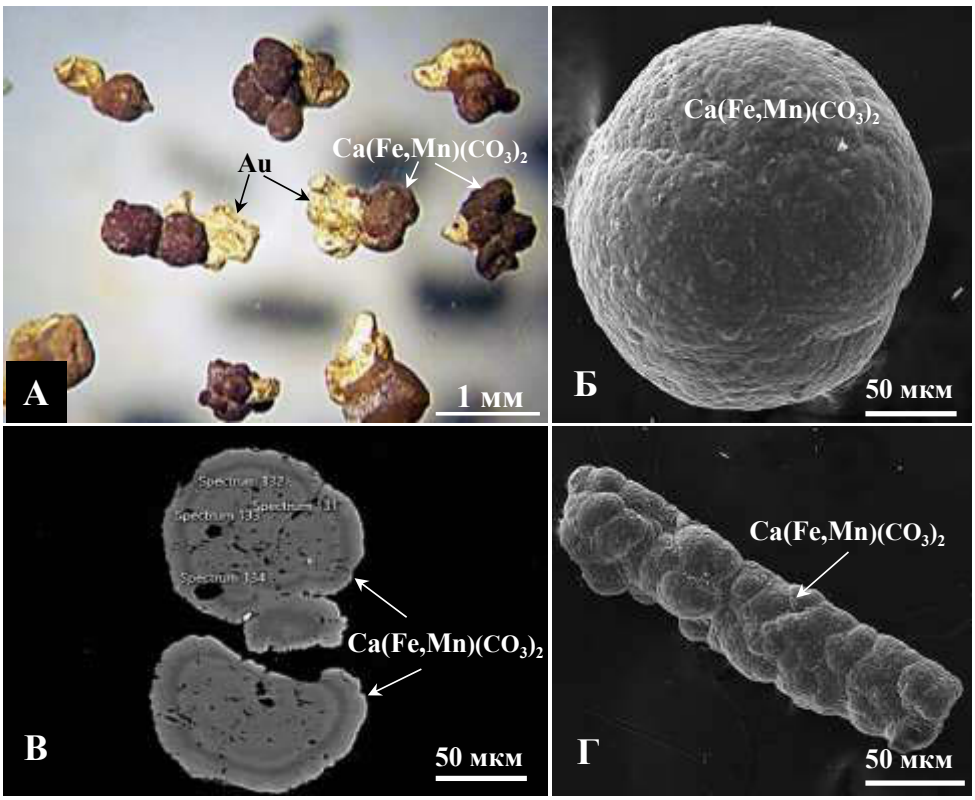


Рис. 1. Морфология карбонатных конкреций и оолитов в срастании с золотом из кор выветривания и россыпей Салаирского кряжа: А – фотография шлиха; Б – поверхность карбонатного оолита; В – карбонатные оолиты в разрезе; Г – сталактитоподобный агрегат из сросшихся карбонатных оолитов. Б-Г – сканирующий электронный микроскоп, съемка в режиме обратно-рассеянных электронов (BSE).

Для всей территории Салаирского кряжа характерно широкое развитие кор выветривания мощностью до десятков метров, вдоль зон глубинных разломов – до 100-150 м. Вдоль этих зон развиваются мощные металлоносные коры выветривания линейного типа [8]. В подошве перекрывающих их четвертичных отложений часто наблюдаются железо-марганцевые конкреции, содержащие аномальные концентрации Fe, Mn, Si, Ca, Al, Au, Ag, Ba, Pb, Zn, Cu, As, Mo, Bi и меньше Ni, Cr, Co, V, Cd, Se, Te. По своей сути, эти Fe-Mn образования представляют собой реликты кирасы латеритного профиля выветривания, несущей все минералого-геохимические черты подстилающего оруденения [8]. У части из них отчетливо просматриваются включения размерами до 10 мкм в виде сферических гранул, палочек и их комбинаций, схожих по морфологии с бактериями коккоидной формы [3, 7].

В этих же золотоносных песчанисто-щебнисто-глинистых отложениях в долине рч. Листвянка на Салаире отмечается большое скопление ископаемых остатков костей, скелетов мамонтов, носорогов и др. крупных животных, а также подробленных стволов и пней деревьев, имеющих возраст 10-13 тыс. лет [18]. Можно предположить, что подобные скопления связаны с какими-то катастрофическими событиями, возможно, локального уровня, например, трансгрессиями. Перекрывающая их глинистая пачка содержит два типа «конкреций», представленных скелетами колоний мшанок - железо-фосфатные (трубочного строения) и карбонатные (массивного и каркасного строения), находящиеся нередко совместно. Характерно, что в позднеплейстоценовых отложениях над погребенными рудными зонами в окаменевших бактериальных матах и скелетах колоний мшанок фиксируются аномальные концентрации Fe, Pb, Cu, Zn, Mo, Se, Au, Ag, As и др. Тот же набор элементов был установлен с помощью РФА в ископаемых костях бизона из золотоносного горизонта того же возраста. В полированных

шлифах из кости нижней челюсти бизона были обнаружены скопления марказита размером до 10 мкм, с формой в виде кренделя (бактерии Delftia acidovorans?) и в виде запятой, характерной для бактерий вибрионов (Cupriavidus metallidurans?) [13]. Кроме того, в зальбандах микротрещин, залеченных в центральной части Fe-фосфатами, наблюдаются колломорфные формы марказита шириной около микрона, сформированные, судя по морфологии, бактериями (рис. 2).

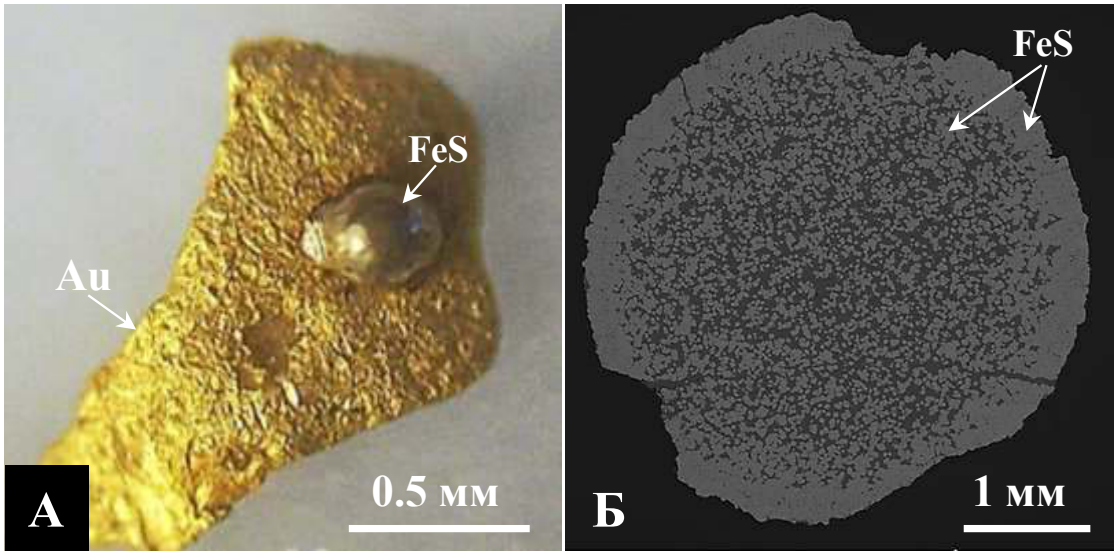


Рис. 2. Сферолит пирита-марказита на поверхности золотины,
р. Листвянка, Салаирский кряж (А), внутреннее строение сферолита (Б).

В этом же горизонте на поверхности некоторых микросамородков железистой платины отмечаются нарастания более позднего гипергенного золота.

Присутствие бактериального золота в россыпях Салаирского кряжа устанавливается по наличию бактериальных форм на поверхности некоторых золотин и реликтовых форм бактерий, состоящих из золота. Так, в шлихах богатых золотом, из максимально продуктивных участков золотоносных россыпей, приуроченных к местам развития выветрелых кварц-альбит-серицит-анкеритовых метасоматитов, обнаружены золотые сфероиды (рис. 3), с просматриваемыми на поверхности структурами бактериальных форм (рис. 3б), близких по сложению формам, полученным экспериментально [13].

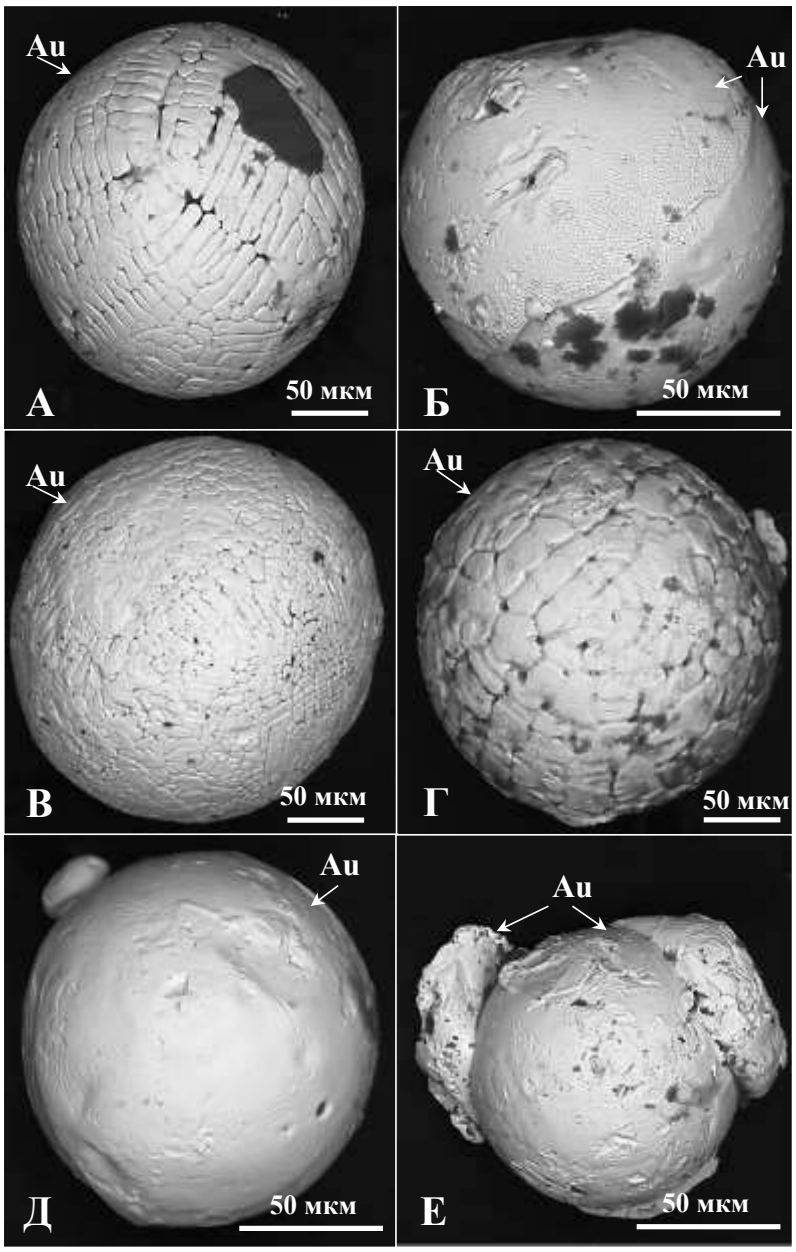


Рис. 3. Микроструктура поверхности сфероидов золота: А, В, Г – округлый октаэдрический вершинно-реберный антискелетный кристалл; Д, Е – сфероиды с гладкой поверхностью; Б – сетчато-ячеистая микроструктура поверхности сфероида, похожая на экспериментально полученные бактериоморфные структуры. Сканирующий электронный микроскоп, съемка в режиме обратно-рассеянных электронов (BSE).

Внутри одной из золотин, с пробностью Au 900 ‰, диаметром около 4 мм, методом сканирующей электронной микроскопии обнаружено скопление мелких частиц высокопробного золота (>960 ‰), размером первые мкм, и редкоземельного фосфата (рис. 4).

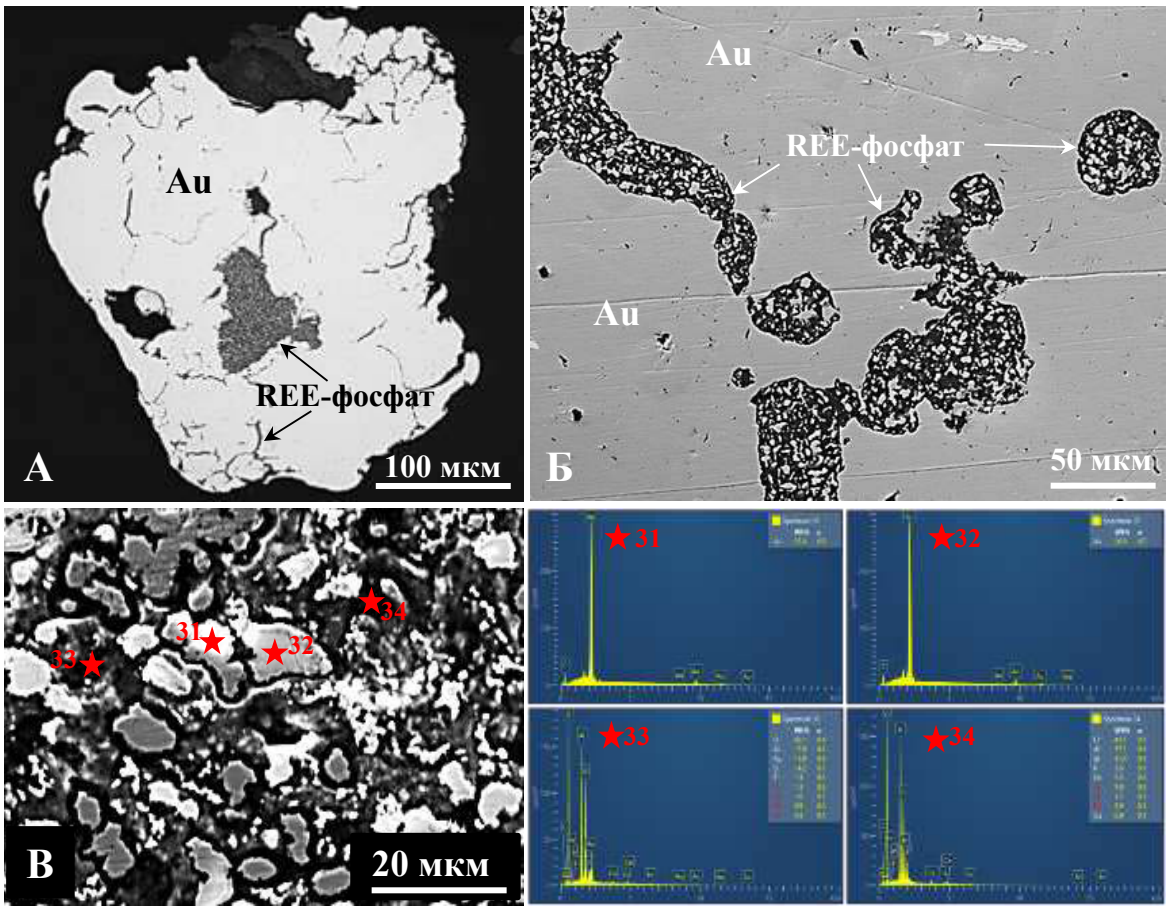


Рис. 4. Редкоземельный фосфат (REE фосфат), образующий прожилки и пятнистые обособления в золоте, р. Листвянка, Салаирский кряж. Справа внизу представлены спектры составов минеральных фаз, которые показаны на рисунке В. Сканирующий электронный микроскоп, съемка в режиме обратно-рассеянных электронов (BSE).

Последний минерал совместно с карбонатами слагает трубчатые железо-фосфатные скелеты колоний мшанок [Бакшеев и др., 2013, 2015], что свидетельствует об образовании золота с участием микроорганизмов. Внутри некоторых золотых сфероидов с пробностью в среднем 850 ‰, часто отмечаются пустоты нитевидной формы, в сечении около 3-10 мкм. По внешнему виду они близки нитчатым формам бактерий [3, 7, 13], внутри которых наблюдается мелкое золото. Ранее мы уже показывали результаты, доказывающие активное поглощение золота микроорганизмами, в том числе свидетельства участия бактерий (*Ralstonia metallidurans)* в формировании своеобразной изъеденной поверхности золотин, которая отнесена к типу "бактериоморфной". Кроме того, на поверхности "гвинейских" золотых сфероидов методом СЭМ обнаружены участки, обогащенные углеродом и азотом, по данным КР-спектроскопии, на их поверхности фиксируются органические соединения: серин, аланин, глицин [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Амосов Р.А., Васин С.Л. Золотые микрофоссилии // Руды и металлы. 1993. № 3. С. 101-107.
2. Амосов Р.А., Васин С.Л., Щегольков Ю.В. и др. О первой находке полных псевдоморфоз самородного золота по диатомовым водорослям // ДАН. 1996. № 4. С. 509-514.
3. Бактериальная палеонтология / Ред. А.Ю. Розанов. М: ПИН РАН. 2002. 188 с.

4. Бакшеев Н.А., Будников И.В., Михаревич М.В. и др. Особенности формирования позднеплейстоценовых отложений Еловского участка (Салаирский кряж). // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. 2013. №3 (15). С. 68–75.
5. Бакшеев Н.А. О природе карбонатных конкреций, и не только, из поздненеоплейстоценовых отложений юга Западной Сибири и Казахстана // Материалы Международной конференции «Геология, минерагения и перспективы развития минерально-сырьевых ресурсов Республики Казахстан». Алматы: ИГН. 2015. С.42-48.
6. Жмодик С.М., Калинин Ю.А., Росляков Н.А. и др. Наночастицы благородных металлов в зоне гипергенеза // Геология рудных месторождений. 2012. Т. 54. №2. С. 168-183.
7. Ископаемые бактерии и другие микроорганизмы в земных породах и астроматериалах / М.М. Астафьева, Л.М. Герасименко, А.Р. Гептнер и др. / Ред. Розанов А.Ю., Ушатинская Г.Т. М: ПИН РАН. 2011. 172 с.
8. Калинин Ю. А., Росляков Н. А., Прудников С. Г. Золотоносные коры выветривания юга Сибири. Новосибирск: Акад. изд-во «Гео». 2006. 339 с.
9. Калинин Ю.А, Ковалев К.Р., Наумов Е.А. и др. Золото коры выветривания Суздальского месторождения (Казахстан) // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 3. С. 241-257.
10. Коробушкина Е.Д., Бирюзова В.И., Коробушкин И.М. и др. Зарождение кристаллов золота в клетках дрожжей и его аккумуляция // ДАН СССР. 1989. Т. 304. № 2. С. 431-433.
11. Коробушкина Е.Д., Коробушкин И.М. Взаимодействие золота с бактериями и образование «нового» золота // ДАН СССР. 1986. Т. 287. № 4. С. 978-980.
12. Куимова Н.Г., Жилин О.В. Биогенная кристаллизация ионного золота микромицетами // Докл. РАН. 2002. Т. 386. № 6. С. 809-812.
13. Куимова Н.Г., Моисеенко В.Г. Биогенная минерализация золота в природе и эксперименте // Литосфера. 2006. № 3. С .83-95.
14. Маракушев С.А., Ковалевская А.А., Сафронов П.П. Бактериальная перекристаллизация золота // ДАН СССР. 1989. Т. 308. № 2. С. 482-485.
15. Маракушев С.А. Геомикробиология и биохимия золота. Москва: Наука. 1991. 109 с.
16. Моисеенко В.Г., Маракушев С.А. Бактериальное концентрирование, укрупнение и «облагораживание» золота в зоне окисления золоторудных месторождений, корах выветривания и россыпях. Благовещенск: АКННИИ ДВО АН СССР. 1987. 44 с.
17. Петровская Н.В. Самородное золото. М.: Наука. 1973. 345 с.
18. Русанов Г.Г., Орлова Л.А. Радиоуглеродные датировки (СОАН) Горного Алтая и Предалтайской равнины. Каталог. Бийск: ФГБОУ ВПО «АГАО». 2013. 291 с.
19. Школьник Э.Л. и др. Исследование марганцевой и железомарганцевой минерализации в разных природных обстановках методами сканирующей электронной микроскопии // Ред. Г.Н. Батурин. М: Эслан. 2012. 472 с.
20. Freyssinet Ph., Butt C.R.M., Zeegers H. The distribution of gold in lateritic Weathering profiles: a comparison between West Africa and Western Australia // 8-th IAGOD Symp. In conjunct, with Int. Conf. Miner. Deposits Model. Progr. with Abstr. Ottawa. 1990. P.102-103.
21. Reith F., Rogers S. L., McPhail D.C., Webb D. Biomineralizaton of Gold: Biofilms on Bacterioform Gold // Science. 2006. V. 313. P. 233-236.
22. Reith F., Stewart L., Wakelin S.A. Supergene gold mineralization: Secondary and nano-particulate gold from southern New Zealand // Chemical Geology. 2012. V. 320-321. P. 32-45.

THE ROLE OF BIOGENIC FACTORS IN ORIGIN OF GOLD FROM THE CRUST OF WEATHERING AND PLACERS OF THE SALAIR

Yu.A. Kalinin [1,2], *N.A. Baksheev* [3], *L.M. Zhitova* [1], *E.I.Fradkin* [4]

[1] Sobolev Institute of geology and mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia
[2] Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia
[3] Siberian Research Institute of Geology, Geophysics and Mineral Resources, Novosibirsk
[4] OOO "Rusdragmet", Moscow, Russia

Biogenic gold is the native gold formed with the participation of micro-organisms, bacteria and products of their metabolism [Marakushev et al., 1989]. The possibility of gold recrystallization by certain types of bacteria, yeasts and micromycetes has been proved by experimental works [Reith et al., 2006, 2012]. Recent experiments with current cyanic bacteria also indicate the productive deposition of biogenic gold particles of spherical shape similar to natural ones. Thus chain forms of ellipsoidal gold particles that typical to colony of bacteria connecting to solid substance were been described. Also a full pseudomorphic gold replacement of micro-size water plants and bacteria as well as kidney bacteria in soil is the fine evidence of biogenic origin of natural gold in crusts of weathering and placers.

We found that numerous iron-phosphate-carbonate and pure carbonate nodules and oolites containing some features of biomorphic alteration are localized in productive gold placers of the Salair Ridge. We believe biomorphic origin of gold can occur in both cases of direct participation of micro-organisms in mineral formation and their following replacement. Intergrowths of gold with those micro-organisms and some morphological features and composition of gold particles from placers and clay crust of weathering, as well as bacteriomorphic gold from the fossilized animal bones are the evidence of biogenic redistribution of mineral substance during geological history of this region.

The presence of biomorphic gold in placers of the Salair Ridge has been confirmed by relict bacterial forms that observed on the surface of some gold particles. Thus, we found some gold spheroids with bacteriomorphic surface structures in the gold-rich concentrates from the most productive placer sites confined to weathering quartz-albite-sericite-ankerite metasomatites. These bacteriomorphic structures of gold surface are similar to experimental ones [Kuimova and Moiseenko, 2006]. We observed using scanning electron microscopy that one of gold particle (fineness Au 900 ‰) up to 4 mm in diameter contains aggregation of small crystallites of high-grade gold (fineness Au>960 ‰) in association with REE phosphate (?). The iron-phosphate tubular skeletons of bryozoan colonies consist of those REE phosphates with carbonates [Baksheev et al., 2013, 2015], that support the idea of biomorphic alteration of gold by micro-organisms. Some gold spheroids (fineness Au 850 ‰, on an average) contain a lot of whisker hollows (up to 3-10 microns in section) similar to filamentous bacteria forms in morphology [Bacterial…, 2002; Kuimova and Moiseenko, 2006; Fossils…, 2011]. In turn the small gold particles were observed inside these whisker hollows in gold spheroids.

ЗОЛОТО И МПГ РОССЫПЕЙ АНАБАРСКОГО ЩИТА

А.М. Сазонов [1,2], *Н.Г. Науменко* [3], *В.В. Лаптев* [3], *С.А. Сильянов* [1,2]

[1] Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия
[2] Томский государственный университет, г. Томск, Россия
[3] ПАО «Полярная ГРЭ», с. Хатанга, Россия

Введение

В пределах Анабарского щита шлиховое золото впервые было отмечено Б.К. Рожковым, Г.Г. Моором и Б.В. Ткаченко в 1932-1934 гг. в верховьях р. Анабар и ее притоков. Поздние работы по составлению госгеолкарты СССР масштаба 1:1000000 (В.Е. Савицкий, Ф.Г. Марков, М.И. Рабкин, 1957) установили наличие золота в шлихах, отобранных в долине р. Котуйкан. В 1964-1966 гг., в рамках геологической съемки масштаба 1:200000 А.И. Вишневским, П.Г. Рысиным и М.Н. Злобиным в 43 шлиховых пробах установлены единичные знаки золота в аллювии верховьев рек Арбын и Уоран-Юряге и их притоков. В шлиховой пробе из руслового аллювия верхнего правого притока р. Лабастах совместно с золотом и халькопиритом обнаружен единичный знак ферроплатины. По заключению всех исследователей этого периода, район Анабарского щита признавался неперспективным, в крайнем случае, малоперспективным на золото из-за низких содержаний и незначительных запасов аллювия.

В 1987-1988 гг. при проведении ГСР 50 на Мэркюнской площади, геологами Полярной ГРЭ в верховьях рек Уоран-Юряге и Арбын установлены весовые концентрации шлихового металла до 600 мг/м^3 и значительно расширен ареал россыпной золотоносности.

В 1993 г. сотрудниками Института литосферы РАН была выявлена золотоносная россыпь по руч. Кузьма-Юрях, правого притока р. Уоран-Юряге с содержанием золота от 0,83 до 4,987 г/м^3, в среднем – 2,447 г/м^3. В некоторых пробах обнаружены минералы платиновой группы (сперилит, реже самородная платина и эрликманит).

В настоящее время геологи Полярной экспедиции возобновили поисковые работы с целью выявления промышленной значимости россыпей района и обнаружения коренных источников. В сообщении приведены сведения лабораторного исследования частиц золота и платиноидов шлиховых проб полевых работ 2015-2016 г.

Геологическая характеристика района

Верхнеуоранская площадь, перспективная на россыпное золото, располагается в северо-западной части Анабарского щита и включает в себя бассейн верхнего течения р. Уоран-Юряге – правого притока р. Котуйкан. От верховьев реки до устья руч. Кузьма-Юрях и далее на северо-восток на 1,5 км до поворота реки на восток, правые притоки реки руч. Временный и руч. Постоянный, а также бассейн руч. Кузьма-Юрях – от его истоков до устья (Рис. 1).

Река Уоран-Юряге в пределах Верхнеуоранской площади в своих верховьях, до впадения правого крупного притока – руч. Постоянный, протекает в юго-восточном направлении, поворачивая затем резко на северо-восток. Наиболее крупный ее приток – руч. Кузьма-Юрях протекает в субмеридиональном направлении, с юга на север. Долины реки и ручьев пересекают вкрест простирания кристаллические породы архея далдынской и верхнеанабарской серий (гнейсы, плагиогнейсы, кристаллические сланцы, кварциты). Днища долин, склоны и большая часть водоразделов перекрыты рыхлыми четвертичными отложениями различной степени сортированности, суммарная мощность которых не превышает первых метров. Петрографический состав их соответствует комплексу развитых на площади метаморфических, ультраметаморфических и интрузивных пород.

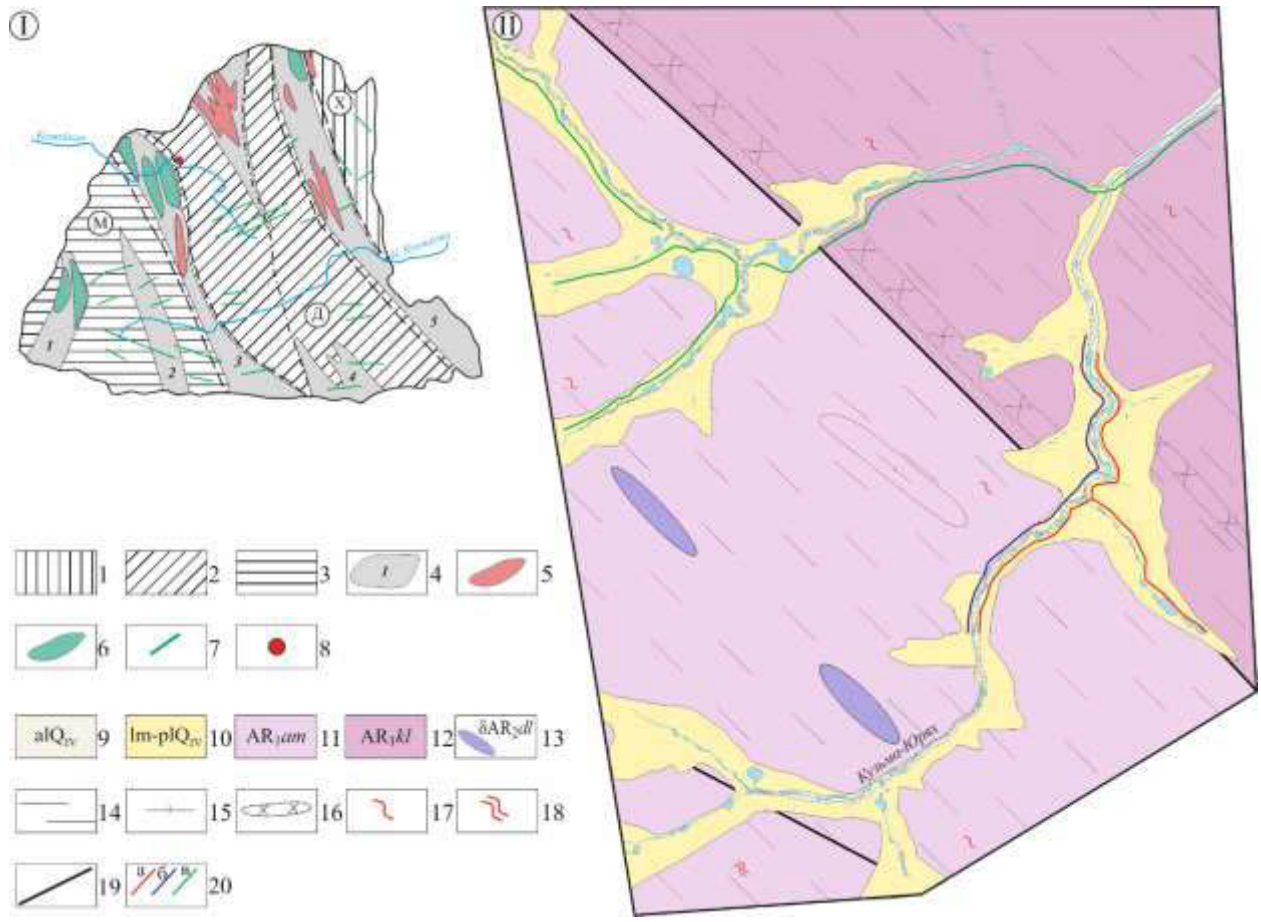


Рис. 1. I – схема геологического строения Анабарского щита (по Герасимов и др., 2014, с упрощениями); II – геолого-поисковый план Верхнеуоранской площади (составил В.В. Лаптев, ПАО «Полярная ГРЭ»). 1–3 – мегаблоки: 1 – Далдынский, 2 – Маганский, 3 – Хапчанский; 4 – тектонические зоны: 1 – Маганская, 2 – Ламуйкская, 3 – Котуйкан-Монхолинская, 4 – Харапская, 5 – Билляхская; 5 – интрузии гранитоидов; 6 – интрузии анортозитов, габбро-анортозитов; 7 – дайки долеритов, диабазов; 8 – участок работ; 9-10 – современные отложения: 9 – аллювиальные, аллювиально-пролювиальные, аллювиально-озерные галечники, гравийники, пески; 10 – озерно-болотные суглинки, илы, торфяники; 11 – верхнеанабарская серия. Гиперстеновые и двупироксеновые плагиогнейсы и гнейсы. Прослои и пачки гранатсодержащих гнейсов и плагиогнейсов; 12 – далдынская серия. Двупироксеновые, гиперстеновые, биотит-амфибол-двупироксеновые плагиогнейсы и гнейсы; 13 – далдынский комплекс метаперидотит-пироксенитовый. Мелкие пластообразные тела пироксенитов, перидотитов, дунитов, амфиболизированные и серпентинизированные; 14 – гиперстеновые и двупироксеновые плагиогнейсы; 15 – гранатовые, биотит-гранатовые и гиперстен-гранатовые гнейсы и плагиогнейсы; 16 – кварциты; 17 – зоны мигматизации; 18 – зоны гранитизации; 19 – тектонические контакты и нарушения; 20 – места отбора групповых проб: а – золото (1-ВУ); б – МПГ (2-ВУ); в – золото (3-ВУ).

Методы исследования

Самородное золото и МПГ изучены по трем пробам, отобранным из долин рек Уоран-Юряге и Кузьма-Юрях. Групповая проба 1-ВУ (золото) включает в себя материал шлиховых и мелкообъемных проб, отобранных в среднем течении р. Кузьма-Юрях. Групповая проба 3-ВУ (золото) отобрана из рыхлого материала долины р. Уоран-Юряге и также состоит из металла шлиховых и мелкообъемных проб. Групповая проба 2-ВУ (минералы платиновой группы) составлена из мелкообъемных проб, взятых в среднем течении р. Кузьма-Юрях.

Частицы самородного золота и минералов платиновой группы изучены с применением оптической и электронной микроскопии. Химический состав и минеральные микровключения

диагностированы микрорентгеноспектральным методом. Работы по визуальному изучению знаков самородных металлов проведены в лаборатории оптической техники ИГДГиГ СФУ, г. Красноярск (аналитик С.В. Стрепеткова). Электронно-микроскопические исследования и микрорентгеноспектральный анализ выполнен на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N с ЭДС анализатором Bruker XFlash 5010 в ТГУ, г. Томск (аналитик С.С. Ильенок).

Характеристика самородного золота

Гранулометрический состав и морфология частиц

Гранулометрический анализ проб самородного золота показывает, что в них преобладают частицы размером -1+0,5 и -0,25+0,125 мм (табл. 1). В пробе 1-ВУ (среднее течение р. Кузьма-Юрях) характерны более крупные размеры зерен самородного металла (максимальный размер 3,5х2,5 мм), здесь более 70% знаков относится к классам -1+0,5 и -0,5+0,25. Золото пробы 3-ВУ (р. Уоран-Юряге) более мелкое, подавляющее большинство частиц (более 80%), укладывается в интервалы -0,5+0,25 и -0,25+0,125.

Таблица 1.

Гранулометрический состав проб золота

№ пробы	Доля в классе крупности, %					
	-4+2	-2+1	-1+0,5	-0,5+0,25	-0,25+0,125	-0,125
1-ВУ	6,7	11,2	26,1	46,3	9,0	0,7
3-ВУ	-	0,5	13,5	45,2	40,6	0,2

Морфологически выделены четыре типа форм – изометричные, до округлых; уплощенные, пластинчатые; удлиненные; неправильные, крючковатые (рис. 2).

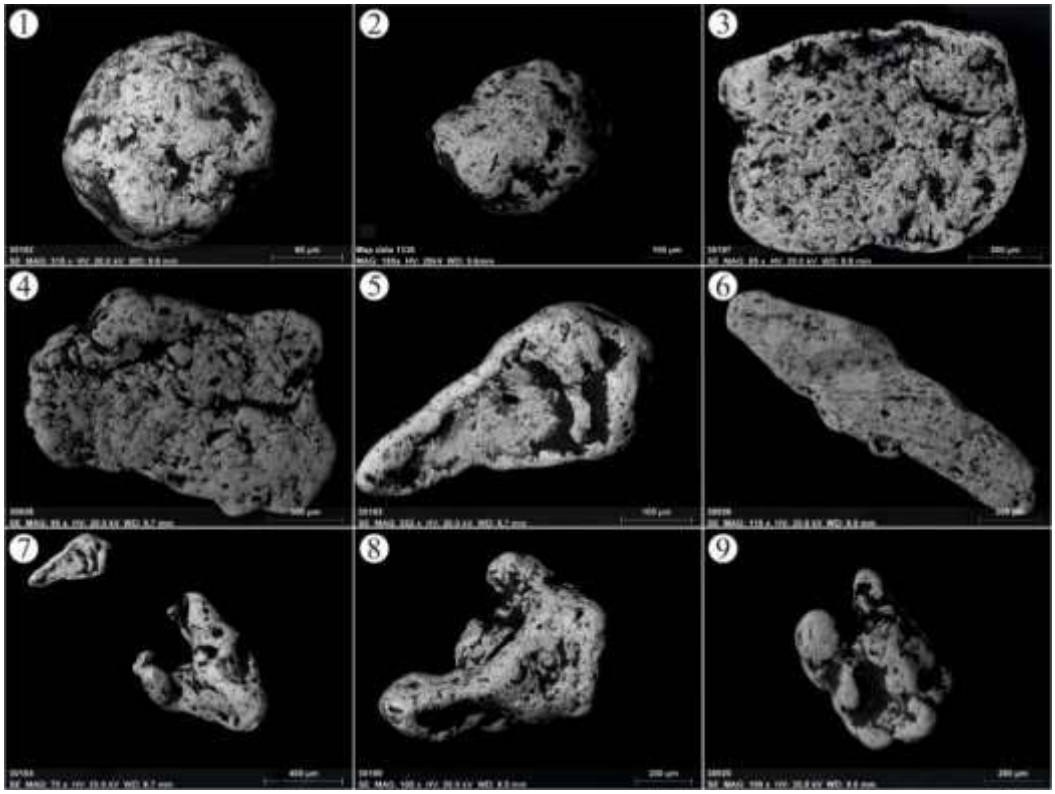


Рис. 2. Морфология частиц самородного золота Верхнеуоранской площади (BSE фотографии): 1-2 – изометричные, до округлых; 3-4 – уплощенные, пластинчатые; 5-6 – удлиненные; 7-9 – неправильные, крючковатые.

В пробе 1-ВУ преобладающий морфологический тип частиц золота – неправильный. Наиболее распространенными формами являются пластинчатые (фракции -1+0,5; -0,5+0,25), гемиидиоморфные (фракции -4+2; -2+1) и комковидные (встречаются в разных фракциях приблизительно в равных количествах). Наиболее окатаны зерна более мелких фракций. Во всех фракциях лишь незначительная часть зерен покрыта пленками гидрооксидов железа. Поверхность шероховатая, ямчатая. В неровностях рельефа зерен скапливается глинистое вещество. Цвет золотисто-желтый, бронзовый.

В пробе 1-ВУ преобладающий морфологический тип частиц золота – неправильный. Наиболее распространенными формами являются пластинчатые (фракции -1+0,5; -0,5+0,25), гемиидиоморфные (фракции -4+2; -2+1) и комковидные (встречаются в разных фракциях приблизительно в равных количествах). Наиболее окатаны зерна более мелких фракций. Во всех фракциях лишь незначительная часть зерен покрыта пленками гидрооксидов железа. Поверхность шероховатая, ямчатая. В неровностях рельефа зерен скапливается глинистое вещество. Цвет золотисто-желтый, бронзовый.

В классах (-2+1, -1+0,5) пробы 3-ВУ преобладают частицы гемиидиоморфной формы. В мелких классах увеличивается содержание комковидных и пластинчатых частиц. Степень окатанности также изменяется от угловато окатанных до окатанных и полуокатанных в мелких классах. Более ровная и редко бугристо-ямчатая поверхность характерна для мелких классов. Деформация частиц во всех классах весьма незначительна. Очень редко встречаются штрихи на поверхности. Поверхность золотин незначительно покрыта гидроксидами железа. Цвет золотисто-желтый, желтовато-серый, бронзовый.

Химический состав

Электронно-микроскопическое изучение поверхности золотин обеих проб показывает, что на всех изученных зернах присутствуют налеты и пленки гидроокислов железа и глинистого вещества, которые концентрируются в основном в неровностях микрорельефа золотин.

Химический состав поверхности золотин изученных проб позволяет говорить о высокой их пробности, точечные микрорентгеноспектральные определения не устанавливают примеси других элементов. В некоторых частицах отмечены участки с содержанием серебра до 44,2 мас. %. Элементное картирование золотин из проб 1-ВУ и 3-ВУ показывает сгустковое распределение серебра по поверхности золотин. Отсутствие яркого фазового контраста, в обогащенных серебром местах, позволяет говорить о том, что серебро изоморфно входит в решетку золота и не образует самостоятельных фаз.

Определение химического состава внутренних частей золотин базируется на 72 микрорентгеноспектральных анализах. Преобладающим является весьма высокопробное золото (≥950 ‰) 1-Ву – 80 % и 3-ВУ – 72%, причем более 50 % частиц не содержат примеси серебра и других элементов. Вторым химическим типом является весьма высокопробное палладистое золото (1-ВУ – 9 % и 3-ВУ – 14 %). Его пробность ≥950 ‰, а содержание палладия – 1,2-11,16 мас. %, примесь серебра в этом типе золота обнаружена только в одной пробе (0,14 мас.%). Третий химический тип золота – высокой пробы (920-946 ‰) – 11 % частиц пробы 3-ВУ. В пробе 1-ВУ золота этого химического типа не встречено. Четвертый (средней пробы – 835 ‰), пятый (низкой пробы – 772-726 ‰), шестой (электрум – 578-636 ‰) химические типы распространены ограниченно, на долю каждого приходится около 1 % частиц.

Минералы-узники

Во включениях в шлиховом золоте Верхнеуоранской площади нами определены: апатит, каолинит, рутил, ортоклаз, андезин, монацит (?), кварц, авгит (?), ильменит (?), кальцит, халькопирит. Единично в срастании с золотом обнаружена платиноидная фаза с составом (мас.%): Au – 3,54, Pd – 38,81, Pt – 35,63, S – 16,14, Ni – 1,33, Se – 2,63.

Характеристика минералов платиновой группы

Морфология частиц

Цвет зерен МПГ варьирует от серого с желтоватым оттенком до стально-серого. Блеск, преимущественно стальной. Форма изометричная, комковидная, лепешковидная, округлая и гипидиоморфная. Единично отмечаются сростки гипидиоморфных кристаллов, частично сохранивших ограничения собственных внешних кристаллических граней. На одном из зерен отмечена индукционная штриховка. Отмечены единичные зерна кубической и октаэдрической формы с хорошо сохранившимися гранями, имеют сглаженные ребра и вершины и немного искаженную форму. Для одного зерна размером 1,1x0,5 мм серого цвета, диагностированы включения черного минерала, имеющего металлический блеск (хромит?).

Химический состав

По данным микрорентгеноспектрального анализа в групповой пробе МПГ главным минералом является изоферроплатина. Единично отмечены зерна платины, осмиридия и пирротина.

Химический состав изоферроплатины варьирует в пределах (мас.%): Pt 72,2-91,3; Fe 5,9-12,8; Pd 0,0-2,4; Ru 0,0-1,5; Os 0,0-1,3; Ir 0,0-6,7; Rh 0,0-5,2; Au 0,0-2,5; Cu 0,0-1,2; Sn 0,0-1,4. Наиболее часто в качестве примеси отмечены палладий, золото, рутений и родий. Осмий, иридий, медь и олово обнаружены в единичных анализах. Самородная платина (Pt 98,0-98,9 мас.%) в качестве примеси постоянно содержит палладий (до 0,6 мас.%) и золото (до ,4 мас.%). Единственное зерно осмий-иридистого сплава имеет состав (мас.%): Os 66,0; Ir 33,0; Pd 0,3; Au 0,7. Средний состав двух зерен пирротина может быть выражен формулой $Fe_{0,95}S_{1,00}$.

Минералы-узники

Во включениях МПГ Верхнеуоранской площади нами диагностированы такие минералы как осмиридий, полкановит, атокит, лаурит, иридосмин, сперрилит, эрликманит, бауит, самородные золото и осмий, халькопирит, пирротин (Рис. 3). Эти минералы отмечены во включениях только изоферроплатины, в зернах платины, осмиридия и пирротина включений рудных минералов не наблюдалось. Для всех изученных зерен отмечены также включения нерудных минералов – каолинит, рутил, кварц, диопсид (?) и сложных алюмосиликатов, неоднозначных в интерпретации.

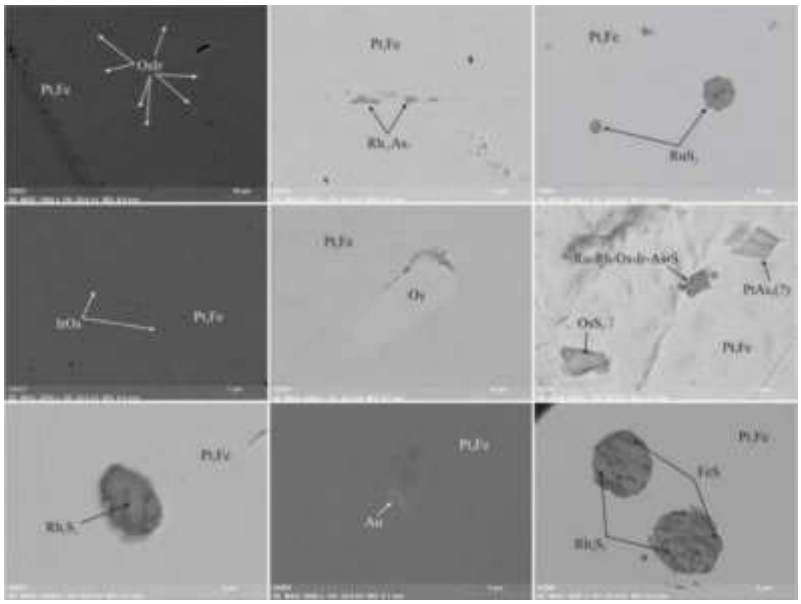


Рис. 3. Микрофотографии минералов платиновой группы. Pt_3Fe – изоферроплатина; OsIr – осмиридий; $Rh_{12}As_7$ – полкановит; RuS_2- лаурит; IrOs – иридий-осмиевый сплав; Os – самородный осмий; OsS_2 – эрлихманит; $PtAs_2$ – сперрилит; Rh_2S_3 – бауит; Au – самородное золото; FeS – пирротин.

Обсуждение результатов и выводы

Ранее А.В. Округин с соавторами изучая благороднометальную россыпную минерализацию р. Маят (правый приток среднего течения р. Анабар) установили, что основную долю МПГ россыпи занимает железистая платина, а на минералы Ru-Ir-Os состава приходится менее 1% (Округин и др., 2009). Основными элементами-примесями железистой платины являются Rh, Ru, Ir, Pd. По концентрациям этих элементов авторами выделены родий-рутениевый («вилюйский» тип платины), иридиевый (характерен для изоферроплатины урало-аляскинского и алданского типов) и палладиевый тренды изменения состава платины. Во включениях авторами диагностированы лаурит, прассоит ($Rh_{17}S_{15}$) и арсениды рутения и родия. Золото этой россыпи содержит в своем составе до 12,8% палладия и до 2,8% серебра. На основании полученных данных авторы предполагают, что палладистое золото (порпецит) и МПГ составляют единую парагенетическую ассоциацию, имеющую источником погребенные докембрийские базит-ультрабазитовые массивы.

Более поздние исследования россыпной благороднометалльной минерализации р. Анабар позволили сделать А.В. Округину с соавторами (Округин и др., 2012) предположение о том, что на территории бассейна р. Анабар источником золотой и платиновой минерализации могут быть тела дунитов (подобных Инаглинскому интрузиву с Ir-Pt минерализацией) и щелочно-ультраосновных пород (схожих с Гулинским массивом, существенно Os минерализации).

По данным Б.Б. Герасимова и его коллег, россыпное золото р. Большая Куонамка (северо-восточный склон Анабарского щита) содержит в своем составе до 7% Pd. Авторами также отмечено срастание порпецита и железистой платины (Герасимов и др., 2014). Принимая во внимание данные А.В. Округина (см. выше) авторы делают предположение о наличии в пределах Анабарского массива золото-платиноидной рудной формации, связанной с базитами и гипербазитами протерозойского возраста. А.А. Кузнецов на основании изучения минерагении Анабарского щита пришел к выводу, что перспективными для обнаружения золото-платиноносных месторождений Бушвельдского типа являются расслоенные анортозитовые массивы Котуйкан-Монхоолинской тектонической зоны (Кузнецов, 2001).

А.А. Кравченко с коллегами, на основании изучения геохимических данных пород Билляхской тектонической зоны и гранулитогнейсов восточной части Анабарского щита пришли к выводу о том, что золотая минерализация здесь связана с эрозией зон окисления медно-порфирового оруденения (Кравченко и др., 2010).

По данным, полученным нами в ходе изучения россыпной благороднометалльной минерализации верховьев рек Уоран-Юряге и Кузьма-Юрях и их притоков, можно сделать следующие выводы. Россыпное золото здесь хорошо окатано вплоть до образования изометричных шарообразных зерен, наиболее продуктивным классом является -0,5+0,25 и -0,25+0,125 мм. По химическому составу золото можно отнести к порпециту, с содержанием палладия до 11,16 и серебра до 42,18 мас.%. МПГ представлены в основном изоферроплатиной со слабым родий-рутениевым и осмий-иридиевым трендами изменения состава. Включения в такой платине представлены в основном сульфидами и арсенидами Ru, Rh, Os, Pt, также отмечены осмиридистые и иридосминовые фазы и самородное золото. Единично в пробе МПГ обнаружены самородная платина, осмиридий и пирротин.

Такие результаты во многом согласуются с данными предшественников (Округин и др., 2009; Округин и др., 2012; Герасимов и др., 2014), и позволяют предполагать образование россыпи Верхнеуоранской площади за счет размыва докембрийских базит-ультрабазитовых комплексов с благороднометалльной минерализацией.

Исходя из геологической обстановки площади (см. рис. 1) можно предположить тектонический контроль оруденения. Это региональный разлом северо-западного простирания, который трассируют долины р. Уоран-Юряге и руч. Разломный. К юго-востоку от места работ к этому разлому приурочена долина ручья Тектонический, в аллювии которого ранними работами установлены геохимические аномалии молибдена, полевыми работами ПАО «Полярная ГРЭ» 2016 г. в аллювии этого ручья были обнаружены свалы кварца с молибденитовой мине-

рализацией. Наличие включений полевых шпатов, кварца, каолинита, железистых алюмосиликатов, пирротина, халькопирита в самородном золоте и платиноидах не исключают возможности поступления в россыпи материала из участков древней гнейсовой толщи с минерализацией медно-порфирового генетического типа, приуроченных к глубинному разлому.

Анализ распределения благородных металлов по Верхнеуоранской площади позволяет выделить определенную дискретность. Так МПГ в значимых количествах встречены только в пределах р. Кузьма-Юрях. В русловом аллювии р. Уоран-Юряге они обнаруживаются только ниже устья р. Кузьма-Юрях. При этом, МПГ менее окатаны относительно золота, вплоть до сохранения кристаллографических очертаний. Все это может указывать на разный источник минералов благородных металлов для долин рек Уоран-Юряге и Кузьма-Юрях.

Таким образом, на данном этапе работ можно предположить коренным источником россыпей молибден-медно-порфировую минерализацию с золотом и платиноидами в тектонических зонах. Требует дальнейшего исследования предположение А.В. Округина и Б.Б. Герасимова о связи благороднометалльной рудоносности с базит-ультабазитовым магматизмом. Не вызывает сомнения потенциальная рудоносность площади на золото и металлы платиновой группы, однако их локализации и генетические источники требуют дальнейшего изучения.

Работа подготовлена в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 5.2352.2017/ПЧ).

ЛИТЕРАТУРА

1. Герасимов Б.Б, Никифорова З.С., Павлов В.И. Минералого-геохимические особенности золота россыпи р. Большая Куонамка // Наука и образование, 2014, №3, с. 14-18.
2. Округин А.В., Мазур. А.Б., Земнухов А.Л., Попков П.А., Слепцов С.В. Ассоциации палладистого золота с минералами платиновой группы в россыпях бассейна р. Анабар на северо-востоке Сибирской платформы // Отечественная геология, 2009, №5, с. 3-10.
3. Кузнецов А.А. Геолого-минерагеническая модель Анабарского щита // М.: Геоинформмарк, 2001.
4. Кравченко А.А., Смелов А.П., Березкин В.И., Зедгенизов А.Н., Добрецов В.Н. Природа золоторудной минерализации раннепротерозойского билляхского гранитоидного комплекса по геохимическим данным (Анабарский щит) // Отечественная геология, 2010, №5, с. 23-29.
5. Округин А.В., Зайцев А.И., Борисенко А.С., Земнухов А.Л., Иванов П.О. Золотоплатиноносные россыпи бассейна р. Анабар и их возможная связь с щелочно-ультраосновными магматитами севера Сибирской платформы // Отечественная геология, 2012, №5, с. 11-20.

GOLD AND METALS OF PLATINUM GROUP IN ANABAR SHIELD PLACERS

A. M. Sazonov [1,2], *N. G. Naumenko* [3], *V. V. Laptev* [3], *S. A. Silyanov* [1,2]

[1] Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia
[2] Tomsk state university, Tomsk, Russia
[3] Polyarnaya Exploration Expedition PJSC, Khatanga, Russia

Introduction

Within the Anabar Shield pan concentrate gold was noted for the first time by B. K. Rozhkov, G. G. Moor and B. V. Tkachenko in 1932-1934 in the upper reaches of the Anabar River and its tributaries. Later the work for the compilation of the USSR state geological map of 1:1,000,000 scale (V. E. Savitsky, F. G. Markov, and M. I. Rabkin, 1957) showed the presence of gold in pan concentrate samples collected in the valley of the Kotuikan River. In 1964-1966, within the frames of the geological survey of 1:200,000 scale, A. I. Vishnevsky, P. G. Rysin and M. N. Zlobin found single gold grains in 43 pan concentrate samples from the alluvium in the upper reaches of the Arbyn and Uoran-Yuryage Rivers and their tributaries. A single ferroplatinum grain was detected together with gold and chalcopyrite in the pan concentrate sample from the riverbed alluvium in the upper reaches of the right tributary of the Labastakh River. According to the conclusion of all researchers of this period, the area of the Anabar Shield was considered as not potential and at best low-potential for gold due to the low grades and insignificant alluvium reserves.

In 1987-1988, during the GSR-50 geological survey at the Merkyunskaya area, the geologists of the Polyarnaya Exploration Expedition identified weighted concentrations of pan concentrate metal up to 600 mg/cub. m in the upper reaches of the Uoran-Yuryage and Arbyn Rivers, and the placer gold halo was expanded significantly.

In 1993 the employees of the Institute of Lithosphere of the Russian Academy of Sciences identified the gold placer along the Kuzma-Yuryakh Creek, the right tributary of the Uoran-Yuryage River, with the gold grades of 0.83 to 4.987 g/cub. m, 2.447 g/cub. m on average. Some samples contained minerals of the platinum group (sperrylite, rarely native platinum and erlikhmanite).

Recently the geologists of the Polyarnaya Expedition proceeded with prospecting for the purpose of identification of the commercial value of placers in the region and for the discovery of bedrock sources. The message provides the data of the laboratory study of gold and platinoid particles in pan concentrate samples of the field works of 2015–2016.

Geological description of the area

The Verkhneuoranskaya area which is potential for placer gold is located in the northwestern part of the Anabar Shield and includes the basin of the upper reaches of the Uoran-Yuryage River, the right tributary of the Kotuikan River (Fig. 1).

The Uoran-Yuryage River within the Verkhneuoranskaya area, in its upper reaches, flows in the southeastern direction before the influx of the major right tributary – the Postoyanny Creek, then turning abruptly to the northeast. Its major tributary, the Kuzma-Yuryakh Creek, flows in the broadly NS direction. The valleys of rivers and creeks pass across the strike of the crystalline Archaean rocks of the Daldyn and Verkhneanabar series (gneiss, plagiogneiss, crystalline schists, and quartzites). The bottoms of valleys, slopes and most watersheds are covered with unconsolidated Quaternary deposits with a variable degree of sorting with the total thickness of several meters. Their petrographic composition corresponds to the sequence of metamorphic, ultramorphic and intrusive rocks developed within the area.

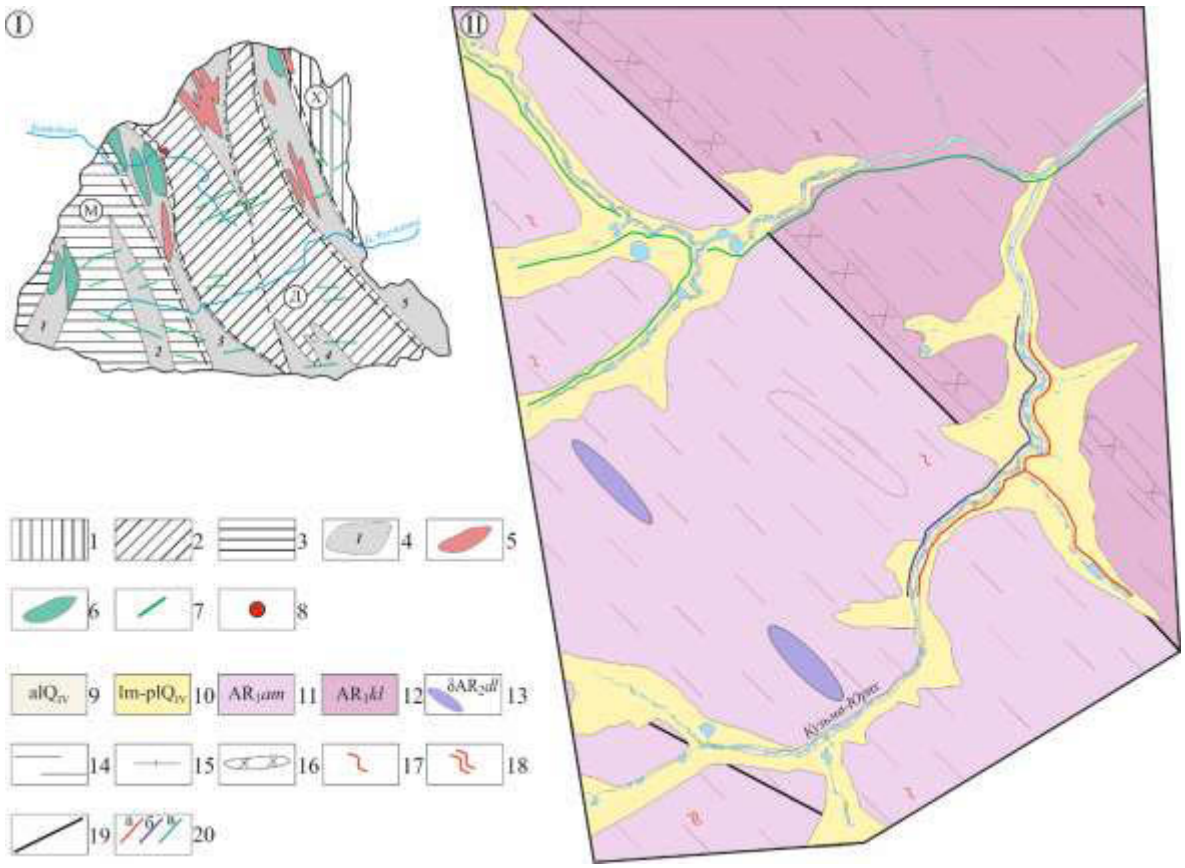


Fig. 1. I) map of geological structure of the Anabar Shield (according to Gerasimov *et al.*, 2014, simplified); II) geological and prospecting plan of the Verkhneuoranskaya area (compiled by V. V. Laptev, Polyarnaya Exploration Expedition PJSC). 1)–3) megablocks: 1) Daldyn, 2) Magansky, 3) Khapchansky; 4) tectonic zones: 1) Maganskaya, 2) Lamuikskaya, 3) Kotuikan-Monkholinskaya, 4) Kharapskaya, 5) Billyakh; 5) granitoid intrusions; 6) anorthosite, gabbro-anorthosite intrusions; 7) dolerite, diabase dykes; 8) work area; 9)–10) recent deposits: 9) alluvial, alluvial-proluvial, alluvial-lacustrine pebbles, gravels, sand; 10) lacustrine-swamp clay loams, silts, peat bogs; 11) Upper Anabar series. Hypersthene and two-pyroxene plagiogneiss and gneiss. Garnet-containing gneiss and plagiogneiss interlayers and bands; 12) Daldyn series. Two-pyroxene, hypersthene, biotite-amphibole-two-pyroxene plagiogneiss and gneiss; 13) Daldyn metaperidotite-pyroxenite sequence. Minor tabular amphibolized and serpentized pyroxenite, peridotite and dunite bodies; 14) hypersthene and two-pyroxene plagiogneiss; 15) garnet, biotite-garnet and hypersthene-garnet gneiss and plagiogneiss; 16) quartzites; 17) migmatization zones; 18) granitization zones; 19) tectonic contacts and faults; 20) places of group sample collection: A) gold (1-VU); b) minerals of the platinum group (2-VU); c) gold (3-VU).

Research methods

Native gold and minerals of the platinum group were studied on the basis of three samples collected from the valleys of the Uoran-Yuryage and Kuzma-Yuryakh Rivers. The group sample 1-VU (gold) includes the material of pan concentrate and small-scale samples collected in the middle reaches of the Kuzma-Yuryakh River. The group sample 3-VU (gold) was collected from the unconsolidated material of the valley of the Uoran-Yuryage River and comprises the metal of pan concentrate and small-scale samples, too. The group sample 2-VU (minerals of the platinum group) consists of small-scale samples collected in the middle reaches of the Kuzma-Yuryakh River.

The particles of native gold and minerals of the platinum group were studied with the application of the optical and electron microscopy. The chemical composition and the mineral microinclusions were diagnosed with the X-ray microspectral method. The work for the visual study of native metal

grains was performed in the Laboratory of Optical Engineering of the Institute for Mining, Geology and Geotechnologies of the Siberian Federal University, Krasnoyarsk (analyst S.V. Strepetkova). The electron-microscopic studies and the X-ray microspectral analysis were performed using the scanning electron microscope Hitachi S-3400N with the EMF analyzer Bruker XFlash 5010 in the Tomsk State University, Tomsk (analyst S. S. Ilyenok).

Native gold characteristics

Grain size distribution and morphology of particles

The grain-size analysis of native gold samples shows that the particles with the size of -1+0.5 and -0.25+0.125 mm prevail in them (Table 1). In Sample 1-VU (middle reaches of the Kuzma-Yuryakh River) larger sizes of native metal grains are typical (maximum size 3.5x2.5 mm). Here more than 70% of grains are in the classes -1+0.5 and -0.5+0.25. The gold of Sample 3-VU (Uoran-Yuryage River) is finer, and the most part of the particles (over 80%) falls within the ranges of -0.5+0.25 and +0.25+0.125.

Table 1.

Grain-size distribution of gold samples

Sample No.	Share in the size class, %					
	-4+2	-2+1	-1+0.5	-0.5+0.25	-0.25+0.125	-0.125
1-VU	6.7	11.2	26.1	46.3	9.0	0.7
3-VU	-	0.5	13.5	45.2	40.6	0.2

Four types of shapes were identified morphologically: isometric, up to roundish; flattened, tabulate; elongated, irregular, and hooky (Fig. 2).

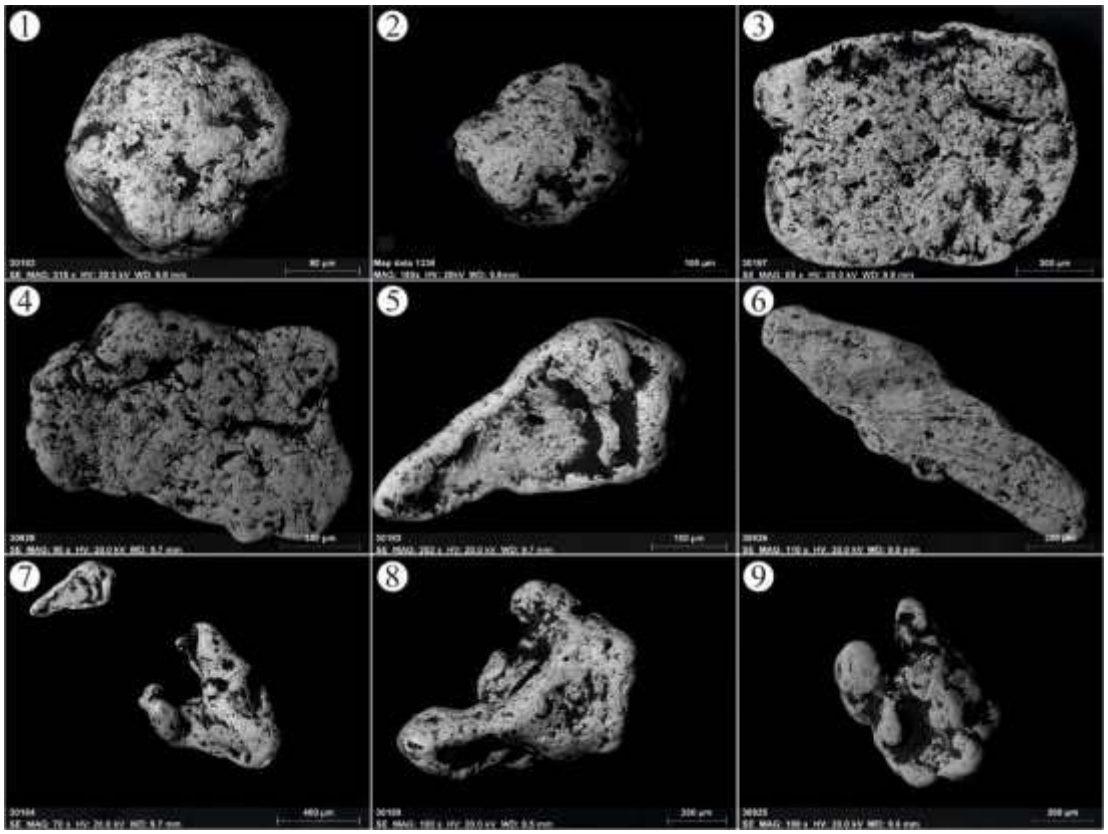


Fig. 2. Morphology of native gold particles of the Verkhneuoranskaya area (BSE photographs): 1)–2) isometric, up to roundish; 3)–4) flattened, tabulate; 5)–6) elongated; 7)–9) irregular, hooky.

In Sample 1-VU the predominant morphological type of gold particles is irregular. The most widely distributed shapes include tabulate (fractions -1+0.5; -0.5+0.25), hemiidiomorphic (fractions -4+2; -2+1) and cloddy (found in different fractions in approximately equal quantities). The grains of finer fractions are most rounded. In all fractions only an insignificant part of grains is covered with ferric hydroxide films. The surface is rough, pitted. The clay substance accumulates in the unevennesses of the grain topography. The colour is golden-yellow, bronze.

In Sample 1-VU the predominant morphological type of gold particles is irregular. The most widely distributed shapes include tabulate (fractions -1+0.5; -0.5+0.25), hemiidiomorphic (fractions -4+2; -2+1) and cloddy (found in different fractions in approximately equal quantities). The grains of finer fractions are most rounded. In all fractions only an insignificant part of grains is covered with ferric hydroxide films. The surface is rough, pitted. The clay substance accumulates in the unevennesses of the grain topography. The colour is golden-yellow, bronze.

The particles of the hemiidiomorphic shape prevail in the classes (-2+1, -1+0.5) of Sample 3-VU. In minor classes the content of cloddy and tabulate particles increases. The degree of roundness varies, too, from angular rounded to rounded and semi-rounded in fine classes. The more even and rarely hillocky-pitted surface is typical for fine classes. The deformation of particles in all classes is extremely insignificant. Hatching on the surface is extremely rare. The surface of gold grains is covered insignificantly with ferric hydroxides. The colour is golden-yellow, yellowish-gray, and bronze.

Chemical composition

The electron-microscopic study of the surface of gold grains in both samples shows that all studied grains contain hints and films of ferric hydroxides and clayey substance which concentrate mainly in the unevennesses of the gold grain micro topography.

The chemical composition of the surface of gold grains in the studied samples allows speaking of their high fineness; individual X-ray microspectral tests did not show the impurities of other elements. Some particles contain the zones with silver up to 44.2 wt. %. The elementary mapping of gold grains from Samples 1-VU and 3-VU shows the lumpy distribution of silver on the gold grain surface. The absence of bright phase contrast in the zones with a high silver grade allows speaking of the fact that silver is isomorphically included into the gold lattice and does not form independent phases.

The determination of the chemical composition of internal parts in gold grains is based on 72 X-ray microspectral analyses. The extremely high-fineness gold (≥950 ‰) in 1-VU – 80 % and 3-VU – 72% is dominating, meanwhile, more than 50% of the particles do not contain the impurity of silver or other elements. The second chemical type is the extremely high-fineness porpezite (1-VU – 9% and 3-VU – 14%). Its fineness is ≥950 ‰, and the palladium grade is 1.2-11.16 wt. %; the silver impurity in this type of gold was detected in one sample only (0.14 wt. %). The third chemical type of gold has high fineness (920-946 ‰) – 11 % of particles of Sample 3-VU. Sample 1-VU does not contain gold of this chemical type. The forth (medium fineness 835 ‰), fifth (low fineness 772-726 ‰) and sixth (electrum 578-636 ‰) chemical types have limited distribution; the share of each of them is about 1 % of particles.

Entrapped minerals

We identified the following in the inclusions in the pan concentrate gold of the Verkhneuoranskaya area: apatite, kaolinite, rutile, orthoclase, andesite, monazite (?), quartz, augite (?), ilmenite (?), calcite and chalcopyrite. The platinoid phase was detected once in the aggregation with gold with the following composition (wt. %): Au 3.54, Pd 38.81, Pt 35.63, S 16.14, Ni 1.33, and Se 2.63.

Description of minerals of the platinum group

Morphology of particles

The colour of grains of the platinum-group metals varies from gray with yellowish tint to steel-gray. The lustre is mainly steel. The shape is isometric, cloddy, pancake, roundish and subidiomorphic. Single aggregates of subidiomorphic crystals which partially preserved the limitations of own external crystal faces are noted. The induction hatching was observed on one grain. Single grains of cubic and octahedral shapes with well-preserved faces are noted, have flattened ribs and vertexes and a slightly distorted shape. The inclusions of a black mineral with metal lustre (chromite?) were diagnosed in one grain with the size of 1.1x0.5 mm, of gray colour.

Chemical composition

According to the data of the X-ray microspectral analysis, the main mineral in the group sample of the platinum-group minerals is isoferroplatinum. Single platinum, osmiridium and pyrrhotite grains are noted.

The chemical composition of isoferroplatinum varies within (wt. %): Pt 72.2-91.3; Fe 5.9-12.8; Pd 0.0-2.4; Ru 0.0-1.5; Os 0.0-1,3; Ir 0.0-6.7; Rh 0.0-5.2; Au 0.0-2.5; Cu 0.0-1.2; and Sn 0.0-1.4. Palladium, gold, ruthenium and rhodium are the most frequent impurities. Osmium, iridium, copper and tin are detected in single analyses. Native platinum (Pt 98.0-98.9 wt. %) always contains palladium (up to 0.6 wt. %) and gold (up to 1.4 wt. %) as an impurity. The only osmium-iridium alloy grain has the following composition (wt. %): Os 66.0; Ir 33.0; Pd 0.3; and Au 0.7. The average composition of two pyrrhotite grains can be expressed with the formula $Fe_{0.95}S_{1.00}$.

Entrapped minerals

We diagnosed the following minerals in the inclusions of the platinum-group minerals of the Verkhneuoranskaya area: osmiridium, polkanovite, atokite, laurite, sperrylite, erlikhmanite, bauite, native gold and osmium, chalcopyrite and pyrrhotite (Fig. 3). These minerals are noted in the inclusions of isoferroplatinum grains only; no ore minerals were observed in the platinum, osmiridium or pyrrhotite grains. Non-ore mineral inclusions, such as kaolinite, rutile, quartz and diopside (?), and complex alumosilicates ambiguous in interpretation are noted in all studied grains, too.

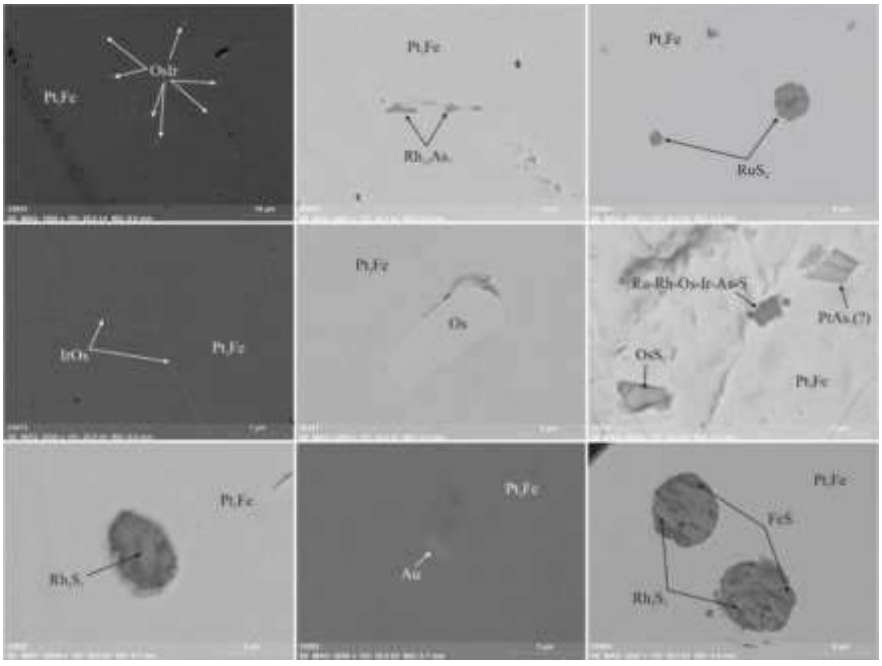


Fig. 3. Microphotographs of minerals of the platinum group. Pt_3Fe—isoferroplatinum; OsIr—osmiridium; $Rh_{12}As_7$—polkanovite; RuS_2—laurite; IrOs—iridium–osmium alloy; O—native osmium; OsS_2—erlikhmanite; $PtAs_2$—sperrylite; Rh_2S_3—bauite; Au—native gold; and FeS—pyrrhotite

Discussion of results and conclusions

A.V. Okrugin *et al.*, while studying the precious-metal placer mineralization of the Mayat River (right tributary of the middle reaches of the Anabar River) earlier, found out that the main share of the minerals of the platinum group in the placer is formed by ferric platinum, and the share of Ru-Ir-Os minerals is less than 1% (Okrugin et al., 2009). The main impurity elements of ferric platinum are Rh, Ru, Ir, and Pd. Based on the concentrations of these elements the authors identified the rhodium–ruthenic (Villyuy type of platinum), iridium (typical for the isoferroplatinum of the Ural-Alaska and Aldan types) and palladium trends of change in the platinum composition. In the inclusions the authors diagnosed laurite, prassoite ($Rh_{17}S_{15}$) and ruthenium and rhodium arsenides. Gold of this placer contains up to 12.8% of palladium and up to 2.8% of silver. On the basis of the data received the authors think that porpezite and the minerals of the platinum group form a single paragenetic association, the source of which is the buried Precambrian basite-ultrabasite massifs.

The later studies of the placer precious-metal mineralization of the Anabar River allowed A.V. Okrugin *et al.* (Okrugin *et al.*, 2012) to assume that at the area of the basin of the Anabar River the sources of gold and platinum mineralization could be dunite bodies (similar to the Inaglinsky intrusion with Ir-Pt mineralization and alkaline-ultramafic bodies (similar to the Gulinsky massif of mainly Os mineralization).

According to the data of B. B. Gerasimov and his colleagues, the placer gold of the Bolshaya Kuonamka River (northeastern slope of the Anabar Shield) contains up to 7% of Pd. The authors also note the aggregation of porpezite and ferric platinum (Gerasimov et al., 2014). Taking into account the data of A. V. Okrugin (see above) the authors make an assumption about the presence within the Anabar massif of the gold-platinoid ore formation associated with basites and hyperbasites of the Proterozoic age. A. A. Kuznetsov, on the basis of the study of the Anabar Shield mineralogy, came to a conclusion that the stratified anorthosite massifs of the Kotuikan–Monkhoolinskaya tectonic zone are potential for the discovery of gold-platinum bearing deposits of the Bushveld type (Kuznetsov, 2001).

A. A. Kravchenko *et al.,* on the basis of the study of geochemical data on the rocks of the Billyakh tectonic zone and granulite gneiss of the eastern part of the Anabar Shield, came to the conclusion that the gold mineralization here is associated with the erosion of oxidation zones of copper and porphyry mineralization (Kravchenko *et al.*, 2010).

According to the data received by us in the process of study of the placer precious-metal mineralization in the upper reaches of the Uoran-Yuryage and Kuzma-Yuryakh Rivers and their tributaries, the following conclusions can be made: placer gold here is well-rounded up to the formation of isometric ball-shaped grains; the most productive class is -0.5+0.25 and -0.25+0.125 mm. According to the chemical analysis gold can be classified as porpezite with the palladium content of up to 11.16 and silver content of up to 42.18 wt. %. The minerals of the platinum group are represented mainly by isoferroplatinum with the weak rhodium-ruthenium and osmium-iridium trends of change of the composition. The inclusions in this platinum are represented mainly by Ru, Rh, Os, Pt, sulfides and arsenides; and osmiridic and iridosmine phases and native gold are noted, too. Native platinum, osmiridium and pyrrhotite are noted in single grains in the platinum-group mineral sample.

These results agree much with the data of previous researchers (Okrugin *et al.*, 2009; Okrugin *et al.*, 2012; Gerasimov *et al.*, 2014), and allow assuming the formation of the placer of the Verkhneuoranskaya area by means of washaway of the Precambrian basite–ultrabasite sequences with the precious-metal mineralization.

According to the geological conditions of the area (Fig. 1) the tectonic control of the mineralization can be assumed. It is a regional fault of the northwestern strike, tracing the valleys of the Uoran-Yuryage River and the Razlomny Creek. Southeast of the work area the valley of the Tektonichesky Creek is confined to it. In its alluvium the earlier works showed the geochemical anomalies of molybdenum, and the field work of Polyarnaya Exploration Expedition PJSC in 2016 detected the quartz floats with molybdenite mineralization in the alluvium of this creek. The presence of inclusions of feldspar, quartz, kaolinite, ferric alumosilicates, pyrrhotite and chalcopyrite in native gold and platinoids indicates the possibility of supply to the placer of the material from the zones of

the ancient gneiss stratum with the mineralization of the copper-porphyry type, confined to the deep fault.

The analysis of distribution of precious metals in the Verkhneuoranskaya area allows defining specific discreteness. For example, the minerals of the platinum group were noted in valuable quantities within the Kuzma-Yuryakh River only. In the riverbed alluvium of the Uoran Yuryage River they are found below the estuary of the Kuzma-Yuryakh River only. Meanwhile, the minerals of the platinum group are less rounded in relation to gold, up to preservation of crystallographic contours. All this can indicate a different source of minerals of precious metals for the valleys of the Uoran-Yuryage and Kuzma-Yuryakh Rives.

Therefore, at this work stage we can assume that the molybdenum-copper-porphyry mineralization with gold and platinoids in the tectonic zones served as the bedrock source for the placers. The assumption of A. V. Okrugin and B. B. Gerasimov on the relation of the precious-metal ore content to the basite-ultrabasite magmatism requires further studies. The potential ore content of the area in terms of gold and metals of the platinum group is of no doubt, but its localization and genetic sources require further studies.

The work was carried out within the frames of the state assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project no. 5.2352.2017/PCh).

REFERENCES

1. Gerasimov B. B., Nikiforova Z. S., Pavlov V. I. Mineralogical and geochemical features of gold in the placer of the Bolshaya Kuonamka River // Nauka i obrazovaniye, 2014, No. 3, pp. 14–18.
2. Okrugin A. V., Mazur A. B., Zemnukhov A. L., Popkov P. A., Sleptsov S. V. Associations of porpezite with minerals of the platinum group in placers of the Anabar River basin in the northeast of the Siberian Platform // Otechestvennaya geologiya, 2009, No. 5, pp. 3-10.
3. Kuznetsov A. A. Geological and mineralogical model of the Anabar Shield // Moscow: Geoinformmark, 2001.
4. Kravchenko A. A., Smelov A. P.., Berezkin V. I., Zedgenizov A. N., Dobretsov V. N. Nature of gold-ore mineralization of the Early Proterozoic Billyakh granitoid sequence according to geochemical data (Anabar Shield) // Otechestvennaya geologiya, 2010, No. 5, pp. 23-29.
5. V., Zaitsev A. I., Boriseno A. S., Zemnukhov A. L., Ivanov P. O. Gold and platinum placers of the basin of the Anabar River and their possible relation to alkaline-ultramafic magmatites of the north of the Siberian Platform // Otechestvennaya geologiya, 2010, No. 5, pp. 11-20.

ВЛИЯНИЕ СЕЗОННОГО ПРОМОРАЖИВАНИЯ И ПРОГРЕВАНИЯ СУЛЬФИДОВ НА ЧАСТИЦЫ ЗОЛОТА В ТЕХНОГЕННО-МИНЕРАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ

В.А. Наумов [1], *А.Ш. Хусаинова* [2]

[1] Естественнонаучный институт при Пермском государственном национальном исследовательском университете, г. Пермь, Россия

[2] Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь, Россия

Техногенно-минеральные образования (ТМО) содержат в своем составе первичный материал природных месторождений. Часто они обогащены сульфидами в основании и на бортах карьеров, плотике россыпей. После отработки и обогащения сульфидных руд в пределах хвосто- и шламохранилищ формируют ТМО. Во многих случаях наличие сульфидов в ТМО в экзогенных условиях являются решающим фактором активизации геологических процессов (техногеогенеза) и ведут к преобразованию химического и минерального состава осадков (Наумов, 2010). Понимание геологических процессов и механизмов преобразования сульфидов, их роли в изменении минерального и химического состава отложений, поверхностных и подземных вод под воздействием сезонного промораживания и прогревания (климатического фактора) является важнейшей теоретической и практической задачей.

Нами проведены эксперименты и изучено изменение минерального и химического состава сульфидов железа, поведение золотоносных фаз при взаимодействии с веществом сульфидов железа при имитации сезонного промораживания и прогревания осадка. Для экспериментов были использованы образцы природных агрегатов сульфидов пирит-марказитового ряда экзогенно-осадочного генезиса. Изучение первичных и вторичных продуктов преобразования сульфидов проводили в ПГНИУ на электронном стереоскопе Nikon SMZ1500; минеральный и химический состав определяли на базе сектора наноминералогии на дифрактометре Bruker D2 Phaser (аналитики О.В. Аликин, Г.А. Исаева) с помощью программы расчета минерального состава Diffrac.Suite (Bruker).

По данным рентгенографического полуколичественного анализа исходный минеральный состав сульфида (рис. 1; табл. 1) представлен пиритом – 86% (FeS_2) и сомольнокитом – 14% ($Fe[SO_4]\cdot H_2O$).

Рис. 1. Общий вид образца сульфида железа

Эксперимент №1. Система «пирит – вода – воздух»

Условия проведения эксперимента. Образцы помещали в емкость с водой. Вода залита однократно объемом 50 мл. Масса образца пирита 13,1551 г. Проводили разовое и многократное нагревание и остывание, замораживание и размораживание, испарение воды и добавление следующей порции воды (50 мл). Нагревание осуществлялось на плитке, замораживание – в морозильной камере. В эксперименте была использована чистая бутилированная вода ООО «Родник Прикамья». После каждой фазы эксперимента твердые составляющие (пирит и осадок) взвешивали. Потери массы твердых осадков после удаления воды были незначительными и их не учитывали.

1. Естественное испарение воды из системы

Пирит с сомольнокитом при взаимодействии с водой и кислородом при t ~ 20°C в результате естественного испарения воды окисляется и разрушается, образуя розенит ($Fe[SO_4]*4H_2O$) (табл. 1). В системе создается слабокислая среда (pH = 5,0-6,0). Особенностью взаимодействия сульфида с водой является то, что при введении воды на поверхности образца сразу же выделяются пузырьки газа диаметром 1,0-2,0 мм. При pH < 7 образуется и выделяется сероводород, который находится, в основном, в виде газа – H_2S с характерным запахом.

Таблица 1

Изменение минерального состава образцов пирита в процессе (модели) сезонного промораживания и нагревания

Серия	Начальный состав (минеральный вид)	Процесс (модель)	Конечный состав (минеральный вид)
1	Пирит, 86% Сомольнокит, 14%	Многократное естественное испарение	Пирит, 86% Розенит, 14%
2	Пирит, 86% Сомольнокит, 14%	Многократное нагревание, остывание	Пирит, 100%
3	Пирит, 86% Сомольнокит, 14%	Многократное промораживание, оттаивание	Пирит, 92%. Марказит, 4% Розенит, 3%

2. Нагревание сульфидов

В результате термического воздействия, при нагревании системы в водной среде пирит разрушается. Температура системы достигает 180°C. Происходит резкая потеря массы образца за счет его механического разрушения (физическое выветривание), химического высвобождения и перевода железа в раствор. В результате механического разрушении образуется мелкозернистый материал пирита. Растворы солей двухвалентного железа на воздухе не устойчивы – Fe^{2+} постепенно окисляется до Fe^{3+}.

При первом нагревании происходит максимальное количество потери массы образца, за счет высвобождения Fe^{2+} (более 20%) и перевода пирита в раствор. При повторных нагреваниях потери составляют первые доли процентов (табл. 2).

Таблица 2

Разрушение и потеря массы образца при нагревании

Объект	Масса образца, г	Масса, %	Потери массы, %	Масса осадка, г	Абсолютные потери с раствором, %
Первоначальный образец	13,1551	100	-	-	-
После 1го нагревания	10,0964	76,75	23,25	0,0700	22,71
После 2го нагревания	9,9965	75,99	0,76	0,2312	0,60
После 3го нагревания	9,9044	75,29	0,70	0,2106	1,10
После 4го нагревания	9,7865	74,39	0,90	0,2193	1,08

После нагревания минеральный состав образца преобразуется до состояния пирита (100%). Сульфатная часть переходит в раствор. Сохраняется только неокисленный пирит.

При нагревании значение показателя pH прямо пропорционально уменьшается значению скорости повышения температуры системы. Значение кислотности среды (pH) изменяется с 5,0-5,5 до 2,0-3,5. Аналогично предыдущей системе, при взаимодействии с водой выделялись пузырьки газа, т.е. сероводород в основном в виде H_2S, угольная кислота в виде недиссоциированных молекул угольной кислоты HCO_3^- и газа $CO_{2(своб.)}$.

3. Промораживание сульфидов

Данный процесс проходит по принципу процессов физического и химического выветривания в зоне криогенеза. Температура замораживания образца составляет –20°C, оттаивания – +20°C. Вода попадая в поровое пространство агрегата, в процессе заморозки, кристаллизуется, увеличивается поровое пространство. Вода переходит в твердую фазу и расширяет поровое пространство; образец разрушается. Это фиксируется после оттаивания образца. Минеральный состав после многократного цикла замораживания – размораживания изменяется: пирит (92%), марказит (4%), розенит (3%) (табл. 1). На стадии замораживания – pH составляет 2,5-3,0, выделяются пузырьки газов.

4. Циклическое нагревание и промораживание

Образец в ходе такого воздействия максимально разрушается за счет термического воздействия (нагревания и замораживания). Происходящие процессы аналогичны частным случаям экспериментов.

Эксперимент №2. Система «пирит, золото – вода – воздух»

Условия проведения второго эксперимента аналогичны первому, только рядом с пиритом находились несколько частичек золота размером 0,5-2,0 мм. На них проверяли влияние продуктов разложения пирита в воде на частицы золота.

1. Естественное испарение воды из системы

После испарения воды, в результате взаимодействия и разложения сульфида, из слабокислой среды образуется белый осадок – розенит ($Fe[SO_4]*4H_2O$). Частицы золота служат подложкой, которую обволакивают сульфаты, образуя скорлупу-пленку розенита на поверхности частицы (рис. 2 а). Толщина такого образования может достигать 2,0-3,0 мм.

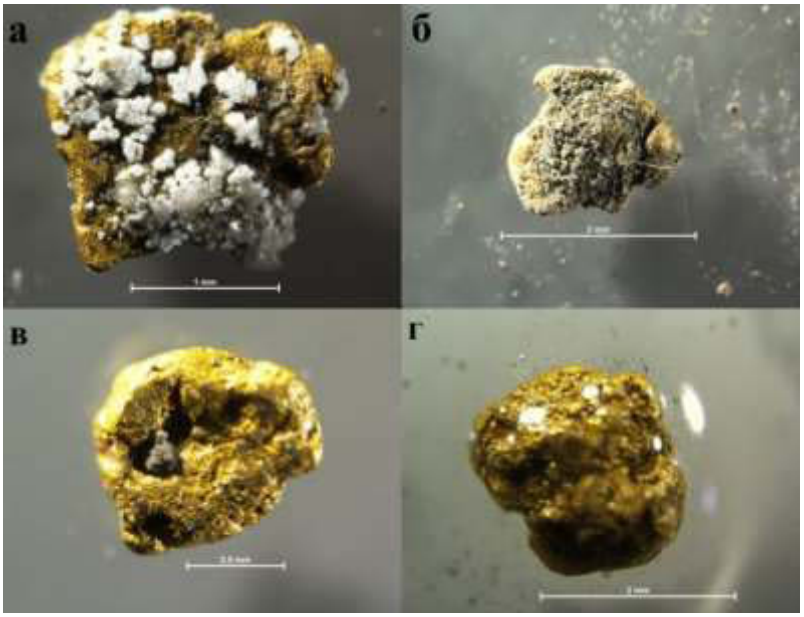


Рис. 2. Золотоносные фазы: а – розенит после естественного испарения воды; б – железистая пленка после стадии нагревания; в – частицы сульфида в западинах золотины после стадии заморозки; г – золотина в капле воды

Также на частицу золота оседают мелкие частицы минералов железа: сульфиды, и, вероятно, другие сульфаты. Последние при определенных условиях образуют гидроксиды.

2. Нагревание системы.

Здесь происходит взаимодействие сульфида и воды, которое при повышении температуры раствора и его испарении способствует высвобождению Fe^{2+}. Результат данного процесса – гидрооксид железа выпадает в осадок и образует пленку на поверхности частицы золота (рис. 2б).

3. Замораживание системы

Воздействие на частицу золота отмечено только после полного оттаивания образца. Мелкие зерна первичного пирита в виде сульфидной крошки попадают в неровности микрорельефа частицы золота. При испарении водного раствора (рис. 2 в) на частице золота образуются пленки и осаждаются агрегаты сульфатов. При последующем введении воды и попадании ее капли на частицу золота в пленке выделяются пузырьки газа. Происходит частичное растворение осадка. Вода может обволакивать частицу, образуя защитную водную капсулу (рис. 2г).

4. Естественное испарение воды без доступа воздуха

Проведен анализ изменений состава системы после полного испарения воды, в условиях естественной влажности, когда образцы пирита и частицы золота были помещены в закрытый от воздуха пакет. Эксперимент продолжался в течение 3-х месяцев. В результате взаимодействия воды, пирита и золота образовался более крупный цементированный агрегат из частиц золота с сульфатно-сульфидным и гидрооксидным железистым цементом (рис. 3). Мелкозернистый пирит частично разрушился за счет взаимодействия с остаточной влагой.

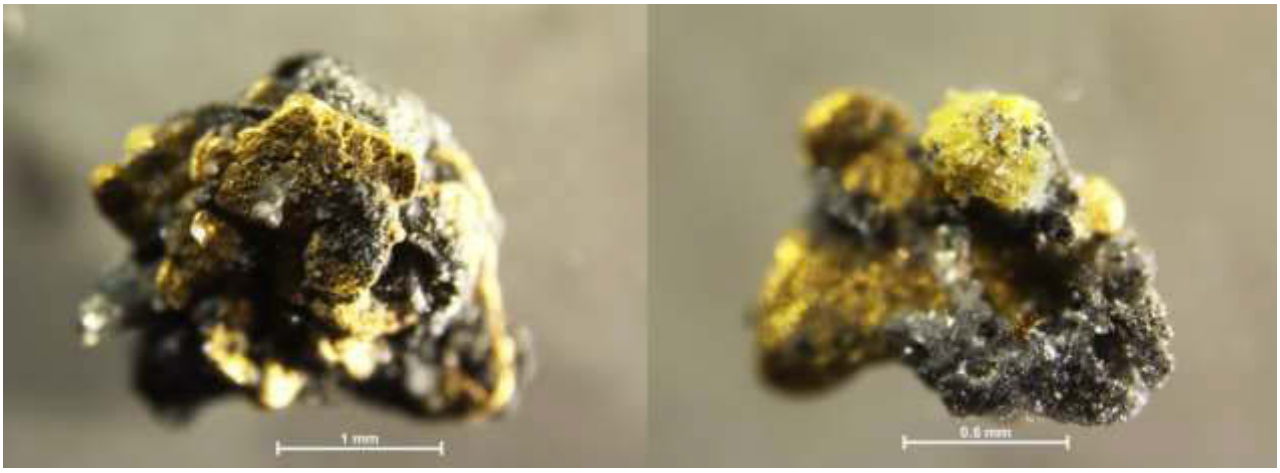


Рис. 3. Агрегат золотых частиц с сульфатно-сульфидным железистым цементом

Формирование *минеральных пленок на золоте* осуществляется как на гладкую поверхность золота, так и на участки ямок, трещин на поверхности частиц. Массовая доля осажденного на частицу золота материала вторичного продукта выветривания (сульфатов и гидроксидов железа) при однократном воздействии возрастает на 30-36 %. При последующих изменениях масса наростов существенно не увеличивается.

Выводы

1. Экспериментальное моделирование влияния процессов сезонного промораживания и прогревания сульфидов на частицы золота в ТМО показало, что в окисление сульфидных минералов в ТМО происходит по тем же механизмам, что характерны для природных объектов.

2. Разрушение сульфидов включает два этапа: начальное кислотное растворение и вторичное минералообразование. В период промораживания происходит более интенсивное химическое разложение пирита, растет кислотность растворов. В условиях многолетнемерзлых

пород кислый раствор замерзает медленнее и может мигрировать по отвалу. Образование минералов происходит: а) при промерзании растворов и замерзании части воды в осадок выпадают металлы или их соли; б) при оттаивании пород и активизации процессов растворения сульфидов; в) из растворов на природных геохимических барьерах. При повышении температуры среды в растворах, обусловленных разложением сульфидов, происходит постепенное уменьшение кислотности со временем.

3. Частицы золота в ТМО, как и другие минералы, будут служить подложкой для образования различных по составу пленок. Сульфатные и гидроксидные пленки железа, образованные в результате разложения и окисления пирита, легко растворимы в водной среде. Состав «рубашки» золота очень трудно визуально диагностировать, так как образовавшаяся пленка полностью обволакивает частицу. Образованная пленка может также являться подложкой для роста других минералов и служить основой цементирующего вещества. Данные виды цементов могут образовывать более крупные агрегаты и цементировать частицы друг с другом.

4. Золото, которое закапсулированно в «рубашке» сульфатов и гидрооксидов железа, меняет свою форму, размер, гидравлическую крупность, смачиваемость и другие технологические свойства. Изменяется обогатимость частиц золота гравитационными, физико-химическими методами [20].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Хусаинова А.Ш.* Сульфиды железа в системе «минерал – вода – воздух» в техногенно-минеральных образованиях // Геология, геоэкология и ресурсный потенциал Урала и сопредельных территорий (по материалам IV Всероссийской молодежной геологической конференции), Уфа: ИГ УНЦ РАН, 2016.С. 146-149.
2. *Хусаинова А.Ш.* Поведение золота среди сульфидов в техногенно-минеральных образованиях при сезонном промораживании // Вестник молодых ученых ПГНИУ [Электронный ресурс]: сб. научн. тр. ПГНИУ. Пермь, 2016. С. 85-92.
3. *Наумов В.*А.

INFLUENCE OF SEASONAL FREEZING AND OVERHEATING SULFIDE ON GOLD PARTICLES IN TECHNOGENIC MINERAL SEDIMENTS

V.A. Naumov [1], *A.Sh. Khusainova* [2]

[1] Natural Science Institute at the Perm State National Research University, Perm, Russia
[2] Perm State National Research University, Perm, Russia

Technogenic mineral sedimentary rocks (TMOs) often contain in their composition a primary material of ore deposits, which often contains sulphides. After the development of quarries, rocks that contain sulphides in the sides and in the base of the quarries come to the surface. After enrichment of sulphide ores, within the framework of the slime storage facilities, TMOs are formed. The presence of sulfides in quarries and TMOs leads to activation of geological processes in exogenous conditions (technogeogenesis). The destruction of sulphides changes the composition of surface and groundwater, the chemical and mineral composition of the sediments (Naumov, 1994; 2010). It is necessary to understand the geological processes and mechanisms of sulphide conversion. The task of assessing the role of sulfides under the influence of seasonal freezing and overheating (climatic factor) is solved by setting up experiments.

We carried out experiments and studied the change in the mineral and chemical composition of iron sulfides, the behavior of gold particles when interacting with the iron sulphide substance in simulating seasonal freezing and heating of the sediment. In the experiments, samples of natural sulphides of the pyrite-marcasite series of exogenous-sedimentary genesis were used. The change in the composition of sulfides was carried out in PSNRU on the Nikon SMZ1500 electronic stereoscope. Mineral and chemical composition was determined on a Bruker D2 Phaser diffractometer (analysts O.V. Alikin, G.A. Isaeva) using the Diffrac.Suite mineral composition calculation program (Bruker).

Experiment number 1. The system "pyrite-water-air"

Conditions of the experiment. A sample of the sulfide (X-ray semiquantitative analysis data) is represented by pyrite-86% (FeS_2) and somol”nokite -14% ($Fe[SO_4] \cdot H_2O$). The sample weight is 13.1551 g. The sample was placed in a container with water. The water is flooded once with a volume of 50 ml. Heating and cooling, freezing and thawing, evaporation of water and addition of the next portion of water (50 ml) were carried out once and repeatedly. The system was heated on an electric tile; frozen – in the freezer. Net bottled water was used by LLC "Rodnik Prikamya". The solid constituents (pyrite and precipitate) were weighed after each phase of the experiment (table 1). Losses in the mass of solid precipitation were insignificant; they were not taken into account (Khusainova, 2016a; 2016b).

1. Natural evaporation of water from the system

When interacting with water and oxygen at t ~ 20 ° C under natural evaporation of water, pyrite and somolnokite are oxidized and destroyed, and rosenite ($Fe[SO_4] \cdot 4H_2O$) is formed. In the system the medium has a pH of 5.0-6.0. When water and a sample interact, gas bubbles with a diameter of 1.0-2.0 mm are emitted on its surface. At pH <7, gas – H_2S (hydrogen sulphide) is released.

Table 1.

Change in the mineral composition of samples in the process of seasonal freezing and heating

eries	Initial mineral composition	Process (model)	The final mineral composition
1	Pyrite, 86% Somol”nokite, 14%	Multiple **natural evaporation**	Pyrite, 86% Rosenite, 14%
2	Pyrite, 86% Somol”nokite, 14%	Multiple repeated **heating, cooling**	Pyrite, 100%
3	Pyrite, 86% Somol”nokite, 14%	Multiple **freezing, thawing**	Pyrite, 92%. Marcasite, 4%. Rosenite, 3%

2. Heating of sulfides

When the system is heated in an aqueous medium up to 180 °C, pyrite is destroyed. The whole sample is broken up into large and small parts. There is mechanical destruction and the chemical transfer of iron into the solution. Solution of ferrous salt is not stable in air. Divalent iron is oxidized to trivalent iron. The first heating leads to a maximum reduction in the mass of the sample (more than 20%) and the transfer of iron from pyrite to the solution. With repeated cycles of heating, the decrease in the mass of the sample constitutes the first percents (Table 2).

Table 2.

Change in mass of the sample when heated

Object	Weight of sample, g	Weight, %	Weight reduction, %	Sludge mass, g	Absolute losses with solution, %
Original sample	13,1551	100	-	-	-
After the 1st heating	10,0964	76,75	23,25	0,0700	22,71
After the 2nd heating	9,9965	75,99	0,76	0,2312	0,60
After the 3rd heating	9,9044	75,29	0,70	0,2106	1,10
After the 4th heating	9,7865	74,39	0,90	0,2193	1,08

After heating, the mineral composition of the sample is pyrite (100%). The sulphate part passes into solution. When heated, the pH value is directly proportional to the value of the temperature rise rate of the system. The pH value of the medium varies from 5.0-5.5 to 2.0-3.5. Similarly to the previous system, when the sample interacts with water, gas bubbles were emitted: hydrogen sulphide (H_2S), carbonic acid in the form of undissociated molecules of carbonic acid HCO_3- and CO_2 gas (free).

3. Freezing of sulphides

This process takes place as a natural process of physical and chemical weathering in the zone of cryogenesis. The sample freezing temperature is -20 ° C, thawing - + 20 ° C. Water, falling into the pore space of the unit, crystallizes during the freezing process, and the pore space increases. Water passes into a solid phase (ice) and expands pore space; the sample is destroyed. This is seen after thawing the sample. The mineral composition after a multiple freeze-thaw cycle changes : pyrite (92%), marcasite (4%), rosenite (3%) (table 1). At the stage of freezing - the pH is 2.5-3.0, bubbles of gases are released.

4. Cyclic heating and freezing

The sample is destroyed as much as possible by thermal action (heating and freezing). The occurring processes are analogous to particular cases of experiments.

Experiment number 2. The system "pyrite, gold-water-air"

The conditions for the second experiment are similar to the first. To pyrite, several gold particles of 0.5-2.0 mm in size have been added. On gold particles, the effect of the products of pyrite decomposition in water on gold particles was checked.

1. Natural evaporation of water from the system

After the evaporation of water, as a result of the interaction and decomposition of the sulphide, a white precipitate forms from the weakly acidic medium, ferrous sulphate – rosenite ($Fe [SO_4]\cdot 4H_2O$). Ferrous sulphate is deposited on gold particles and forms a shell-film of rosenite on the surface of the particle (Fig. 1a). The thickness of this new formation reaches 2.0-3.0 mm. In addition, small particles of sulphides and other sulfates settle on a particle of gold. Sulphates, after repeated precipitation, form iron hydroxides (goethite, limonite).

2. Heating of system

Here, the interaction of sulfide and water occurs, which, when the temperature of the solution rises and evaporates, promotes the release of Fe2 +. Divalent iron in the air becomes trivalent. The result of this process – iron hydroxide precipitates and forms a film on the surface of the gold particle (Fig. 1б).

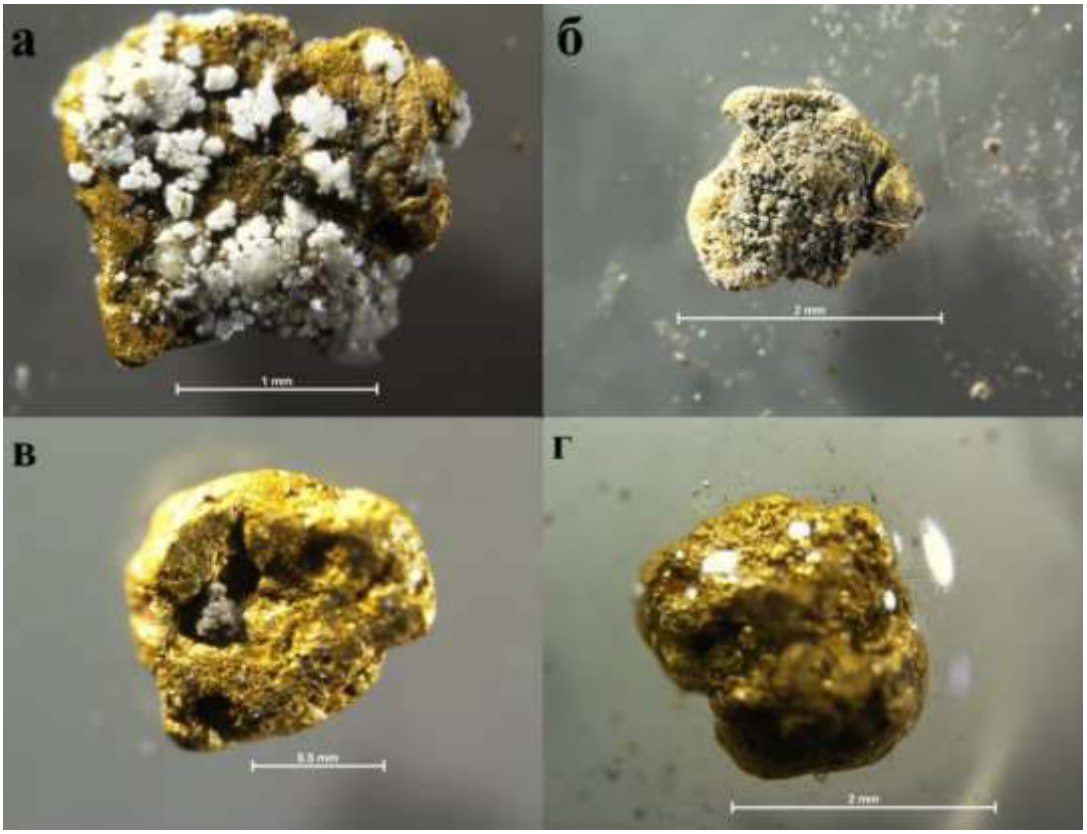


Fig. 1. Gold-bearing phases: а – rosenite after natural evaporation of water; б – glandular film after the heating stage; в – the sulphide particles in the pits of the gold particle after the freezing stage; г – gold in a drop of water. In the corner of the picture scale in mm

3. Freezing the system

The effect on the gold particle was noted only after a complete thawing of the sample. The fine grains of the primary pyrite in the form of sulphide crumb fall into the irregularities of the micro relief of the gold particle. When the aqueous solution evaporates (Fig. 1в), films are formed on the gold particle and sulphate aggregates are deposited. When the water is subsequently introduced and its droplet hits a particle of gold, bubbles of gas are released in the film. Partial dissolution of the precipitate occurs. Water can envelop a particle, forming a protective water capsule (Fig. 1г).

4. Natural evaporation of water without access to air

The analysis of changes in the composition of the system after complete evaporation of water under conditions of natural moisture was analyzed, when pyrite samples and gold particles were placed in a package closed from the air. The experiment lasted for 3 months. As a result of the interaction of water, pyrite and gold, a larger cemented aggregate of gold particles with sulphate-sulphide and hydroxide glandular cement was formed (Fig. 2). Fine-grained pyrite is partially destroyed due to interaction with residual moisture.

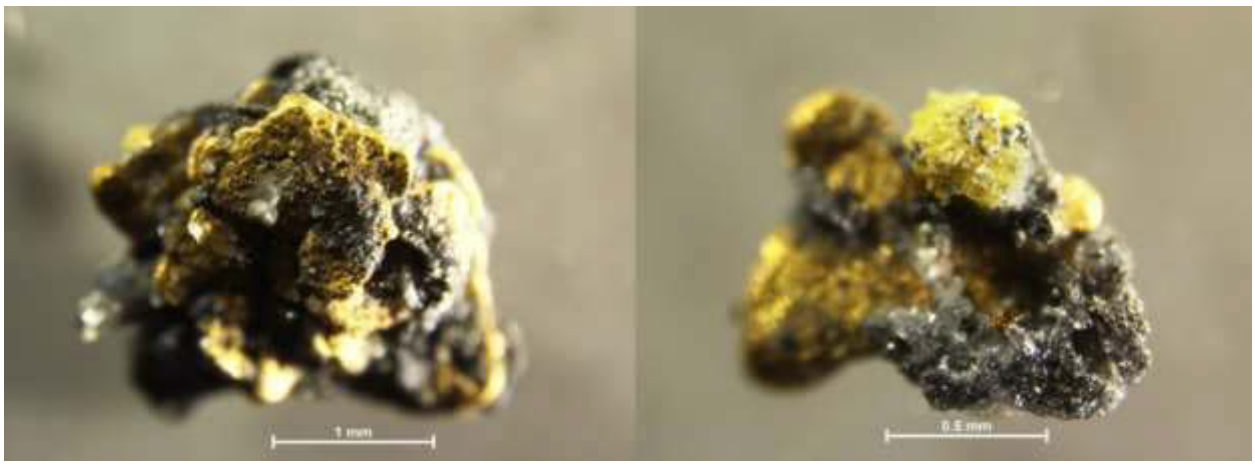


Fig. 2. Aggregate of gold particles with sulphate-sulphide ferruginous cement

The formation of mineral films on gold is carried out both on a smooth surface of gold, and on areas of holes, cracks on the surface of gold particles. The mass fraction of aggregates of gold and the secondary weathering product (ferrous sulphates and hydroxides) deposited on the gold particle with increases by 30-36%. With subsequent changes, the mass of aggregates does not increase significantly.

Conclusions

1. Experimental modeling of the effect of seasonal freezing and heating of sulfides on gold particles in the TMOs has shown that in the oxidation of sulfide minerals in TMOs occurs by the same mechanisms as are characteristic of natural objects.

2. Sulfide destruction involves two stages: initial acid dissolution and secondary mineral formation. During the period of freezing, more intensive chemical decomposition of pyrite occurs, the acidity of the solutions increases. In permafrost conditions, the acid solution freezes more slowly and can migrate over the dump. The formation of minerals occurs: a) during the freezing of solutions and the freezing of a part of the water, metals or their salts fall into the precipitate; b) when thawing rocks and activating the processes of dissolving sulphides; c) from solutions on natural geochemical barriers. With an increase in the temperature of the medium in solutions caused by the decomposition of sulfides, the acidity gradually decreases with time.

3. Gold particles in TMO, like other minerals, will serve as a substrate for the formation of films and aggregates of different composition. Sulfate and hydroxide iron films formed as a result of decomposition and oxidation of pyrite are readily soluble in an aqueous medium. The composition of the "shirt" of gold is very difficult to visually diagnose, because the sulfate film completely envelops the particle. Mineral film can also be a substrate for the growth of other minerals and serve as the basis of cement. Thanks to the new cement, larger aggregates of different particles are formed.

4. Particles of gold, which are closed with cement of sulfates and hydroxides of iron, changes its shape, size, hydraulic size, wettability and other technological properties. The quality of enrichment of gold particles by gravitational, physicochemical methods is deteriorating.

REFERENCES

1. *Khusainova A.Sh.* Iron sulphides in the system "mineral-water-air" in technogenic-mineral formations // Geology, geoecology and resource potential of the Urals and adjacent territories (based on the materials of the IV All-Russian Youth Geological Conference), Ufa: IG URC RAS, 2016a.S. 146-149.
2. *Khusainova A.Sh.* The behavior of gold among sulfides in technogenic-mineral formations during seasonal freezing // Journal of Young Scientists of PGNIU [Electronic resource]: coll. Scientific. Tr. PGNIU. Perm, 2016b. P. 85-92.

3. *Naumov V.A* . Features of formation and distribution of noble metals in technogenic placers and dumps of the Urals // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Mountain magazine. Ekaterinburg, 1994. N8. P. 39-50.
4. *Naumov V.A.* Minerageny, technogenesis and prospects for the integrated development of gold alluvium. The dissertation author's abstract on competition of a scientific degree of the doctor of geologo-mineralogical sciences / Perm State University. Perm, 2010. 42 pp.

МЕХАНИЗМЫ НАКОПЛЕНИЯ ЗОЛОТА НА УГЛЯХ

В.А. Наумов, Б.М. Осовецкий

Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета *(ЕНИ ПГНИУ)*, г. Пермь, Россия

Уголь и его модификации играют значительную роль в распределении благороднометальной минерализации в терригенных осадочных толщах. Углеродистый материал, с которым связано золото может быть представлен следующими фазами: графит и графитоподобные образования, аморфное углистое вещество, псевдоморфозы по органическим остаткам, металлоорганические соединения, фуллерены и металлофуллерены, углеродные нанотрубки, углеводороды и другие. Осаждение золота на углеродные комплексы имеет как сингенетический характер, так и может быть связано с последующими эпигенетическими, метасоматическими, метаморфическими, экзогенными и иными геологическими процессами (Guo and oth., 2001; Daniel and oth., 2004). Углистое вещество во всех случаях ведет себя как сорбирующий материал.

В технологических процессах извлечения золота из растворов угольный материал используют как основной восстановитель металлического золота. Существуют разные модификации углей специализированных на промышленном извлечении золота. Для этого разработаны разные технологии использования углей.

Понимание механизмов осаждения, восстановления благородных металлов из растворов на угольном материале имеет важное теоретическое и практическое значение. Детальный анализ форм нахождения золотоносных фаз позволяет по-новому оценить как масштабы проявления, так и механизмы накопления золота в природных системах и технологических процессах.

Предметом исследования были золотоносные фазы, восстановленные на различных типах углеродсодержащего материала. Использовано несколько экспериментальных объектов углеродсодержащего материала: активированные угли, после их насыщения золотом из растворов с активным хлором (рис. 1) при разработке Гагарского месторождения (восточный Урал); активированные угли, после их насыщения золотом из искусственно приготовленного раствора «царской водки» (рис.2) ; микронити угольного композита, после их насыщения золотом из искусственно приготовленного раствора «царской водки» (рис. 3).

Методика исследования включала подготовку растворов, осаждение золотоносных фаз на угольный материал и изучение форм выделения золота с применением оптической и электронной микроскопии. Выявлены детали механизма осаждения (восстановления) золота на угле. Определена степень эффективности использования угля в процессе извлечения золота. Фотографирование золотоносных фаз и поверхности активированного угля проводилось на сканирующем электронном микроскопе с холодной эмиссией JSM 7500F фирмы JEOL.

Результаты исследования. Формы проявления золотоносных фаз отдельных микро-, наночастиц золота и их агрегатов при более высоком увеличении (100 тыс. раз и более) показало их крайне неоднородное строение. Золото на углистом веществе представляет собой присутствие ансамблей микро- и наночастиц золота, образующих локальные сгущения. Особенностью является локальность и существенно разная плотность размещения микро- и наночастиц золота на поверхности угля. Обычной является относительная редкая «россыпь» частиц золота на локальных участках. Практически все микрочастицы представляют собой плотные агрегаты наночастиц округлой формы. Последние имеют размеры, близкие к 100 нм, и настолько плотно сливаются друг с другом, что их субсферическая форма сильно деформируется.

Слияние наночастиц золота происходит в некоторых преимущественных направлениях, в связи с чем получающиеся агрегаты имеют обычно сложную ветвистую, удлиненную, изогнутую и другие формы. Минимальные размеры первичных агрегатов золота составляют 30-509 нм. Размеры большей части агрегатов составляют от единиц до десятков микрон.

Принципиальных отличий в механизме осаждения и образовании различных форм проявления золотоносных фаз не установлено. Однако следует отметить, что золото, восстановленное на углях из раствора «царской водки» имеет большее многообразие форм. Здесь появились кристаллиты золота, шарообразные агрегаты с фрагментами «граней» первичных кристаллитов. Золотые агрегаты образуют цепочечные и каркасные «массивные» пленки.

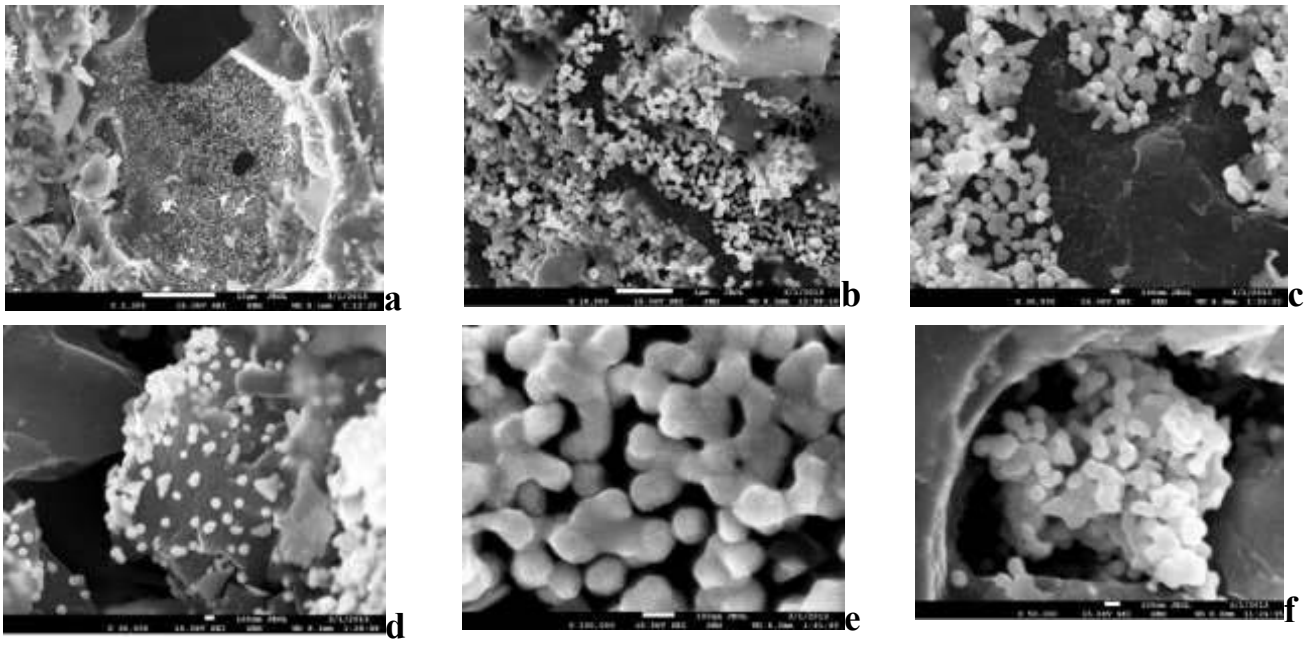


Рис. 1. Золотоносные фазы на угле после их насыщения золотом из растворов с активным хлором при разработке Гагарского месторождения (восточный Урал): a – общий вид частицы угля, белое – золотоносные фазы, шкала 10 мкм; b, c – фрагменты сетчатой структуры восстановления золотоносных фаз (белое) на угле, b – шкала 1 мкм, c – шкала 100 нм; d, e, f – единичные агрегаты золота на поверхности угольной частицы с разным увеличением, шкала 100 нм

В местах наиболее плотного их расположения, обычно в углублениях, формируются агрегаты золота более сложного строения. В то же время на относительно ровных участках в понижениях микрорельефа поверхности могут образоваться сплошные золотые покрытия, иногда многослойные. Однако в таких покрытиях существует много свободного пространства, что явно свидетельствует о постепенном отложении золотых частиц без видимой их координации в пространстве.

Зонами концентрации микро- и наночастиц золота, по-видимому, являются участки, где наилучшим образом проявляются сорбционные свойства активированной поверхности угольного материала. В частности, такими свойствами обладают отрицательные формы микрорельефа поверхности, стенки трещин и углублений, прилегающие к ним участки.

Механизм осаждения золота на угле связан с природными явлениями, вызывающими локальную активацию поверхности углистого вещества. На активированных участках поверхности происходит сорбция и восстановление наночастиц золота до металлического состояния, механизм которой описывается теорией каталитического зарождения (Амосов, Васин, 1995). Механизм роста концентрации золотоносных фаз заключается в последовательном увеличении массы золота на угле. Причем основное увеличение массы происходит не за счет роста отдельных индивидов, а в результате укрупнения (агрегации) наночастиц золота на золоте. Формируются сплошные пленки золота, состоящие из наночастиц и достигающие микронных агрегатов величиной до 10 и более микрон. При накоплении достаточно большого количества наночастиц золота образуются сплошные «каркасные» и «массивные» покрытия поверхности частиц угля.

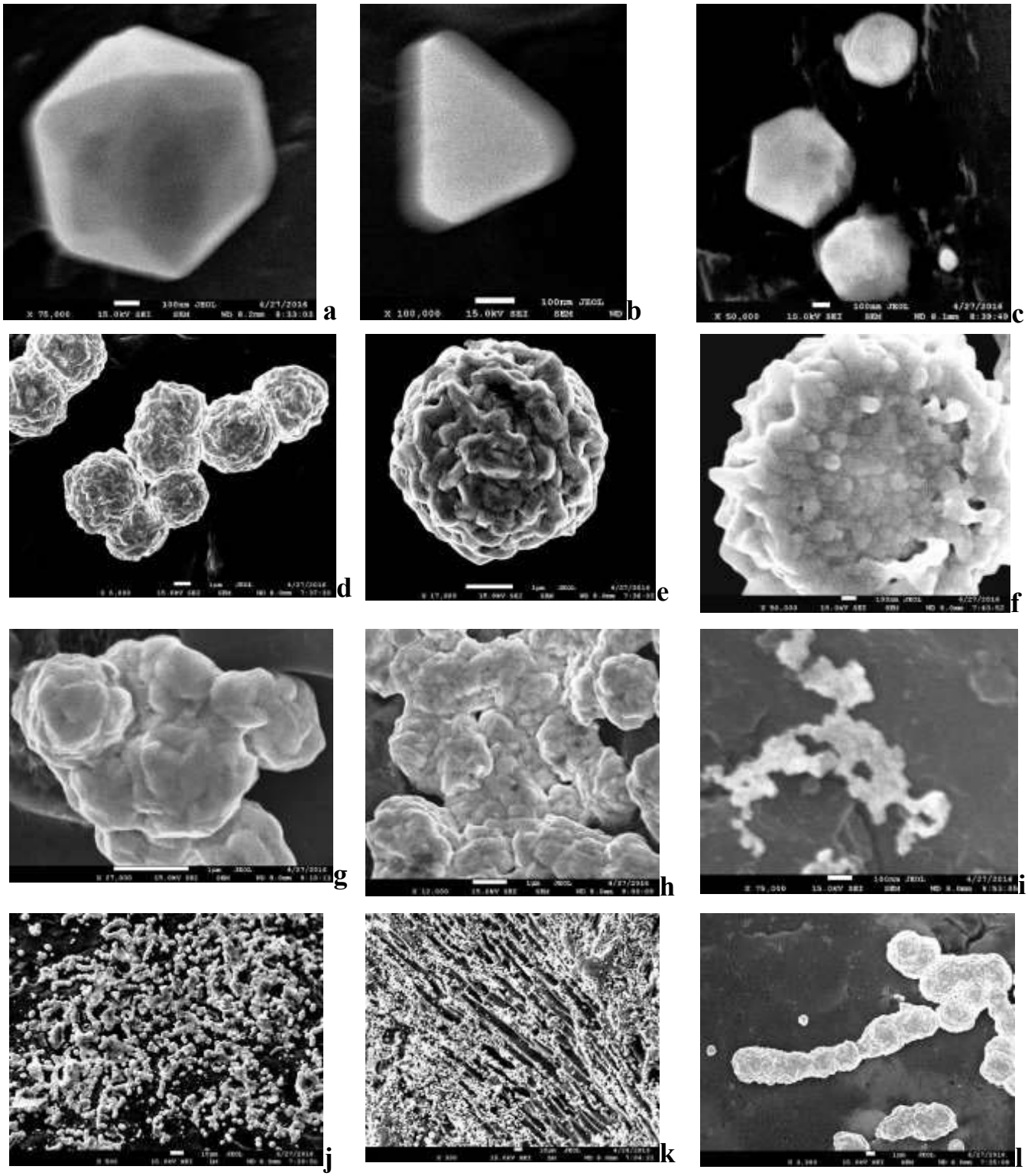


Рис. 2. Золотоносные фазы на угле после их насыщения золотом из искусственно приготовленного раствора «царской водки»; a, b, c – разные типы кристаллитов золотоносных фаз, восстановленные на угле, размером от 50 нм до первых микрон, шкала 100 нм; d, e, f – шарообразные кристаллиты золотоносных фаз, сложенные из наноагрегатов золота, d, e – шкала 1 мкм, f – 100 нм; g, h, i – агрегаты шарообразных кристаллитов золота, образующие пленки «массивных» выделений золота на угле размером десятки микрон, g, h – шкала 1 мкм, i – 100 нм; j, k, l – цепочечные агрегаты золота, образующие «золотой каркас» на поверхности угля, j, k – шкала 10 мкм, l – 1 мкм

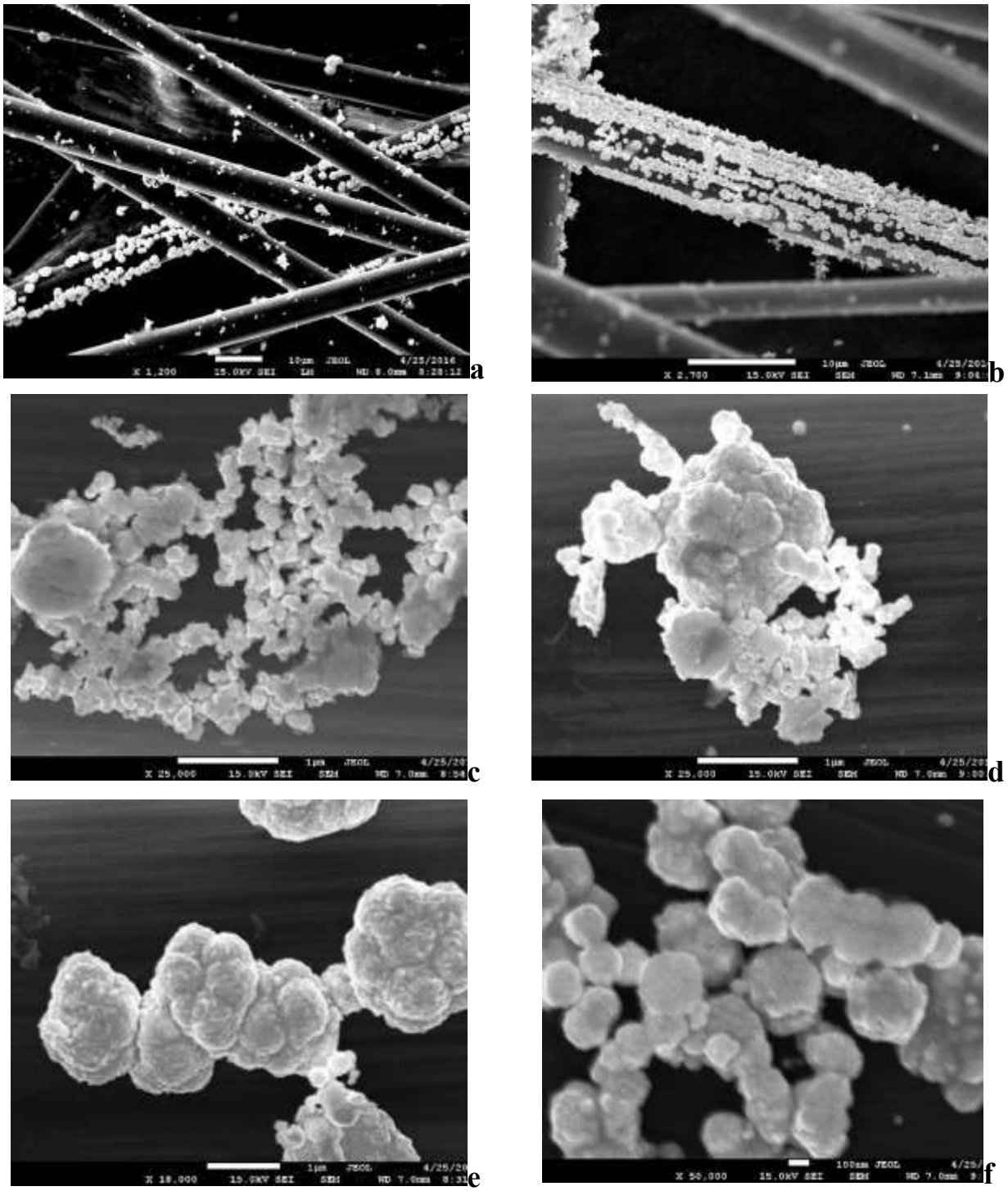


Рис. 3. Золотоносные фазы на микронитях угольного композита с сечением 3-7 мкм, после их насыщения золотом из искусственно приготовленного раствора «царской водки»: a, b – общий вид осажденного золота на нитях с разным увеличением и характером осаждения, шкала 10 мкм; c, d, e, f – фрагменты восстановленного золота на нитях пленок каркасного (c), массивного (d) и цепочечного (e) облика и при большем увеличении (f), c, d, e – шкала 1 мкм, f – 100 нм

Угольный композит представляет собой переплетение микронитей с сечением 3-7 мкм. Он обладает электропроводимостью. В условиях кислой среды на его нитях образуется разность потенциалов, и осаждение протекает при действии слабого электрического тока. Спецификой отложения золотоносных фаз на микронитях угольного композита является образование цепочечных и каркасных агрегатов шарообразных форм золота.

Явление сорбции золота углистым веществом широко распространено в природных условиях (Моисеенко, 2009; Наумов, Осовецкий, 2013а, 2013б; Осовецкий, 2012, 2013; Naumova and oth., 2013). В качестве примера можно привести золото в породах черносланцевых толщ, в углеродистых разностях пород месторождения Витватерсранд (Minter and oth., 1993) в месторождениях угля и т. д. Аналогичное явление наблюдается в корах выветривания при образовании «нового» золота на поверхности матричного металла (Росляков и др., 1995; Zhmodik and oth., 2012).

Выводы

1. Основной первичной формой осаждения золотоносных фаз на угольном веществе являются округлые агрегаты, сложенные наночастицами золота.

2. Размеры первичных обособлений агрегированного золота составляют: минимальный – 30-70 нм, основная доля округлых агрегатов составляет первые микроны – десяток микрон.

3. Округлые агрегаты золотоносных фаз объединяются в цепочки, образуют пленки и каркасные «массивные» структуры размером первые микроны – десятки микрон. Могут образовываться пористые агрегаты размером доли миллиметра.

4. Механизм осаждения золотоносных фаз из растворов с активным хлором и «царской водки» имеет схожий характер; образуются похожие агрегаты золота.

5. Природные процессы осаждения золота из растворов на угольное вещество могут протекать по тому же механизму.

ЛИТЕРАТУРА

1. Амосов Р.А., Васин С.Л. Отногенезис самородного золота России. М.: ЦНИГРИ, 1995. 151 с.
2. Моисеенко В.Г. Нанозолото в природе и эксперименте // Минералогическая интервенция в микро- и наномир. Сыктывкар, 2009. С. 53–58.
3. Наумов В.А., Осовецкий Б.М. О механизме сорбции наночастиц золота углистым материалом // Геология и полезные ископаемые Западного Урала. Пермь, 2013а. С. 43–48.
4. Наумов В.А., Осовецкий Б.М. Ртутистое золото и амальгамы в мезозой–кайнозойских отложениях Вятско-Камской впадины // Литология и полезные ископаемые. 2013б. № 3. С. 256–273.
5. Осовецкий Б.М. Наноскульптура поверхности золота / Перм. ун-т. Пермь, 2012. 232 с.
6. Осовецкий Б.М. Природное нанозолото: монография / Б. М. Осовецкий; Перм. гос. нац. исслед. ун-т.,Пермь, 2013. 176 с.
7. Росляков Н.А., Нестеренко Г.В., Калинин Ю.А. и др. Золотоносность кор выветривания Салаира. Новосибирск: НИЦ ОИГГМ, 1995. 170 с.
8. Daniel M.C., Astruc D. Gold nanoparticles: assembly, supermo; ecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology // Chem. Rev. 2004. Vol. 104. P. 293–346.
9. Guo W., Wei L., Zhang X.T., Bai Y.B. The assembly of gold nanoparticle monolayer onto mica substrate // Chem. J. Chinese Univ. 2001. Vol. 22. P. 1987– 1989.
10. Minter M.G., Knight J., Frimmel H.F. Morphology of Witwatersrand gold grains from the basal reef: evidence for their detrital origin // Econ. Geol. 1993. Vol. 88. P. 237–248.
11. Naumova O.B., Naumov V.A., Osovetskiy B.M., Lunev B.S., Kovin O.N. Nanoforms of secondary gold in the tailings wastes: placers of Is river, Russia // Middle East Journal of Scientific Research. 2013. Т. 18. № 3. С. 316-320.
12. Zhmodik S.M., Kalinin Y.A., Roslyakov N.A. et al. Nanoparticles of noble metals in the supergene zone // Geology of Ore Deposits. 2012. Vol. 54, No 2. P. 141–154.

MECHANISMS OF GOLD ACCUMULATION ON COALS

V.A. Naumov, B.M. Osovetskiy

The Natural-Scientific Institute of the Perm State National Research University, Perm, Russia

Coal and its modifications play a significant role in the distribution of noble metal mineralization in terrigenous sedimentary strata. Carbonaceous material with gold can be represented by the following phases: graphite and graphite-like formations, amorphous carbonaceous matter, pseudomorphs by organic residues, organometallic compounds, fullerenes and metallofullerenes, carbon nanotubes, hydrocarbons and others. The deposition of gold on carbon complexes has both a syngenetic character and can be associated with subsequent epigenetic, metasomatic, metamorphic, exogenous, and other geological processes (Guo and oth., 2001; Daniel and oth., 2004). In all cases, the carbonaceous material behaves like a sorbent material.

In technological processes of extracting gold from solutions, the coal material is used as the main reducer of metallic gold. There are different modifications of coals specialized in the industrial extraction of gold. For this, different technologies for the use of coal have been developed.

Understanding the mechanisms of precipitation, the recovery of precious metals from solutions on coal material is of great theoretical and practical importance. A detailed analysis of the forms of finding gold-bearing phases allows a new assessment of both the scale of manifestation and the mechanisms of gold accumulation in natural systems and technological processes.

The subject of the study were gold-bearing phases, recovered on various types of carbon-containing material. Several experimental objects of carbon-containing material were used: activated carbons, after their saturation with gold from solutions with active chlorine (figure 1) during the development of the Gagarskoye deposit (eastern Ural); activated coals, after they are saturated with gold from an artificially prepared solution of "royal vodka" (figure 2); micronites of the coal composite, after they are saturated with gold from an artificially prepared solution of "royal vodka" (figure 3).

The method of investigation included the preparation of solutions, the deposition of gold-bearing phases on coal material and the study of the forms of gold extraction using optical and electron microscopy. The details of the mechanism of precipitation (reduction) of gold on coal are revealed. The degree of efficiency of coal use in the process of gold recovery is determined. Photographing of gold-bearing phases and the surface of activated carbon was carried out on a scanning electron microscope with a cold emission of JSM 7500F from JEOL.

Results

Forms of manifestation of gold-bearing phases of individual micro-, gold nanoparticles and their aggregates at a higher magnification (100 thousand times and more) showed their extremely heterogeneous structure. Gold on carbonaceous matter is the presence of ensembles of micro- and gold nanoparticles, which form local condensations. A special feature is the locality and significantly different density of placement of micro- and nanoparticles of gold on the surface of coal. The usual relatively rare "scattering" of gold particles on local sites is common. Virtually all microparticles are dense aggregates of round-shaped nanoparticles. The latter have dimensions close to 100 nm, and so densely merge with each other that their sub-spherical shape is strongly deformed.

The fusion of gold nanoparticles occurs in certain predominant directions. The resulting aggregates are usually complex branchy, elongated, curved, and other forms. The minimum dimensions of primary gold aggregates are 30-500 nm. The dimensions of most of the aggregates are from one to tens of microns.

There are no fundamental differences in the mechanism of precipitation and the formation of various forms of manifestation of gold-bearing phases. However, it should be noted that gold, recovered on coal from a solution of "royal vodka" has a greater variety of forms. Here, gold crystallites,

spherical aggregates with fragments of "faces" of primary crystallites appeared. Gold aggregates form chain and frame "massive" films.

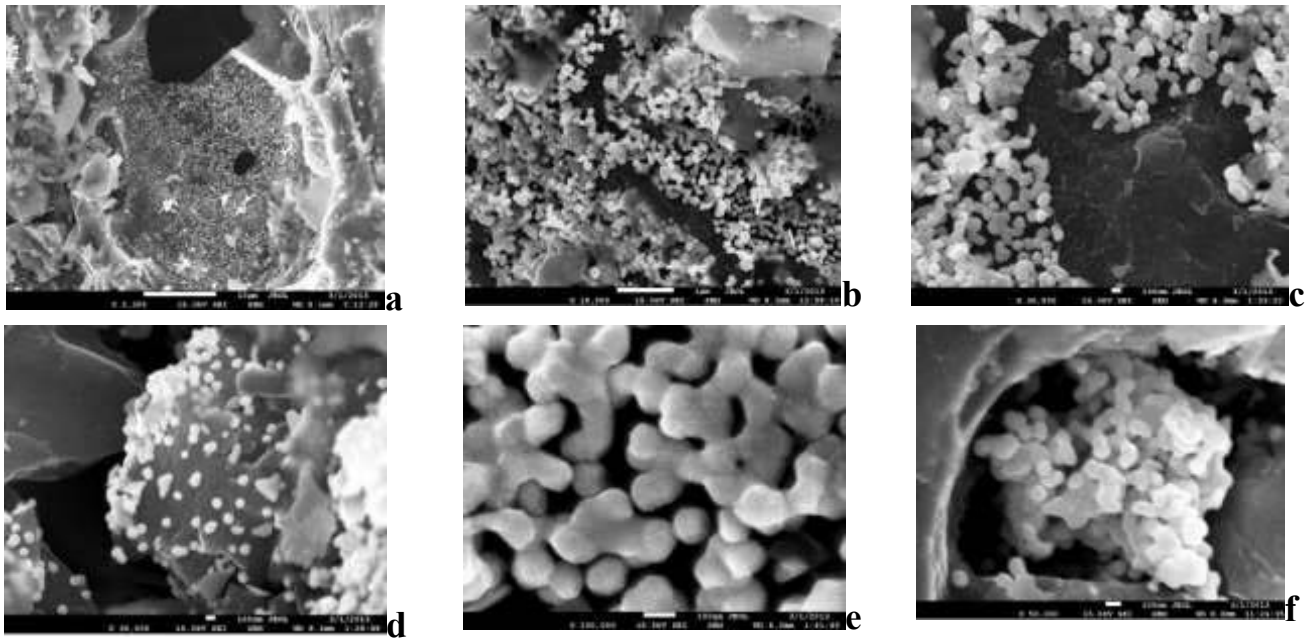


Fig. 1. Gold-bearing phases on coal after their saturation with gold from solutions with active chlorine in the development of the Gagarskoye deposit (eastern Ural): **a** – general view of the coal particle, white – gold-bearing phases, scale of 10 μm; **b, c** – fragments of the network structure of reduction of gold-bearing phases (white) on coal, **b** – scale 1 μm, **c** – scale 100 nm; **d, e, f** – are the individual gold aggregates on the surface of the carbon particle with different magnification, the scale is 100 nm

In the places of their most dense location, usually in the depressions, gold aggregates of a more complex structure are formed. At the same time, on relatively even areas in depressions of the surface microrelief, solid gold coatings, sometimes multilayered, can form. However, in such coatings there is a lot of free space, which clearly indicates the gradual deposition of gold particles without visible coordination in space.

The zones of concentration of micro- and gold nanoparticles appear to be the areas where the sorption properties of the activated surface of the coal material are best manifested. In particular, negative properties of the surface microrelief, walls of cracks and depressions, and adjoining areas have such properties.

The mechanism of deposition of gold on coal is associated with natural phenomena that cause local activation of the surface of carbonaceous matter. Activated surface areas sorb and recover gold nanoparticles to a metal state, the mechanism of which is described by the theory of catalytic nucleation (Amosov, Vasin, 1995). The mechanism of growth of the concentration of gold-bearing phases consists in a sequential increase in the mass of gold on coal. And the main increase in mass is not due to the growth of individual individuals, but as a result of the integration (aggregation) of gold nanoparticles on gold. Formed continuous gold films consisting of nanoparticles and reaching micron aggregates of up to 10 or more microns. With the accumulation of a sufficiently large number of gold nanoparticles, solid "framework" and "massive" coatings of the surface of coal particles are formed.

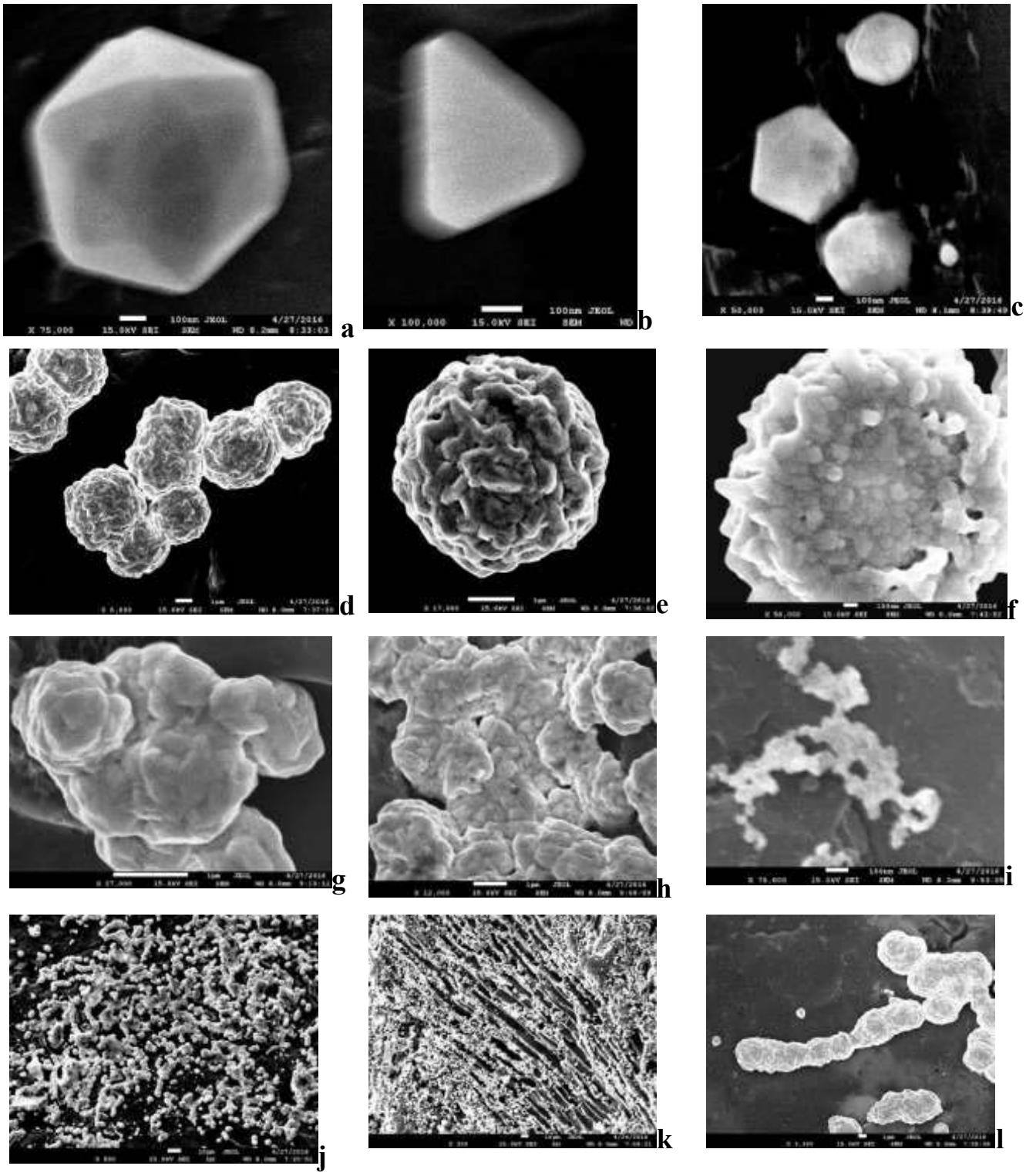


Fig. 2. Gold-bearing phases on coal after their saturation with gold from an artificially prepared solution of "tsar's vodka"; **a, b, c** – different types of crystallites of gold-bearing phases, reduced on coal, size from 50 nm to the first micron, scale of 100 nm; **d, e, f** - spherical crystallites of gold-bearing phases, composed of gold nanoaggregates, **d, e** – scale 1 μm, **f** – 100 nm; **g, h, i** – aggregates of spherical gold crystallites forming films of "massive" gold precipitates on a coal of tens of microns, **g, h** – scale 1 μm, **i** - 100 nm; **j, k, l** – chain aggregates of gold forming a "gold frame" on the surface of coal, **j, k** – scale of 10 μm, **l** - 1 μm

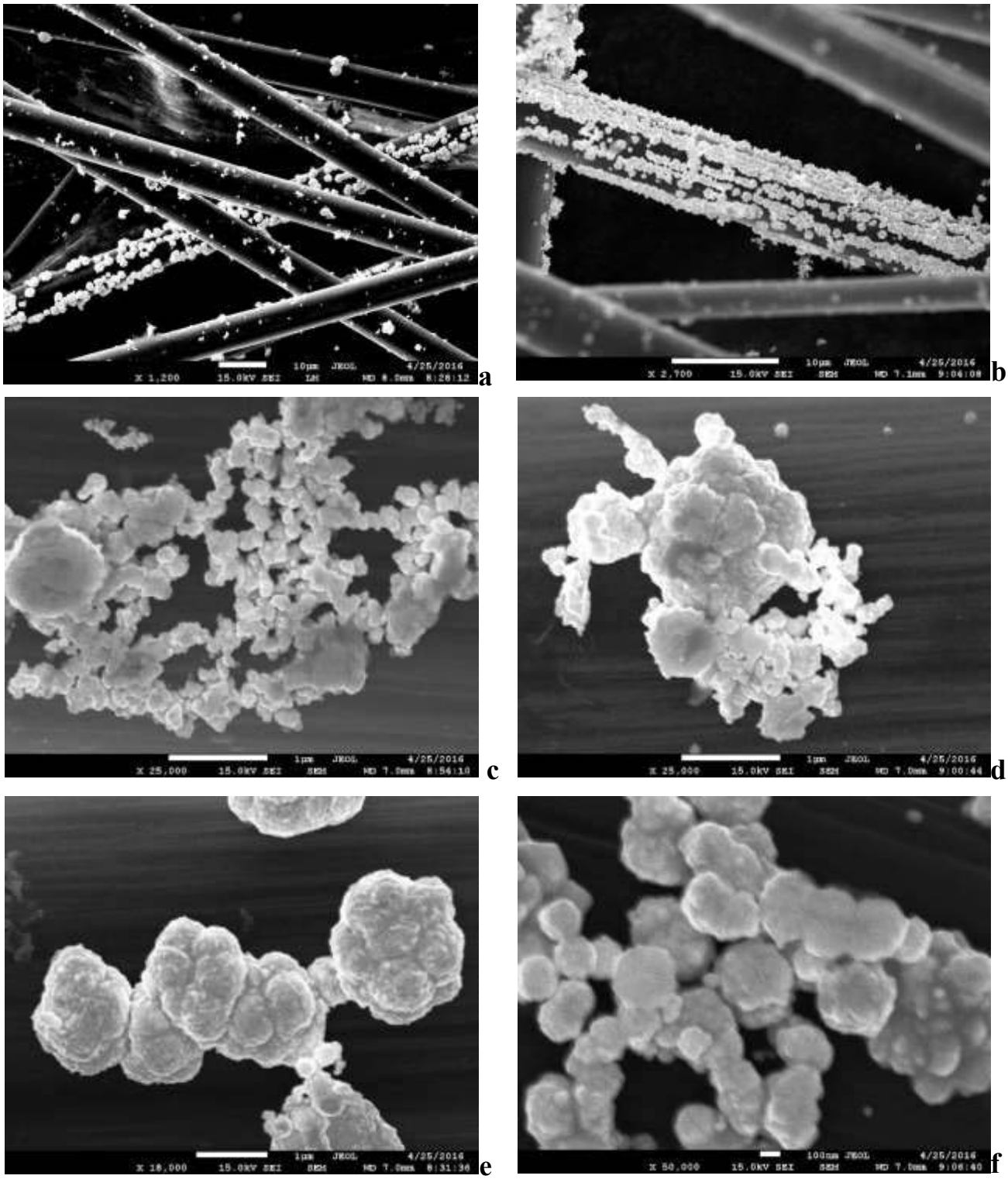


Fig. 3. Gold-bearing phases on the micronites of a coal composite with a cross section of 3-7 microns, after they are saturated with gold from an artificially prepared solution of "royal vodka": **a, b** is a general view of precipitated gold on filaments with different magnification and precipitation character, 10 μm scale; **c, d, e, f** – fragments of reduced gold on filaments of wireframe (**c**), massive (**d**) and chain (**e**) shape and at higher magnification (**f**), **c, d, e** - scale 1 μm, f – 100 nm

The carbon composite is an interlacing of micro-filaments with a cross section of 3-7 μm. It has electrical conductivity. Under acidic conditions, a potential difference is formed on its filaments, and

deposition proceeds under the action of a weak electric current. The specificity of the deposition of gold-bearing phases on the micronites of the coal composite is the formation of chain and frame aggregates of spherical gold forms.

The phenomenon of gold sorption by carbonaceous substance is widespread in natural conditions (Moiseenko, 2009; Naumov, Osovetskiy, 2013a, 2013b; Osovetskiy, 2012, 2013; Naumova and oth., 2013). As an example, gold in rocks of black shale strata, in the carboniferous differences in the rocks of the Witwatersrand deposit (Minter and oth., 1993) in coal deposits, etc. An analogous phenomenon is observed in the weathering crusts when "new" gold is formed on the surface of the matrix metal (Roslyakov et al., 1995; Zhmodik and oth., 2012).

Conclusions

1. The main primary form of precipitation of gold-bearing phases on coal material are round aggregates composed of gold nanoparticles.

2. The sizes of primary segregations of aggregated gold are: the minimum – 30-70 nm, the major part of rounded aggregates is the first microns - tens of microns.

3. Rounded aggregates of gold-bearing phases are combined into chains, form films and frame "massive" structures the size of the first microns - tens of microns. Porous aggregates with a particle size of a millimeter can be formed.

4. The mechanism of precipitation of gold-bearing phases from solutions with active chlorine and "royal vodka" has a similar character; Similar aggregates of gold are formed.

5. The natural processes of precipitation of gold from solutions to coal matter can proceed according to the same mechanism.

REFERENCES

1. Amosov R.A., Vasin S.L. Autogenesis of native gold in Russia. M.: TsNIGRI, 1995. 151 p.
2. Moiseenko V.G. Nanogold in nature and experiment // Mineralogical intervention in micro- and nano-world. Syktyvkar, 2009. pp. 53-58.
3. Naumov V.A., Osovetskiy B.M. About the mechanism of sorption of gold nanoparticles by carbonaceous material // Geology and minerals of the Western Urals. Perm, 2013a. Pp. 43-48.
4. Naumov V.A., Osovetskiy B.M. Mercury gold and amalgams in the Mesozoic-Cenozoic deposits of the Vyatka-Kama basin // Lithology and minerals. 2013b. № 3. P. 256-273.
5. Osovetskiy B.M. Nanosculpture of gold surface / Perm. un-t. Perm, 2012. 232 c.
6. Osovetskiy B.M. Natural nanogold: a monograph. Perm. St. Nat. Res. Un., Perm, 2013. 176 p.
7. Roslyakov N.A., Nesterenko G.V., Kalinin Yu.A. and others. The gold content of the weathering crust of Salair. Novosibirsk: SRC OIIGGM, 1995. 170 pp.
8. Daniel M.C., Astruc D. Gold nanoparticles: assembly, supermo; Ecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications for biology, catalysis, and nanotechnology, Chem. Rev. 2004. Vol. 104. P. 293-346.
9. Guo W., Wei L., Zhang X.T., Bai Y.B. The assembly of gold nanoparticle monolayer on mica substrate. Chem. J. Chinese Univ. 2001. Vol. 22. P. 1987-1989.
10. Minter M. G., Knight J., Frimmel H.F. Morphology of Witwatersrand gold grains from the basal reef: evidence for their detrital origin // Econ. Geol. 1993. Vol. 88. P. 237-248.
11. Naumova O.B., Naumov V.A., Osovetskiy B.M., Lunev B.S., Kovin O.N. Nanoforms of the secondary gold in the tailings wastes: placers of the river, Russia // Middle East Journal of Scientific Research. 2013. T. 18. № 3. P. 316-320.
12. Zhmodik S.M., Kalinin Y.A., Roslyakov N.A. Et al. Nanoparticles of noble metals in the supergene zone // Geology of Ore Deposits. 2012. Vol. 54, No. 2. P. 141-154.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ САМОРОДНОГО ЗОЛОТА

С.В. Липко [1], *К.Ю. Арсентьев* [2], *В.Л. Таусон* [1], *Р.Г. Кравцова* [1]

[1] Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН , г. Иркутск, Россия

[2] Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск, Россия

Проблема коррозии золота и его сплавов представляет интерес в нескольких аспектах. В плане генетической минералогии, состав поверхности самородного золота может указывать на происходившие с ним процессы и характеризовать их условия. В плане технологии переработки рудного сырья, важно знать химический состав поверхности золотин для подбора наиболее эффективного флотоагента [1]. Присутствие сернистых соединений на поверхности частиц золота снижает их флотируемость, что сказывается на показателях обогащения руды [2]. Используемые в электронных микросхемах элементы из золота могут подвергаться поверхностным изменениям с далеко идущими последствиями для их качества. Активность катализаторов на основе Au и его сплавов с другими металлами сильно зависит от состояния поверхности [3]. Отметим двойственную роль взаимодействия серы с поверхностью золота или его наночастицами. С одной стороны, сера выступает как отравитель для некоторых гетерогенных реакций в технологически важных процессах [4], с другой стороны, благодаря сильным связям с поверхностью Au, сера формирует упорядоченные монослои с необычными физико-химическими свойствами [4,5]. Наконец, в ювелирном и музейном деле (в частности, нумизматике), устойчивость поверхности Au к коррозии заслуживает пристального внимания с точки зрения оптимизации условий хранения артефактов [6].

Изучение особенностей химического состава поверхности самородного золота стало возможным после внедрения в практику геолого-минералогических работ поверхностно-чувствительных методов, прежде всего, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и электронной оже-спектроскопии (ЭОС). С помощью этих методов было показано [1, 7], что поверхность рудного золота обогащена серебром в несколько раз по сравнению с объемом; толщина обогащенного слоя 20-40 нм. Поверхностный слой золотин из зон окисления различных месторождений обогащен серебром в меньшей степени. Поверхность россыпного золота, напротив, обеднена серебром. Информация об элементном составе поверхности (кроме Au и Ag) и химическом состоянии Au в этих работах представлена не была. Позднее с использованием методов ЭОС и масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) было подтверждено обогащение поверхностных слоев рудного золота серебром, а россыпного – золотом [2]. Показано, что поверхностные пленки толщиной первые десятки нанометров обогащены углеродом, серой, хлором и кислородом до уровня первых десятков атомных процентов и содержат микроэлементы Li, B, N, F, Na, K, Ca, Mg, Al, Si на уровне десятых долей атомного процента. Химическое состояние золота в поверхностном слое не было установлено и в этой работе.

Очень тонкий слой предположительно оксида золота (III) обнаружен на поверхности образцов россыпного золота [8]. Позднее было показано, что в отличие от островкового слоя толщиной не более 20 нм на россыпном золоте, оксидный слой на поверхности рудного золота из сульфидно-магнетитовых руд имеет значительную толщину (не менее 350 нм) и образует сплошное покрытие [9]. Химическое состояние Au на поверхности также не было достоверно установлено в этих работах.

На ряде золоторудных и золото-серебряных месторождений различных формационных типов на золотинах обнаружены тонкие каймы, состоящие из сульфидов серебра и золота – ютенбогаардтита (Ag_3AuS_2), петровскаита (AgAuS), их смесей, а также смеси ютенбогаардтита с акантитом (Ag_2S). Толщина каемок примерно до 20 мкм, отдельных фаз в них – 3-5 мкм [10]. Это позволило предположить явление сульфидизации самородного золота. Однако природа золото-серебряных сульфидов, в случае их обнаружения в зонах окисления совместно с

гипергенными оксидами, оксигидроксидами и сульфатами [11], не вполне ясна. Малопонятна природа золото-медных оксисульфидов, обнаруженных в медных месторождениях Greywacke Zone, Austria в Восточных Альпах [12]. Обнаружено два типа оксисульфидов. Первый тип относится к первичным гидротермальным рудам и присутствует в виде включений в золоте и в микротрещинах тетраэдрита. Второй тип оксисульфидов образуется в процессе выветривания богатых тетраэдритом руд и ассоциирует с купритом, лимонитом и малахитом.

Таким образом, на поверхности самородного золота, в зависимости от его генезиса, концентрации серебра могут быть как значительно выше, так и ниже объемных. На ней могут присутствовать оксидные либо сульфидные соединения, масштабы развития которых совершенно различны, от первых нанометров до десятков микрон. Химическое состояние (валентность, типы химических связей) Au в этих соединениях практически не изучено; непонятен механизм стабилизации тонких сульфидных кайм на поверхности золотин и оксисульфидных фаз золота в окислительных условиях. Все это определяет геохимическое значение поставленной в настоящей работе проблемы особенностей химического и фазового состава поверхностных слоев самородного золота.

Исследуемые нами образцы самородного золота отобраны из руд месторождений Кварцевая Сопка (Сев. Приохотье) и Амурские Дайки (Вост. Забайкалье). Выбор обусловлен двумя причинами: во-первых, данные объекты являются контрастными в генетическом и геохимическом плане и, во-вторых, золотины в них отличаются достаточно хорошим качеством и возможностью чистой ручной отборки без применения реагентов, изменяющих состав поверхности.

Образцы самородного золота изучали методами электронной спектроскопии поверхности (РФЭС и ЭОС), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и сканирующей электронной микроскопии с энерго-дисперсионной спектрометрией (СЭМ-ЭДС).

В результате настоящего исследования выяснено, что высокопробное Au месторождения, принадлежащего относительно высокотемпературной золото-сульфидно-кварцевой рудной формации, не содержит на поверхности окисленной составляющей Au, тогда как более низкопробное золото эпитермального Au-Ag месторождения в половине случаев содержит окисленное золото со степенью окисления Au(I) или выше. Четыре из шести образцов характеризуются одним дублетом Au 4f, относящимся к Au(0) (рис. 1). Два оставшихся образца, Р-4581 и Р-5707 из месторождения Кварцевая Сопка, не могут быть представлены таким образом и соответствующие спектры должны быть разложены с учетом других форм Au. Вторые дублеты (рис.1) принадлежат окисленному золоту Au(ox) с энергиями связи Au $4f_{7/2}$ 85.0 и 85.8 эВ соответственно, причем содержания Au(ox) в поверхности довольно велики – 37 и 57 ат.%. Заметим, что второй образец, Р-5707, в отличие от всех остальных, показывает четкий спектр серы S 2p, позволяющий сделать анализ ее форм на поверхности (рис.2). Отнесение пиков форм серы производили согласно [13]. Обнаруживаются моносульфидная (S^{2-}), полисульфидная (S_x^{2-}, x>2) и сульфитная формы серы с энергиями связи S $2p_{3/2}$ 160.6, 162.9 и 165.8 эВ и соотношением атомных концентраций 44:37:19. Методом ионного травления установлено, что пик серы становится практически неотличимым от фона за 2.5 мин. травления, то есть толщина сульфидного слоя не более 15 нм. За это же время соотношение Ag/Au уменьшается и в дальнейшем не меняется.

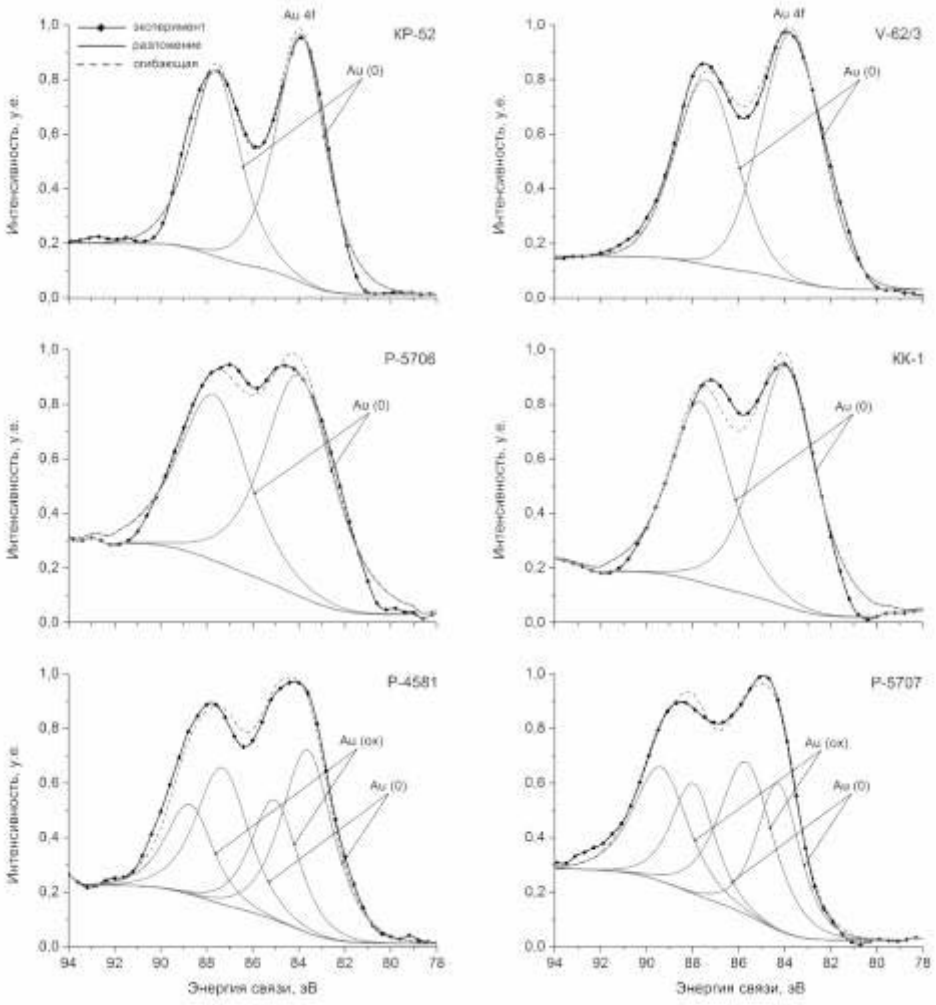


Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные спектры Au $4f_{7/2-5/2}$ самородного золота образцов из месторождений Амурские Дайки (верхний ряд) и Кварцевая Сопка (средний ряд, только металлическое Au, нижний ряд, присутствует окисленное Au).

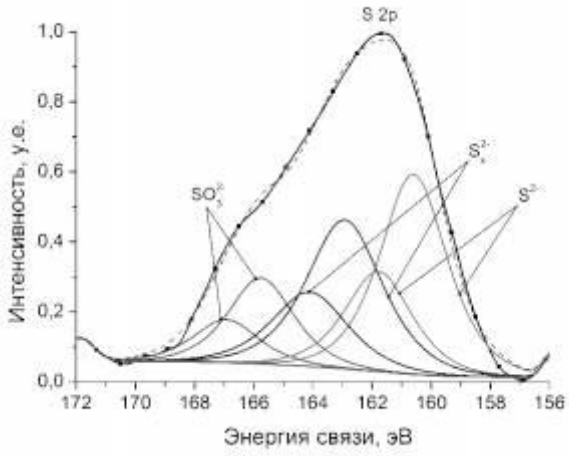


Рис. 2. РФЭС S $2p_{3/2-1/2}$. Месторождение Кварцевая Сопка. Образец Р-5707. Обозначения кривых см. на рис.1.

Данные ЭОС для образцов Кварцевой Сопки представлены в табл. 1. Они говорят об обогащении поверхностного слоя серебром и серой. В подчиненном количестве на поверхности присутствуют Au, O и Cl.

Таблица 1.

Особенности химического состава поверхности образцов самородного золота месторождения Кварцевая Сопка по данным ЭОС

№№ образцов	Атомные проценты*						Ag/Au	(Ag+Au)/S
	Ag	Au	S	O	Cl	Sb		
КК-1	12.5	3.4	12.0	4.5	1.3	2.4	3.68	1.32
Р-4581	12.1	2.5	11.0	3.1	0.8	-	4.84	1.33
Р-5706	4.9	2.2	8.0	3.5	-	-	2.23	0.89
Р-5707	12.1	3.0	21.1	3.4	0.9	-	4.03	0.72

*Не указано содержание С, дополняющее сумму до 100%.

Важно отметить, что оба образца, обнаружившие по данным РФЭС наличие окисленного золота, характеризуются высокими отношениями Ag/Au в поверхности – 4.0 и 4.8. По данным изучения изоморфного Au в аргентите, химический сдвиг Au(I) пика Au $4f_{7/2}$ составляет 0.7-0.8 эВ [14]. В случае образцов Р-4581 и Р-5707 он заметно больше (1.0-1.8 эВ) и соответствует соединениям трехвалентного золота (по крайней мере, для последнего из образцов) [4, 15]. Таким образом, данные РФЭС показывают, что высокопробное золото месторождения, принадлежащего относительно высокотемпературной, сложной золото-сульфидно-кварцевой рудной формации, не содержит на поверхности окисленной составляющей Au, тогда как более низкопробное Au эпитермального Au-Ag месторождения, представленное электрумом, в 50% случаев содержит окисленное золото. Величина химического сдвига указывает на более высокую степень окисления, нежели Au(I).

Кроме того, поверхность самородного Au эпитермального Au-Ag месторождения содержит тонкий слой (~15 нм) с повышенными содержаниями Ag и S, находящимися в соотношении ~0.6-1.1. Прямых доказательств принадлежности к нему окисленного золота пока не получено. Анализ обзорных спектров РФЭС с ионным травлением показывает, что под этим слоем находится другой, обогащенный кремнием и кислородом. Образец Р-5706 обнаруживает наибольшее развитие этого слоя: содержания Si и O остаются высокими при травлении в течение 10 мин, т.е. слой имеет толщину свыше 60 нм (рис. 3). После 2.5 мин травления узкий спектр кислорода 1s фиксирует появление пика 533 эВ, характерного для SiO_2. Для других образцов из месторождения Кварцевая Сопка отмечается снижение содержаний Si и O по мере травления, указывая на толщину этого слоя ~30 нм.

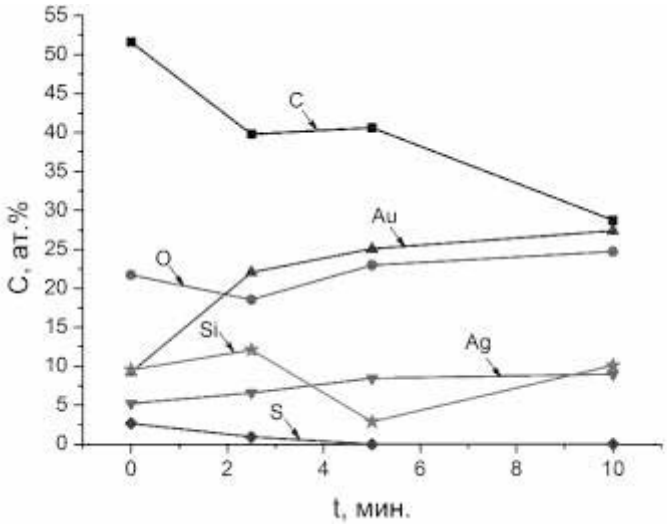


Рис. 3. Изменение содержаний элементов по мере травления поверхности ионами Ar^+. По данным анализа обзорных спектров РФЭС. Образец Р-5706.

Такое многослойное покрытие может нести защитную функцию, обеспечивая сохранность сульфидов Ag и Au в поверхностных частях зерен AuAg в окислительных условиях.

Богатые S краевые участки частиц самородного золота (рис. 4) далеко не всегда отвечают стехиометрии известных двойных сульфидов Ag и Au, а имеют переменный состав, что говорит о существовании твердых растворов $Ag_{2-x}Au_xS$. Нестехиометрические тройные фазы с дефицитом серы могли образоваться путем агрегации кластеров типа Ag_nAu_mS и последующей самосборкой наночастиц в поликристаллические структуры с развитыми дислокационными межблочными границами, насыщенными серой и, возможно, другими элементами, стабилизировавшими исходные кластеры (Se, Sb).

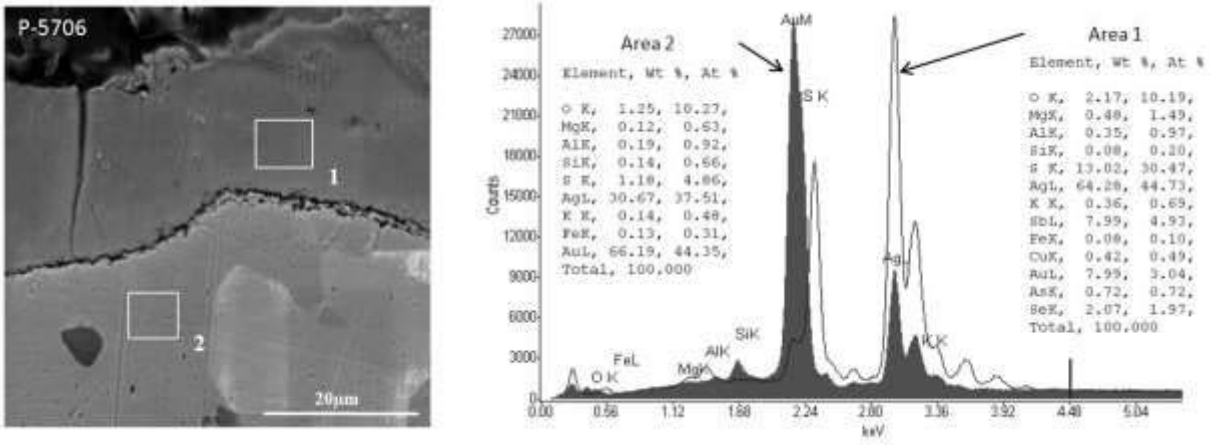


Рис. 4. Строение зерен самородного золота в образцах из месторождения Кварцевая Сопка с повышенными содержаниями серы.

Химическая и фазовая зональность состава поверхностного слоя самородного золота представляет собой довольно распространённое в природе явление и свойственна не только рудному, но и россыпному золоту. Она может быть использована в процессе поисковых работ для установления принадлежности золота к определенной геохимической обстановке и типу оруденения, а также учитываться при разработке технологии извлечения золота из руд месторождений различных генетических типов.

Работа поддерживается грантами РФФИ №№ 15-05-05767, 15-05-00612, 17-05-00095, 16-35-00102

ЛИТЕРАТУРА

1. Nefedov, V.I.; Zhavoronkov, N.M.; Machavariani, G.V.; Salyn, Ya.V.; Makeev, V.A.; Zelenov, V.I. The variation of silver content in native gold particles as revealed by ESCA. *Phys. Chem. Miner.* 1982, *8*, 193-196.
2. *Доклады АН СССР*. 1987, *292*, 5, 1241-1244.
3. Boccuzzi, F.; Chiorino, A.; Manzoli, M.; Andreeva, D.; Tabakova, T.; Ilieva,L.; Iadakiev, V. Gold, silver and copper catalysts supported on TiO_2 for pure hydrogen production. *Catalysis Today*. 2002, *75*, 169-175.
4. Benitez, G.A.; Vela, M.E.; Tognalli, N.; Fainstein, A.; Martiarena, M.L.; Salvarezza, R.C. Spontaneously formed sulfur adlayers on gold in electrolyte solutions: Adsorbed sulfur or gold sulfide? *J. Phys. Chem. C.* 2008, *112*, 11394-11402.
5. Quek, S.Y.; Biener, M.M.; Biener, J.; Bhattacharjee, J.; Friend, C.M.; Waghmare, U.V.; Kaxiras, E. Rich coordination chemistry of Au adatoms in gold sulfide monolayer on Au (111). *J. Phys. Chem. B*. 2006, *110*, 15663-15665.
6. Gusmano, G.; Montanari, R.; Kaciulis, S.; Montesperelli, G.; Denk, R. “Gold corrosion”: red stain on a gold Austrian Ducat. *Appl. Phys. A.* 2004, *79*, 205-211.

7. Nefedov, V.I.; Salyn, Ya.V.; Makeev, V.A.; Zelenov, V.I. Surface composition of native gold and Ag/Au alloys. *J. Electron. Spec. Rel. Phenom.* 1981, *24*, 11-17.
8. Щегольков Ю.В., Амосов Р.А. Окисление самородного золота в россыпях. *Доклады АН*. 2000, *370*, 4, 520-523.
9. Щегольков Ю.В. Образование тонких пленок оксида золота на самородном золоте в природных условиях. *Зап. Рос. Минерал. о-ва*, 2013, 1, 126-132.
10. Palyanova, G.; Karmanov, N.; Savva, N. Sulfidation of native gold. *Am. Mineral.* 2014, *99*, 1095-1103.
11. Анисимова Г.С., Кондратьева Л.А., Лескова Н.В. Сульфидные соединения золота и серебра в золоторудных месторождениях Восточной Якутии. *Отечественная геология*. 2008, 5, 24-32.
12. Kucha, H.; Raith, J.G. Gold-oxysulphides in copper deposits of the Greywacke Zone, Austria: A mineral chemical and infrared fluid inclusion study. *Ore Geol. Rev.* 2009, *35*, 87-100.
13. Tauson, V.L.; Goettlicher, J.; Sapozhnikov, A.N.; Mangold, S.; Lustenberg, E.E. Sulphur speciation in lazurite-type minerals $(Na,Ca)_8[Al_6Si_6O_{24}](SO_4,S)_2$ and their annealing products: A comparative XPS and XAS study. Eur. J. Mineral. 2012, 24, 133-152.
14. Таусон В.Л., Лустенберг Э.Е. Количественное определение форм нахождения золота в минералах методом анализа статистических выборок аналитических данных// *Геохимия*. 2008, 46, 4, 459-464.
15. Стадниченко А.И., Кощеев С.В., Боронин А.И. Окисление поверхности массивного золота и исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии состояний кислорода в составе оксидных слоев. *Вестн.Моск. ун-та, сер.2.Химия*. 2007, *48*, 6, 418-426.

FEATURES OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE NATIVE GOLD SURFACE

S.V. Lipko [1], *K.Yu. Arsentiev* [2], *V.L. Tauson* [1], *R.G. Kravtsova* [1]

[1] A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry, SB RAS, Irkutsk, Russia
[2] Limnological Institute, SB RAS, Irkutsk, Russia

The problem of gold and its alloys corrosion is of interest in several aspects. In terms of genetic mineralogy, the composition of the surface of nugget gold might be indicative of the processes it went through and of their conditions. In terms of raw ore processing technology, it is important to know the chemical composition of the gold grain surface to select the most efficient flotation agent [1]. The presence of sulfur compounds on the surface of gold particles makes them less amenable to flotation, thus affecting ore concentration indices [2]. Gold parts used in electronic microcircuits might be subject to surface changes entailing far-reaching consequences for their quality. The activity of catalysts containing Au and its alloys with other metals depends heavily on surface condition [3]. It should be noted that the role of sulfur interaction with gold surface or its nanoparticles is of dual nature. On the one hand, sulfur acts as a poisoning agent for some heterogeneous reactions in the technologically important processes [4]; on the other hand, thanks to strong bonds with Au surface, sulfur generates ordered monolayers with extraordinary physical and chemical properties [4, 5]. Finally, in jewelry and museum management (in particular, numismatics), corrosion resistance of Au surface deserves close attention in terms of optimizing storage conditions of artifacts [6].

Study of the characteristics of the chemical composition of the surface of native gold became possible due to the introduction in geological-mineralogical field work of surface-sensitive methods, primarily those of x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Auger electron spectroscopy (AES). These methods demonstrated [1, 7] that lode gold surface is enriched with silver several times compared with volume; the silver-enriched layer is 20-40 nm thick. Surface layer of gold grains from oxidation zones of different deposits is enriched with silver to a lesser extent. The surface of placer gold, on the contrary, is depleted in silver. No data on the elemental composition of the surface (except Au and Ag) and chemical state of Au were presented in these publications. Later studies using AES and secondary ion mass spectrometry (SIMS) methods confirmed enrichment of surface layers of lode gold with silver and that of placer gold – with gold [2]. Surface films with the thickness of first dozens of nanometers were shown to be enriched with carbon, sulfur, chlorine and oxygen up to the level of the first dozens of atomic percent and to contain trace elements of Li, B, N, F, Na, K, Ca, Mg, Al, Si, at the level of tenths of atomic percent. Chemical state of gold in the surface layer was not established in this work.

A very thin layer of supposedly gold (III) oxide was found on the surface of placer gold samples [8]. It was later shown that unlike insular layer with the thickness not exceeding 20 nm on placer gold, oxide layer on the surface of lode gold from sulfide-magnetite ore has a significant thickness (at least 350 nm) and forms a continuous coating [9]. Chemical state of Au on the surface was not reliably established in these works either.

At a number of gold and gold-silver deposits of various formation types, gold grains demonstrated subtle rims consisting of silver and gold sulfides – uytenbogaardtite (Ag_3AuS_2), petrovskaite (AgAuS), their conglomerates, as well as a mixture of uytenbogaardtite with acanthite (Ag_2S). The rims were about 20 μm thick, their individual phases – 3-5 μm thick [10]. This suggested the presence of native gold sulfidation phenomenon. However, the nature of gold-silver sulfides, in case of their occurrence in oxidation zones along with hypergene oxides, oxihydroxides and sulfates [11], is not quite clear. The nature of gold-copper oxisulfides found in copper deposits of the Greywacke Zone, Austria in the Eastern Alps is obscure [12]. Two types of oxisulfides were discovered. The first type refers to primary hydrothermal ores and is present in the form of inclusions in gold and in microfractures

within tetrahedrite. The second type of oxisulfides is formed during weathering of tetrahedrite-rich ores and associates with cuprite, malachite and limonite.

Thus, on the surface of native gold, depending on its genesis, silver concentrations can be either significantly above or significantly below the volume ones. It may contain oxide or sulfide compounds, the dimension scale of which may differ greatly – from the first nanometers to tens of microns. Chemical state (valence, types of chemical bonds) of Au in these compounds is virtually unexplored; the stabilization mechanism of thin sulfide rims on the surface of gold grains and oxisulfide gold phases in oxidizing conditions is not clear. The above determines the geochemical perspective of the problem addressed in the present work – the peculiarities of chemical and phase composition of native gold surface layers.

Characteristics of chemical and phase composition of the native gold surface layers were studied on gold grains selected from the samples of ores of the two deposits located in the territory of Russia and differing in formation conditions - Kvartsevaya Sopka (Northern Okhotsk Sea Region, Magadan Oblast) and Amurskiye Dayki (Eastern Trans-Baikal Region, Zabaykalsky Krai). The choice of the deposits was made for two reasons: first, these objects are contrasted in genetic and geochemical characteristics; and, second, their gold grains are characterized by high quality and amenability to clean hand-picking without reagents that might modify the composition of the surface.

The samples of native gold were studied by surface electron spectroscopy (XPS and AES); electron microprobe analysis (EMPA) and scanning electron microscopy with energy dispersive spectrometry (SEM-EDX).

The present study established that the surface of high-grade Au from the deposit belonging to relatively high temperature gold-quartz-sulfide ore formation does not contain oxidized Au component, whereas lower grade gold from the epithermal gold-silver deposit in 50% of cases contains oxidized gold with the oxidation state Au (I) or higher. A single doublet Au 4f relating to Au (0) characterizes four of the six samples (Figure 1). The two remaining samples, P-4581 and P-5707, taken from the Kvartsevaya Sopka deposit may not be presented in this way and the corresponding spectra must be deconvoluted with regard to other forms of Au. The second doublets (Figure 1) belong to oxidized gold Au (ox) with binding energies Au $4f_{7/2}$ 85.0 and 85.8 eV respectively, with Au (ox) content in the surface being quite high - 37 and 57 at.%. It should be noted that the second sample, P-5707, unlike all the others, shows an intensive peak of sulfur S 2p, which provide a way for the analysis of its species on the surface (Figure 2). The assignment of sulfur peaks was performed according to [13]. There are detected monosulfide, S^{2-}, polysulfide, S_x^{2-} ($x > 2$) and sulfite sulfur species with binding energies of S $2p_{3/2}$ 160.6, 162.9 and 165.8 eV respectively and the ratio of atomic concentrations 44:37:19. Ion etching method found that sulfur peak becomes virtually indistinguishable from the background within 2.5 min of etching, i.e. the thickness of the sulfide layer does not exceed 15 nm. At the same time, the ratio of Ag/Au decreases and later does not change.

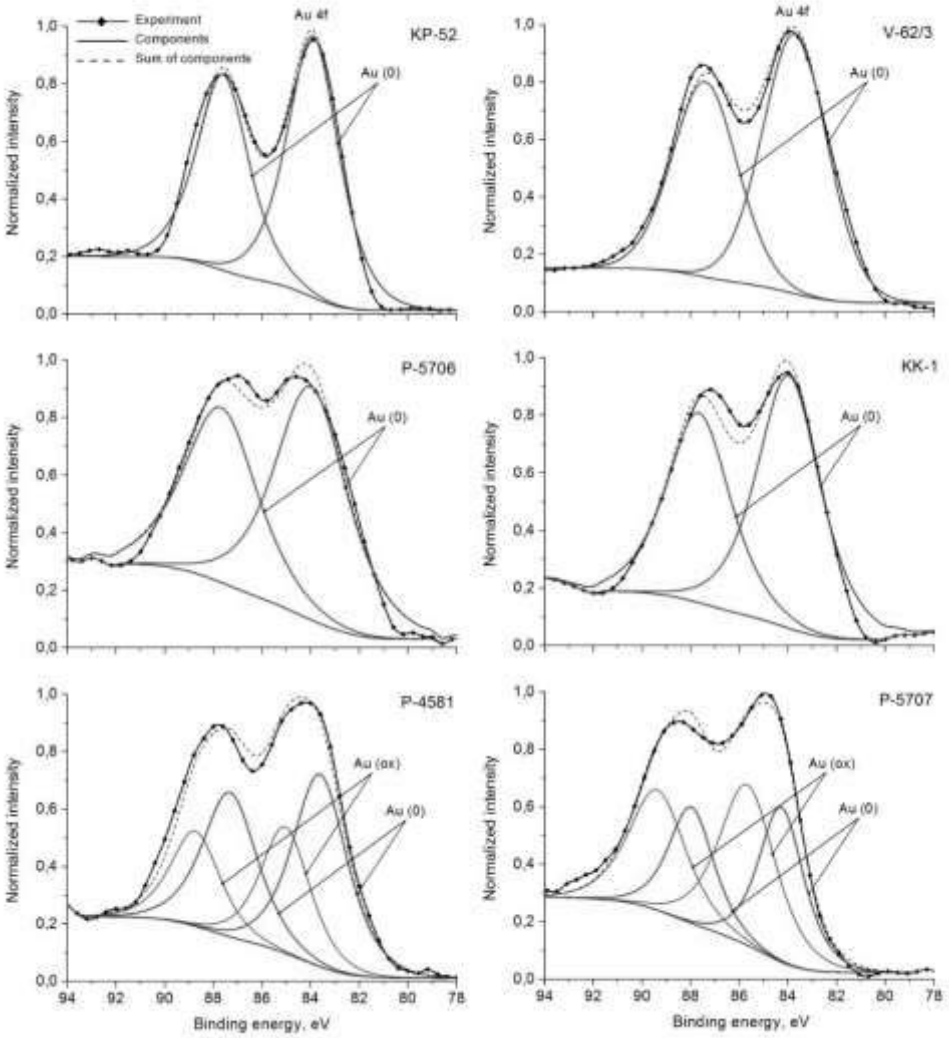


Fig. 1. X-ray photoelectron spectra of Au $4f_{7/2-5/2}$ native gold samples from the Amurskiye Daiki (top line) and Kvartsevaya Sopka deposits (middle line, only metallic Au, bottom line, oxidized Au present).

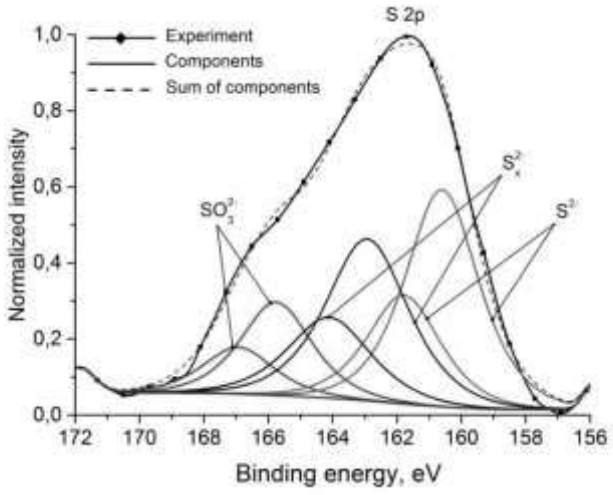


Fig. 2. XPS S $2p_{3/2-1/2}$. The Kvartsevaya Sopka deposit. Sample P-5707

AES data for the Kvartsevaya Sopka samples are presented in Table 1. They confirm enrichment of surface layer with silver and sulfur. Au, O, and Cl are present on the surface in subordinate quantities.

Table 1.

Peculiarities of surface chemical composition of native gold samples from the Kvartsevaya Sopka deposit according to AES

Sample no.	Atomic percent*						Ag/Au	(Ag+Au)/S
	Ag	Au	S	O	Cl	Sb		
KK-1	12.5	3.4	12.0	4.5	1.3	2.4	3.68	1.32
P-4581	12.1	2.5	11.0	3.1	0.8	-	4.84	1.33
P-5706	4.9	2.2	8.0	3.5	-	-	2.23	0.89
P-5707	12.1	3.0	21.1	3.4	0.9	-	4.03	0.72

*Carbon content contributing to the total to reach 100% is not stated.

It is important to note that both samples, in which oxidized gold was found by XPS, have high proportions of Ag/Au in the surface - 4.0 and 4.8. According to the study of isomorphic Au in argentite, the chemical shift of Au (I) peak Au $4f_{7/2}$ is 0.7- 0.8 eV [14]. In the case of P-4581 and P-5707 samples it is noticeably higher (1.0-1.8 eV) and possibly corresponds to trivalent gold compounds of gold (at least for the last sample) [4, 15]. Thus, according to XPS data, high-grade Au of the deposit belonging to relatively high temperature Au-Sulf-Q ore formation does not contain oxidized Au component on the surface, whereas lower grade gold of epithermal gold-silver deposit, mostly presented by electrum, in 50% of cases contains oxidized gold. Chemical shift values indicate Au (I) or higher degree of oxidation than Au (I).

Besides, the surface of native Au of epithermal Au-Ag deposit contains a thin layer (~15 nm) with elevated contents of Ag and S, with the ratio ~0.6-1.1. At the moment there is no direct evidence of oxidized gold belonging to it. Analysis of the XPS survey spectra after Ar+ etching shows that this layer rests on the other layer enriched with silicon and oxygen. Sample P-5706 demonstrates the greatest development of this layer: content of Si and O remain high, with the etching during 10 min, i.e. the layer has a thickness of over 60 nm (Figure 3). After 2.5 min of etching the narrow scan of oxygen 1s registers the appearance of the peak 533 eV, typical of SiO_2. For other samples from the Kvartsevaya Sopka deposit we noticed a reduction in the content of Si and O during etching, which indicates the thickness of this layer ~ 30 nm.

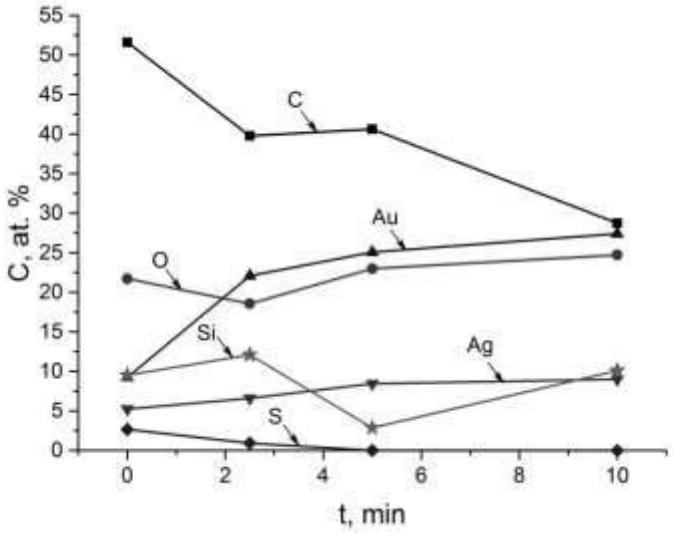


Fig. 3. Change of the elements content in the course of surface etching with Ar+ according to the analysis of XPS survey spectra. Sample P-5706

Such multilayer coating may perform a protective function, ensuring the preservation of Ag and Au sulfides in the surface parts of AuAg grains in oxidizing conditions. S-enriched rims of native gold particles (Fig. 4) do not always correspond with the stoichiometry of the known Ag and Au binary sulfides and have variable composition, suggesting the existence of solid solutions $Ag_{2-x}Au_xS$. Non-stoichiometric ternary phases with sulfur deficiency could be formed by aggregation of clusters of Ag_nAu_mS type and subsequent self-assembly of nanoparticles into polycrystalline structures with developed dislocation subgrain boundaries, saturated with sulfur, and possibly other elements stabilizing the initial clusters (Se, Sb).

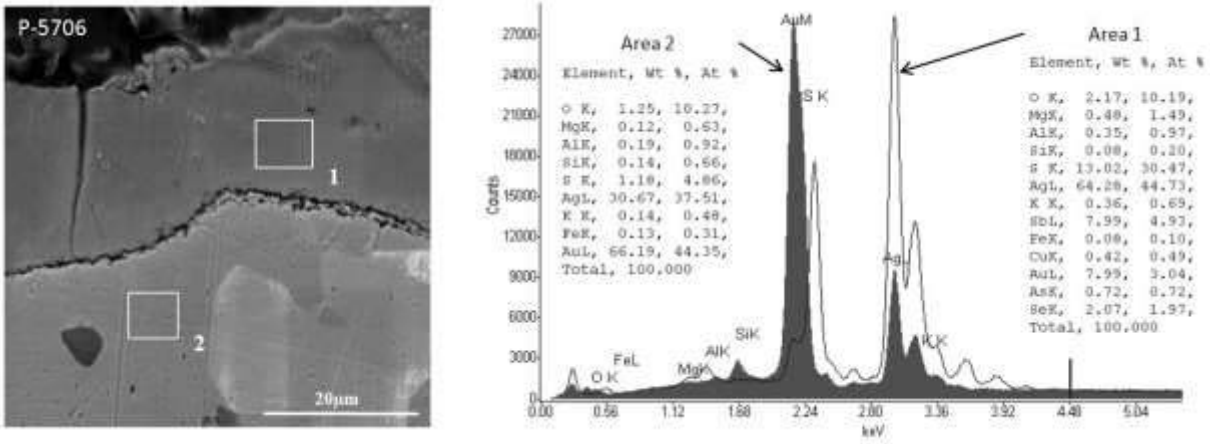


Fig. 4. The structure of native gold grains in samples of the Kvartsevaya Sopka deposit with high sulfur content

Chemical and phase zonality of native gold surface layer is a fairly common phenomenon in nature and is inherent not only to lode gold, but also to placer gold. It can be used in the process of prospecting for gold in order to establish gold correlation with specific geochemical conditions and type of mineralization, and also be taken into account in the development of the technology of gold extraction from ore deposits of different genetic types.

The study is supported by RFBR grants Nos. 15-05-05767, 15-05-00612, 17-05-00095, 16-35-00102.

REFERENCES

1. Nefedov, V.I.; Zhavoronkov, N.M.; Machavariani, G.V.; Salyn, Ya.V.; Makeev, V.A.; Zelenov, V.I. The variation of silver content in native gold particles as revealed by ESCA. *Phys. Chem. Miner.* 1982, *8*, 193-196.
2. Petrovskaya, N.V.; Aleshin, V.G.; Novgorodova, M.I.; Nemoshkalenko, V.V. New data on the composition of surface layers of native gold. *Doklady Earth Sci.* 1987, *292*, 1241-1244 (in Russian).
3. Boccuzzi, F.; Chiorino, A.; Manzoli, M.; Andreeva, D.; Tabakova, T.; Ilieva,L.; Iadakiev, V. Gold, silver and copper catalysts supported on TiO_2 for pure hydrogen production. *Catalysis Today*. 2002, *75*, 169-175.
4. Lustemberg, P.G.; Vericat, C.; Benitez, G.A.; Vela, M.E.; Tognalli, N.; Fainstein, A.; Martiarena, M.L.; Salvarezza, R.C. Spontaneously formed sulfur adlayers on gold in electrolyte solutions: Adsorbed sulfur or gold sulfide? *J. Phys. Chem. C.* 2008, *112*, 11394-11402.
5. Quek, S.Y.; Biener, M.M.; Biener, J.; Bhattacharjee, J.; Friend, C.M.; Waghmare, U.V.; Kaxiras, E. Rich coordination chemistry of Au adatoms in gold sulfide monolayer on Au (111). *J. Phys. Chem. B*. 2006, *110*, 15663-15665.

6. Gusmano, G.; Montanari, R.; Kaciulis, S.; Montesperelli, G.; Denk, R. “Gold corrosion”: red stain on a gold Austrian Ducat. *Appl. Phys. A.* 2004, *79*, 205-211.
7. Nefedov, V.I.; Salyn, Ya.V.; Makeev, V.A.; Zelenov, V.I. Surface composition of native gold and Ag/Au alloys. *J. Electron. Spec. Rel. Phenom.* 1981, *24*, 11-17.
8. Shchegol’kov, Yu.V.; Amosov, R.A. Oxidation of native gold in placers. *Doklady Earth Sci.* 2000, *370*, 520-523 (in Russian).
9. Shchegol’kov, Yu.V. Formation of thin gold oxide films on the native gold in natural conditions. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc).* 2013, *142*, 126-132 (in Russian).
10. Palyanova, G.; Karmanov, N.; Savva, N. Sulfidation of native gold. *Am. Mineral.* 2014, *99*, 1095-1103.
11. Anisimova, G.S.; Kondrateva, L.A.; Leskova, N.V. Sulfide compounds of gold and silver in gold-ore deposits of East Yakutia. *Otechestvennaya Geologiya*. 2008, *5*, 24-32 (in Russian).
12. Kucha, H.; Raith, J.G. Gold-oxysulphides in copper deposits of the Greywacke Zone, Austria: A mineral chemical and infrared fluid inclusion study. *Ore Geol. Rev.* 2009, *35*, 87-100.
13. Tauson, V.L.; Goettlicher, J.; Sapozhnikov, A.N.; Mangold, S.; Lustenberg, E.E. Sulphur speciation in lazurite-type minerals (Na,Ca)8[Al6Si6O24](SO4,S)2 and their annealing products: A comparative XPS and XAS study. Eur. J. Mineral. 2012, 24, 133-152.
14. Tauson, V.L.; Lustenberg, E.E. Quantitative determination of modes of gold occurrence in minerals by the statistical analysis of analytical data sampling. Geochem. Internat. 2008, 46, 423-428.
15. Stadnichenko, A.I.; Koshcheyev, S.V.; Boronin, A.I. Oxidation of the polycrystalline gold foil surfaces and X-ray photoelectronic spectroscopy study of oxygen states in oxide layers. Vestnik Moscow Univ. Khimia. 2007, 48, 418-426 (in Russian).

КОМПЛЕКСНАЯ МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА Pb-Zn РУД С ПРИМЕНЕНИЕМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВТОРИЧНЫХ ИОНОВ

Г.В. Белоконов[1,2], *Axel D. Renno*[2], *S. Haser*[3], *J. Krause*[2] *R. Ziegenrücker*[2]

[1] Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

[2] Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR), Dresden, Германия

[3] TU Bergakademie Freiberg, Institute of Mineralogy, Freiberg, Германия

Введение

В 2014 году мировая добыча цинка и свинца составила 13,3 и 5,46 миллиона тонн соответственно. Значительная часть добытых запасов относится к сульфидным месторождениям полиметаллических руд. Полиметаллическими рудами принято называть руды свинцово-цинковых месторождений, так как они кроме свинца и цинка содержат медь, серебро, золото, кадмий, таллий, индий, галлий, германий и другие редкие элементы. В природных образованиях данные элементы находятся в достаточно малых количествах. Скопления собственных минералов очень редки, и чаще всего они находятся в виде примесей в главных рудообразующих минералах – галените, сфалерите и пирротине. В частности, такие месторождения дают 31,7% мирового производства серебра [6].

Существующий коллектив авторов занимается проработкой комплексного подхода к изучению вещественного состава полиметаллических руд месторождений полезных ископаемых. Особое внимание в ходе изучения уделяется редким элементам, содержащимся в виде примесей. Используя принцип последовательных приближений, с увеличением чувствительности метода исследований на каждом последующем этапе, формулируется представление о распределении и формах нахождения интересующих элементов.

Предмет исследования

В качестве материала для исследований были использованы образцы полиметаллических руд Горевского Pb-Zn месторождения (Мотыгинский район Красноярского Края). По состоянию на 1 января 2013 года запасы месторождения по категориям B+C1+C2 составляют: 114,14 млн. тонн руды, 7,42 млн. тонн свинца, 1,83 цинка, 5879,3 тонны серебра. Главными рудными минералами являются галенит, сфалерит, пирротин. Менее распространены пирит, марказит, брункит, буланжерит, В рудах также присутствуют (в незначительных количествах) германий, таллий, галлий, теллур, индий, сурьма, мышьяк и кобальт.

Содержание свинца в технологических пробах изменяется в широких пределах от 1,78 до 10,51%, цинка – 0,25-3,03%, что отражает различный минеральный состав руд. Содержание серебра в рудах прямо пропорционально концентрации свинца и варьирует от 23 до 76,5 г/т. Из рассеянных элементов установлен германий (8-19 г/т), в отдельных пробах отмечаются повышенные содержания таллия (4-14 г/т) и галлия (до 10 г/т).

Руда, добытая на месторождении, перерабатывается в свинцовый и свинцово-цинковый концентраты. В товарном продукте подсчитываются свинец, цинк и серебро. Остальные элементы, уходящие в концентраты, не учитываются. Отчасти это связано с недостаточной изученностью, отсутствием технологии извлечения и последующей переработки.

В рассмотренной ситуации, при переработке свинцово-цинковых руд, одновременно присутствующие рассеянные элементы могут накапливаться в различных промпродуктах и отходах, но чаще сопутствуют в них друг другу. Все это усложняет извлечение рассеянных элементов, которое может быть только попутным, так как технологические схемы определяются задачами производства основных цветных металлов [1].

Используемые аналитические методы

На каждом этапе исследования представляется возможным получить необходимую информацию на данном уровне приближения (табл.1).

Примененный комплексный метод включает в себя следующие стадии исследования с увеличением сложности аналитического оборудования:

Изучение вещественного состава руд при помощи оптической поляризационной микроскопии;

- Характеристика минералов сканирующим электронным микроскопом при поддержке Mineral Liberation Analyser (MLA);
- Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ (Electron Probe Microanalysis, EPMA) для определения количественного состава интересующих минералов;
- Исследование изотопного состава рудных минералов при помощи Масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) на предмет редких элементов.

Таблица 1.

Характеристики применяемых методов

Метод исследования, оборудование	Разрешающая способность	Чувствительность
Поляризационная микроскопия (ZEISS Imager.Z2M)	10-30 μm	(полуколичественный)
Растровая электронная микроскопия (Quanta 650 FEG-MLA600F)	10 nm	10^{-3}
Mineral Liberation Analyser MLA (FEI)	1 μm	10^{-3} (B - U)
Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ (JEOL JXA-8530F)	0,5 μm	$5 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ (Be - U)
Масс-спектрометрия вторичных ионов Super-SIMS (Cameca IMS 7f)	~ 5 x 5 μm^2	~ 10^{-9} - 10^{-12} (кроме благородных газов)

Пробоподготовка

При подготовке препаратов для исследований важно учитывать особенности устройства прободержателей аналитического оборудования, используемого на каждой стадии. В данном случае, определяющим фактором становится конструкция Масс-спектрометра вторичных ионов – конечного используемого метода (рис.1). Прободержатель используемого прибора позволяет работать с круглыми образцами диаметром 1 дюйм (25,4мм). Для придания прочности, образец руды с помощью эпоксидной смолы монтируется в металлическое кольцо с заданным внешним диаметром. В зависимости от метода исследований, образец покрывается одним или несколькими слоями углерода или золота.

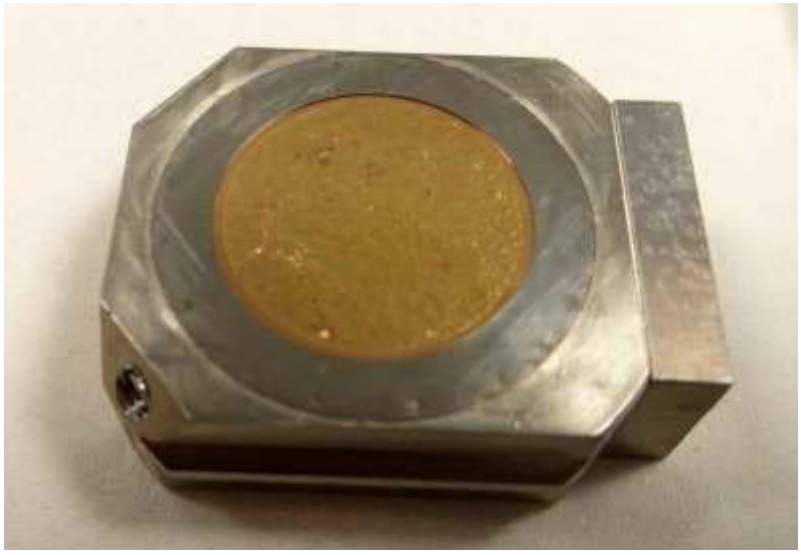


Рис. 1. Прободержатель МСВИ с зафиксированным образцом Pb-Zn руды, покрытым золотом

Минералогическая характеристика руд с использованием оптической микроскопии

На первом этапе подготовленные препараты изучаются с помощью классических методов оптической микроскопии. Для этого используется микроскоп фирмы ZEISS Imager.Z2M с камерой ZEISS AxioVision SE64. В отраженном свете описываются минеральные ассоциации, определяются формы их проявления в руде и соответствующие им типоморфные особенности минералов для каждого минерального парагенезиса.

Главная задача – получение информации о минеральном составе исследуемых руд, поиск и описание особенностей интересующих рудных минералов.

Растровая электронная микроскопия

Следующим этапом исследуемые препараты изучаются при помощи прибора FEI Quanta 650, оснащенного двумя энерго-дисперсионными рентгеновскими спектрометрами FEG Bruker Quantax X-Flash 5030, а так же специализированного программного обеспечения анализа степени высвобождения минералов (Mineral Liberation Analyser MLA).

Сканирующая электронная микроскопия в совокупности с автоматической минералогией повсеместно используются в мировой промышленности в качестве стандартного метода для количественного определения свойств горных пород. С её помощью можно получить информацию о модальной минералогии, гранулометрическом составе, характере взаимодействия зерен друг с другом, а так же информацию о химическом составе исследуемых минералов. Так как данный метод определения состава является полуколичественным, его результаты требуют дополнительной заверки. При его помощи можно расклассифицировать исследуемый препарат в соответствии с заданным списком минералов. Программное обеспечение позволяет придать интересующим минералам определенный цвет, осуществить выборку по интересующим критериям – минерал, химический состав и др. Подобная визуализация помогает наглядно продемонстрировать особенности микроскопического строения, а так же ориентироваться в образце при выполнении последующих работ [3].

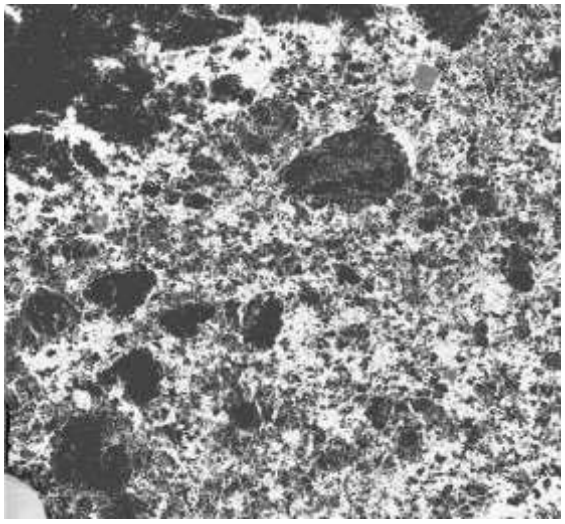


Рис. 2. Изображение поверхности образца в режиме BSE – обратно-отраженных электронов

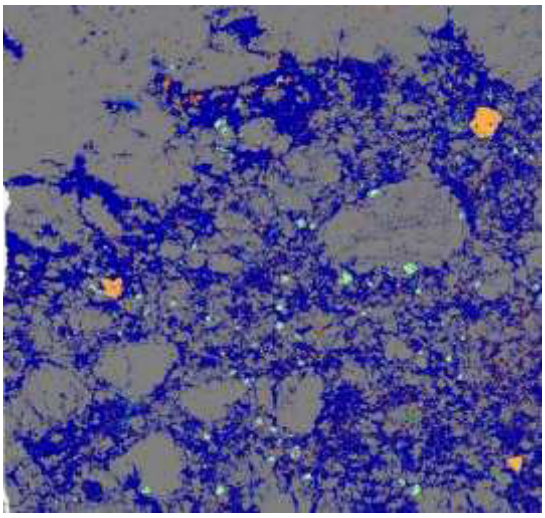


Рис. 3. Рассклассифицированное при помощи MLA изображение.

Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ

Для исследования используется прибор JXA-8530 фирмы Jeol, укомплектованный пятью кристалл-дифракционными спектрометрами и автоэмиссионной пушкой. С его помощью устанавливается содержание основных элементов, представляющих какой-либо практический или научный интерес [2,5]. Для изучения химического состава сульфидов была составлена программа на 24 основных элемента. Микрозондовый анализ позволяет получить информацию в точке, по профилям с определенным интервалом и количеством замеров, проверить гипотезу о наличии зональности химического состава (рис.4). На данном этапе можно отследить изменения химического состава в пределах сростков и отдельных кристаллов. Изучение проведено с целью определения микровключений и форм нахождения элементов-примесей, в главных рудных минералах. В частности, представляется возможным определить нахождение серебра как в форме самостоятельных минералов – фрайбергита и тетраэдрита, так и в виде изоморфной примеси в галените.

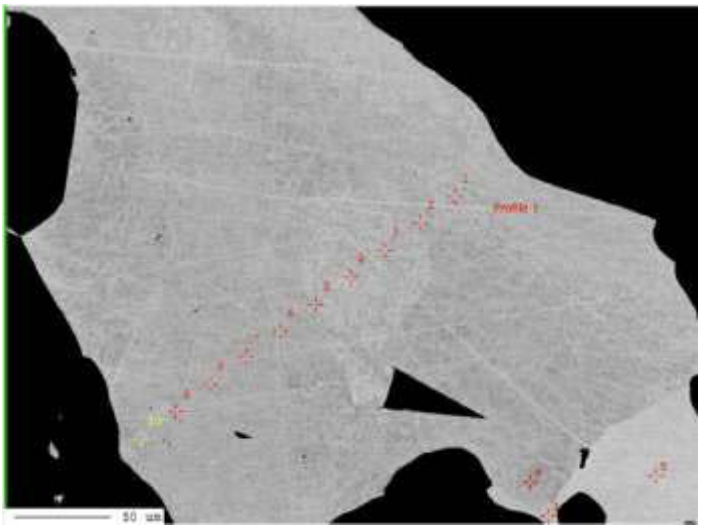


Рис. 4. Изучение элементного состава галенита при помощи ЕРМА

Полученная информация даёт более точное представление о количественном составе элементов в исследуемых образцах и используется в дальнейшем при настройке МСВИ.

Количественный анализ минералов при помощи масс-спектрометрии вторичных ионов на предмет наличия редких элементов

МСВИ является одним из физических методов исследования поверхности твердых тел. Образец бомбардируется пучком первичных ионов с энергией, которые, сталкиваясь с поверхностью, выбивают вторичные частицы, часть из которых покидает поверхность в ионизированном состоянии. Эти ионы фокусируются и попадают в масс-анализатор, где они разделяются в соответствии с отношением их массы к заряду. Далее они попадают на детектор, который фиксирует интенсивность тока вторичных ионов [4]. Метод является деструктивным и на поверхности образца образуются небольшие «кратеры».

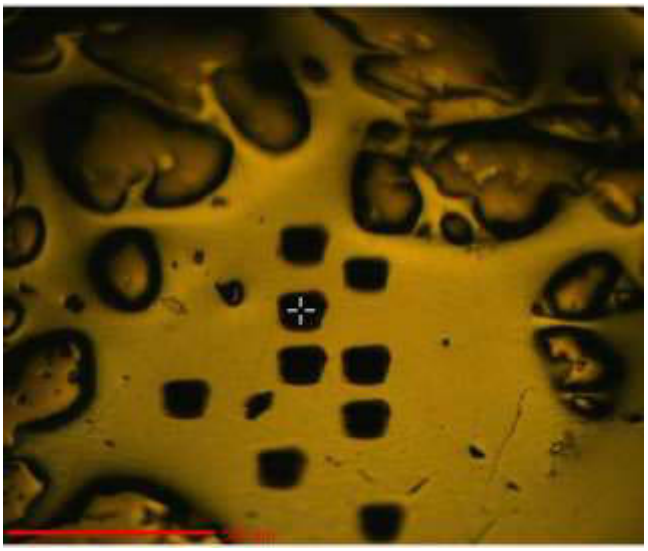


Рис. 5. «Кратеры», образовавшиеся на поверхности галенита после проведения МСВИ

Существующий коллектив авторов занимается развитием метода Super-SIMS с 2013 года, объединяя масс-спектрометр вторичных ионов CAMECA IMS 7f-Auto и существующий ускорительный масс-спектрометра 6 MV Tandetron (DREsden Accelerator Mass Spectrometry – The DREAMS). Используемая система совмещает возможности пространственного разрешения SIMS и способность AMS избавиться от изобарических молекулярных следов в пучке ионов, что позволяет улучшить чувствительность и улавливать крайне низкие концентрации элементов – от 1 μг/г to 100 нг/н.

На данном этапе представляется возможным охарактеризовать изотопный состав, например, серы (^{32}S, ^{33}S, ^{34}S, ^{36}S) и других элементов. Благодаря индивидуальной настройке приборов для каждого эксперимента становится реальным избавиться от молекулярного фона и изучать наличие каждого отдельного элемента самостоятельно в пределах области измерения. Кроме того, при применении данного метода, разделяются изотопы со схожими массами (рис. 6).

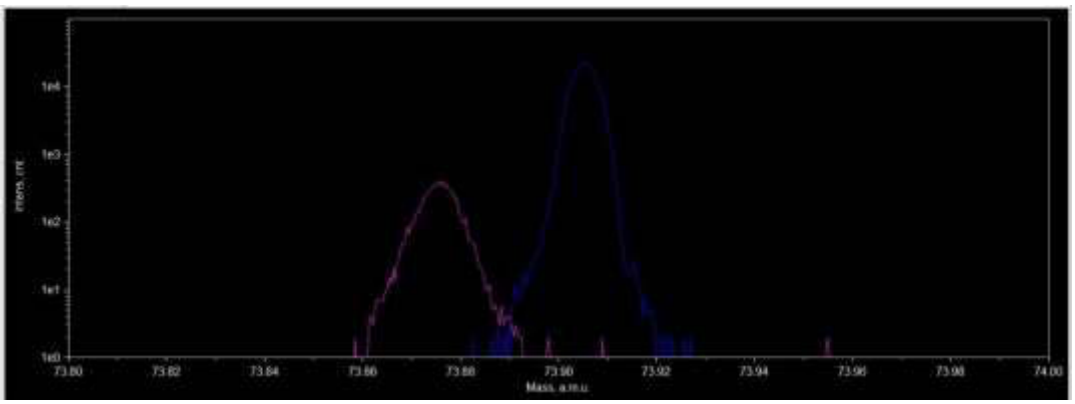


Рис. 6. Спектры ^{74}Ge (голубой) и ^{74}Se (розовый)

Заключение

Наиболее надежные технологии обогащения предусматривают селективное извлечение галенита и сфалерита в концентрат, не принимая во внимание более редкие минералы с достаточным содержанием редких элементов. Рациональное недропользование предполагает максимально полное извлечение всех полезных компонентов, содержащихся в рудах, с применением эффективных технологий. С уменьшением концентрации металлов в породе возрастает необходимость использования современных высокоточных аналитических методов. Так же, важным фактором для эффективной переработки является комплексное представление о веществе: гранулометрический и минералогический состав руд, распределение полезных компонентов и формы их нахождения.

При рассмотрении полиметаллических месторождений как потенциального источника стратегических металлов важно применять обоснованные и последовательные методы оценки ввиду важности экономического, экологического и технологического аспектов недропользования.

МСВИ – аналитический метод, рутинно использующийся в изучении твердых тел, а так же с успехом решающий задачи геохимии и минералогии. Тем не менее, качество определения состава всё ещё является самой проблемной областью данного метода. Основное препятствие для начала широкого использования в геологии заключается в нехватке стандартных образцов, или, как правильнее их называть, эталонных материалов, а так же сложной предшествующей подготовки и достаточно узкой специализации. Сейчас ведутся работы по преодолению этих препятствий на пути развития метода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коровин С.С., Букин В.И. и др. – редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. Москва, МИСИС, 2003 – 438с.
2. Рид С.Дж.Б. – Электронно-микрозондовый анализ и растровая электронная микроскопия в геологии. Кембриджский университет, 1996 – 240с.
3. Bachmann, K., Frenzel, M., Krause, J., & Gutzmer, J. (2017). Advanced Identification and Quantification of In-Bearing Minerals by Scanning Electron Microscope-Based Image Analysis. Microscopy and Microanalysis, 23(3), 527-537.
4. HELMHOLTZ CENTER POTSDAM (2012) : Introduction to Secondary Ion Mass Spectrometry in the Earth Sciences. 79p.
5. Krause, J., Bachmann, K., & Gutzmer, J. (2015). Efficient and Accurate Identification of Platinum-Group Minerals by a Combination of Mineral Liberation and Electron Probe Microanalysis with a New Approach to the Offline Overlap Correction of Platinum-Group Element Concentrations. Microscopy and Microanalysis, 21(5), 1080-1095.
6. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, Lead, Zink, January (2015).

COMPLEX MULTI-STEP MINERALOGICAL ASSESSMENT OF Pb-Zn-ORES USING SECONDARY ION MASS-SPECTROMETRY

G. Belokonov [1,2], *Axel D. Renno* [2], *S. Haser* [3], *J. Krause* [2] *R. Ziegenrücker* [2]

[1] Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

[2] Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR), Dresden, Germany

[3] TU Bergakademie Freiberg, Institute of Mineralogy, Freiberg, Germany

In 2014 the world production of Zn and Pb was 13.3 Mt, and 5.46 Mt respectively. Significant part of it belongs to sulfidic Pb-Zn deposits. Generally, these deposits are complex and appear as an important source of Cu, Ag, Au, Cd, In, Sn, Sb, Be, Se and Te as a by-product. For example, this type of deposits gains 31.7 % of the world's Ag production [1].

Considering such deposits as a potential source of strategic metals it's highly important to apply a coherent and consistent assessment method based on the economically and ecologically sustainable technological opportunities for extraction. Geological information is the basement for developing the deposit, as well as for sustainable technology of ore processing.

This multi-step method includes the following studies with increasing complexity of analytical devices:

- Description of ore minerals by optical microscopy,
- Characterization with methods of Scanning Electron Microscopy and automated mineralogy like a Mineral Liberation Analyser (MLA),
- Electron Probe MicroAnalysis (EPMA) for quantitative characterization of chemical content of ore minerals,
- Secondary Ion Mass-Spectrometry analysis (SIMS) of galena and sphalerite for isotope composition of strategic metals.

The most robust mineral processing technology yields to a selective enrichment of galena (PbS) and sphalerite (ZnS) in the ore concentrates excluding trace minerals with high concentrations of strategic metals. This requires the use of a highly sensitive analytical technique, like Secondary Ion Mass-Spectrometry on a few nonetheless representative mineral samples. It will help to answer key-questions for the trace elements' utilization: distribution and forms of occurrence in ore minerals.

Secondary Ion Mass-Spectrometry is a routine analytical method which is used for studying the solids substances. Nevertheless, the quality of determination the content of chemical elements is one of the main problems, as well as quite specific field of application and complex sample preparation.

The lack of available reference materials is the main obstacle to a wide use of this method in mineralogy and geochemistry. We present first results of our approach to overcome this obstruction.

REFERENCES

1. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, Lead, Zink, January (2015).

МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВАЯ БАЗА ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СИБИРИ

Д.А. Корчагина, В.В. Кузнецов, Т.В. Серавина

Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов (ФГУП ЦНИГРИ), г. Москва, Россия

Россия обладает огромными природными ресурсами, которые являются прочным фундаментом для устойчивого развития экономики и привлекательны для международного сотрудничества. Особенность природно-ресурсного потенциала России – его крупномасштабность и комплексность.

Цветные металлы (медь, свинец, цинк) используются в различных областях промышленности и характеризуются стабильным спросом на мировом рынке. Россия является одной из ведущих стран по запасам и добыче цветных металлов. Однако в последние десятилетия наблюдается ряд проблем, связанных с истощением МСБ в старых горнорудных регионах и необходимостью пополнения ресурсной базы за счет технологичных востребованных промышленностью месторождений, способных обеспечить длительную стабильную добычу.

В последние годы в условиях весьма малого объема геологоразведочных работ в динамике состояния МСБ обозначились и нарастают тенденции невосполнения погашаемых запасов, общего уменьшения их количества и ухудшения качества.

Практически по всем важнейшим полезным ископаемым в результате невосполнения уменьшаются общие, в том числе разведанные, запасы с ежегодными темпами от 0,6 до 3%. Приросты запасов промышленных категорий по ряду полезных ископаемых (ПИ) получены главным образом за счет переоценки и доизучения ранее известных объектов.

Следует особо обратить внимание на то, что продолжающийся спад производства минеральных ресурсов, ухудшение сырьевых баз действующих предприятий, ожидаемое выбывание добывающих мощностей, снижение объёмов геологоразведочных работ может привести к дальнейшим разрушительным последствиям для всей экономики страны. До 2025 г. произойдёт серьезное исчерпание разведанных запасов свинца (по отношению к 2004 году уменьшение запасов с оставило 26,1%), цинка (по отношению к 2004 году уменьшение составило 8,5%), молибдена, никеля, меди, олова, запасов алмазов, золота и серебра.

Проектом развития черной и цветной металлургии до 2030 г. и Программой воспроизводства МСБ и геологического изучения недр 2013–2020 гг. планируется увеличение потребления цинка (по среднему сценарию) составит 128%, и свинца 130%. Увеличение потребления повлекло за собой увеличение добычи и как следствие исчерпание запасов известных месторождений. Воспроизводство МСБ свинца и цинка возможно за счет прогнозно-минерагенических и поисковых работ.

Анализируя общее состояние минерально-сырьевой базы России, необходимо отметить, что Сибирский ФО вносит значительную (более 75%) долю в российские запасы и добычу многих видов твердых полезных ископаемых, занимая первое место в России по балансовым запасам свинца и цинка. Состояние минерально-сырьевой базы Сибирского ФО очень четко отражает общую тенденцию развития МСБ России (общероссийский темп роста/убыли практически полностью соответствует параметрам по Сибирскому ФО).

Сибирский ФО обладает мощной минерально-сырьевой базой, в его пределах сосредоточены многочисленные полиметаллические месторождения, приуроченные к минерагеническим зонам, которые входят в крупнейшие горно-промышленные районы, имеющие первостепенное значение для экономики всей страны (рис. 1, рис. 2)

Рис. 1. Запасы и добыча свинца в федеральных округах России

Рис. 2. Запасы и добыча цинка в федеральных округах России

Основные запасы свинца сосредоточены в 45 месторождениях Сибирского ФО – 86,6% от суммарных разведанных балансовых запасов России (Рудный Алтай – 15,2%, Забайкалье – 9,7%). Основная часть запасов в округе (88,1%) находится в распределенном фонде. Добыча свинца в 2015 г. по РФ составила 171,2 тыс. т и велась в основном в Сибирском ФО – 145 тыс. т.

Основные запасы цинка учтены в 46 месторождениях, расположенных на территории Сибирского ФО – 70,9% от суммарных балансовых запасов РФ (Рудный Алтай – 15,3, Забайкалье – 1,79%). Основная часть запасов в округе (91,5%) находится в распределенном фонде. Добыча цинка в 2015 г. по РФ составила 388,8 тыс. т и велась в основном в Сибирском ФО – 144,3 тыс. т.

Основные запасы меди учтены в 44 месторождениях, расположенных на территории Сибирского ФО – 64,6% от суммарных балансовых запасов РФ (Рудный Алтай – 0,9%, Забайкалье – 23,3%). Основная часть запасов в округе (98,6%) находится в распределенном фонде. Добыча меди в 2015 г. по РФ составила 870 тыс. т (Сибирский ФО – 51,4 тыс. т).

Наиболее перспективными регионами Сибирского ФО по развитию минерально-сырьевой базы свинца и цинка являются: Рудный Алтай, Забайкалье, Енисейский кряж и Салаир. Все перечисленные регионы характеризуются развитой инфраструктурой, и в их пределах и предусматривается создание кластеров экономического роста, в первую очередь, за счет добычи полиметаллических руд.

Алтайский край. Юго-западная (пограничная с республикой Казахстан) часть Алтайского края является одним из старейших районов добычи полиметаллов (меди, свинца, цинка) с сопутствующими золотом и серебром. Здесь создана крупная минерально-сырьевая база цветной металлургии. Разведаны и защищены в ГКЗ СССР по 13 месторождениям запасы категории **$A+B+C_1$: свинца – 1341 тыс. т, цинка – 4118,2 тыс. т, меди – 659,6 тыс. т (рис. 3)**.

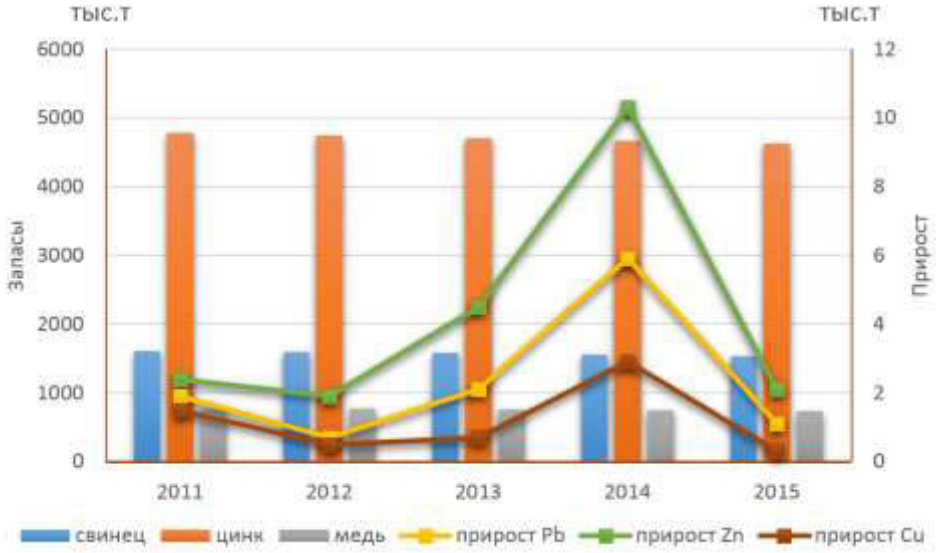


Рис. 3. Динамика движения запасов ($A+B+C_1+C_2$) свинца, цинка, меди в 2011-2015 гг. и прирост запасов на территории Алтайского края

Основная часть месторождений находится в распределенном фонде недр и разрабатывается ОАО «Сибирь-Полиметаллы» (Зареченское и Корбалихинское), ОАО «Уралэлектромедь» (Степное, Таловское). В 2015 году добыча свинца составила – 18,5 тыс. т, цинка – 38,7 тыс. т, **меди – 6,4 тыс. т** (рис. 4).

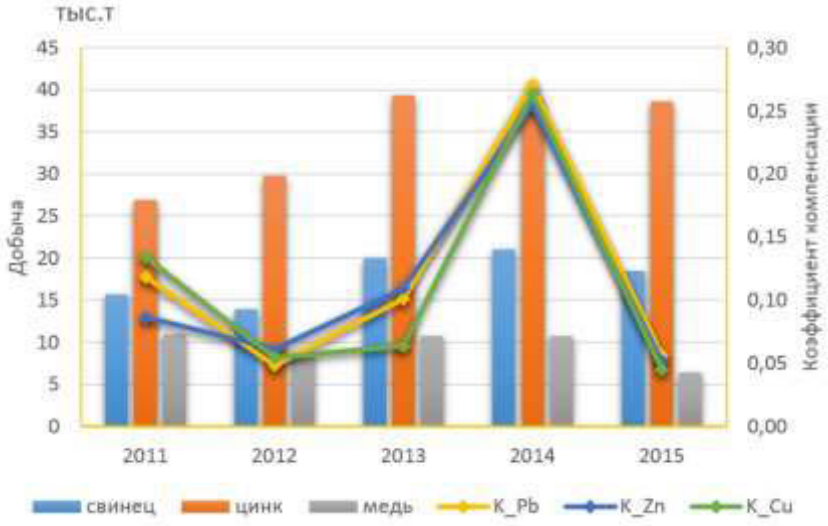


Рис. 4. Динамика добычи свинца, цинка и меди с коэффициентом компенсации

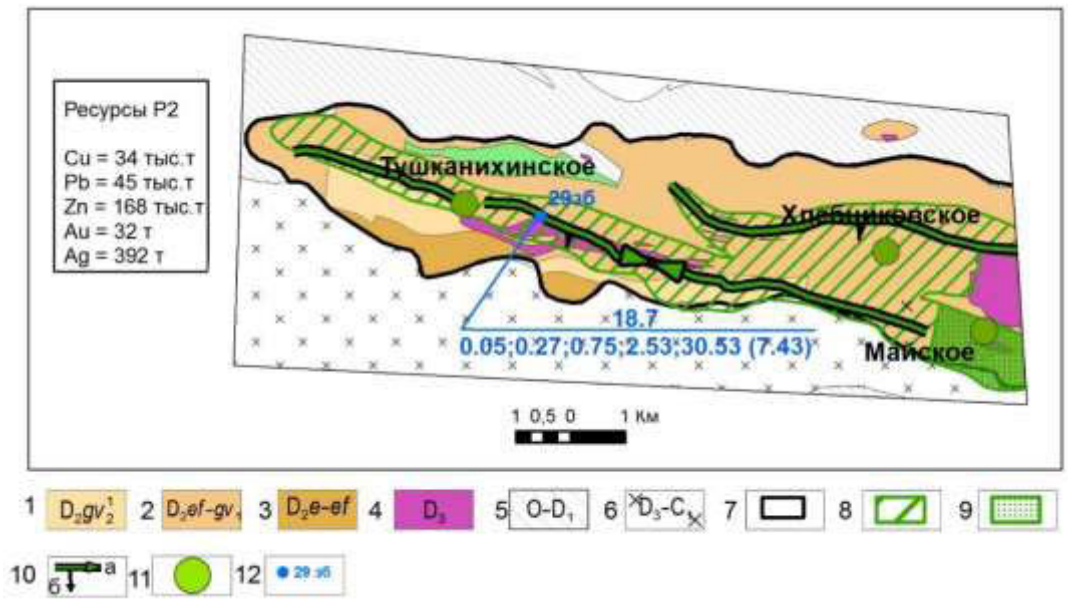
В 2015 г. недропользователь представил на Государственную экспертизу в ТКЗ Сибнедра материалы «Ликвидация Рубцовского полиметаллического рудника». Рудником предлагаются к списанию остаточные запасы кат. C_2 и забалансовые, так как их отработка убыточна.

Обеспеченность добычи запасами является критической, составляя по Степному 4 года, Зареченскому – 2 года.

Апробированные к настоящему времени прогнозные ресурсы категории P_1+P_2 недостаточны для подготовки значительного количества балансовых запасов.

В связи с этим, ФГУП ЦНИГРИ с привлечением ряда организаций выполнил опережающие геолого-геофизические исследования, которые показывают высокую перспективность Рудного Алтая на выявление новых объектов. В результате этих работ в пределах Змеиногорского рудного района выделена Змеиногорско-Березовогорская, Вересухинско-Комиссаровская, Новокузнецовская и Лазурская перспективные площади. На Змеиногорско-Березовогорскую площадь ФГУП ЦНИГРИ с участием других организаций на основании анализа фактических данных составлены прогнозные карты.

Проведенные поисковые работы позволили оконтурить Петровское и Восточно-Майское рудопроявления и оценить в их пределах прогнозные ресурсы категории P_1 в количестве: Петровское рудопроявление – Cu – 68,4 тыс. т, Pb – 249,4 тыс. т, Zn – 675,5 тыс. т, Au – 128 кг, Ag – 227,2 т; Восточно-Майское - Cu – 38,3 тыс. т, Pb – 52,1 тыс. т, Zn – 98,8 тыс. т, Au – 304 кг, Ag – 57,9 т и P_2 в количестве Петровское рудопроявление – Cu – 96 тыс. т, Pb – 393 тыс. т, Zn – 1400 тыс. т, Au – 20 кг, Ag – 598 т. Кроме того, на этой базе подготовлен целый ряд перспективных площадей для постановки поисковых работ. К числу таких была отнесена Центрально-Березовогорская площадь, расположенная в северо-западной части Змеиногорского рудного района, которая включает в себя Новоникольскую площадь. Новоникольская площадь (размер 34,87 км^2) лист М-44-IV совместно с Тушканихинским месторождением. Привлекательной стороной объекта кроме комплекса поисковых предпосылок и признаков являются высокие содержания золота и серебра в рудах (скважина 29 зб вскрыла зону, мощностью 18,7 м, со среднем содержанием золота – 2,53 г/т, серебра – 30,53 г/т) (рис. 5).



1-4 – Геологические формации: 1-3 – рудовмещающие базальтсодержащая риолитовая известково-кремнисто-терригенная:1 – верхняя субформация, 2 – средняя субформация, 3 – нижняя субформация; 4 - риолит-дацитовая (субвулканическая); 5 – подрудная известково-терригенная метаморфизованная; 6 – габбро-диорит-плагиогранит-гранитовая; 7 – границы рудного поля; 8 – нижняя базальтсодержащая риолит известково-кремнисто-терригенная формация с прогнозируемым оруденением свинцово-цинкового колчеданосодержащего типа; 9 – площади известных месторождений (залицензированных, отрабатываемых или отработанных) полиметаллического типа; 10 – положение рудоносного уровня в пределах выделенных перспективных площадей: стрелка показывает а – направление погружения (склонения) рудоносных отложений; б - направление падения рудоносных отложений; 11 – свинцово-цинково-колчеданосодержащие месторождения; 12 - скважина (в числителе – мощность рудного подсечения, в знаменателе – содержания Cu; Pb; Zn, (%); Au; Ag, (г/т) (усл.цинк, %))

Рис. 5. Прогнозная карта Новоникольской площади

Забайкальский край специализирован на золото-серебро-полиметаллическое оруденение и является одним из старейших горнорудных районов России. **Запасы категорий A+B+C_1 составляют: свинец – 856,2 тыс. т, цинк – 729,6 тыс. т, меди – 16 197,2 тыс. т и в основном сосредоточены в месторождениях Нойон-Тологой и Ново-Широкинском (рис. 6).** В 2015 году добыча проводилась на Ново-Широкинском месторождении: свинца – 17,3 тыс. т, цинка – 5,6 тыс. т, меди – 3,7 тыс. т, при таком уровне добычи обеспеченность запасами составит 10 лет. И на месторождении Нойон-Тологой: свинец – 5 тыс. т, цинк – 8,2 тыс. т, обеспеченность добычи – 6 лет (рис. 7). Таким образом, по Забайкальскому краю обеспеченность запасами свинца и цинка критическая.

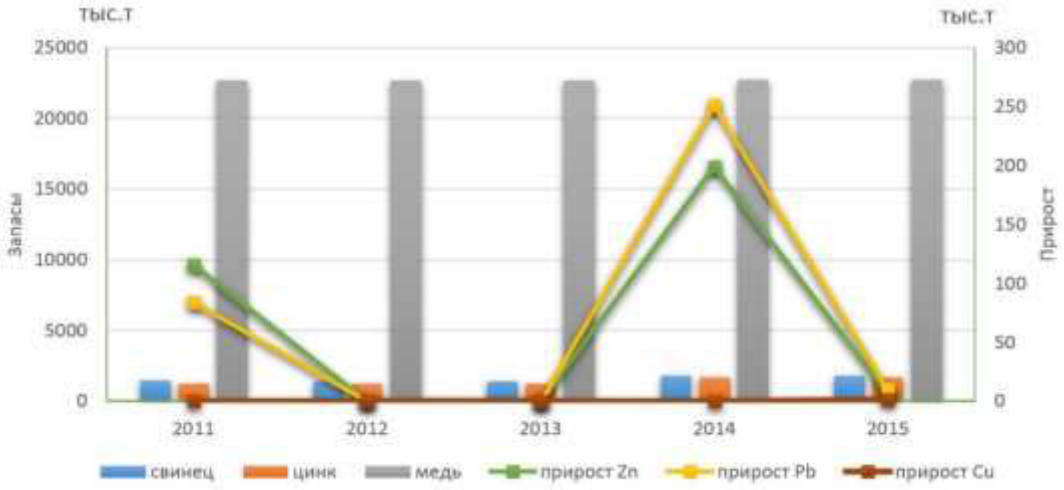


Рис. 6. Динамика движения запасов (A+B+C_1+C_2) свинца, цинка, меди в 2011-2015 гг. и прирост запасов на территории Забайкальского края

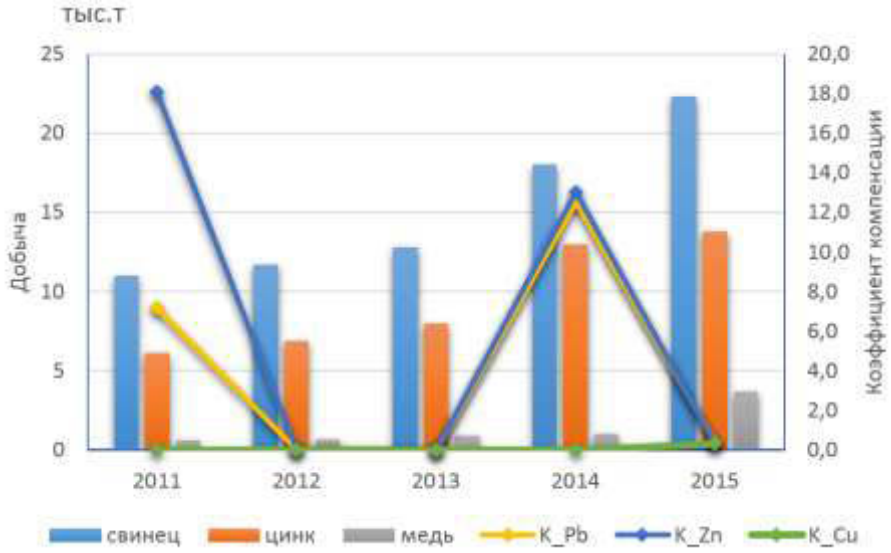


Рис. 7. Динамика добычи свинца, цинка и меди с коэффициентом компенсации

Прогнозно-металлогенические работы ФГУП ЦНИГРИ и АО «Читагеолразведка» последних лет позволили обосновать перспективы выявления новых крупных полиметаллических объектов с существенным содержанием серебра и золота в пределах средне-позднеюрских вулкано-осадочных и венд-кембрийских терригенно-карбонатных отложений. Наиболее перспективными площадями являются Маньковская, Мулинская, Клинская, Козулихинская, Ивановская и Михайловская.

Красноярский край. В пределах зоны создана крупная минерально-сырьевая база цветной металлургии. Разведаны и защищены в ГКЗ СССР запасы Горевского цинково-свинцового месторождения. Запасы категорий А+В+$\mathbf{C_1}$ составляют (на 01.01.2016): свинца – 2917,7 тыс. т, цинка – 609,8 тыс. т, меди – 24 323,3 тыс. т (рис. 8). Добыча в 2015 году составила: свинца – 95,5 тыс. т, цинка – 21,1 тыс. т, меди – 424,6 тыс. т (рис. 9). Несмотря на довольно высокую обеспеченность рудника, экологические и горно-добычные проблемы, связанные с расположением большей части месторождения под рекой Ангарой, могут значительно затруднить дальнейшее его освоение.

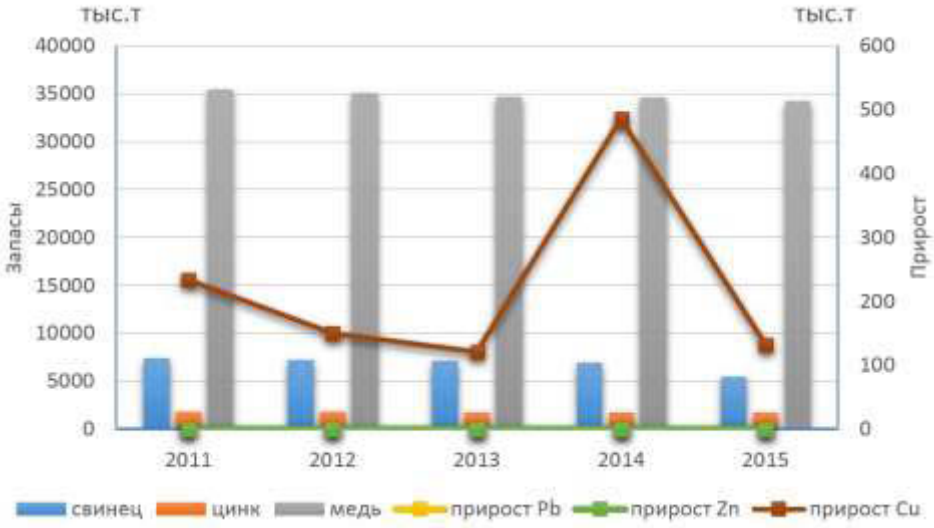


Рис. 8. Динамика движения запасов (А+В+C_1+C_2) свинца, цинка, меди в 2011-2015 гг. и прирост запасов на территории Красноярского края

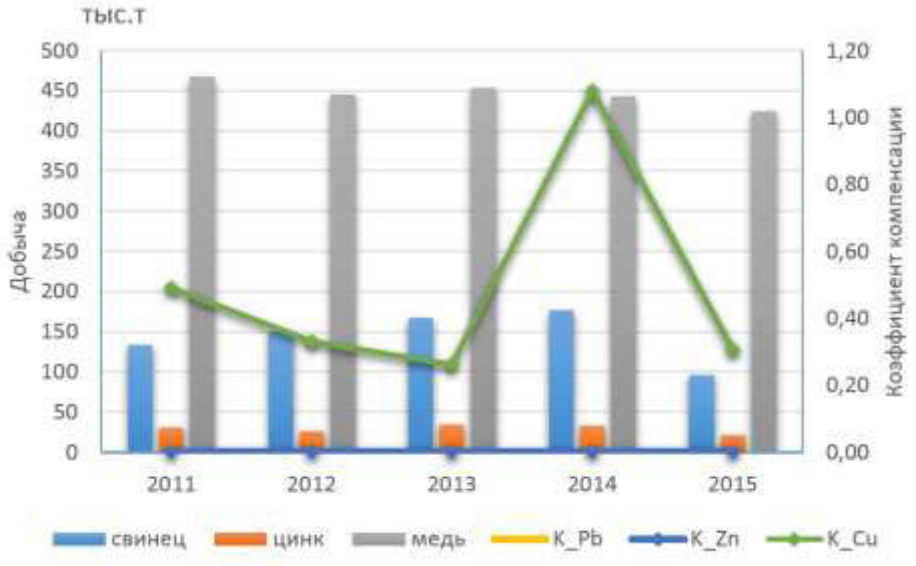


Рис. 9. Динамика добычи свинца, цинка и меди с коэффициентом компенсации

Прогнозно-металлогенические исследования ФГУП ЦНИГРИ позволили обосновать перспективы выявления новых крупных месторождений свинца и цинка в пределах Ангарского рудного района. Здесь оценены и апробированы прогнозные ресурсы категории P_3 свинца – 3,7 млн т, цинка – 7,5 млн т. Предполагается, что здесь возможно выявить 2–3 крупных объекта с богатыми свинцово-цинковыми рудами с содержанием Pb+Zn на уровне 7-10 % и попутного Ag – 10–15 г/т.

Новосибирская и Кемеровская области, Алтайский край включают рудные районы и поля, специализированные на полиметаллическое и золотое оруденение. В настоящее время ЗАО «Салаирский химический комбинат» отрабатывает полиметаллические месторождений Салаирского рудного района – Кварцитовая Сопка и Каменушинское. Добыча свинца и цинка не производилась. Балансовые запасы свинца составляют: $АВС_1$ – 66 тыс. т, С2 – 59,3 тыс. т, забаланс – 32,3 тыс. т; цинка $АВС_1$ – 1 199,5 тыс. т, $С_2$ – 278,7 тыс. т, забаланс – 262,1 тыс. т.

На данный момент добыча практически не ведется, т.к. происходит обновление производства и внедрение новых технологий по глубокой переработке руды. Ранее оцененные прогнозные ресурсы в пределах металлогенической зоны составляют: цинка – 4497 тыс. т, свинца – 608 тыс. т, меди – 1492 тыс. т.

В настоящее время несколько предприятий, в том числе и ФГУП ЦНИГРИ, ведут опережающие геолого-геофизические работы по выявлению новых полиметаллических и золоторудных площадей, которые позволяют с достаточно высокой степенью достоверности обосновать перспективность новых площадей, таких как Сухоложское и Устькандинское рудные поля в Салаирском рудном районе, Еловское и Которовское рудные поля в Елово-Которовском рудном районе и Огнево-Заимсковская площадь в Огнево-Романовском рудной районе.

Республика Тыва. Учтено одно месторождение полиметаллических руд – Кызыл-Таштыгское. ООО «Лунсин» с 2013 г. ведет отработку запасов месторождения открытым способом и подготавливает к освоению запасы для подземного способа отработки. Запасы категорий $А+В+\mathbf{С_1}$ составляют (на 01.01.2016): свинца – 158,8 тыс. т, цинка – 998,7 тыс. т, меди – 3 178,9 тыс. т (рис. 10). Добыча в 2015 году составила: свинца – 8,7 тыс. т, цинка – 70,7 тыс. т, меди – 11 тыс. т (рис. 11).

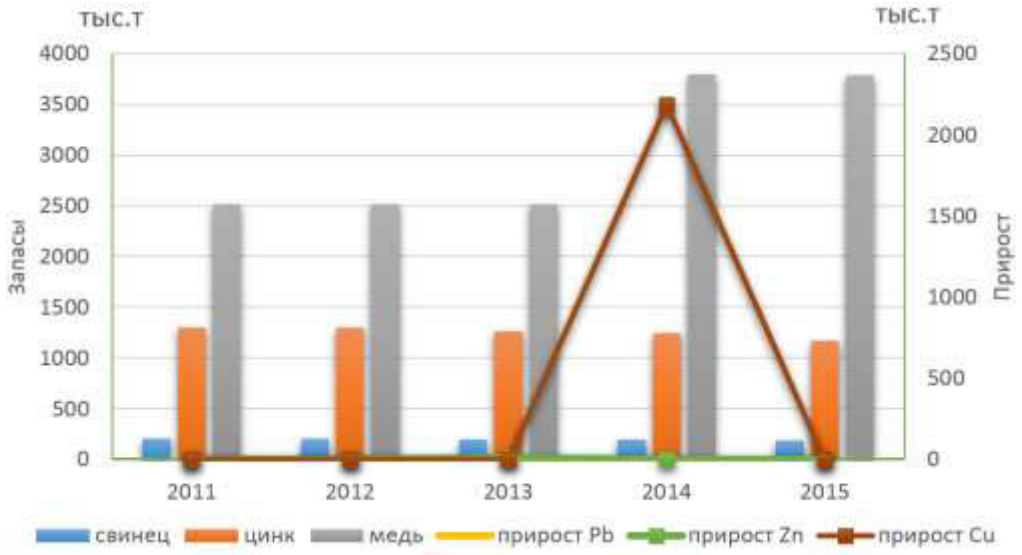


Рис. 10. Динамика движения запасов ($А+В+С_1+С_2$) свинца, цинка, меди в 2011-2015 гг. и прирост запасов на территории Республики Тыва

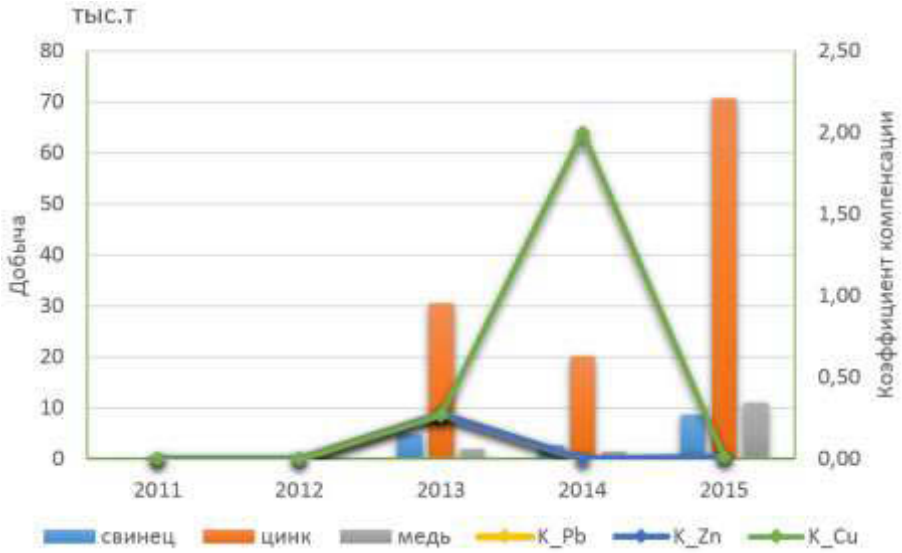


Рис. 11. Динамика добычи свинца, цинка и меди с коэффициентом компенсации

В пределах Кызыл-Таштыкской минерагенической зоны развиты: нижняя, последовательно дифференцированная базальт-андезит-дацитовая и верхняя – контрастная риолит-базальтовая формации. В местах сочленения синвулканических долгоживущих разрывных структур находятся участки повышенной проницаемости для магматических расплавов и гидротермальных растворов. На этих участках в раннем кембрии сформировались вулканические постройки, представленные телами впадин, расположенных на склоне или в надкупольной части вулканических аппаратов.

На основе анализа имеющегося фактического материала в пределах Восточно-Тувинского рудного района по комплексу геологических, геохимических и геофизических поисковых критериев выделяются две зоны, благоприятные для обнаружения новых колчеданно-полиметаллических месторождений.

В последние 10 лет в России добыча меди, свинца, цинка не компенсируется приростом запасов. Кроме того, многие крупные месторождения, находящиеся в распределенном фонде, расположены в удаленных районах со слабой инфраструктурой, часто характеризуются неблагоприятными параметрами (содержание, технологические свойства и т.д.) и не могут быть вовлечены в разработку в ближайшее время. При этом в горнорудных районах с действующими горно-обогатительными комбинатами существует дефицит запасов. Именно здесь ФГУП ЦНИГРИ рекомендует сконцентрировать прогнозно-металлогенические и геолого-разведочные работы на цветные металлы.

THE SIBERIAN POLYMETALLIC ORES RESERVE BASE

D.A. Korchagina, V.V. Kuznetsov. T.V. Seravina

Central Research Exploration Institute for Non-Ferrous and Noble Metals (TsNIGRI),
Moscow, Russia

The Siberian Federal District has substantial pollimetallic ores reserve base. Within its territory, the major mining areas are located. Which are comprised of minerogenic zones, formed by numerous polymetallic deposits. These deposits have the prime importance for the economy of the whole country.

Lead. There were 45 deposits with about 8818,1 thousand tons reasonably assured resources of lead (it is about 87% of Russian reasonably assured resources) in the Siberian Federal District as of the 01.01.2016. The inferred resourses of lead were about 5358,3 thousand tons.

The main identified resources of lead of the district were located in the Republic of Buryatia (39,4%), the Krasnoyarsk region (33,1%), the Altai region (15,2%) and the Trans-Baikal region (9,7%). Less significant identified resources of lead were located in the Republic of Tuva, the Kemerovo region, The Republic of Khakassia and the Irkutsk region.

The main mining projects of lead were also located in the Siberian Federal District – 145 thousand tons or 84,7% of all lead production of Russian Federation. 95,5 thousand tons of lead were produced at the Gorevskoye field (the Krasnoyarsk region).

Zinc. There were 46 deposits with about 28913,6 thousand tons reasonably assured resources of zinc (it is about 71% of Russian reasonably assured resources) in the Siberian Federal District as of the 01.01.2016. The inferred resourses of zinc were about 3102,3 thousand tons.

The main identified resources of zinc of the district were located in the Republic of Buryatia (73,5%) and the Altai region (15,3%). Over identified resourses of zinc were also located in the Republic of Tuva, the Kemerovo region, the Trans-Baikal region and the Krasnoyarsk region.

The ores of the deposits are lead-zinc and polymetallic.

In the 2015 year there were 7 mining projects on zinc, which produced 144,3 thousand tons of zinc or 37,1% of all zinc production of Russian Federation. The main production of zinc was supplied by operations on the Kyzyl-Tashtygskoye field in the Republic of Tuva (70,7 thousand tons), the Gorevskoye field in the Krasnoyarsk region (21,1 thousand tons) and Stepnoe in the Altai region (19,8 thousand tons).). The Zarechenskoye and Korbalikhinskoye fields (the Altai region), the Novo-Shirokinskoye and the Noion-Tologoye fields (the Trans-Baikal region) have been also developing. The Quartzite Sopka and the Rubtsovskoye deposits have not been developing; the latter had been worked out.

Cupper. The main identified resources of copper were accounted in 44 deposits. It is 64.6% of the total identified reserves of the Russian Federation (Rudnyi Altai - 0.9%, Trans-Baikal region – 23.3%). And 98.6% – it is distributed reserves. Copper production in Russia in 2015 amounted to 870 thousand tons of copper (Siberian Federal District - 51.4 thousand tons). The production of copper was not compensate by increase of identified reserves.

In recent years, the Russian mineral reserve base of a number of solid minerals shows a tendency to decrease. In the period 2004-2015, the recovery of lead was more than 3,2 times bigger than the increment of its reserves in the same period. And the recovery of zinc was more than 1,2 times bigger than increment of reserves.

In addition, many large distributed deposits are located in remote areas with weak infrastructure, often characterized by unfavorable parameters (tenor of ore, technological properties, etc.) and couldn't be developed in the nearest future. At the same time, there is a shortage of identified resources in the mining areas with operating minings and processing plants

Accordind to the development project of ferrous and non-ferrous metallurgy before 2030, it is expected to increase the demand for zinc (according to the average scenario) to 128%, and for lead to 130%. Which will result in an increase of the production and the quickest depletion of the resources. In this regard, the most attractive regions for accretion of the lead and zinc reserve are the Rudny Altai region, Trans-Baikal region, Yenisei Ridge and Salair. All of them are characterized by a well-developed infrastructure. In addition, the main mining companies are located within their territory.

ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ РТУТНО-СЕРЕБРЯНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В МЕСТОРОЖДЕНИЯХ РАЗЛИЧНОЙ ФОРМАЦИОННОЙ ПРИНАДЛЕЖНОСТИ

В.И. Лебедев

Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск, Россия

Серебро-арсенидные месторождения, условия их образования, особенности минерального состава и геохимии руд, последовательность формирования и генезис детально охарактеризованы во многих публикациях (Крутов, 1970, 1978 и др.; Борисенко и др., 1984, 2014; Лебедев, 1974, 1984, 1986, 1998, 2003, 2013; Baumann, 1968; Essaraj et. al., 2005; Leblanc, 1975, 1986; Levresse, 2001; Maacha et al., 1995, 2015; Третьякова и др., 2013, и др.). Самородное серебро в рудных полях этих месторождений отлагалось либо совместно с арсенидами никеля и кобальта, образуя с ним тесные срастания, либо в составе минеральных парагенезисов, связанных с проявлением более поздних гидротермальных процессов, существенно оторванных во времени от этапа формирования арсенидных кобальтовых руд (Лебедев, 1986; Lebedev, 2003; Essaraj et al., 2005). Характерно, что на таких месторождениях Hg-серебро отлагалось в составе малосульфидных парагенезисов (арсениды никеля, кобальта и железа с самородными висмутом, мышьяком и сурьмой).

Серебро-ртутные месторождения представляют собой специфический тип серебряного оруденения, резко отличающийся от других преимущественным развитием самородного Hg-содержащего серебра как главного рудного минерала. Для них характерно присутствие других Ag-сульфосолей в карбонатно-кварцевых жилах, кроме того, они до настоящего времени не выделялись как самостоятельный тип серебряных месторождений. Известно несколько рудных районов, где проявлено такое оруденение. Наиболее значимым из них является Анти-Атлас в Марокко, в котором известны три месторождения Hg-серебряного типа (Имитер, Игудран, Згундер) и ряд рудопроявлений, в том числе и в рудном поле месторождения Бу-Аззер (Levresse, 2001; Essaraj et al., 2005). Наиболее крупным из них является месторождение Имитер, отработка которого началась еще в 8 веке н.э., особенно активно проводилась в 8-13 веках и снова возобновилась с 50-х годов прошлого века (Barroudi, 1992; Tuduri, 2004). Существенная часть богатых руд была отработана, остаточные запасы на 1985 г. оценивались в 8500 т Ag. Серебряное оруденение месторождений рудного узла Имитер в Марокко изучали многие исследователи (Skacel, 1975; Smekal, 1977; Vargas, 1983, Guillou et al., 1988; Popov et al., 1986; Popov, 1995; Baroudi et al., 1998; Levresse, 2001, Cheilletz et al., 2002, 2010; Levresse et. al., 2004, Gasquet et. al., 2005; Tuduri et al., 2006). В рудном поле месторождения Имитер сконцентрирована разновозрастная золото-серебряная, колчеданно-полиметаллическая (Ag-содержащая) и минерализация. Продуктивное по ртути и серебру наиболее позднее Hg-серебряное оруденение локализовано преимущественно в черных сланцах и представлено кварц-карбонатными жилами и жильными брекчиевыми зонами, сцементированными розовым доломитом, Hg-серебром, Ag-Cu-Pb сульфосолями, имитеритом, галенитом, сфалеритом и арсенопиритом. Выделяются две главные парагенетические ассоциации минералов: доломит-полисульфидная (розовый доломит, галенит и сфалерит, халькопирит, сульфосоли Ag, Cu, Pb, в том числе фрейбергит, содержащий от 25,5 до 42,5 мас.% и Hg – до 0,2 мас.%, акантит, и др.; кварц-серебряная (сахаровидный кварц, адуляр, Hg-серебро, имитерит и арсенопирит). Кварц-серебряный минеральный парагенезис является главным продуктивным, с которым связано 50-70% серебра в рудах месторождения. Самородное серебро отмечается в виде равномерной вкрапленности в жилах сахаровидного кварца, образует самостоятельные жилы серебра мощностью до 0.5 м, а также ветвящиеся прожилки и рассеянную вкрапленность в черных сланцах. Содержание ртути в самородном серебре колеблется от 1 до 36 мас.%, иногда отмечается примесь Sb (до 2 мас.%). Сходны по составу руд и условиям их локализации и другие Hg-серебряные месторождения провинции Анти-Атлас (Zguner, Igoudran, Sidi Flah, Tafrent, Tagnout, Bou Azzer

Centter – Filone st-2). В рудном поле арсенидного никель-кобальтового месторождения Центральный Бу Аззер Hg-серебряное оруденение локализовано в виде самостоятельной жильной зоны St-2, секущей хлоритизированные кварцевые диориты на контакте с протрузией серпентинитов. Ртутистое серебро ассоциирует с кварцем, адуляром и альбитом, образует вкрапленность и прожилки в измененных диоритах (Levresse, 2001; Essaraj et al., 2005; Lebedev et al., 2016).

Другим крупным районом развития Hg-серебряного оруденения является Верхоянская сереброрудная провинция, где выявлено три перспективных рудных узла: Аллара-Сахский, Нижнеимнекенский и Хунхадинский, входящие в Томпо-Делиньинскую зону. Аллара-Сахский рудный узел с проявлениями Hg-серебра (Хачакчан, Ночное, Холоднинское) и рядом перспективных участков был выявлен в результате выполненных в 1986-1992 гг. геолого-съемочных и поисковых работ, а Нижнеимнеканский рудный узел с рудопроявлением Обоха – в 2008-2010 гг. Минеральный состав серебряных руд Аллара-Сахского узла был охарактеризован В.В. Крыловой, В.А. Амузинским, А.В. Костиным; Нижнеимканского – А.В. Костиным (Константинов и др., 2000, 2003; Костин и др., 2011). Уникальной особенностью этих руд является широкое распространение крупных самородков серебра, которые нигде больше на территории Восточной Якутии не известны. Серебряное оруденение в этих рудных узлах представлено тремя типами, отличающимися по соотношению главных рудных минералов – галенита, пираргирита, блеклой руды и самородного серебра, которые образуют ряд зональности Ag-Pb → Ag-Sb → Ag-Hg. Второстепенными минералами руд являются сфалерит, акантит, линнеит, буланжерит, джемсонит, диафорит, стефанит, имитерит, киноварь и антимонит. Нерудные жильные минералы представлены в основном кварцем и сидеритом. Самородное серебро образует мелкую вкрапленность в галенит-сфалеритовых (Ag-Pb) и пираргирит-блеклорудных (Ag-Sb) рудах, а в ртутно-серебряных рудах оно отмечается в виде прожилков, пленок, пластин, цемента брекчий, иногда образуя самородки серебра ртутистого (от 11 до 33.9 мас.%) весом до 5 кг. Изредка отмечаются скопления чистого серебра и алларгентума (Sb до 14.5-15.7 мас.%). Проявленная в рудных зонах минеральная зональность серебряного оруденения согласуется с закономерным изменением состава минералов. Так содержание серебра в тетраэдрите серебро-свинцовой минеральной ассоциации руд составляет 8-9 мас.%, в серебро-сурьмяной – около 22 мас.%, а в серебро-ртутных рудах – до 40 мас.% при содержании ртути в тетраэдрите до 1.6 мас.%.

В Верхоянской провинции Hg-серебро зафиксировано и в других рудных районах. Так в Куларском рудном узле на месторождении Альфа (Некрасов и др., 1987) установлен характерный для серебро-ртутного оруденения парагенезис минералов: Hg-содержащее серебро (6.9-28.2 мас.% Hg), имитерит – Ag_2HgS_2 (впервые найденный Г.Н. Гамяниным и названный им Ag-Hg сульфидом), высоко серебряный Hg-содержащий тетраэдрит (Ag – 35,8 мас.%, Hg – до 1.2 мас.%), пираргирит, стефанит, аргентит и др. Характерно присутствие в рудах интерметаллидов Ag, Sb, Sn, Pb, а также антраксолита и керита. В Широкинском рудном узле в Южном Верхоянье также установлены рудопроявления с самородным серебром (Hg до 8,15%, Sb – 0,44%), алларгентумом, Ag-тетраэдритом (Ag – 21,35-34,35%).

Еще одним районом развития серебряного оруденения, в том числе и Ag-Hg, является Алтае-Саянская складчатая область (АССО). Находки Hg-содержащего серебра известны во многих районах этой металлогенической провинциями. Наиболее интересными находками являются пластины самородного серебра на Сорском медно-молибден-порфировом месторождении, при добыче руд которого на одном из участков было извлечено около 120 кг самородков серебра весом от нескольких граммов до 30 кг. Особенно примечательной была находка обломка березитизированного гранодиорита размером 25x20x18 см, который пересекался жилой самородного серебра мощностью до 8 см и сопровождался сопряженными с ней апофизами. В измененных гранодиоритах отмечалась вкрапленность пирита, а в зальбандах жилы присутствовали пирит, акантит, халькопирит, кварц, кальцит и флюорит. Содержание ртути в серебре составляло около 1.5 мас.%, в единичных случаях достигало 5.5%. Такая низкотемпературная (<200ºС) минерализация является в рудном поле Сорского месторождения самостоятельной и обособленной от медно-молибден-порфировых руд как пространственно, так и по времени формирования. Такое же по составу примесей самородное серебро в россыпях и шлиховых

пробах отмечается в других районах Хакасии: на восточном склоне Кузнецкого Алатау в районе Саралинского золоторудного месторождения, в россыпях по р. Беренжак в районе Кия-Шалтырского месторождения нефелиновых сиенитов. В россыпи Беренжак установлены крупные самородки серебра от 100 до 415 г, в составе которого присутствуют Hg (12-13 мас.%) и Sb (0.13 мас.%). Источником такого серебра в россыпи являются низкотемпературные кварц-карбонатные (кальцит, анкерит, сидерит) жилы с флюоритом и баритом, пиритом и халькопиритом (Геология и минерагения…, 2009). В сходной геологической обстановке обнаружены самородки серебра на северо-востоке Горного Алтая, где в россыпях по рекам Бийка и Сейка (левые притоки р. Лебедь) отмечались находки самородков Ag весом до 400 г. Самородное серебро с содержанием ртути до 3.2 мас.% обнаружено в шлихах и по правым притокам р. Лебедь в районе золоторудного месторождения Майское. Ртуть-содержащее серебро установлено в Юго-Восточном Алтае и Северо-Западной Монголии в рудных полях Ag-Sb месторождений, в том числе на месторождении Сагсай (Серебро-сурьмяная…, 1992). В окрестностях Акташского ртутного месторождения выявлены зоны жильной сидеритовой минерализации с самородным серебром, содержание которого составляло 200 г/т. Самородки Hg-серебра весом от 2 до 12 г в сростках с кварцем подняты из россыпи Петропавловская (Тува). Все это свидетельствует о том, что в Алтае-Саянской складчатой области, также как и в Верхоянской провинции, проявлено серебро-ртутное оруденение, сходное по минеральному составу и геохимическим особенностям с известными промышленными месторождениями Hg-серебра в провинции Анти-Атлас в Королевстве Марокко. Этот новый, весьма перспективный тип собственно серебряных месторождений является еще слабо изученным, что не позволяет пока разработать для них корректные геолого-генетические модели и определить критерии их прогноза и поисков. В числе наиболее важных проблем в изучении этого типа серебряного оруденения следует выделить:

1. Выяснение пространственно-временных и генетических соотношений Ag-Hg оруденения с другими типами эндогенной минерализации и магматизмом на примерах конкретных рудных узлов Анти-Атласской, Верхоянской и Алтае-Саянской сереброносных провинций. Для этого необходимо провести: а) детальное изучение вещественного состава руд типовых месторождений; б) изучить особенности их латеральной и вертикальной зональности Ag-Hg оруденения и установить его положение в генетических рядах эндогенного оруденения, ассоциирующего с ним в конкретных рудных узлах; в) установить возраст и провести геохронологическую корреляцию Ag-Hg оруденения и магматизма.

2. Установление роли структурных, магматических и литологических факторов в локализации Ag-Hg оруденения: а) выяснение роли разрывных (сдвиги, надвиги и т.д.) и пликативных структур в формировании концентрированного оруденения, а также вмещающих пород как источника рудного вещества и фактора рудоотложения; в) на основе изотопно-геохимических (He, S, Sr, Pb, Os, C, O, H) и минералого-геохимических исследований установить значение магматических мантийных и заимствованных коровых источников в формировании рудообразующих флюидов.

3. Выяснение физико-химических параметров и главных факторов формирования Ag-Hg оруденения: PTX параметры, состав, концентрация и металлоносность рудообразующих флюидов, формы переноса рудных элементов, pH и Eh растворов, причины рудоотложения (термобарогеохимические исследования флюидных и расплавных включений, термодинамическое моделирование и (возможно) экспериментальные исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по грантам №№ 13-05-00101-а; 15-05-10050-к; 16-05-00255-а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борисенко А.С., Лебедев В.И., Тюлькин В.Г. Условия образования гидротермальных кобальтовых месторождений. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1984. – 172 с.
2. Борисенко А.С., Лебедев В.И., Боровиков А.А., Павлова Г.Г., Калинин Ю.А., Неволько П.А., Maacha L., Костин А.В. Условия образования и возраст месторождений самородного серебра Анти-Атласа (Марокко). ДАН, том 456, № 5, 2014 – с. 1-4.
3. Константинов М.М., Костин А.В., Сидоров А.А. Геология месторождений серебра. – Якутск: Сахаполиграфиздат, 2003. – 280 с.
4. Костин А.В., Окунев А.Е., Денисов Г.В., Осипов Л.Е. Особенности серебряной минерализации Нижнеимнеканского и Аллара-Сахского рудных узлов (Восточная Якутия) // Отечественная геология. № 5. 2011. – С. 3-10.
5. Крутов Г.А. Месторождения никель-кобальтовых руд района Бу-Аззер (Марокко) //Геол. рудн. месторожд., № 4, 1970. – с. 27-40.
6. Крутов Г.А. Месторождения кобальта //Рудные месторождения СССР. Т. 2. М.: Недра, 1978. – с . 77-99.
7. Лебедев В.И., Борисенко А.С. Стадийность образования и минеральная зональность арсенидных жил Хову-Аксинского месторождения //Генетическая минералогия и геохимия рудных месторождений Сибири. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1984. – с. 149-164.
8. Лебедев В.И. Рудноформационный анализ, условия образования и закономерности размещения кобальтовых месторождений Центральной Азии: Автореф. докт. дис. Новосибирск: препринт ИГиГ СО АН СССР. 1986. – 35 с.
9. Лебедев В.И. Рудно-магматические системы эталонных арсенидно-кобальтовых месторождений. Новосибирск: Издательство СО РАН, 1998. – 136 с.
10. Лебедев В.И. Рудно-магматическая система месторождения Хову-Аксы / Отв. редактор: д.г.–м.н., профессор А.С. Борисенко. – Кызыл: ИПК ТувИКОПР СО РАН, 2012. – 200 с.
11. Лебедев В.И., Борисенко А.С., Калинин Ю.А., Павлова Г.Г., Неволько П.А., Айрияец А.А., Боровиков А.А., Аристов В.В., Задорожный Д.Н., Зеликсон Б.С., Зверев С.Н., Титов В.И., Gaouzi A., Maasha L., Zouhair M., Derbel M.E., Berrada M.T. Критерии прогноза промышленного оруденения в рудном поле Имитер (Марокко) / Отв. ред. акад. РАН В.В. Ярмолюк. Кызыл: ТувИКОПР СО РАН, 2013. – 272 с.
12. Лебедев В.И., Maacha L., Zouhair M., Sadiqqi F. Рудообразующие системы арсенидных кобальтовых месторождений рудного пояса BOU OFFROH – EL GRAARA (MAROC) / Отв. ред.: д.г.-м.н., академик РАН Ярмолюк В.В. Кызыл: изд-во ТувИКОПР СО РАН, 2016. – 306 с.
13. Лебедев В.И., Maacha L., Zauhair M., Sadiqqi F. Арсенидные кобальтовые месторождения рудного узла BOU AZZER – El GRAARA (MAROC) / Отв. редактор: д.г.-м.н., академик РАН Ярмолюк В.В. – Кызыл: ТувИКОПР СО РАН, 2016. – 257 с.
14. Серебро-сурьмяная рудная формация. Часть 1: Геология, минералогия, эндогенная зональность оруденения /А.С. Борисенко, Г.Г. Павлова, А.А. Оболенский, В.И. Лебедев, Н.П. Бедарев, А.А. Боровиков и др. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992. – 189 с.
15. Оболенский А.А. Генезис месторождений ртутной рудной формации. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1985. – 194 с.
16. Образцов Б.В. Закономерности локализации арсенидных никель-кобальтовых руд, связанных с серпентинитами, и опыт проведения поисков месторождений буаззерского типа в Туве //Материалы по геологии Тув. АССР. Вып. V. Кызыл: Тувинское кн. изд-во, 1981. – с. 150-161.
17. Рудные формации Тувы /В.В. Зайков, В.И. Лебедев, В.Г. Тюлькин и др. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1981. – 200 с.
18. Baroudi Z. Contribution a l'etude Metallogenique des Mineralisations Mercuro-Argentiferes du District d'Imiter Saghro Oriental (Anti-Atlas, Maroc). These Universite de Marrakech, 1992. – 188 p.

19. Baroudi Z. et al. Mineralisations Polimetalliques Argentiferes d'Imiter Jbel Sagho (Anti-Atlas, Maroc): Mineralogy, Evolution des Fluids Mineralisatiures et Mecanismus de Depots // Chronique de la Recherche Minierc, 1999. – P. 91-111.
20. Baroudi Z. Le Gesmen Ag-Hg d'Imiter (Anti-Atlas Oriental): Mineralisations de depot. 2002. – 155 p.
21. Baumann L. Die Mineralparagenesen des Erzgebirges — Characteristic und Genese. Freiberger Forsch. Leipzig, H.C. 230, 1968. – p. 217-233.
22. Borisenko AS, Lebedev VI, Borovikov AA, Pavlova GG, Kalinin YuA, Nevol'ko PA, Maacha L, and Kostin AV. Forming conditions and age of native silver deposits in Anti-Atlas (Morocco). Doklady Earth Sciences 456 (2). 2014. – p.663-666.
23. Cheilletz A., Levresse G., Gasquet D., Azizi-Samir M.R., Zyadi R., Archibald D.A., Farrar E. The Giant Imiter Silver Deposit: Neoproterozoic Epithermal Mineralization in the Anti-Atlas. Morocco // Mineralium Deposita. Vol. 37. 2002. – P. 772-781.
24. Cheilletz A., Gasquet D., Filali F., Douglas A., Nespolo M. A Late Triassic 40Ar/39Ar Age for the Ei Hammam high-REE Deposit (Morocco): Mineralization Related to the Central Atlantic Magmatic Province // Mineralium Deposita. Vol. 45. 2010. – P. 323-329.
25. Gasquet D. Genése d'un Pluton Composite Tardi-Hercynien. Le massif du Tichka, Haut Atlas Occidental (Maroc): Thése d'etat. Nancy, 1991. – 413 p.
26. Gasquet D., Levresse G., Cheilletz A., Azizi-Samir M.R., and Mouttaqi A. Contribution to a Geodynamic Reconstruction of the Anti-Atlas (Morocco) During Pan-African Times with the Emphasis on Inversion Tectonics and Metallogenic Activity at the Precambrian-Cambrian transition // Precambrian Research. Vol. 140. 2005. – P. 157-182.
27. Lebedev V.I. Ore-magmatic Systems of Arsenide-Cobalt Deposits / Editor Doktor of Geology, prof. A.A. Obolenskii. – Kyzyl: TuvIENR SB RAS, 2003. – 132 p.
28. Lebedev V.I., Maacha L., Zouhair M., El Ghorfi M., Borisenko A.S., Kalinin Yu.A., Pavlova G.G., Nevolko P.A., Ayriyants A.A., Borovikov A.A., Gaouzi, Derbal M., Berrada M.T., Aristov V.V., Zadorozhny D.N., Zelikson B.S., Zverev S.N., Titov V.I. Criteria for predication of industrial vineralization in the Imiter ore field (Marocco) / Ed.-in-chief Acad. RAS V.V. Yarmolyuk. Kyzyl: TuvIENR SB RAS, 2016. – 264 p.
29. Lebedev V.I., Maacha L., Zauchair M., Sadiqqi F., Borisenko A.S., Kalinin Iu.A. Cobalt, nickel, gold and arsenic district: chemical composition and zonation / Editor: doctor of geology, acad. RAS Yarmoliuk V.V. – Marrakesh-Kyzyl: TuvIENR SB RAS, 2016. -77 p.
30. Leblanc M. Les formations infracambriennes de Bou Azzer (Anti-Atlas central, Maroc): lithostratigraphie, tectonique et position structurale: Service G□ol. Maroc Notes M□m., v. 34, no. 254, 1973. – p. 7-14.
31. Leblanc M. Co-Ni arsenide deposits with accessory gold in eltramafic rocks from Morocco //Can. J. of Earth Sciences, v. 77, № 1. 1986. – p. 162-175.
32. Levresse G. Contribution a l'etablissement d'un Modele Genetique des Gisements d'Imiter (Ag-Hg), Bou Madine (Pb-Zn-Cu-Ag-Au), Bou Azzer (Co, Ni, As, Au, Ag) Dans l'Anti-Atlas Marocain. – Institut National Polytechnique de Lorraine, 2001. – 218 p.
33. Les Minéralisations de cobalt associées à la série ophiolitique. Boutonnière de Bou-Azzer El Graara. Anti-Atlas Maroc // Lhou Maacha, Mohamed Zouhair, Mustapha El Ghorfi, Abdelahak Kerfal, Maati Mhaili, Driss Elbouhli, Khalid Laarbata, Ahmed Smouh; Boris Obratzov, Vladimir Lebdev, Aleksandr Borissinko, Raisa Vinogradova et Stanislav Zverev / Systèmes Métallogéniques du Maroc, Volume 2/20; editors Lhou Maacha et Mohammed Zouhair. Marrakesh, Managem. 2015. – 438 p.
34. Maacha L., Lebedev V.I., Sadiqqi F., Borisenko A.S., Pavlova G.G. Arsenide Deposits of the Bou Azzer ore district (Anti-Atlas metallogenic Province) and their Economic outlook ; editor: acad. RAS, doctor of geology V.V.Yarmolyuk.– Kyzyl: TuvIENR SB RAS, 2015. – 66 p.
35. Pavlova G.G., Borisenko A.S., Goverdovskii V.A., Travin A.V., Zhukova I.A., Tretyakova I.G. Permian-Triassic magmatism and Ag-Sb mineralization in southeastern Altai and northwestern Mongolia. Russian Geology and Geophysics 49. 2008. – p.545-555.

36. Pavlova G.G., Borisenko A.S. The Age of Ag-Sb Deposits of Central Asia and their Correlation with other Types of Ore Systems and Magmatism // Ore Geol. Rev. № 35 (2), 2009. – P. 164-185.
37. Popov A., Millar G., Belhaj O., Sermat R., Fettouhi A. Gisement Argentife`re de Zgounder: Etude des Minerralisations et des Roches Encaissantes Porteuses de Sulfures. – Unpublished report (ONHYM), 1989. – 15 p.
38. Popov A.G. Gisement Argentifere d'Imiter Etude Mineralogique, Paragenese et Zonalite du Gisement. – Oxford, Juillet, 1995. – 234 p.
39. Rapport Relatif aux travaux de Recherches geologiques Assompleis pendant lacampagne 1992-1993 dans La Region des gisements de cobalt de Bou-Azzer (Anti-Atlas, Maroc). // - Macha L., Azizi S.M.R., Obraztov B.V., Lebedev V.I., Morgunov Y.I., Tchirva I.S., Vinogradova R.A. (Contr.№ 413-1424590./1154). Serv.Geologie Compagnie Tifnout Tiranimine O.N.A., Maroc. 1994. – 468 p.
40. Rapport d'information mensuel Sur les études du groupe d'experts de la compagnie russe « OZGEO », menées dans la région minière de Bou Azzer / S. Zverev, V. Lébédev, V.Titov, Y. Kalinine, V. Goverdovsky, A. Ayriants, K. Soloviev, N. Paouli, K. Kisselev // Compagnie minière de Tifnout Tiranimine Managem, Mine de Bou-Azzer (Maroc). Bou Azzer, 2015. – 97 p.
41. Rapport Relatifaux Travaux de Recherches Geologiques Assompkis Pendant Lacampagne 1992–1993 Dans La Region des Gisements de Cobalt de Bou-Azzer (Anti-Atlas, Maroc) / Maacha L., Azizi S.M.R.,Obraztsov B.V., Lebedev V.I., Morgunov J.I., Tchirva I.S. – Servce Geologic C.T.T. O.N.A. Association Nationale de Russia pour la realizition des travaux geologiques a l'eteriuz V/O Zaroubezhgeologia. 1994. – 543 p.
42. Skacel J. Silver Ore Deposits in the Antiatlas of Southern Morocco // Geologicky Pruzkum. № 17 (6). 1975. — P. 175-178.
43. Smeykal S.D. Geology and Metallogeny of the Zgounder Silver Deposit // Mines et Geologie. № 36. 1972. – P. 33-42.
44. Tretiakova I.G., Borisenko A.S., Lebedev V.I., Pavlova G.G., Goverdovsky V.A., Travin A.V. Cobalt mineralization in the Altai–Sayan orogen: age and correlation with magmatism. Geology and Geophysics 51. 2010. – p.1078-1090.
45. Tuduri J. Processus de Formation et Relations Spatio-Temporelles des Mineralisations a or et Argent en Contexte Volcanique Prec-ambrien (Jbel Saghro, Anti-Atlas, Maroc). Implications Sur les Relations Deformation-Magmatisme-Volcanisme Hydrothermalisme: These doctorat. – France: Universite d'Orleans, 2004. – 379 p.
46. Tuduri J. Processus de Formation et Relations Spatio-Temporelles des Mineralisations a or et Argent en Contexte Volcanique Precambrien (Jbel Saghro, Anti-Atlas, Maroc). Implications Sur les Relations Deformation-Magmatisme-Volcanisme Hydrothermalisme: These doctorat. – France: Universite d'Orleans, 2004. – 379 p.
47. Tuduri J., Bourdier J.L., Chauvet A., Barbanson L., Badra L. Modèle de Formation du Gisement d'argent d'Imiter (Anti-Atlas Oriental, Maroc) // Nouveaux Apports de l'analyse Structurale et Minéralogique. Comptes Rendus Geosciences. № 338. 2006. – P. 253-261.
48. Vargas J.M. Etude Metallografique des Mineralisations Mercuro-Argentifere d'Imiter: Fondation Scientifique de la Gologie et de applicatioe, Nauey. – 1983. – 60 p.
49. Westphal M., Montigny R., Thuizar R., Bardon C., Bossert A., Hamzeh R., Rolley J.P. Paléo-magntisme et Datation du Volcanisme Permien, Triasique et Crétacé du Maroc // Canadian J. of Earth Science. Vol. 16. 1979. – P. 2150-2164.

HYDROTHERMAL MERCURY-SILVER MINERALIZATION IN DEPOSITS OF DIFFERENT FORMATIONS

V.I. Lebedev

V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia

Silver-arsenic deposits, deposit formation conditions, specifics of mineral composition and geochemistry of ores, formation sequence and genersis are in detail described in numerous publications (Krutov, 1970, 1978 and other works; Borisenko et al., 1984, 2014; Lebedev, 1974, 1984, 1986, 1998, 2003, 2013; Baumann, 1968; Essaraj et. al., 2005; Leblanc, 1975, 1986; Levresse, 2001; Maacha et al., 1995, 2015; Tretyakova et al., 2013, and other works). Metallic silver in the ore fields of these deposits deposited either together with nickel and cobalt arsenides to form close concretions, or as part of mineral parageneses associated with manifestation of later hydrothermal processes separated in time from the stage of arsenic cobalt ore formation (Lebedev, 1986; Lebedev, 2003; Essaraj et al., 2005). It is characteristic that in such deposits Hg-silver deposited within low-sulfidation parageneses (nickel, cobalt and iron arsenides with metallic bismuth, arsenic and antimony).

Silver-mercury deposits are a specific type of silver mineralization very much different from the other by predominant development of metallic Hg-containing silver as the main silver mineral. They are specified by presence of other Ag-sulfosalts in carbonate-quartz veins, besides, up to the present day they were not identified as an independent type of silver deposits. There are several ore districts with such mineralizations. Most significant among them is Anti-Atlas in Morocco (Imiter, Ihydran, Zgunder) with three deposits of Hg-silver type and several mineral occurrences? Among them in the fre field of Bou-Azzer deposit (Levresse, 2001; Essaraj et al., 2005). Imiter deposit is the largest, its development started as early as the 8th century A.D., the development was most intense in the 8th-13th centuries and was resumed in the 50s of the previous century (Barroudi, 1992; Tuduri, 2004). Considerable part of rich ore has been developed, as of 1985 residual reserves were estimated at 8500 t Ag. Silver body of Imiter ore cluster deposits in Morocco was studied by numerous researchers (Skacel, 1975; Smekal, 1977; Vargas, 1983, Guillou et al., 1988; Popov et al., 1986; Popov, 1995; Baroudi et al., 1998; Levresse, 2001, Cheilletz et al., 2002, 2010; Levresse et. al., 2004, Gasquet et. al., 2005; Tuduri et al., 2006). The ore field of Imiter deposit accumulates gold-silver, pyrite-polymetallic (Ag-containing) mineralization of different age. Mercury and silve productive later Hg-silver mineralization is mostly localized in black shales and is represented by quarz-carbonate veins and vein breccia zones cemented by blush dolomite, Hg-silver, Ag-Cu-Pb sulfosalts, imiterite, galena, sphalerite and arsenic pyrite. Standing out are two main paragenetic association of minerals: dolomite-polysulphide (blush dolomite. galena and sphalerite, chalcopyrite, Ag, Cu and Pb sulfosalts, including freibergitecomprising from 25.5 to 42.5 weight% and Hg – up to 0.2 weight%, acanthite, etc.; quartz-silver (sugar quartz, adular, Hg-silver, imeritite and arsenic pyrite). Qaurtz-silver mineral paragenesis is the main productive, it associates 50-70% of silver in deposit ores. Metallic silver is found in the form of uniform shots in sugar quartz veins forming independent silver veins up to 0.5 m wide and branching streaks and dispersed disseminations in black shales. Silver content in metallic silver varies from 1 to 36 weight %, sometimes Sb impurity (up to 2 weight %). Is noted. Other Hg-silver deposits of Anti-Atlas province (Zguner, Igoudran, Sidi Flah, Tafrent, Tagnout, Bou Azzer Centter – Filone st-2) are similar in composition of ores and their localization conditions. In the ore field of arsenide nickel-cobalt Central Bou Azzer deposit the Hg-silver mineralization is localized in the form of independent vein zone St-2, dissecting секущей chloritic quartz diorites at the contact with serpentinite protrusion. Mercurous silver associates with quartz, adular albite to form dissemination and streaks in changed diorites (Levresse, 2001; Essaraj et al., 2005; Lebedev et al., 2016).

One more large district of Hg-silver mineralization development is Verkhoyansk silver ore province were three promising ore clusters were found: Allara-Sakha, Nizhneimnekensky and Khenkhadinsky belonging to Tompo-Delinyinskaya zone. Allara-Sakha ore cluster with Hg-silver exposures

(Khachakchan, Nochnoye, Kholodninskoye) and several other promising areas were found by geological survey and prospecting in 1986-1992, Nizhneimnekensky with Obokha occurrence – in 2008-2010. Mineral composition of silver ores of Allara-Sakha cluster was described by V.V. Krylova, V.A. Amuzinsky, A.V. Kostin; Nizhneimnekensky cluster – by A.V. Kostin (Konstantinov et al., 2000, 2003; Kostin et al., 2011). These ores are unique for frequent occurrence of large silver nuggets which in the territory of Eastern Yakutia are not found anywhere more. Silver mineralization in these ore clusters is represented by three types distinguished by the ration of main ore minerals – galena, pyrargyrite (ruby silver ore), fahlite and metallic silver which form zonality series Ag-Pb → Ag-Sb → Ag-Hg. Minor minerals of the sores are sphalerite, acanthite, linneite, boulangerite, jamesonite, diaphorite, stephanite, imeritite, cinnabar and antimonite. Mineral vein minerals are mostly represented by quartz and siderite. Metallic silver forms small dissemination in galena –sphalerite (Ag-Pb) and pyrargyrite- fahlerz (Ag-Sb) ores, and in mercury-silver ores it is found in the form of streaks, films, breccias cements, sometimes, forming nuggets of mercurous silver (от 11 до 33.9 weight %) weighing up to 5 kg. Occasionally pure silver and allargentum aggregations (Sb up to 14.5-15.7 weight %) are found. Mineral zonation of silver mineralization exposed in ore zones is in agreement with regular changes in composition of minerals. E.g. silver content in the fahlerz of silver-lead mineral assemblage is 8-9 weight %, in silver-antimony – about 22 weight %, and in silver-mercurous ores – up to 40 weight % with mercury content in fahlerz up to 1.6 weight %.

In Verkhoyansk province Hg-silver was recorded in other ore districts, too. E.g. in Kularsky ore cluster in Alpha deposit (Nekrasov et al., 1987) was found to have specific for silver-mercury mineralization paragenesis of minerals: Hg-containing silver (6.9-28.2 weight % Hg), imeritite – Ag_2HgS_2 (found by G.N. Gamyanin first who called it Ag-Hg sulfide), Hg-containing fahlerz with high silver content (Ag – 35.8 weight %, Hg – до 1.2 weight %), pyrargyrite, stephanite, argentite et al. The ores are characterized by presence of intermetallides of Ag, Sb, Sn, Pb, and anthraxolite and kerite. Shirokinsky ore cluster in Southern Verkhoyansk regions was also found to have mineral courrences with metallic silver (Hg up to 8.15%, Sb – 0.44%), allargentum, Ag-tetrahedrite (Ag – 21.35-34.35%).

One more distric with silver mineralization development including Ag-Hg is Адефн-Sayan orogen (ASO). Findings of Hg-containing silver are known in many districts of this metallogenic province. Most interesting findings are the metallic silver plates in Sorsky copper-molybdenum-porphyry deposit. During extraction of ores on one of its areas about 120 kg of silver nuggets weigning from several grams to 30 kg were found. Most exciting was to find a shatter of beresitized granodiorite sizing 25x20x18 cm, which crossed with metallic silver vein up to 8 cm wide and was accompanied by contiguous offshoots. The changed granodiorites were found to have pyrite disseminations, present in vein walls were pyrite, acanthite, chalcopyrite, quartz, calcite and fluorite. Mercury content in the silver was about 1.5 weight %, in individual cases – up to 5.5%. Such low-temperature (<200ºC) mineralization in the ore field of Sorsky deposit is independent and separated from the copper-molybdenum-porphyry ore both by space and by formation time. Similar by composition metallic silver in placers and stream sediment samples was found in other areas of Khakasia: on the eastern aspect of Kuznetsk Ala Tau in the area of Saralinsky gold ore deposit, in placers along the Berenzhak river in the region of Kiya-Shaltyrsky nephelinic syenite deposit. Large silver nuggets weighing from 100 to 415 g were found in Berenzhak placers, their composition comprises Hg (12-13 weight %) and Sb (0.13 weight %). The source of such silver in the placer are low-temperature quartz-carbonate (calcite, ankerite, siderite) veins with fluorite and barite, pyrite and chalcopyrite (Geologiya I minerageniya…, 2009). Silver nuggets were found under similar geological conditions in the north-east of Mountainous Altay, where in the placers along the Biyka and Seyka rivers (left tributaries of the Lebed river) Ag silver nuggets were found weighing up to 400 g. Metallic silver with mercury content up to 3.2 weight % was found in the washings and along the right tributaries of the Lebed river in the area of Mayskoye gold ore deposit. Mercury-containing silver was found in South-Eastern Altay and North-Western Mongolia in the ore fields of Ag-Sb deposits, including Sagsai deposit (Serebro-surmyanaya…, 1992). In the vicinity of Aktashsky mercury deposit zones of vein siderite mineralization with metallic silver amounting to 200 g/t were found. Hg-silver nuggets weighing from 2 to 12 g in intergrowths with quartz were raised from Petropavlovskaya placer

(Tuva). This is the evidence that Altay-Sayan orogen, as well as in the Verkhoyansk province have exposures of silver-mercury mineralization similar in mineral composition and geochemical features with known commercial deposits of Hg-silver in Anti-Atlas province in the Kingdom of Morocco. This new, fairly promising type of silver deposits proper is underexplored denying developing for correct geological-genetic models and define criteria for their prognosis and prospecting. Investigation of this type of silver mineralization faces the following most important problems:

1. Clarification of space-time and genetic correlations of Ag-Hg mineralization with other types of endogenic mineralization and magmatism by examples of specific ore clusters of Anti-Atlas, Verkhoyansk and Altay-Sayan silver-bearing provinces. This requires: a) detailed examination of material composition of the ores of typical deposits; b) investigation of specifics of their lateral and vertical zonation of Ag-Hg mineralization and define its position in genetic series of endogenic mineralization associated with in specific ore clusters; c) to date and perform geochronological correlation of Ag-Hg mineralization and magmatism.

2. To define the role of structural, magmatic and lithologic factors in localization of Ag-Hg mineralization: a) to clarify the role of fault (shifts, overlap, etc) and fold structures in formation of concentration mineralization and host rock as a source of ore substance and ore emplacement factor; b) on the basis of isotope-geochemical основе (He, S, Sr, Pb, Os, C, O, H) and mineralogical-geochemical studies to define significance of magmatic mantle and unoriginal crust sources in formation of ore-forming fluids.

3. To clarify physical-chemical parameters and main factors of Ag-Hg mineralization formation: RTC parameters, composition, concentration and metal content of ore-forming fluids, forms of transfer of ore elements, pH and Eh of solutions, causes of ore emplacement (thermo-barogeochemical studies of fluid and melt inclusions, thermodynamic modeling and (probably) experimental studies.

The work has been done with financial support of the Russian Foundation for Basic Research, grants №№ 13-05-00101-а; 15-05-10050-к; 16-05-00255-а.

REFERENCES

1. Borisenko A.S., Lebedev V.I., Tyulkin V.G. Hydrothermal cobalt deposit formation conditions. Novosibirsk: Nauka. Siberian Branch, 1984. – 172 p.
2. Borisenko A.S., Lebedev V.I., Borovikov A.A., Pavlova G.G., Kalinin Yu.A., Nevolko P.A., Maacha L., Kostin A.B. Formation conditions and age of Anti-Atlas (Morocco) metallic silver deposits. DAN, V. 456, № 5, 2014 – p. 1-4.
3. Konstantinov M.M., Kostin A.B., Sidorov A.A. Geology of silver deposits. – Yakutsk: Sakha-polygraphizdat, 2003. – 280 p.
4. Kostin A.B., Okunev A.Ye., Denisov G.V., Osipov L.Ye. Specifics of silver mineralization of Nizhneimnekansky and Allara-Sakha ore clusters (Eastern Yakutia) // Otechestvennaya geologiya. № 5. 2011. – P. 3-10.
5. Krutov G.A. Nickel-cobalt ore deposits in Bou-Azzer area (Morocco) // Geol. Rudn. mestorozhd., № 4, 1970. – p. 27-40.
6. Krutov G.A. Cobalt deposits //Rudnye mestorozhdenia SSSR. V. 2. M.: Nedra, 1978. – p . 77-99.
7. Lebedev V.I., Borisenko A.S. Stages of formation and mineral zonation of arsenide veins in Khovu-Aksynsky deposit //Genetic mineralogy and geochemistry of ore deposits. Novosibirsk: Nauka. Siberian Branch, 1984. – p. 149-164.
8. Lebedev V.I. Ore formation analysis, formation conditions and regularities of location of cobalt deposits in Central Asia: Estended abstract of Doctorate dissertation. Novosibirsk: preprint IGiG SO AN SSSR. 1986. – 35 p.
9. Lebedev V.I. Ore-magmatic systems of benchmark arsenide-cobalt deposits. Novosibirsk: Izdatelstvo SO RAN, 1998. – 136 p.

10. Lebedev V.I. . Ore-magmatic system of Khovu-Aksy deposit / Ed.: Dr of geol-min. sciences Prof. A.S. Borisenko. – Kyzyl: IPK TuvIKOPR SO RAN, 2012. – 200 p.
11. Lebedev V.I., Borisenko A.S., Kalinin Yu.A., Pavlova G.G., Nevolko P.A., Айрияец A.A., Borovikov A.A., Aristov V.V., Zadorozhny D.N., Zelikson B.S, Zverev S.N., Titov V.I., Gaouzi A., Maasha L., Zouhair M., Derbel M.E., Berrada M.T. Prognosis criteria for commercial mineralization in Imiter ore field (Morocco) / Ed. by V.V. Yarmolyuk Academician of RAN Kyzyl: IPK TuvIKOPR SO RAN, 2013. – 272 p.
12. Lebedev V.I., Maacha L., Zouhair M., Sadiqqi F. Ore-forming systems of arsenide deposits in BOU OFFROH – EL GRAARA (MAROC) ore belt / Ed. by V.V. Yarmolyuk Academician of RAN Kyzyl: IPK TuvIKOPR SO RAN, 2016. – 306 p.
13. Lebedev V.I., Maacha L., Zauhair M., Sadiqqi F. Arsenide cobalt deposits of BOU AZZER – El GRAARA (MAROC) / ore belt / Ed. by V.V. Yarmolyuk Academician of RAN Kyzyl: IPK TuvIKOPR SO RAN, 2016. – 257 p.
14. Silver-antimony ore formation. Part 1: Geology, mineralogy, endogenic zonation of mineralization /A.S. Borisenko, P.P. Pavlova, A.A. Obolensky, V.I. Lebedev, A.A. Borovikov et al. Novosibirsk: Nauka. Siberian Branch, 1992. – 189 p.
15. Obolensky A.A. Genesis of mercury ore formation deposits. Novosibirsk: Nauka. Siberian Branch, 1985. – 194 p.
16. Obrazstsov B.V. Regularities in localization of arsenide nickel-cobalt ores associated with serpentines, experience of prospecting deposits of Bou-Azzer-type in Tuva //Materialy po geologii Tuv. ASSR. Vyp. V. Kyzyl: Tuvinskoye kn. Izd-vo, 1981. – p. 150-161.
17. Ore formations in Tuva /V.V. Zaikov, V.I. Lebedev, V.G. Tyulkin et al. Novosibirsk: Nauka. Siberian Branch, 1981. – 200 p.
18. Baroudi Z. Contribution a l'etude Metallogenique des Mineralisations Mercuro-Argentiferes du District d'Imiter Saghro Oriental (Anti-Atlas, Maroc). These Universite de Marrakech, 1992. – 188 p.
19. Baroudi Z. et al. Mineralisations Polimetalliques Argentiferes d'Imiter Jbel Sagho (Anti-Atlas, Maroc): Mineralogy, Evolution des Fluids Mineralisatiures et Mecanismus de Depots // Chronique de la Recherche Minierc, 1999. – P. 91-111.
20. Baroudi Z. Le Gesmen Ag-Hg d'Imiter (Anti-Atlas Oriental): Mineralisations de depot. 2002. – 155 p.
21. Baumann L. Die Mineralparagenesen des Erzgebirges — Characteristic und Genese. Freiberger Forsch. Leipzig, H.C. 230, 1968. – p. 217-233.
22. Borisenko AS, Lebedev VI, Borovikov AA, Pavlova GG, Kalinin YuA, Nevol'ko PA, Maacha L, and Kostin AV. Forming conditions and age of native silver deposits in Anti-Atlas (Morocco). Doklady Earth Sciences 456 (2). 2014. – p.663-666.
23. Cheilletz A., Levresse G., Gasquet D., Azizi-Samir M.R., Zyadi R., Archibald D.A., Farrar E. The Giant Imiter Silver Deposit: Neoproterozoic Epithermal Mineralization in the Anti-Atlas. Morocco // Mineralium Deposita. Vol. 37. 2002. – P. 772-781.
24. Cheilletz A., Gasquet D., Filali F., Douglas A., Nespolo M. A Late Triassic 40Ar/39Ar Age for the Ei Hammam high-REE Deposit (Morocco): Mineralization Related to the Central Atlantic Magmatic Province // Mineralium Deposita. Vol. 45. 2010. – P. 323-329.
25. Gasquet D. Genése d'un Pluton Composite Tardi-Hercynien. Le massif du Tichka, Haut Atlas Occidental (Maroc): Thése d'etat. Nancy, 1991. – 413 p.
26. Gasquet D., Levresse G., Cheilletz A., Azizi-Samir M.R., and Mouttaqi A. Contribution to a Geodynamic Reconstruction of the Anti-Atlas (Morocco) During Pan-African Times with the Emphasis on Inversion Tectonics and Metallogenic Activity at the Precambrian-Cambrian transition // Precambrian Research. Vol. 140. 2005. – P. 157-182.
27. Lebedev V.I. Ore-magmatic Systems of Arsenide-Cobalt Deposits / Editor Doktor of Geology, prof. A.A. Obolenskii. – Kyzyl: TuvIENR SB RAS, 2003. – 132 p.
28. Lebedev V.I., Maacha L., Zouhair M., El Ghorfi M., Borisenko A.S., Kalinin Yu.A., Pavlova G.G., Nevolko P.A., Ayriyants A.A., Borovikov A.A., Gaouzi, Derbal M., Berrada M.T., Aristov

V.V., Zadorozhny D.N., Zelikson B.S., Zverev S.N., Titov V.I. Criteria for predication of industrial vineralization in the Imiter ore field (Marocco) / Ed.-in-chief Acad. RAS V.V. Yarmolyuk. Kyzyl: TuvIENR SB RAS, 2016. – 264 p.
29. Lebedev V.I., Maacha L., Zauchair M., Sadiqqi F., Borisenko A.S., Kalinin Iu.A. Cobalt, nickel, gold and arsenic district: chemical composition and zonation / Editor: doctor of geology, acad. RAS Yarmoliuk V.V. – Marrakesh-Kyzyl: TuvIENR SB RAS, 2016. -77 p.
30. Leblanc M. Les formations infracambriennes de Bou Azzer (Anti-Atlas central, Maroc): lithostratigraphie, tectonique et position structurale: Service G□ol. Maroc Notes M□m., v. 34, no. 254, 1973. – p. 7-14.
31. Leblanc M. Co-Ni arsenide deposits with accessory gold in eltramafic rocks from Morocco //Can. J. of Earth Sciences, v. 77, № 1. 1986. – p. 162-175.
32. Levresse G. Contribution a l'etablissement d'un Modele Genetique des Gisements d'Imiter (Ag-Hg), Bou Madine (Pb-Zn-Cu-Ag-Au), Bou Azzer (Co, Ni, As, Au, Ag) Dans l'Anti-Atlas Marocain. – Institut National Polytechnique de Lorraine, 2001. – 218 p.
33. Les Minéralisations de cobalt associées à la série ophiolitique. Boutonnière de Bou-Azzer El Graara. Anti-Atlas Maroc // Lhou Maacha, Mohamed Zouhair, Mustapha El Ghorfi, Abdelahak Kerfal, Maati Mhaili, Driss Elbouhli, Khalid Laarbata, Ahmed Smouh; Boris Obratzov, Vladimir Lebdev, Aleksandr Borissinko, Raisa Vinogradova et Stanislav Zverev / Systèmes Métallogéniques du Maroc, Volume 2/20; editors Lhou Maacha et Mohammed Zouhair. Marrakesh, Managem. 2015. – 438 p.
34. Maacha L., Lebedev V.I., Sadiqqi F., Borisenko A.S., Pavlova G.G. Arsenide Deposits of the Bou Azzer ore district (Anti-Atlas metallogenic Province) and their Economic outlook ; editor: acad. RAS, doctor of geology V.V.Yarmolyuk.– Kyzyl: TuvIENR SB RAS, 2015. – 66 p.
35. Pavlova G.G., Borisenko A.S., Goverdovskii V.A., Travin A.V., Zhukova I.A., Tretyakova I.G. Permian-Triassic magmatism and Ag-Sb mineralization in southeastern Altai and northwestern Mongolia. Russian Geology and Geophysics 49. 2008. – p.545-555.
36. Pavlova G.G., Borisenko A.S. The Age of Ag-Sb Deposits of Central Asia and their Correlation with other Types of Ore Systems and Magmatism // Ore Geol. Rev. № 35 (2), 2009. – P. 164-185.
37. Popov A., Millar G., Belhaj O., Sermat R., Fettouhi A. Gisement Argentife`re de Zgounder: Etude des Minerralisations et des Roches Encaissantes Porteuses de Sulfures. – Unpublished report (ONHYM), 1989. – 15 p.
38. Popov A.G. Gisement Argentifere d'Imiter Etude Mineralogique, Paragenese et Zonalite du Gisement. – Oxford, Juillet, 1995. – 234 p.
39. Rapport Relatif aux travaux de Recherches geologiques Assompleis pendant lacampagne 1992-1993 dans La Region des gisements de cobalt de Bou-Azzer (Anti-Atlas, Maroc). // - Macha L., Azizi S.M.R., Obraztov B.V., Lebedev V.I., Morgunov Y.I., Tchirva I.S., Vinogradova R.A. (Contr.№ 413-1424590./1154). Serv.Geologie Compagnie Tifnout Tiranimine O.N.A., Maroc. 1994. – 468 p.
40. Rapport d'information mensuel Sur les études du groupe d'experts de la compagnie russe « OZGEO », menées dans la région minière de Bou Azzer / S. Zverev, V. Lébédev, V.Titov, Y. Kalinine, V. Goverdovsky, A. Ayriants, K. Soloviev, N. Paouli, K. Kisselev // Compagnie minière de Tifnout Tiranimine Managem, Mine de Bou-Azzer (Maroc). Bou Azzer, 2015. – 97 p.
41. Rapport Relatifaux Travaux de Recherches Geologiques Assompkis Pendant Lacampagne 1992–1993 Dans La Region des Gisements de Cobalt de Bou-Azzer (Anti-Atlas, Maroc) / Maacha L., Azizi S.M.R.,Obraztsov B.V., Lebedev V.I., Morgunov J.I., Tchirva I.S. – Servce Geologic C.T.T. O.N.A. Association Nationale de Russia pour la realizition des travaux geologiques a l'eteriuz V/O Zaroubezhgeologia. 1994. – 543 p.
42. Skacel J. Silver Ore Deposits in the Antiatlas of Southern Morocco // Geologicky Pruzkum. № 17 (6). 1975. — P. 175-178.
43. Smeykal S.D. Geology and Metallogeny of the Zgounder Silver Deposit // Mines et Geologie. № 36. 1972. – P. 33-42.

44. Tretiakova I.G., Borisenko A.S., Lebedev V.I., Pavlova G.G., Goverdovsky V.A., Travin A.V. Cobalt mineralization in the Altai–Sayan orogen: age and correlation with magmatism. Geology and Geophysics 51. 2010. – p.1078-1090.
45. Tuduri J. Processus de Formation et Relations Spatio-Temporelles des Mineralisations a or et Argent en Contexte Volcanique Prec-ambrien (Jbel Saghro, Anti-Atlas, Maroc). Implications Sur les Relations Deformation-Magmatisme-Volcanisme Hydrothermalisme: These doctorat. – France: Universite d'Orleans, 2004. – 379 p.
46. Tuduri J. Processus de Formation et Relations Spatio-Temporelles des Mineralisations a or et Argent en Contexte Volcanique Precambrien (Jbel Saghro, Anti-Atlas, Maroc). Implications Sur les Relations Deformation-Magmatisme-Volcanisme Hydrothermalisme: These doctorat. – France: Universite d'Orleans, 2004. – 379 p.
47. Tuduri J., Bourdier J.L., Chauvet A., Barbanson L., Badra L. Modèle de Formation du Gisement d'argent d'Imiter (Anti-Atlas Oriental, Maroc) // Nouveaux Apports de l'analyse Structurale et Minéralogique. Comptes Rendus Geosciences. № 338. 2006. – P. 253-261.
48. Vargas J.M. Etude Metallografique des Mineralisations Mercuro-Argentifere d'Imiter: Fondation Scientifique de la Gologie et de applicatioe, Nauey. – 1983. – 60 p.
49. Westphal M., Montigny R., Thuizar R., Bardon C., Bossert A., Hamzeh R., Rolley J.P. Paléo-magntisme et Datation du Volcanisme Permien, Triasique et Crétacé du Maroc // Canadian J. of Earth Science. Vol. 16. 1979. – P. 2150-2164.

ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТЬ ВОЗРОЖДЕНИЯ КОБАЛЬТОВОГО ПРОИЗВОДСТВА В ТУВЕ

В.И. Лебедев

Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск, Россия

Рудообразующая система, в результате функционирования которой в позднем палеозое-раннем мезозое (310-280 Ма) образовалось месторождение жильных серебро-золото-висмут-никель-кобальтовых арсенидных руд, совмещена с областью сочленения Восточно-Таннуольского антиклинория и Западно-Таннуольского синклинория по зоне Убсунур-Баянкольского долгоживущего разлома глубинного заложения. Рудное поле Хову-Аксынского месторождения приурочено к сложно построенному тектоническому блоку – узлу пересечения разломов северо-восточного и северо-западного простирания, в котором с максимальной интенсивностью проявились тектонические, магматические и гидротермальные процессы [1, 8, 9, 12, 13].

Месторождение Хову-Аксы является эталонным объектом арсенидной никель-кобальтовой (пятиэлементной) жильной формации. Геолого-структурная позиция месторождения определяется его локализацией в горстантиклинали, ядро которой сложено осадочно-вулканогенными образованиями серлигской свиты нижнего кембрия, а крылья – силурийскими терригенно-карбонатными отложениями верхней подсвиты чергакской свиты и терригенными – хондергейской свиты, туфогенно-вулканогенными образованиями кендейской свиты нижнего девона и песчано-мергелисто-алевролитовыми осадками илеморовской свиты живетского яруса. Эти стратифицированные толщи прорваны посторогенными субщелочными габброидами и граносиенитами, а также дайками различного состава – диабазами, порфиритами, долеритами, сиенит-порфирами [8].

Горно-обогатительный комбинат «ТУВАКОБАЛЬТ» осуществлял в 1970-1991 гг. отработку серебро-кобальтовых арсенидных руд месторождения Хову-Аксы и их гидрометаллургический передел с получением коллективного концентрата по аммиачно-карбонатной технологии [10, 11]. За 20 лет производственной деятельности на штольневых отвалах накоплены громадные количества жильной массы, содержащей арсениды и сульфиды, а на промышленной площадке в пяти картах захоронения складировано более 2 млн. м^3 отходов гидрометаллургического передела. Технология переработки руд и проект основных производственных объектов комбината был выполнен институтом «ГИПРОНИКЕЛЬ» по добыче и переработке 70 тыс. т руды в год с содержанием кобальта 1,19% и параметрами извлечения ценных компонентов: кобальт – 78%, никель – 80%, медь – 56%. Технические показатели производительности гидрометаллургического цеха по переработке товарной руды, несмотря на несоответствие проектным требованиям к ее качеству, были достигнуты к 1974 г. и стабильно выдерживались вплоть до остановки комбината в 1991 г. Это стало возможным благодаря целенаправленному совершенствованию аммиачно-автоклавной технологии извлечения главных ценных компонентов из арсенидных руд. Выпускаемый коллективный кобальтовый концентрат содержал: 11-14 % кобальта, 17% никеля, 12% меди. Концентрация мышьяка, как вредной примеси, не должна была превышать 2,5%. Окончательный металлургический передел производимого концентрата осуществлялся на Уфалейском никелевом заводе [10, 11].

Через два года после ввода в эксплуатацию и отработки 46 блоков по жилам Южного участка ГОК «ТУВАКОБАЛЬТ» был переведен в категорию планово-убыточных предприятий Минцветмета СССР в связи: с высокой себестоимостью производимого товарного продукта при низких внутригосударственных ценах на кобальт; неполнотой и низкой степенью извлечения ценных компонентов из руд; необеспеченностью подготовленными к выемке промышленными запасами кобальтовых руд нужного качества; непомерными затратами на содержание сформированной инфраструктуры. Для повышения эффективности производства был предпринят ряд мер, в том числе: введен понижающий коэффициент на содержание кобальта в разведочно-эксплуатационных блоках (0,3 – 1972-1974 гг.; 0,5 – 1976-1990 гг.). Это было обосновано

не полным подтверждением запасов металла в маломощных арсенидно-карбонатных жилах при их отработке на Южном участке месторождения. В процессе отработки месторождения: 1) совершенствовалась технология гидрометаллургического передела арсенидных руд [11]; 2) проводились НИР и НИОКР по созданию технологий глубокой комплексной переработки руд для получения конечных товарных продуктов повышенной ценности (кобальтовых солей высокой чистоты, металлических порошков, серебряного промышленного продукта и др.) [4, 5, 6, 10, 11]; 3) оптимизировалась система отработки рудных тел; 4) продолжались геологоразведочные работы с целью наращивания запасов кобальтовых руд [2, 9].

Технико-экономические показатели работы комбината «ТУВАКОБАЛЬТ» свидетельствуют о том, что несмотря на добычу руды наименее производительной и наиболее дорогостоящей системой отработки, в структуре себестоимости производимого продукта преобладали затраты передела обогащения (62,5 %). Значительного снижения себестоимости можно было бы достичь за счет введения в действующую технологическую схему операции предварительного обогащения, которая позволяла улучшить качество товарной руды при одновременном уменьшении объемов ее переработки и сохранении количества извлекаемых в концентрат металлов. Анализ технико-экономических показателей деятельности Хову-Аксынского рудника и гидрометаллургического цеха, в том числе за 1985 г., позволяет ориентировочно оценить упущенные экономические возможности при производстве коллективного Co+Ni+Cu концентрата. Без учета стоимости Ni и Cu они оцениваются в 706,9 тыс. $/год. Сквозная эффективность кобальтового производства на базе освоения Хову-Аксынского месторождения с учетом учтенной прибыли Уфалейского никелевого завода от реализации металлического кобальта, полученного из поставленного комбинатом концентрата (в ценах 1985 г.), оценена в 3,15 млн. $ США. За период 1991-2000 гг. цена кобальта на мировом рынке не была постоянной – изменялась от 22 до 72 $/kg. На Лондонском рынке малых металлов в 1996 г. цена 1 т кобальта с минимальной чистотой 99,8% колебалась от 48250 до 59392 $/t [7], а в 1999 г. – от 39400 до 45000.$/t. Стоимость реализованных 305 т кобальта в концентрате по ценам 1985 г. составила 7,3 млн. $, а при средних ценах на Европейском рынке за последние 5 лет (41,5 $/kg) – превысила бы 12 млн. $. Это свидетельствует о значительных упущенных возможностях и высоком экономическом потенциале рекомендуемого к возрождению кобальтового производства в Туве. Создание эффективного производства потребует внедрения разработанной в ТувИКОПР СО РАН технологии и оборудования для глубокой комплексной переработки арсенидных кобальтовых руд с выпуском ценных товарных продуктов в виде металлических Co-Ni-Cu порошков, кобальтовых солей, пигментов-красителей и др. Балансовые запасы кобальта и никеля по промышленным категориям ($B+C_1$) на 01.01.2008 г. составляют: Co – 7590 т (среднее содержание 2,26%), Ni – 9900 т (2,96 %). Запасы категории C_2 оцениваются соответственно: Co – 5570 т (1,71 %), Ni – 6500 т (2,0 %). Учтенные запасы попутных компоненты в 358 тыс. т арсенидных руд Северного (224 тыс. т) и Южного (134 тыс. т) участков составляют: Cu – 2200 т (0,61 %), Bi – 327,7 т (0,09 %), Ag – 50,9 т (142,1 г/т), As – 49 тыс. т (13,7%). Объем оставшихся в недрах ресурсов ценных компонентов превышает запасы, утвержденные ГКЗ СССР в 1964 г. на начало проектирования ГОК "ТУВАКОБАЛЬТ". Обеспеченность запасами с учетом прироста, полученного в 1986-1991 гг. на северо-западном фланге Северного участка, по прогнозным оценкам, выполненным в ТувИКОПР СО РАН, составит около 20-25 лет.

Таблица 1.

Характеристика промышленных запасов Хову-Аксынского месторождения (по состоянию на 01.06.1993 г.)

Категория запасов	Компонент	Запасы: руда – в тыс. т; металлы – в тоннах; содержание металлов – в %, серебро и золото – в г/т			
		По месторождению Хову-Аксы	Участок Южный	Участок Северный	Участки Промежуточный Средний и др.
Главные компоненты					
$B+C_1$	Руда	353	93	216	44
	Кобальт	7824 (2,22)	2533 (2,53)	4689 (2,17)	782 (1,78)
	Никель	10100 (2,86)	1400 (1,51)	6600 (3,06)	2100 (4,77)
C_2	Руда	343	40	201	102
	Кобальт	5708 (1,66)	996 (2,49)	3928 (1,95)	784 (0,77)
	Никель	6600 (1,92)	800 (2,0)	4400 (2,19)	1400 (1,37)
$B+C_{1+2}$	Руда	696	133	417	146
	Кобальт	13532 (1,94)	3349 (2,52)	8617 (2,07)	1566 (1,07)
	Никель	16700 (2,4)	2200 (1,65)	11000 (2,64)	3500 (1,37)
Попутные компоненты					
C_2	Руда	387	134	214	39
	Висмут	342 (0,09)	39 (0,03)	253 (0,12)	50 (0,13)
	Мышьяк	54200 (14,01)	20000 (14,9)	27800 (13,0)	6400 (16,41)
	Медь	2400 (0,62)	700 (0,52)	1400 (0,65)	300 (0,77)
	Серебро	Руд=230; 51 (222)	9 (70)	42 (194)	? (24-320)
	Золото	? (0-27,3)	? (0-10)	? (0-15)	? (0-27,3)

Суммарное количество кобальта в недрах превышает 13,5 тыс. т, а серебра (в контурах промышленных блоков первичных руд и в околорудно-измененных породах с низким содержанием кобальта) – 50 т. Большая часть промышленных запасов и прогнозных ресурсов расположена на глубоких горизонтах и для их отработки необходима проходка шахтного ствола и уклонов [3, 8].

ТувИКОПР СО РАН получены геолого-геохимические данные об экологической ситуации в районе Хову-Аксынского месторождения собственно кобальтовых арсенидных руд, которые позволяют обсудить следующие проблемы:

1) геоэкологические последствия долговременного взаимодействия техногенной и природной систем. Выявить пути миграции токсичных компонентов в окружающею среду;
2) необходимые и достаточных мероприятия по рекультивации карт захоронения отходов гидрометаллургического передела арсенидных кобальтовых руд;
3) оценка стоимости ресурсов рудных компонентов в картах захоронения для снижения затрат на ремедиацию территорий и возможное получение экономической выгоды.

Карты захоронения (рис. 1) представляют собой в плане четырехугольники размерами 250×50 м, обвалованные дамбами из грунтов.

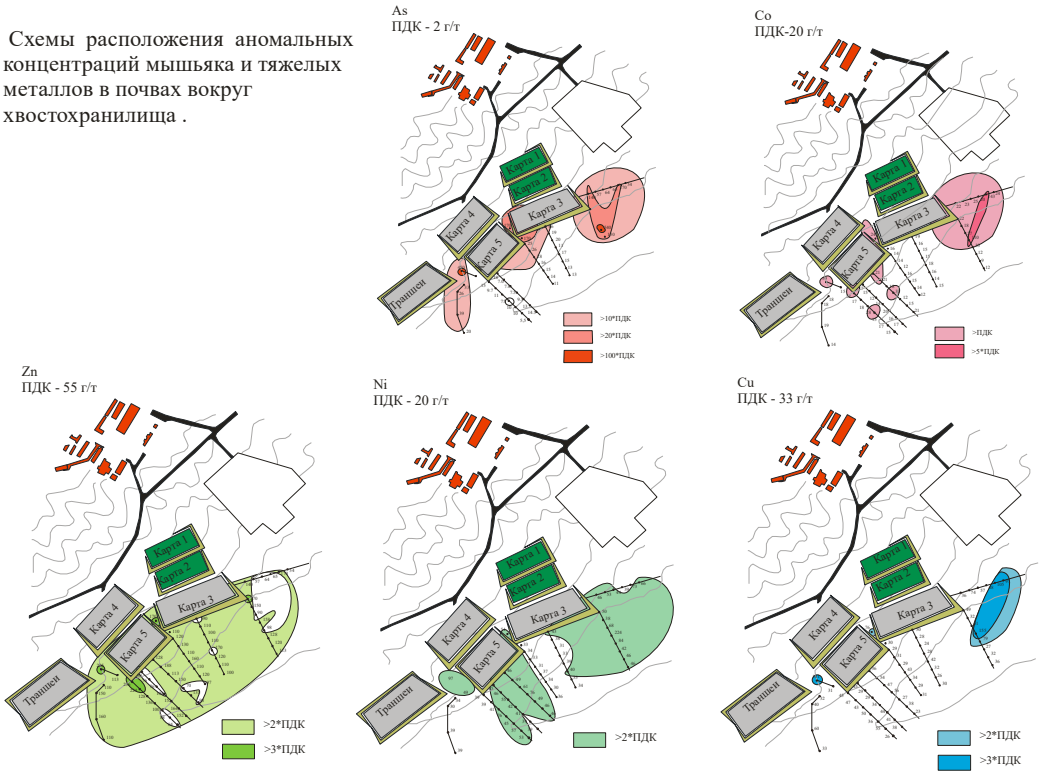


Рис. 1.

На грунты, слагающие дно и борта емкостей дресвяно-щебенистые с супесчаным и песчаным заполнителем и обладающие значительной фильтрационной способностью (коэффициент фильтрации колеблется от 13 до 22 метров в сутки), положен противофильтрационный экран из полиэтиленовой пленки толщиной 2 мм. Пленка укладывалась на подстилающий слой из песка толщиной 20 см и засыпалась защитным песчаным слоем толщиной 40 см. После осветления жидкой фракции пульпы в картах захоронения и последующего уплотнения твердого осадка хвостов, было предусмотрено использование передвижного насосного агрегата для периодической откачки осветленной воды в гидрометаллургический цех с целью повторного использования в технологическом процессе. Оставшиеся в картах захоронения растворы в условиях аридного климата постепенно испарялись. За время хранения произошли существенные изменения в распределении элементов в картах захоронения. Скорость реакций в веществе отходов существенно выше, поскольку, во-первых, это тонкодисперсное вещество после дробления, что увеличивает поверхность, а соответственно и скорость реакции, а во-вторых, после переработки, металлы и мышьяк находятся в окисленной легко выщелачиваемой форме. Изначально неоднородные толщи имели зональность, связанную с выщелачиванием металлов из песчанистых слоев и концентрацией на глинистых слоях. Кроме того, в траншеях, где отсутствует инфильтрационный барьер, шла миграция элементов в подстилающие породы. Причем разброс максимальных, минимальных и средних значений для каждой карты существенно различается. Основной экологический риск загрязнения окружающей среды связан с ветровой эрозией тонкозернистого материала, заполняющего карты захоронения (рис. 2 – схемы аномальных содержаний компонентов). Цепочка распространения металлов и мышьяка в окружающую среду следующая: отходы → почвы → метеорные воды → природные водоемы.

Проведенные в летнее время полевые исследования показали существенные превышения над ПДК в почвах по всем компонентам (As - до 250 раз, Co – до 5 раз, Ni – до 10 раз). Для оценки реального экологического риска необходимо проведение мониторинга состава почв и природных вод в различные сезоны. Кроме того, существует риск выщелачивания металлов и мышьяка поровыми водами и со временем перенос в грунтовые воды (верховодку). Как показывают предыдущие исследования, доля легкоподвижных форм может превышать 50%. При любом катастрофическом событии (землетрясение, высокий уровень осадков, повреждение дамб) заражение охватит большие площади.

Рис. 2. Обогатительный комплекс гравитационного обогащения (разработка Бурдина Н.В. и др. [9-11]

Сырьевые ресурсы Хову-Аксынского месторождения позволяют возродить горно-металлургическое производство, ориентированное на добычу и глубокую переработку арсенидных никель-кобальтовых руд и отходов гидрометаллургического передела ГОК "ТУВАКОБАЛЬТ". Для реализации этой цели в ТувИКОПР СО РАН проведены научные и опытно-конструкторские исследования по разработке экологически щадящих технологий комплексного извлечения ценных компонентов из арсенидных руд сложного состава (фото. 1), а также производства новых видов товарной продукции на основе кобальта, никеля, меди, мышьяка, благородных металлов (рис. 3).

Рис. 3. Установка высокотемпературного выщелачивания (разработка к.т.н. Каминского Ю.Д. и др. [11])

Главной задачей исследований являлась оценка перспектив возрождения кобальтового производства с выпуском продукции в прежних масштабах, но на новой технологической и технической базе при ориентации на первоочередную переработку техногенных отходов гидрометаллургического передела арсенидных руд месторождения Хову-Аксы.

Для возобновления кобальтового производства в Туве, наряду с обеспечением ритмичного целевого финансирования реализации проекта, восстановлением инженерных сетей энерго-, тепло-, паро-, воздухо- и водоснабжения, ревизией, ремонтом и укомплектованием оборудования основных, вспомогательных и инфраструктурных мощностей наукоемкого горно-металлургического предприятия, целесообразна синхронная и опережающая организация хозяйствующих субъектов с быстрым циклом оборота, благодаря чему может быть обеспечен приток средств, в том числе для выпуска новой товарной продукции. С этой целью, синхронно завершением научно-исследовательских работ по адаптации новых технологий гидрометаллургического передела, предлагается следующая последовательность проведения работ:

- ***Этап 1 –*** адаптация опытно-промышленной установки высокотемпературного выщелачивания (ВТВ-50), внедренной на Медном заводе ОАО «НОРНИКЕЛЬ», к техногенному сырью ГОК «ТУВАКОБАЛЬТ» и создание технологического комплекса для извлечения серебра, кобальта, никеля, меди, мышьяка, золота и висмута из хвостов гидрометаллургического передела для промышленного производства товарных продуктов в виде чистых металлов и их солей.
- ***Этап 2*** – отработка технологии обогащения рудного сырья, с использованием накопленных рудных отвалов для их промышленной переработки с целью получения товарных продуктов в виде чистых металлов и их солей.
- ***Этап 3*** – проектирование возрождаемого рудника и необходимой горнопромышленной инфраструктуры на участке «Северный», включающей: карьер открытой разработки залежи сульфидизированных скарнов с секущими ее серебро-кобальтовыми арсенидно-карбонатными жилами; тепло-энергетический комплекс; узел рудоподготовки; гидрометаллургический комплекс; производственные здания и сооружений.
- ***Этап 4 –*** проектирование, оснащение и запуск универсальных технологических линий для переработки не только кобальт-арсенидного, но и других видов минерального сырья месторождений Тувы, освоение которых войдет в ареал технологических и экономических интересов предприятия.

На ***первом этапе*** возрождения кобальтового производства в Туве, первоочередной должна стать переработка лежалых шламов гидрометаллургического передела, обусловленное тем, что:

- переработка шламов не нуждается в капитальных вложениях на горно-подготовительные и подземные добычные работы, не велики затраты на измельчение техногенных отходов, а каждые 100 тыс. т шламов в среднем содержат: кобальт – 200 т, никель и медь – по 150 т, цинк – 10 т, серебро – 10 т, золото – 6 кг. Всего извлекаемых ценных продуктов на сумму более 10 млн. долларов США;
- внедрение технологии первичного гравитационного обогащения [4, 5, 6] на базе разработанных в ТувИКОПР СО РАН обогатительных комплексов;
- создание модульного гидрометаллургического производства [11] на основе адаптации обогатительной установки ВТВ-50 (рис. 3) и введенной в эксплуатацию на Медном заводе ОАО «Норникель» для извлечения платиноидов из шлаков переработки сульфидных медно-никелевых руд, позволят организовать извлечение ценных компонентов, как из техногенных отходов, так и из привозных концентратов, содержащих благородные и редкие металлы;
- переработка техногенного сырья и концентратов позволит приступать к восстановлению рудничного комплекса и необходимых вспомогательных служб. К первоочередной переработке принимаются шламы, размещенные в карте захоронения № 1 как наиболее близко расположенные к месту их обогащения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ: грант 10-05-64093.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богомол А.А. Структура рудного поля и закономерности локализации и оруденения Хову-Аксынского кобальтового месторождения: Автореф. дис. … канд. геол.-мин. наук. М., 1971. – 17 с.
2. Борисенко А.С., Лебедев В.И. Физико-химические условия образования руд Хову-Аксынского кобальтового месторождения //Гидротермальное низкотемпературное оруденение и метасоматоз. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1982. – с. 142-157.
3. Борисенко А.С., Лебедев В.И., Тюлькин В.Г. Условия образования гидротермальных кобальтовых месторождений. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1984. – 172 с.
4. Бурдин Н.В., Лебедев В.И. Способ извлечения тонких тяжелых компонентов из россыпных и рудных месторождений и обогатительный комплекс для его осуществления. /Патент РФ №2162746. М.: РОСПАТЕНТ ФИПС: Бюл. №4, 2001. – 10 с.
5. Бурдин Н.В., Лебедев В.И. /Технология гравитационного извлечения мелкого золота/ Журнал «Обогащение руд» №1. 2008 г. стр. 13-15.
6. Бурдин Н.В., Гребенникова В.В., Лебедев В.И., Бурдин В.Н. /Аппараты, технологии гравитационного извлечения цветных минералов, металлов и вопросы биоэкологи. / Журнал «Цветные металлы» №3. 2008 г. с. 38-42.
7. Бюллетень иностранной коммерческой информации", N 97, 1996.
8. Лебедев В.И. Морфология Хову-Аксинского рудного поля //Материалы по геологии Тувинской АССР. Вып. 3. Кызыл: Тувинское кн. изд-во, 1974, с. 81-105.
9. Лебедев В.И. Рудномагматические системы эталонных арсенидно-кобальтовых месторождений. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1998. – 136 с.
10. Изучение вещественного состава серебросодержащего сырья, разработка технологии его добычи и способов извлечения серебра из текущего производства и из карт захоронения отходов комбината «Тувакобальт»: Отчёт о НИР "ГКО СО РАН / Науч. руководитель докт. геол.-мин. наук В. И. Лебедев. - Кызыл, 1992. – с. 215
11. Создание технологий и оборудования высокоэффективной экологически безопасной переработки минерального сырья и техногенных отходов (на примере объектов горнопромышленных агломераций Тувы и сопредельных регионов): Сводный отчет по конкурсному проекту СО РАН № 28.4.8. (2004-2006 гг.) / Науч. рук. канд. тех. наук Ю.Д. Каминский; отв. ред. докт. геол.-мин. наук В.И.Лебедев. – Кызыл: ТувИКОПР СО РАН, 2006. – 116 с.
12. Унксов В.А. Некоторые черты металлогении и геохимии кобальта //Зап. Всесоюзн. минералог. о-ва. ч. 83, вып. 4, 1954. – с. 23-30.
13. Унксов В.А. Об особенностях двух главных типов мышьяково-никель-кобальтовых месторождений //Труды ВСЕГЕИ. Нов. сер., вып. 60. Л., 1961. – с. 133-138.

EXPEDIENCY OF REGENERATION OF COBALT PRODUCTION IN TUVA

V.I. Lebedev

V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia

The ore-forming system formed by functioning in late Paleozoic-early Mezozoic of vVeinous silver-gold-bismuth-nickel-cobalt arsenide ores (310-280 Ma) is combined with the juncture area of Eastern-Tannuol anticlinorium and Western Tannuol synclinorium along Ubsunor-Bayankol deep level preexistent faults. The ore cluster of Khovu-Aksy deposit is limited by compound tectonic block – fault intersection node of north-eastern and north-western trend where tectonic, magmatic and hydrothermal processes are exposed with maximum intensity [1, 8, 9, 12, 13].

Khovu-Aksy deposit is a benchmark object of arsenide arsenide nickel-cobalt (five element) veinous formation. The geological-structural position of the deposit is determined by its localization in horst-anticline, its core is formed by sedimentation-volcanogenic formations of serlig suite of the lower Cambrian, and wings – by Silurian terrigenic-carbonate deposits of the upper subsuite of Chergak suite and terrigenic – Khondergei suite, tufaceous-volcanogenic formations of Kendei suite of the Lower Devonian and sand-marly-aleurolitic sedimentations of Ilemorov suite of the Givetian Stage. These stratified rock masses are intruded by post-orogen subalkalic gabbroids and granosyenites and dikes of different composition – diabases, porphyrites, dolerites, syenites-porphyries [8].

In 1970-1991 «TUVACOBALT» ore mining and processing enterprise processed silver-cobalt arsenide ores of Khovu-Aksy deposit and performed their hydrometallurgical processing to produce bulk concentrate by ammonia-carbonate technology [10, 11]. After more than 20 years of operation the adit dumps piled tremendous amounts of vein tonnage containing arsenides and sulfides, the disposal pits of the industrial site store more than 2 million cubic meters of arsenious wastes of hydrometallurgical conversion. Ore processing technologies and main industrial facilities of the enterprise were designed by «GIPRONICKEL» Institute to produce and process annually 70 thousand tons of ore with cobalt content 1.19% with following extraction parameters of valued components: cobalt – 78%, nickel – 80%, copper – 56%. Technical performance of the hydrometallurgical plant processing commercial ore, notwithstanding their non-compliance with design quality requirements, were achieved by 1974 and steadily maintained until shutdown of the enterprise in 1991. This was made possible by expedient improvement of the ammonia-autoclave extraction of main valued components from arsenide ores. The produced bulk cobalt concentrate contained: cobalt – 11-14 %, nickel – 17%, copper – 12%. Concentration of arsenic as a contaminant impurity was not to exceed 2.5%. Final metallurgical conversion of the produced concentrate was finally metallurgically conversed at Ufalei Nickel Plant [10, 11].

Two years after commissioning and processing 46 blocks on the veins of the Yuzhny area «TUVACOBALT» ore mining and processing enterprise was reclassified as a planned unprofitable company of the Ministry of Non-ferrous Metallurgy of the USSR because of: high production cost against the background of low domestic price of cobalt; incomplete and low extraction recovery of valued components from the ores; lack of prepared for mining commercial stock of cobalt ores of required quality; overspending to maintain the available infrastructure. Measures to improve performance of the enterprise included: decreasing coefficient for cobalt content in exploratory blocks (0.3 – 1972-1974; 0.5 – 1976-1990). This was justified by incomplete validation of metal reserves in narrow arsenide o-carbonate veins mined in the Yuzhny area of the deposit. During mine development: 1) hydrometallurgical conversion of arsenide ores was improved [11]; 2) Research and development to improve deep conversion of ores to produce finished commercial products with enhanced value (high purity cobalt salts, metallic powders, commercial silver products, etc.) [4, 5, 6, 10, 11]; 3) system of ore body development was optimized; 4) geological exploration was continued to buildup cobalt ore reserves [2, 9].

Technical-economic performance of «TUVACOBALT» enterprise point to the fact that notwithstanding ore mining by least productive and most expensive processing system it was the enrichment conversion costs that were dominant in the prime cost of the product (62,5 %). The prime cost

might be considerably reduced by adding to the flowchart an operation of roughing; this made possible to improve the quality of salable ore and at the same time decrease the throughput performance and maintain the quantity of metals extracted into the concentrate. Performance analysis of Khovu-Aksy mine and hydrometallurgical plant, the year of 1985 including, makes possible to estimate the loss of economic opportunities in production of bulk Co+Ni+Cu concentrate. Exclusive of cost of Ni and Cu they are estimated at annual $706.9 thousand. Through efficiency of cobalt production on the basis of Khovu-Aksy deposit development with accounted profit of Ufalei nickel plant from sales of metallic cobalt produced from the concentrate supplied by the Combine (prices of 1985), is estimated at $3.15 million. Over the period of 1991-2000 the price of cobalt in the global market varied from $22 to $72 per kg. In 1996 the price of 1 t of cobalt with minimum purity 99.8% varied from $48250 to $59392 per t [7], while in 1999 – from $39400 to $45000 per t. The price of sold 305 t of cobalt in the concentrate at the price of 1985 was $7.3 million, and at the average price at the European market over recent 5 years ($41.5 per kg) would have exceeded $12 million. This is evidence of considerable loss of opportunities and high economic potential of cobalt production in Tuva recommended for regeneration. To develop efficient production calls for implementation of developed in TuvICDNR (SO RAN) processes and equipment for deep integrated processing of arsenide cobalt ores to produce salable products in the form of metallic Co-Ni-Cu powders, cobalt salts, pigment dies, etc. As of 01.01.2008 commercial reserves of cobalt and nickel of industrial grades ($B+C_1$) are: Co – 7590 t (average content 2.26%), Ni – 9900 t (2.96 %). Reserves of grade C_2 are respectively estimated as: Co – 5570 т (1.71 %), Ni – 6500 т (2.0 %). Accounted reserves of secondary components in 358 thousand tons of arsenide ores in the Severny (224 thousand tons) and Yuzhny (134 thousand tons) areas are: Cu – 2200 t (0.61 %), Bi – 327.7 t (0.09 %), Ag – 50.9 t (142.1 g/t), As – 49 thousand tons (13.7%). The resource level of valued components remaining in the subsoil riches exceeds the stock approved by the State Reserves Committee of the USSR in 1964 – the year when design of "TUVA-COBALT" ore mining and processing enterprise was started. The reserves life with account of discovery made in 1986-1991 in the north-western flank of the Severny area by prognosis estimates made in TuvICDNR (SO RAN) is about 20-25 years.

Table 1

Characteristics of commercial reserves in Khovu-Aksy deposit (as of 01.06.1993 г.)

Reserve grade	Component	Reserves: ore – thousand tons; metals – tons; Metal content – %, silver and gold – g/t			
		Khovu-Aksy deposit	Yuzhny area	Severny area	Intermediate, medium areas, etc.
Main components					
$B+C_1$	Ore	353	93	216	44
	Cobalt	7824 (2.22)	2533 (2.53)	4689 (2.17)	782 (1.78)
	Nickel	10100 (2.86)	1400 (1.51)	6600 (3.06)	2100 (4.77)
C_2	Ore	343	40	201	102
	Cobalt	5708 (1.66)	996 (2.49)	3928 (1.95)	784 (0.77)
	Nickel	6600 (1.92)	800 (2.0)	4400 (2.19)	1400 (1.37)
$B+C_{1+2}$	Ore	696	133	417	146
	Cobalt	13532 (1.94)	3349 (2.52)	8617 (2.07)	1566 (1.07)
	Nickel	16700 (2.4)	2200 (1.65)	11000 (2.64)	3500 (1.37)
Secondary components					
C_2	Ore	387	134	214	39
	Bismuth	342 (0.09)	39 (0.03)	253 (0.12)	50 (0.13)
	Arsenic	54200 (14.01)	20000 (14.9)	27800 (13.0)	6400 (16.41)
	Copper	2400 (0.62)	700 (0.52)	1400 (0.65)	300 (0.77)
	Silver	Руд=230; 51 (222)	9 (70)	42 (194)	? (24-320)
	Gold	? (0-27.3)	? (0-10)	? (0-15)	? (0-27.3)

Total amount of cobalt in the subsoil riches exceeds 13.5 thousand tons, of silver (within the outline of industrial blocks of primary ores and altered wallrock with low cobalt content) – 50 t. Major part of industrial reserves and predicted reserves is in deep layers, to develop them requires a main shaft sinking and grading [3, 8].

TuvICDNR (SO RAN) produced geologo-geochemical data on the environmental situation in the area of cobalt arsenide ores of Khovu-Aksy deposit which make possible to discuss the following issues:

1) geoecological consiquences of long term interaction of man-made and natural systems. To find out the pathwaysof toxic components into the environment;
2) necessary and sufficient measures to rehabilitate disposal pits of the wastes of hydrometallurgical conversion of arsenide cobalt ores;
3) assessment of the cost of ore components resources in disposal pits to reduce costs of land remediation and, possibly, to make economic profit.

Disposal pits (Fig. 1) in plan view are quadrangle sizing 250×50 m, diked with dams constructed of ground materials.

Anomalous concentrations of arsenic and heavy metals in soils around the tailings dam

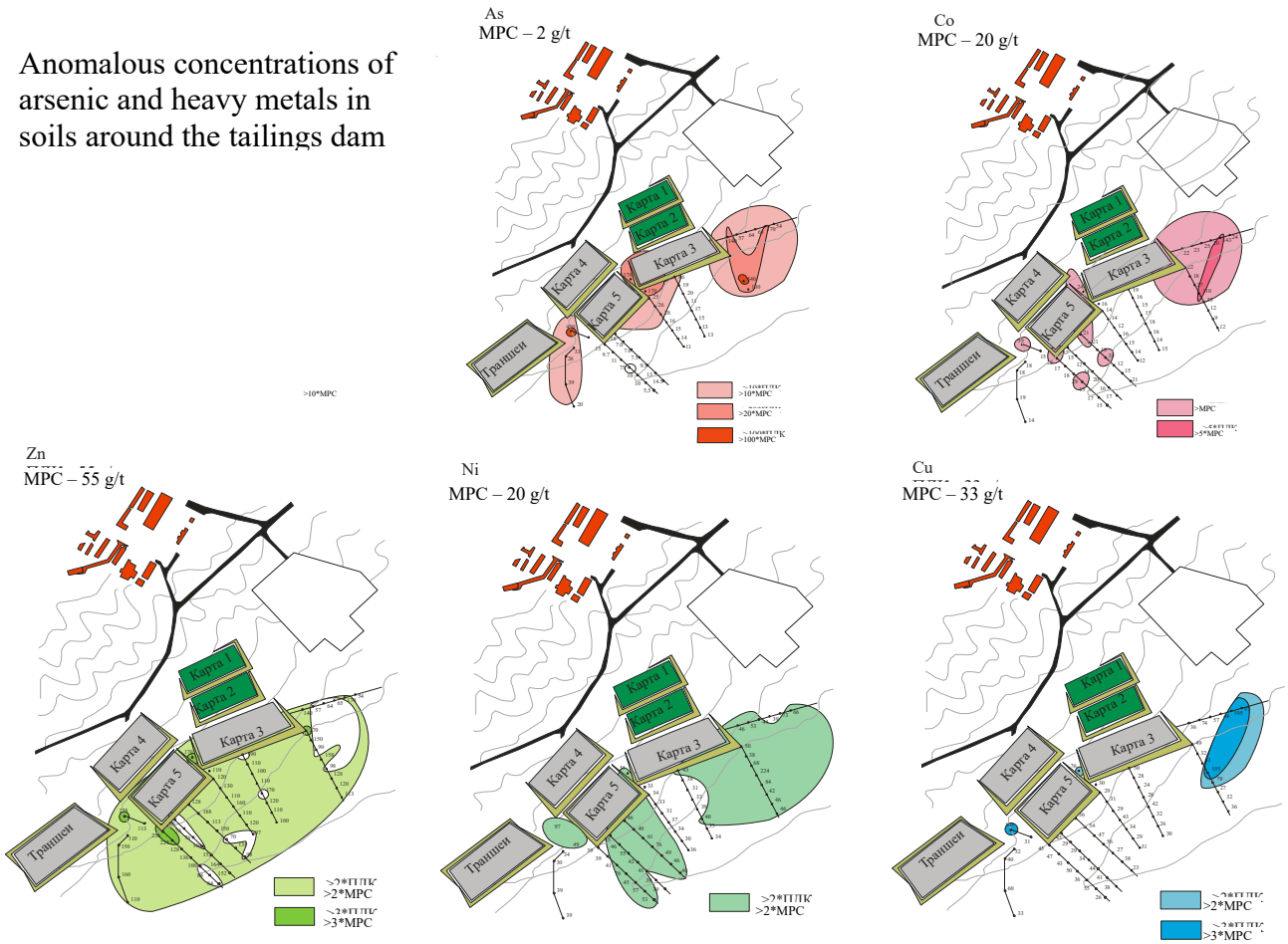


Fig. 1.

Soils forming the bottom and walls of the tanks are medium fine gravel and silty cobble with sandy-loam and sandy filling with considerable filtering capacity (filtration coefficient varies from 13 to 22 m/day), watertight diaphragm is made of polyethylene film 2 mm thick. The film was laid on 20 cm thick sand bed and filled with protective 40 cm thick sand layer. After clarification of the liquid fraction of the pulp in the disposal pits followed by compaction of the solid sediments of the tailings provisions were made to use mobile pumping unit to pump out clarified water into the hydro-

metallurgical plant to reuse in the process. Solutions remaining in the disposal pits gradually evaporated under conditions of arid climate. During storage distribution of elements in the disposal pits substantially changed. The reaction rate in the waste matter is considerably higher, because, first, this is fine substance after crushing, which considerably increases the surface area and, consequently, the reaction rate, second, after treatment metals and arsenic are in oxidized easily leached form. Initially zonation of heterogeneous bodies was connected with metal leaching from sandy layers and concentration on clay layers. Besides, in the trenches without infiltration barrier the elements migrated into the bed rock. The range of maximum, minimum and medium values in each pit varied substantially. Main environmental risk of contaminating the environment is associated with wind erosion of fine material filling the disposal pits (Fig. 2 – diagrams anomalous component content). The chain of metal and arsenic distribution into the environment is as follows: wastes → soils → meteor water → natural water reservoirs.

Field studies performed in summer periods showed considerable exceedance of maximum permissible concentrations in soils for all components (As – up to 250 times, Co – up to 5 times, Ni – up to 10 times). To assess real environmental risk requires monitoring of composition of soils and natural water in different seasons. Besides, there is risk of metal anв arsenic leaching by pore waters and transfer with time into underground waters (near-surface water). According to previous studies the part of thin forms can exceed 50%. In any catastrophic event (earthquake, high precipitation level, dam damage) contamination will cover great areas.

Fig. 2. Gravity concentration facility (developed by Burdin et al. [9-11]

Raw materials resources of Khovu-Aksy deposit make possible to regenerate ore mining and smelting oriented to extraction and deep processing of arsenide nickel-cobalt ores and wastes of hydrometallurgical conversion of "TUVACOBALT" ore mining and processing enterprise. To implement this idea TuvICDNR (SO RAN) performed scientific and design and experimental studies to develop reduced impact processes for integrated extraction of valued components from arsenide ores of complex composition (Photo 1), and produce new commercial product types on the basis of cobalt, nickel, copper, arsenic, noble metals (Fig. 3).

Fig. 3. High-temperature leaching unit
(developed by Kaminsky Yu.D. (Ph. D. (Chemistry)) et al. [11])

The primary goal of investigations was to assess the prospects of regenerating the cobalt production to produce products in previous scale, but on new technological and engineering basy with orientation to first and foremost process man-made wastes of hydrometallurgical conversion of arsenide ores of Khovu-Aksy deposit.

To regenerate cobalt production in Tuva, along with rhythmic target funding of project implementation, rehabilitation of energy-, heat, steam-, air- and water utilities, review, repair and procurement of equipment of main, auxiliary and infrastructure facilities it is expedient to organize in synchrony and in advance business units with fast turnover cycle - this will provide for the income of assets, to produce new commercial products including. For this purpose in synchrony with completion of scientific research to adapt new hydrometallurgical conversion processes this is to suggest the following sequence of work:

- ***Stage 1*** **–** to adapt pilot high-temperature leaching plant (BTB-50) implemented at the Copper plant of OJSC «NORNICKEL», to technogenic raw material of «TUVACOBALT» ore mining and processing enterprise and organize a technological complex to extract silver, cobalt, nickel, copper, arsenic, gold and bismuth from the tailings of hydrometallurgical conversion to industrially produce commercial products in the form of pure metals and their salts.
- ***Stage 2*** – to elaborate crude ore concentration process using accumulated ore dumps for industrial processing to industrially produce commercial products in the form of pure metals and their salts.
- ***Stage 3*** – to design the mine to be regenerated and required mining infrastructure on «Severny» area, including: open cut mining of sulfidized ores with intrusions of silver-cobalt arsenide o-carbonate veins; heat and power complex; ore pretreatment unit; hydrometallurgical complex; industrial facilities.
- ***Stage 4*** **–** to design, equip and start comprehensive processing lines to process not only cobalt-arsenide but also are kinds of mineral raw materials from Tuva deposits, their development will be in the area of engineering and economic interests of the enterprise.

The first stage of regenerating the cobalt production in Tuva will be to process aged slimeof hydrometallurgical conversion. This is determined by the following:

- Slime processing does not need capital investments into mining and underground extraction work, the cost of grinding the technogenic waste is not high, every 100 thousand tons of slime on the average contains: cobalt – 200 t, nickel and copper –150 t each, zinc – 10 t, silver – 10 t, gold – 6 kg. Extractable valued products total more than US$10 million;
- Implementation of primary gravity concentration process [4, 5, 6] on the basis of concentration plants developed in TuvICDNR (SO RAN);
- Development of modular hydrometallurgical production [11] based on adaptation of BTB-50 concentration plant (Fig. 3) and commissioned at the Copper plant of OJSC «NORNICKEL» to extract platinoids from the slag of processed sulfide copper-nickel ores will make possible to arrange extraction of valued components both from technogenic wastes and from imported concentrates containing noble and rare metals;
- Processing of technogenic raw materials and concentrates will make possible to start regeneration of the mining complex and required auxiliary services. The first to be processes is the slime from disposal pit № 1 – the closest to the concentration site.

The work has been done with financial support of RFBR: grant 10-05-64093.

REFERENCES

1. Bogomol A.A. Ore field structure and regularities of localization and mineralization of Khove-Akxy cobalt deposit: Avtoref. Diss. … cand. geol.-min. nauk. M., 1971. – 17 p.
2. Borisenko A.S., Lebedev V.I. Physical-chemical conditions of ore formation in Khovu-Aksy cobalt deposit //Gidrotermalnoye nizkotemperaturnoye orudenenie and metasomatoz. Novosibirsk: Nauka. Sib. otd-nie, 1982. – p. 142-157.
3. Borisenko A.S., Lebedev V.I., Tyulkin V.G. Hydrothermal cobalt deposit formation conditions. Novosibirsk: Nauka. Siberian Branch, 1984. – 172 p.
4. Burdin N.V., Lebedev V.I. A method of extracting fine heavy components from placer and ore deposits and concentration facility to implement it. /Patent of the Russian Federation №2162746. M.: ROSPATENT FIPS: Bul. №4, 2001. – 10 p.
5. Burdin N.V., Lebedev V.I. /Fine gold gravity concentration process / Journal «Obogashcheniye rud» №1. 2008 g. str. 13-15.
6. Burdin N.V., Grebennikova V.V., Lebedev V.I., Burding V.N. /Apparatus, processes for gravity extraction of non-ferrous minerals, metals and issues of bioecology. / Journal «Tsvetnye metally» №3. 2008 g. s. 38-42.
7. Bulletin of foreign commercial information, N 97, 1996.
8. Lebedev V.I. Morphology of Khovu-Aksy ore field // Materials on geology of Tuva ASSR. Vyp. 3. Kyzyl: Tuvinskoye kn. Izd-vo, 1974, p. 81-105.
9. Lebedev V.I. Ore mantle systems of benchmark arsenide o-cobalt deposits. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, 1998. – 136 p.
10. Investigation of material composition of silver-containing raw material, development of a process for its extraction and methods of extracting silver from operating production and from disposal pits of wastes of «TUVACOBALT» combine: Report on Scientific research of "State Commercial Association (Russian Academy of Sciences, Siberian Branch) / Scientific supervisor – V.I. Lebedev, Doctor of Geological-Mineralogical Sciences. - Kyzyl, 1992. – p. 215
11. Development of processes and equipment for highly efficient environmentally safe processing of mineral raw material and technogenic wastes (by example of objects of mining agglomerations of Tuva and adjacent regions): Consolidated report on competitive project of SO RAN № 28.4.8. (2004-2006) / Scientific supervisor – Yu.D. Kaminsky, Candidate of Geological-Mineralogical

Sciences; Ed. V.I. Lebedev, Doctor of Geological-Mineralogical Sciences. - Kyzyl: TuvI-KOPRSO RAN, 2006. – 116 p.

12. Unksov V.A. Some features of metallogeny and geochemistry of cobalt //Zap. Vsesoyuznogo mineralogy o-va. Ch. 83, vyp. 4, 1954. – s. 23-30.
13. Unksov V.A. On specifics of two main arsenic- -nickel-cobalt deposits //Trudy VSEGEI. Nov. ser., vyp. 60. L., 1961. – s. 133-138.

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ВЫБОРА ОПТИМАЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ГЕОФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРИ ИССЛЕДОВАНИЯХ НА ТВЁРДЫЕ ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ

А.Н. Орехов [1, 2], *К.А. Орехов* [1], *Д.Ю. Расковалов* [1], *И.С. Соболев* [1, 2]

[1] ООО «Гео Сервис», г. Томск, Россия
[2] ФГАОУ ВО НИ ТПУ, г. Томск, Россия

Существенное усложнение задач, стоящих перед геологоразведочными работами при поисках и разведке месторождений полезных ископаемых требует повышения эффективности всех методов, входящих в комплекс работ. В значительной, если не сказать первоочередной степени, это касается геофизических методов, поскольку без них сложно говорить об эффективности ГРР в целом.

В то же время, не секрет, что эффективность геофизических работ, особенно в последнее время, не всегда удовлетворяет предъявляемым требованиям. Причин этому, мы видим, несколько:

1. Недостаточная обоснованность выбора комплекса методов.
2. Некорректное определение методики полевых работ.
3. Проблемы с интерпретацией данных.

Ниже мы рассмотрим эти причины и попытаемся сформулировать рекомендации по оптимизации методики выполнения геофизических работ.

Недостаточная обоснованность выбора комплекса методов

Вопрос определения оптимального комплекса геофизических методов является критически важным для обеспечения эффективного решения геологических задач геофизическими методами. В то же время, сегодня этот процесс в большинстве случаев, по нашему мнению, весьма упрощён, если не сказать примитизирован. В комплекс, как правило, включается магнитометрия (что само по себе правильно), метод ВП в модификации срединного градиента (который часто называют метод ВП-СГ, что некорректно) и часто добавляют зондирования ВП, выполняемые практически одновременно с площадной съёмкой. Причём часто происходит просто механический перенос методов из одного проекта в другой безо всякого учёта особенностей объектов поиска и условий проведения работ.

Причины этого, в общем-то понятны – они преимущественно экономические. В комплекс включается сравнительно недорогая магниторазведка и дорогие модификации метода ВП. Если есть ограничения по финансированию, то оставляют только магнитометрию.

Этот подход, как нам представляется, порочен по своей сути, поскольку неверно сформированный комплекс, как, впрочем, и использование монометодов (за исключением специфических геологических задач), приводит только к неэффективному расходованию средств при непредсказуемости полученных результатов.

Каким же, на наш взгляд, должен быть подход к определению оптимального комплекса геофизических методов?

Ключевым моментом здесь должна являться физико-геологическая модель объекта поисков, но модель не формальная, а учитывающая как физико-геологическую обстановку, в которой локализован объект, так и особенности изменений физических свойств, обусловленные рудным процессом, которые, собственно, и определят комплекс геофизических методов. В дальнейшем, эта же модель будет служить базой для геологической интерпретации геофизических данных.

Вопросы формирования физико-геологической модели (ФГМ) изучались многими авторами [1-6]. Это достаточно сложный и трудозатратный (но и крайне необходимый) процесс.

В качестве примера, для создания ФГМ Олимпиадинского месторождения, нами было выполнено более 350 000 определений физических свойств. Дополнительно, был изучен практически весь керн скважин, результаты ГИС и канавы. Необходимо понимание того, что само по себе количество измерений не делает возможным создание достоверной ФГМ. Поскольку изменение физических свойств пород (собственно объект поисков геофизическими методами) вызывается различными процессами, часто наложенными друг на друга, то и физические свойства для формирования ФГМ должны изучаться по протяжённым разрезам и скважинам, которые позволили бы охарактеризовать изменение физических свойств в пределах всего интервала пород, охваченного рудным процессом с обязательным выходом во вмещающую среду на различных уровнях эрозионного среза. При этом, по своему количеству, материал должен быть достаточно представителен. Необходимо также иметь в виду, что простое использование статистики не позволяет, за редким исключением, связывать изменение физических свойств пород (и физических полей) с оруденением. Эта связь, как правило, более сложна и многомерна.

Вопросы методики отбора образцов для петрофизических исследований, с последующим созданием ФГМ не входят в круг тем, рассматриваемых в настоящей статье, однако надо отметить, что анализ физических свойств образцов, отобранных по принципу – на каждую породную группу – n образцов не обеспечит возможность создания надёжной ФГМ.

Также надо отметить, что при наличии комплексных материалов ГИС, вполне возможно создание достоверной ФГМ на их основе.

Очевидно, что работы по созданию таких ФГМ возможно провести далеко не на всех объектах – на некоторых в силу их небольшого размера, на некоторых – в силу недостаточности материала, а на других – в силу временных ограничений по выполнению работ.

Подход с использованием ФГМ при интерпретации геофизических данных универсален, а правильно созданная модель значительно повышает возможности выбора эффективного комплекса геофизических методов, а значит, в конечном итоге и достоверность результатов работ. Просто модели нужно создавать не для каждого месторождения по отдельности, а для некоторых типичных для каждого типа объектов. При этом они должны быть крупными и хорошо изученными. А при исследовании конкретных месторождений и рудопроявлений поисковые модели должны адаптироваться с учётом конкретной геологической ситуации и особенностей проявления наложенных процессов на изучаемой площади.

Рассмотрим 2 примера.

Медно-порфировый объект

Обобщённая модель медно-порфирового месторождения, по материалам [7], приведена на рисунке 1. Рудные тела представляют собой области скопления прожилково-вкрапленных сульфидов, оконтуренные по повышенным содержаниям в породах меди и молибдена. Они отличаются большими размерами (сотни метров в поперечнике) при низких содержаниях рудных элементов. Руды содержат в небольшом количестве золото, серебро, селен. Главными чертами петрофизической модели медно-порфировых месторождений являются:

- повышенные магнитность и плотность рудоносных гранитоидов в сравнении с вулканогенно-осадочными породами рамы;
- низкая магнитность руд и большинства гидротермально измененных пород;
- повышенная поляризуемость и слабо повышенная электропроводность руд и метасоматитов;
- единая зональность изменения физических параметров рудовмещающих пород и рудных тел.

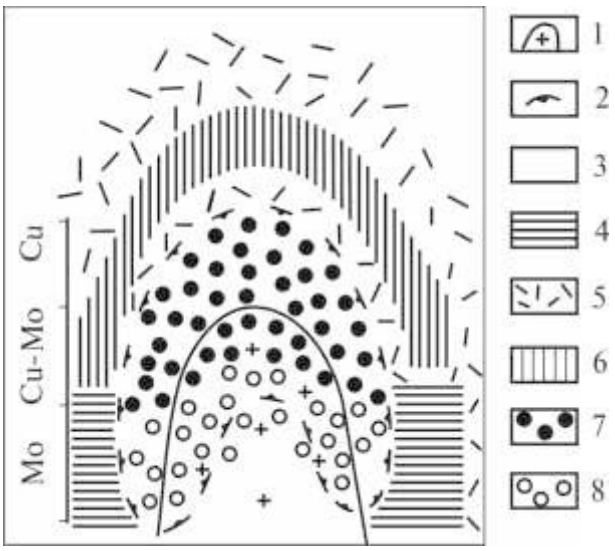


Рис.1. Обобщенная петрофизическая модель медно-молибден-порфирового месторождения (по материалам А. И. Кривцова, 1987; И. Г. Павловой, 1983 и др.) [7]: 1 – рудоносный порфировый интрузив; 2 – границы рудного тела; 3 – вмещающие породы за пределами петрофизических изменений; 4 – зона повышенной магнитности; 5-8 – область низкой магнитности и повышенной электропроводности пород и руд; 5–6 – зона пониженной радиоактивности, повышенной (5) и высокой (6) поляризуемости; 7–8 – зона повышенной радиоактивности, повышенной (7) и слабо повышенной (8) поляризуемости

Анализ модели позволяет предложить геофизические методы, которые должны позволить с высокой степенью достоверности опоисковать объекты этого типа, а именно в состав комплекса должны входить:

– магнитометрия;
– профилирование ВП;
– гаммаспектрометрия;

Исключение любого метода из этого комплекса резко снизит достоверность прогноза и при определённых уровнях эрозионного среза объекта может привести к ошибочным выводам.

Из зондирований в данном случае можно рекомендовать зондирования ВП, которые должны работать на определение зон 7 и 8, а также для исследования зоны надрудной пиритизации.

Золоторудный объект, локализованный в черносланцевой толще

Модель петрофизического разреза такого объекта (на примере Олимпиадинского месторождения) приведена на рисунке 2, а созданная на основе анализа таких разрезов Модель последовательности формирования физико-геологической обстановки – на рисунке 3.

Анализ приведённых моделей говорит о наличии достаточно сложной, многомерной, но тем не менее явно присутствующей связи между золотым оруденением и физическими свойствами (а значит и физическими полями).

Так же, на первый взгляд очевидно, что оптимальный комплекс должен включать в себя магниторазведку, электроразведку методами ЕП и ВП, а также гаммаспектрометрию.

Однако, если мы учтём особенности проявления углеродистых сланцев в поле ВП, а именно наличие крайне интенсивных аномалий, фактически «забивающих» все неоднородности поля, связанные с сульфидами, метод ВП подлежит исключению из состава комплекса и должен быть заменён на метод сопротивлений.

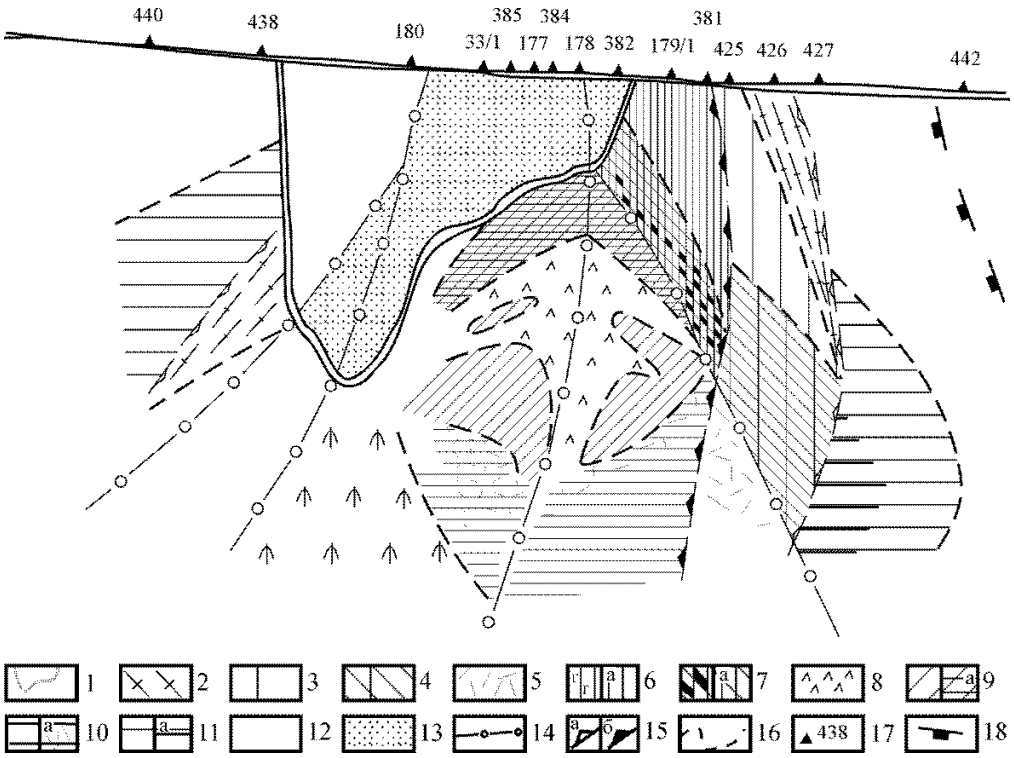


Рис. 2. Модель петрофизического разреза по РЛ-25:

1 – граница коры выветривания; 2 – фронтальная зона предрудных петрофизических изменений (фрагментных пирротинизации и графитизации); 3 – зона предрудной графитизации; 4 – зона предрудной пирротинизации; 5 – внутренняя зона предрудных петрофизических изменений; 6-пирит-графитовая надрудная зона, подзона а) с пирротином; 7 – графит-пирротиновая надрудная зона, подзона а) с пиритом и повышенным содержанием карбонатов; 8 – кварцево-карбонатная зона, подзона с аномально низкой радиоактивностью, малосульфидная; 9 – рудовмещающая зона повышенной пирротинизации (арсенопирит-пирротиновая), подзона а) с аномально высокой магнитностью; 10 – зона умеренной, убывающей на глубину пирротинизации (пирротин-пирит-арсенопиритовая), подзона а) с повышенным содержанием пирита и карбонатов; 11 – магнитные углеродистые сланцы а) практически не измененные предрудными процессами, б) слабо измененные; 12 – немагнитные породы за пределами предрудных изменений; 13 – участки аномально низкой радиоактивности пород в коре выветривания; 14 – локальные зоны понижения радиоактивности, магнитной восприимчивости, отсутствие пиков МЭП; 15 – границы развития: а) предрудных петрофизических изменений, б) надрудных и рудовмещающих зон; 16 – гранцы между петрофизическими зонами; 17 – изученные скважины и их номера; 18- – зона развития магнетитовой минерализации

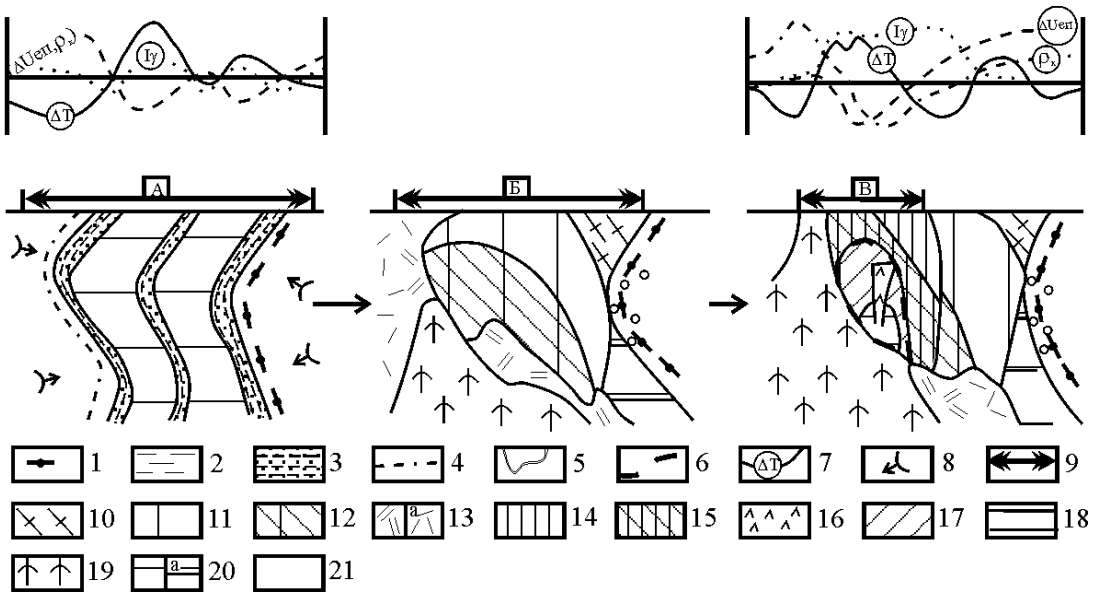


Рис. 3. Модель последовательности формирования физико-геологической обстановки на Олимпиадинском месторождении: 1 – биотит-кварцевые, мусковит-биотит-кварцевые сланцы верхне-кординской подсвиты; 2 – кварцево-мусковитовые углеродистые сланцы; 3 – карбонатно-слюдисто-кварцевые сланцы; 4-главное рудоконтролирующее нарушение; 5 – граница коры выветривания; 6 – рудоносные метасоматиты;7 – принципиальные изменения физических полей над разрезами; 8 – направление понижения радиоактивности, содержаний углерода и сульфидов в слюдисто-кварцевых сланцах; 9 – границы развития петрофизических изменений разреза: А-дорудных, Б-предрудных, В-рудных и околорудных; 10 – фронтальная зона предрудных петрофизических изменений (фрагментных пирротинизации и графитизации); 11 – зона предрудной графитизации; 12- – зона предрудной пирротинизации; 13 – внутренняя зона предрудных петрофизических изменений, подзона а) с пониженным содержанием сульфидов; 14 – пирит-графитовая надрудная зона, подзона с пирротином; 15 – графит-пирротиновая зона, подзона с пиритом и повышенным содержанием карбонатов; 16 – кварцево-карбонатная рудовмещающая зона, подзона с аномально низкой радиоактивностью, малосульфидная; 17 – зона повышенной пирротинизации (арсенопирит-пирротиновая), 18 – зона умеренной, убывающей на глубину пирротинизации (пирротин-пирит-арсенопиритовая); 19 – подрудная (ядерная петрофизическая зона), 20 – магитные углеродистые сланцы а) практически не измененные предрудными процессами, б) слабо измененные; 21 – немагнитные породы за пределами предрудных изменений

Необходимо так же иметь в виду, что проблема формирования комплекса методов не заканчивается созданием ФГМ и её анализом. На самом деле, существует не так много физических свойств пород, которые реагируют на рудный процесс. При этом, геофизических методов, использующих поля, в которых проявляются эти изменения, значительно больше. Поэтому при выборе конкретных методов необходимо опираться на условия проведения работ, которые позволят из гаммы доступных методов, изучающих одинаковые свойства пород, выбрать именно тот, который пригоден в данных условиях. Например, в условиях закурумленной территории между ВП на постоянном и переменном токе выбирать ВП на переменном токе, а в случае необходимости изучения сопротивлений отдавать предпочтение индуктивным или электромагнитным методам.

Необходимо остановиться и ещё на одном аспекте формирования оптимального комплекса методов. В последнее время, появился целый ряд предложений т.н. «инновационных» методов, которые позволяют найти практически всё, практически всегда и практически при любых условиях. Несомненно, некоторые из них полезны и заслуживают того, чтобы их применяли. Однако, в общем случае, надо быть весьма осторожным при использовании таких методов во избежание получения по результатам работ некоей информации, обусловленной непонятно

как непонятно чем. Эти методы должны обладать ясной физической природой. То есть должно быть вполне ясно, как исследуемые поля связаны с оруденением и как они меняются, результаты выполнения работ этими методами должны быть легко повторяемы и не должны зависеть от оператора, аппаратура должна быть сертифицирована и поверяема. Методы должны иметь ясный механизм интерпретации.

Некорректное определение методики полевых работ

Не менее серьёзное влияние на результаты выполнения работ оказывает и правильно выбранная методика выполнения геофизических методов.

Сначала остановимся на вопросах выбора сети наблюдений. Сегодня чаще всего сеть наблюдений выбирается исходя из масштабов, рекомендованных для ГСР. Если в отношении выбора расстояния между профилями, в общем-то особых нюансов нет, то использование стандартного шага съёмки на сегодняшний день, в общем-то уже начинает вызывать вопросы. Поскольку геофизические измерения являются параметрами вероятностными (в том смысле, что на точке мы получаем значение из некоторого диапазона, который мы можем получить в принципе), то и к измерениям нужно относится соответственно. Для получения достоверной картины наблюдаемого поля, устранения «шумов» работы целесообразно проводить по плотным и сверхплотным сетям наблюдений. Естественно, что необходимо учитывать и экономический аспект. Скажем, электроразведку с шагом 2-5 метров проводить достаточно дорого. Хотя, как показывает наш опыт работы на угольных объектах, только сгущение шага съёмки до 10 метров позволяет сравнительно достоверно картировать выходы угольных пластов под наносы. В то же время, для магнитометрии, сгущение шага наблюдений до 5 метров не является чем-то экстраординарным и слабо сказывается на стоимости работ. При этом, анализ наших материалов за последние 8-9 лет показывает, что только благодаря такому шагу наблюдений в целом ряде случаев удалось выявить потенциально перспективные объекты.

В отдельных случаях, при использовании современных магнитометров преимущественно иностранного происхождения, необходимость уплотнения сети наблюдений пытаются решить за счёт записи поля в автоматическом режиме через небольшие интервалы времени. При этом, совершенно упускается из вида тот факт, что в условиях горно-таёжной местности при перемещении по профилю невозможно обеспечить как равномерную скорость перемещения, так и одинаковое положение магнитометра относительно профиля и земли. Это приводит к тому, что условия наблюдения начинают различаться в каждый момент записи, появляются часто весьма значительные выбросы и наблюдённое поле производит впечатление явного брака.

Весьма важным вопросом, обеспечивающим эффективность геофизических работ, является выбор правильной методики их выполнения. Рассмотрим этот вопрос на примере электроразведки.

В значительном числе Технических заданий в последнее время планируется выполнение «метода ВП-СГ», причём вне особенностей участков, на которых эти работы должны выполняться. На самом деле, можно лишь говорить о методе ВП, либо о методе ВП в той или иной модификации. Срединный градиент – это лишь одна из установок, которые могут быть использованы при профилировании, причём она обладает как достоинствами, так и недостатками. Если мы посмотрим Инструкцию по электроразведке [8], то в п. 3.3.5.8, увидим, что «**При измерениях на переменном токе в открытых районах рекомендуется в качестве основной использовать модификацию градиента с неподвижными питающими линиями.**». То есть модификация ВП-СГ рекомендована для открытых районов. А для горно-таёжных условий рекомендована дипольная установка. И это не удивительно, так как:

- с увеличением длины питающей линии резко возрастают искажения, связанные с рельефом;
- при работе с установкой СГ в ряде случаев могут возникать «экранные» аномалии и для их детектирования надо проводить дополнительные работы, связанные с перемещением питающей установки;

– при работе на переменном токе длинная питающая линия неизбежно вызовет появление индуктивных наводок в приёмной линии и, соответственно, питающая линия в идеале должна раскладываться буквой «П», огибая планшет.
– обязательно требуется перекрытие планшетов и др.

По нашему мнению, вид установки не должен быть жёстко оговорен в ТЗ, а перед началом работ необходимо выполнение опытно-методических работ, целью которых и будет определение оптимальной установки. А перенесение установки из ТЗ в ТЗ возможно лишь для одного региона, чтобы обеспечить сопоставимость результатов работ.

Это лишь один из примеров некорректного выбора методики работ. На самом деле, таких примеров значительно больше.

Проблемы с интерпретацией данных

Рассмотрение проблем с интерпретацией данных, в целом, не является предметом рассмотрения в настоящей статье, так как это отдельная и весьма серьезная тема, заслуживающая серьёзного анализа.

Если говорить тезисно, то, по нашему мнению, геологическое истолкование геофизических данных должно базироваться на анализе физико-геологических моделей. Причём интерпретация должна носить «итерационный» характер, когда, с появлением дополнительной геологической информации интерпретатор должен возвращаться к материалу и переосмысливать его, тем самым уменьшая неоднозначность интерпретации.

Также необходимо остановиться на сочетании количественной и качественной интерпретации. Естественно, что для целого ряда геофизических методов (например, зондирований) количественная интерпретация просто необходима. В то же время, для других – она просто бессмысленна.

Например, иногда ставится задача – «определить содержание сульфидов по данным метода ВП». Естественно, сделать это можно. Для этого есть все необходимые формулы. И если речь идёт о сульфидном объекте, то задача понятна. Но если речь идёт о золоторудном объекте – то причём тут содержание сульфидов. Сначала надо как-то доказать наличие корреляционной связи между их содержанием и содержанием золота. А это уже далеко не так очевидно.

Так же с осторожностью нужно относится к моделированию возмущающих объектов по данным магниторазведки. Нужно понимать, что, не имея достоверных петрофизических данных (как по магнитной восприимчивости, так и по остаточному намагничению) мы получаем лишь один из вариантов возможного возмущающего объекта и какое отношение он имеет к реальному объекту совершенно непонятно.

Заключение

В настоящей статье мы постарались акцентировать внимание на проблемах методического характера, имеющих место быть при проведении геофизических работ и существенно влияющих на их эффективность.

По нашему мнению, учёт этих проблем позволит не только повысить эффективность работ, но и сделать их более экономически привлекательными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вахромеев Г. С., Давыденко А. Ю., 1978, Моделирование в разведочной геофизике, Москва, Недра, 192 с.
2. Ерофеев Л.Я., Номоконова Г.Г., Орехов А.Н., 2003, О петрофизической основе геофизической разведки золоторудных месторождений: Материалы международной геофизической конференции «Геофизика XXI века – прорыв в будущее». 1-4 сентября 2003 г., Москва,.с.203-208.

3. Ерофеев Л.Я., Вахромеев Г.С., Зинченко В.С., Номоконова Г.Г., 2006, Физика горных пород, учебник для вузов, Томск, изд-во ТПУ, 520 с.
4. Ерофеев Л.Я., Орехов А.Н. К вопросу о применении физико-геологического моделирования для интерпретации геофизических данных: Казгео 2010, Алматы, 2010, 14-17 ноября 2010. электрон, опт. диск (CD-ROM)
5. Ерофеев Л.Я., Орехов А.Н. Магнито-геологические модели золоторудных тел и возможности магнитометрии при их разведке: Минерагения Северо-Восточной Азии. Материалы II Всероссийской научно- практической конференции, Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СОРАН, 2011, с. 207-212.
6. Ерофеев Л.Я., Орехов А.Н. Геолого-геофизические условия на золоторудных полях Сибири: Известия Томского политехнического университета, 2014, Т. 324, № 1, с. 80-86.
7. Физика горных пород /под ред. Л.Я. Ерофеева.-Томск.: изд-во ТПУ, 2006.–520 с.
8. Инструкция по электроразведке. – Л.:Недра, 1984. – 352 с.

SOME PROBLEMS OF CHOOSING THE OPTIMUM COMPLEX OF GEOPHYSICAL METHODS IN RESEARCH ON SOLID MINERAL RESOURCES

A.N. Orekhov [1, 2], *K.A. Orekhov* [1], *D.Yu. Raskovalov* [1], *I.S. Sobolev* [1, 2]

[1] OOO Geo Service, Tomsk, Russia
[2] National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

The significant complication of the tasks facing geological prospecting in prospecting and exploration of mineral deposits requires an increase in the efficiency of all methods that are part of the work package. In a significant, if not to say the first degree, this applies to geophysical methods, since without them it is difficult to talk about the effectiveness of geological exploration in general.

At the same time, it is not a secret that the effectiveness of geophysical work, especially recently, does not always meet the requirements. The reasons for this, we see, are a few:

1. Insufficient validity of the choice of a set of methods.
2. Incorrect definition of the methods of field work.
3. Problems with interpretation of data.

In the article these reasons are considered and an attempt is made to formulate recommendations on optimization of the geophysical methods.

The formation of the optimal complex of geophysical methods by us is recommended to be done on the basis of a carefully worked out physico-geological model (FGM) of the object (either directly the object of searches or an analogue object). At the same time, it is necessary to take into account the conditions of the work, such as relief, the presence of coarse creeps, permafrost, etc.

It is shown that the technique of geophysical operations (parameters of the observation network, the choice of the installation for electrical exploration, etc.) also has a direct bearing on increasing their efficiency. However, at the present time, this issue is not given enough attention, which is shown on specific examples.

Interpretation of geophysical materials is proposed to be performed on the basis of the FGM of the search object, intelligently combining the qualitative and quantitative interpretation, in no case opposing one species to another.

ИСХОДНЫЕ, ПРЕОБРАЗОВАННЫЕ И ИНТЕРПОЛЯЦИОННЫЕ ДАННЫЕ ПРИ ГЕОЛОГИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ РУДНЫХ ТЕЛ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЦВЕТНЫХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

М. М. Лабушев

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

При геологическом моделировании используются как исходные количественные данные, так и результаты интерполяционных расчетов на их основе. Исходные данные могут быть также преобразованы. Наиболее известными преобразованиями являются центрирование и нормирование для получения стандартного нормального распределения. Используется также логарифмирование данных для получения нормального распределения. Если после преобразования исходных данных с ними проводятся расчеты, то мы сталкиваемся с необходимостью учета шкалы измерения преобразованных данных.

В приведенных примерах преобразования данных их шкала измерения меняется с относительной на интервальную из-за возможных отрицательных значений преобразованных данных. При этом возникает проблема универсальности преобразования при попытке перейти к шкале отношений. Преобразование данных может быть многомерным, такие преобразования могут быть очень информативными. Ранее нами было предложено одно из таких преобразований на основе понятия информационный коэффициент пропорциональности (Ip), который вычисляется по формулам теории информации для определения количества информации двух совместных событий При таких преобразованиях шкала измерения не меняется на интервальную.

Рассмотрены результаты опробования скважины №13 Соболевского медно-никелевого месторождения Амурской области с длиной пробы 1,5 м. Для этих данных выполнено интерполирование методами Шепарда и простого скользящего среднего, а также проведены расчеты Ip.

Анализ выборочных статистик исходных данных по скв.13 показывает, что можно принять нормальность распределения для содержаний всех химических элементов и результатов интерполирования двумя методами. Результаты интерполирования разными методами практически не отличаются друг от друга по выборочным статистикам, за исключением дисперсий. Дисперсии интерполяционных данных примерно в три раза ниже дисперсий исходных содержаний.

Можно говорить о «внутренней» однородности исходных и интерполяционных данных. Полученные по двум методам интерполяционные данные однородны и могут быть объединены, несмотря на различие методов интерполяции.

Многомерное преобразование данных с расчетом информационных коэффициентов пропорциональности содержаний никеля, меди и кобальта в данном случае привело к отклонению от нормального закона распределения, но возведение всех Ip в квадрат приводит данные к нормальному распределению и к ним можно применять параметрические методы математической статистики.

Кроме одномерных интерполяционных данных были проанализированы двумерные данные полученные при обработке результатов пробирного анализа шлама буровзрывных скважин, пробуренных по сети 3х3 м на эксплуатационном горизонте одного из золоторудных месторождений Енисейского кряжа.

Анализировались три смежных участка. Во всех случаях отмечается близкое к логнормальному закону распределение содержаний золота. Средние содержания интерполяционных данных, полученных точечным кригингом и по методу Шепарда, хорошо коррелируют со средними содержаниями золота по лабораторным данным. Сделан вывод о «внутренней» неоднородности как интерполяционных данных точечного кригинга, так и полученных по методу Шепарда.

Не удалось приблизить эти два массива интерполяционных данных к нормальному или логнормальному законам распределения при помощи стандартных преобразований. Сделан

вывод, что результаты расчетов средних содержаний полезных компонентов на основе интерполяционных данных обладают свойствами как количественной, так и в большей мере качественной информации, могут рассматриваться как данные порядковой шкалы, но при этом необходимо оценивать их однородность.

Введение

В связи с широким распространением в геологии геостатистических расчетов наблюдается тенденция их использования не только для подсчета запасов, но и решения других задач, например, прогнозирования экологических, геофизических и других показателей [1, 2, 3]. Наряду с исходными данными в геостатистике широко используются интерполяционные расчеты.

Прикладная геостатистика – группа методов оценивания и моделирования свойств пространства по данным опробования, совмещенными со слабоформализуемыми представлениями о структурах изменчивости, она основана на математике моделирования случайных процессов со стационарными приращениями, случайных процессов с независимыми приращениями заданного порядка и близка к теории оптимальных фильтров Колмогорова-Винера [4].

Очевидно, геостатистику следует относить к разделу математики «Вещественный, комплексный и функциональный анализ», а не к разделу «Теория вероятностей и математическая статистика» несмотря на созвучие в названиях. Рассмотрение исходных, преобразованных и интерполяционных данных при геологическом моделировании рудных тел позволяет определить применимость методов математической статистики для обработки результатов геостатистических расчетов. Последнее является целью данной статьи, а в качестве гипотезы рассматривается порядковая природа интерполированных данных, полученных в результате геостатистических расчетов на примере Соболевского медно-никелевого месторождения в Амурской области и одного из золоторудных месторождений Енисейского кряжа.

Исходные, преобразованные и интерполяционные данные

При геологическом моделировании используются как исходные количественные данные (observed data) так и результаты интерполяционных расчетов на их основе (interpolated data). Исходные данные могут быть также преобразованы. Наиболее известные преобразования связаны с операциями центрирования и нормирования для получения стандартного нормального распределения с заданными параметрами. Используется также логарифмирование логнормально распределенных данных для получения нормального распределения. Если после преобразования исходных данных с ними проводятся расчеты, то мы сталкиваемся с необходимостью учета шкалы измерения преобразованных данных.

В приведенных примерах преобразования данных шкала измерения меняется с относительной на интервальную в связи с появлением отрицательных значений преобразованных данных. Предположим, что необходим расчет коэффициента вариации для трех значений случайной величины:-1, 0 и 1. В этом случае мы должны разделить среднее квадратическое отклонение на нуль! Деление, как и умножение, не может использоваться в интервальной шкале, но возможно преобразование интервальных данных в данные шкалы отношений. При этом возникает ряд проблем, например проблема универсальности преобразования. Так в приведенном примере мы можем увеличить каждое из значений случайной величины на константу, например, на 1 и рассчитать коэффициент вариации для чисел 0, 1 и 2. Но, если случайная величина примет значения -2, -1 и 0 то необходимо взять в качестве константы 2 или большее число.

Преобразование данных может быть многомерным, такие преобразования могут быть очень информативными. Ранее нами было предложено одно из таких преобразований на основе понятия информационный коэффициент пропорциональности, который являются математическим обобщением понятия коэффициента пропорциональности для любого количества положительных чисел, который вычисляется по формулам теории информации для определения количества информации двух совместных событий [5, 6].

Количество информации T(a,b) двух совместных событий A и B рассчитывается с использованием понятий неопределенностей этих событий H(a) и H(b) и их совместной неопределенности H(a,b):

$$H(a) = -\sum_{i=1}^{n} p(a_i) \log_2 p(a_i), \quad (1)$$

$$H(b) = -\sum_{i=1}^{m} p(b_i) \log_2 p(b_i), \quad (2)$$

$$H(a,b) = -\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m} p(a_i,b_j) \log_2 p(a_i,b_j), \quad (3)$$

$$T(a,b) = H(a) + H(b) - H(a,b), \quad (4)$$

где a_i и b_i принято считать множествами возможных состояний событий A и B с соответствующими вероятностями $p(a_i)$ и $p(b_i)$. Формулы приведены для случая, когда события A и B имеют, соответственно, n и m состояний каждое. Показатель T(a,b) всегда положителен или равен нулю.

Примером применения этих уравнений могут служить точечные объекты на плоскости, сегментированной на 9 равных квадратов. Моделью такого пространственного распределения является квадратная матрица, в которой количество точек на сегменте плоскости определяет соответствующий элемент матрицы. В расчетах используется количество точечных объектов в строках (a_i), столбцах (b_j) и отдельных сегментах (a_i,b_j).

Как меру пропорциональности множества цифровых данных предложено использовать информационный коэффициент пропорциональности Ip, который вычисляется с использованием понятий информационных коэффициентов строковой, столбцовой и матричной пропорциональности K(a), K(b) и K(a,b)по формулам, которые аналогичны используемым для вычислений T(a,b).

$$K(a) = -\sum_{i=1}^{n} k(a_i) \ln k(a_i), \quad (5)$$

$$K(b) = -\sum_{i=1}^{m} k(b_i) \ln k(b_i), \quad (6)$$

$$K(a,b) = -\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m} k(a_i,b_j) \ln k(a_i,b_j), \quad (7)$$

$$Ip = K(a) + K(b) - K(a,b), \quad (8)$$

где $k(a_i)$ и $k(b_i)$ -– это обычные коэффициенты пропорциональности, числители которых равны соответственно суммам элементов i-строки и j-столбца, а знаменатели – сумме всех элементов матрицы вычислений. Формулы приведены для случая, когда матрица имеет n- строк и m-столбцов. Показатель Ip всегда положителен или равен нулю.

При вычислениях этого коэффициента отношения величин к их сумме вычисляются без интерпретации полученных частных от деления как вероятностей, все действия выполняются только с этими отношениями и носят матричный характер. Выбран стандарт изучения пропорциональности величин, предусматривающий использование квадратной матрицы вычислений, включающей 9 элементов (n=m=3).

Отказ от вероятностной интерпретации отношений отдельных элементов, сумм элементов по строкам и столбцам к общей сумме всех элементов является новым подходом. Перспективы изучения пропорциональности величин при помощи предлагаемого подхода, связаны с аналогичностью формул количественного определения информации и расчета Ip и с возможностью в цифровом виде характеризовать пропорциональность любого количества чисел, при этом шкала измерения не меняется на интервальную.

Интерполяционные данные

Исходные и преобразованные данные при моделировании дополняются интерполяционными. Во многих случаях при геологическом моделировании получаются большие массивы интерполяционных данных, полученные разными методами, среди которых можно отметить, например, кригинг, методы обратного расстояния, Шепарда и др.

Рассмотрим результаты опробования вертикальной скважины №13 Соболевского медно-никелевого месторождения Амурской области с длиной пробы 1,5 м (табл.1). Для этих данных выполнено интерполирование методами Шепарда и простого скользящего среднего, а также проведены расчеты Ip.

При интерполировании методом Шепарда для пяти последовательных проб вычислялось интерполяционное содержание для третьей по порядку пробы, причем результат лабораторного анализа содержания химического элемента в этой пробе исключался из рассмотрения и оценивался по результатам расчетов. При определении скользящего среднего определялись средние содержания пяти смежных проб и результат расчетов заменял лабораторное содержание третьей (центральной) пробы. Были также сделаны расчеты Ip для содержаний всех трех химических элементов с последующими преобразованиями каждого Ip путем возведения его в квадрат и извлечения квадратного корня (два разных варианта преобразования).

Для анализа результатов вычислялись выборочные статистики, включая статистики t_A и t_E. Показатели асимметрии A и эксцесса E нормального распределения равны нулю. Можно приблизительно оценить степень отклонения их выборочных значений от нуля с помощью критерия Стьюдента:

$$t_A = \frac{|A-0|}{\sigma_A} \qquad t_E = \frac{|E-0|}{\sigma_E} \qquad \sigma_A = \sqrt{6/n} \qquad \sigma_E = \sqrt{24/n}$$

где σ_A и σ_E стандартные отклонения асимметрии и эксцесса, n – объем выборки.

Если t_A и t_E будут меньше критического значения $t_{кр}$, то принимается, что распределение случайной величины не противоречит нормальному закону. Если t_A или t_E больше критического значения $t_{кр}$, то предполагаем, что распределение противоречит нормальному закону. В качестве предельного значения условно можно взять $t_{кр} = 3$.

Анализ выборочных статистик исходных данных по скв.13 показывает, что можно принять нормальность распределения для содержаний всех химических элементов и результатов интерполирования двумя методами. Результаты интерполирования разными методами практически не отличаются друг от друга по выборочным статистикам, за исключением дисперсий. Дисперсии интерполяционных данных примерно в три раза ниже дисперсий исходных содержаний.

При данных объемах выборок можно утверждать о «внутренней» однородности исходных и интерполяционных данных. Полученные по двум методам интерполяционные данные однородны и могут быть объединены, несмотря на различие методов интерполяции и принятие или исключение из расчетов одного из пяти расчетных содержаний. Но исходные и интерполяционные данные нельзя объединять в одну выборку для статистических расчетов из-за неоднородности по дисперсиям.

Таблица 1. Исходные, преобразованные и интеполяционные содержания никеля, меди и кобальта скв.13 Соболевского месторождения

№№ проб	Содержание,%			Интерполирование по Шепарду, %			Скользящее среднее пяти проб			Ip	Квадрат Ip	Логарифм Ip	Преобразованный логарифм Ip
	Ni	Cu	Co	Ni	Cu	Co	Ni	Cu	Co				
159	0.0020	0.0022	0.0020	-	-	-	-	-	-	0.001	0	-6.91	0
160	0.0022	0.0028	0.0019	-	-	-	-	-	-	0.013	0	-4.34	2.57
161	0.0030	0.035	0.0019	0.20	0.054	0.005	0.23	0.07	0.005	0.64	0.41	-0.45	6.46
162	0.039	0.0092	0.0025	0.53	0.15	0.009	0.42	0.12	0.008	0.44	0.19	-0.82	6.09
163	1.12	0.3	0.017	0.52	0.14	0.009	0.65	0.17	0.010	0.52	0.27	-0.65	6.26
164	0.95	0.24	0.014	0.96	0.27	0.014	0.89	0.25	0.013	0.54	0.29	-0.62	6.29
165	1.12	0.29	0.017	1.09	0.30	0.015	1.09	0.29	0.016	0.53	0.28	-0.63	6.28
166	1.23	0.41	0.016	1.06	0.26	0.016	1.09	0.29	0.016	0.49	0.24	-0.71	6.2
167	1.03	0.21	0.015	1.16	0.33	0.016	1.12	0.29	0.016	0.58	0.34	-0.54	6.37
168	1.13	0.3	0.016	1.06	0.32	0.015	1.07	0.35	0.015	0.53	0.28	-0.63	6.28
169	1.09	0.26	0.015	1.01	0.45	0.015	1.03	0.41	0.015	0.55	0.3	-0.6	6.31
170	0.87	0.57	0.013	1.17	0.44	0.016	1.15	0.44	0.016	0.38	0.14	-0.97	5.94
171	1.05	0.73	0.015	1.21	0.40	0.016	1.17	0.44	0.016	0.38	0.14	-0.97	5.94
172	1.63	0.35	0.020	1.12	0.49	0.016	1.22	0.46	0.016	0.58	0.34	-0.54	6.37
173	1.19	0.29	0.016	1.32	0.42	0.017	1.22	0.42	0.016	0.55	0.3	-0.6	6.31
174	1.38	0.35	0.018	1.13	0.32	0.015	1.22	0.31	0.016	0.54	0.29	-0.62	6.29
175	0.85	0.4	0.012	1.16	0.25	0.016	1.07	0.28	0.014	0.42	0.18	-0.87	6.04
176	1.04	0.16	0.015	1.02	0.30	0.014	1.08	0.27	0.015	0.64	0.41	-0.45	6.46
177	0.91	0.2	0.011	0.99	0.23	0.014	0.92	0.24	0.013	0.58	0.34	-0.54	6.37
178	1.20	0.24	0.017	0.76	0.18	0.01	0.84	0.18	0.012	0.59	0.35	-0.53	6.38
179	0.62	0.18	0.009	0.78	0.18	0.012	0.73	0.18	0.011	0.51	0.26	-0.67	6.24
180	0.44	0.13	0.008	0.58	0.15	0.009	0.57	0.14	0.010	0.5	0.25	-0.69	6.22
181	0.47	0.13	0.009	0.32	0.09	0.007	0.36	0.10	0.007	0.51	0.26	-0.67	6.24
182	0.11	0.03	0.005	0.43	0.12	0.008	0.41	0.11	0.008	0.44	0.19	-0.82	6.09
183	0.18	0.04	0.006	0.59	0.15	0.01	0.56	0.13	0.010	0.49	0.24	-0.71	6.2
184	0.83	0.23	0.013	0.72	0.16	0.012	0.76	0.18	0.012	0.52	0.27	-0.65	6.26
185	1.19	0.24	0.017	0.83	0.27	0.012	0.77	0.26	0.012	0.59	0.35	-0.53	6.38
186	1.49	0.35	0.019	0.59	0.30	0.01	0.74	0.29	0.011	0.56	0.31	-0.58	6.33
187	0.14	0.43	0.004	-	-	-	-	-	-	0.5	0.25	-0.69	6.22
188	0.05	0.21	0.003	-	-	-	-	-	-	0.55	0.3	-0.6	6.31
Выборочные статистики													
Среднее	0.78	0.24	0.01	0.86	0.26	0.01	0.86	0.26	0.01	0.49	0.26	-1.01	5.90
Дисперсия	0.25	0.03	0.00003	0.09	0.01	0.00001	0.09	0.01	0.00001	0.023	0.010	1.84	1.84
V	65%	69%	50%	36%	46%	27%	35%	45%	26%	31%	39%	-134%	23%
Асимметрия	-0.38	0.75	-0.50	-0.53	0.28	-0.66	-0.58	0.24	-0.67	-2.45	-1.12	-3.85	-3.85
Эксцесс	-1.17	1.26	-1.17	-0.81	-0.73	-0.54	-0.82	-0.90	-0.55	6.30	1.58	14.91	14.91
t_A	-0.85	1.68	-1.13	-1.09	0.58	-1.37	-1.20	0.49	-1.40	-5.47	-2.50	-8.61	-8.61
t_E	-1.31	1.41	-1.31	-0.84	-0.76	-0.56	-0.85	-0.94	-0.58	7.04	1.77	16.67	16.67

Многомерное преобразование данных с расчетом информационных коэффициентов пропорциональности содержаний никеля, меди и кобальта в данном случае привело к отклонению от нормального закона распределения, но возведение всех Ip в квадрат приводит данные к нормальному распределению и к ним можно применять параметрические методы математической статистики. Логарифмирование значений Ip привело к изменению шкалы измерения на интервальную и преобразованные данные не приблизились к нормальному закону распределения. Для расчета коэффициента вариации потребовалось прибавить к каждому Ip наименьшее значение логарифма -6.91.

Кроме одномерных интерполяционных данных были проанализированы двумерные данные полученные при обработке результатов пробирного анализа шлама буровзрывных скважин, пробуренных по сети 3х3 м на эксплуатационном горизонте одного из золоторудных месторождений Енисейского кряжа. Анализировались три смежных участка горизонта.

Первый участок прямоугольной формы охватывает рудное тело приблизительно вкрест простирания, а второй и третий участки квадратной формы соответствуют центральной части рудного тела располагаясь по его простиранию в юго-восточном направлении от первого участка. Первый участок дополнительно разделен на две равные квадратные части – западную и восточную (1з и 1в), равновеликие по площади третьему и четвертому участку.

Таблица 2.

Статистики исходных и интерполяционных данных содержаний золота в буровзрывных скважинах одного из золоторудных месторождений Енисейского кряжа

Показатели	Участки				
	1	1з	1в	2	3
	Исходные данные				
Число проб	210	98	112	108	108
Среднее	2.22	1.82	2.58	1.25	0.82
Дисперсия	27.04(1.73)*	4.03(1.28)	47.12(2.06)	4.35(1.67)	0.81(1.20)
Коэффициент вариации	234%(67%)	111%(48%)	267%(73%)	167%(78%)	109%(71%)
t_A/t_E	38/159(1.5/0.3)	10/13(2.1/0.1)	23/69(3.1/0.5)	17/43(1.8/1.8)	7/6(0.7/2.5)
	Точечный кригинг				
Число	5100	2550	2550	9700	9300
Среднее	1.93	1.74	2.11	2.25	1.26
Дисперсия	8.17	1.71	14.56	3.57	0.29
Коэффициент вариации	148%	75%	180%	84%	43%
t_A/t_E	182/827	39/50	104/345	131/277	47/24
	Метод Шепарда				
Число	5100	2550	2550	9700	9300
Среднее	2.05	1.72	2.38	1.41	0.89
Дисперсия	17.07	2.53	31.41	5.42	0.72
Коэффициент вариации	202%	92%	236%	165%	95%
t_A/t_E	251/1451	41/53	138/578	166/440	68/66

Примечание. ( )* Для логарифмов содержаний с преобразованием в данные шкалы отношений.

Во всех случаях отмечается близкое к логнормальному закону распределение содержаний золота, устанавливаемое по статистикам t_A и t_E. Наиболее богатые руды (в относительном аспекте) локализованы на участке 1в с уменьшением средних содержаний на юго-восток в направлении участок 2 – участок 3 и вкрест простирания рудного тела в направлении участка 1з.

Логарифмирование позволяет предварительно, без учета геологического строения, отнести рассматриваемый участок месторождения ко 2 группе сложности по классификации ГКЗ на основе того, что коэффициенты вариации логарифмов содержаний изменяются от 48 до 78% , что существенно ниже аналогичных показателей непосредственно для содержаний золота (от 109 до 267%). Приближение к логнормальному закону распределения содержаний золота здесь может служить показателем их однородности. Это свойство мы используем при дальнейшем анализе интерполяционных данных.

Средние содержания интерполяционных данных, полученных точечным кригингом и по методу Шепарда, хорошо коррелируют с исходными средними содержаниями золота, «уменьшая» их для относительно богатых участков рудного тела (1, 1з и 1в) и увеличивая их для более бедных участков 2 и 3. По статистикам t_A и t_E делаем вывод о «внутренней» неоднородности как интерполяционных данных точечного кригинга, так и полученных по методу Шепарда. Не удалось приблизить эти два массива интерполяционных данных к нормальному или логнормальному законам распределения при помощи стандартных преобразований.

Обсуждение результатов моделирования

В простейших одномерных случаях интерполяционные данные содержаний химических элементов могут сохранять однородность, но они неоднородны по дисперсиям по отношению к наблюденным данным и не могут статистически обрабатываться вместе с ними в одной выборке. Уже в случае двумерных интерполяционных расчетов, на предельно густой равномерной сети скважин, можно получить «внутренне» неоднородные результаты расчетов. К такой неоднородности может приводить использование при интерполяции неравных весовых коэффициентов, изменяющееся числа наблюденных данных для расчетов интерполяционного содержания.

Таким образом, для расчета и анализа выборочных статистик интерполяционных массивов необходимо, как минимум, обосновывать однородность этих массивов. Без такого обоснования невозможно использование любых методов математической статистики, как параметрических, так и непараметрических.

Невозможно, например, использование корреляционного, дисперсионного анализа, нельзя выполнять проверку статистических гипотез, вычислять доверительные интервалы, проводить анализ многомерных данных.

Перспективным является поиск новых, в основном многомерных, преобразований исходных данных, которые, вероятно, могут сохранить «внутренюю» однородности преобразованных данных.

Результаты расчетов средних содержаний полезных компонентов на основе интерполяционных данных обладают свойствами как количественной, так и в большей мере качественной информации, они могут рассматриваться как данные порядковой шкалы измерения, но при этом необходимо оценивать их однородность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зворыкин А.К. Опыт применения геостатистического подхода к прогнозированию // Вторая конференция партнеров и пользователей Геолинк Консалтинг URL: http://www.geolink-consulting.ru/company/confer2/zvorykin.html
2. Савельева Е.А., Уткин С.С. Прогноз изменения уровня воды в водоеме В-11 ТКВ на основе методов геостатистического моделирования. Вопросы радиационной безопасности. 2012. №1. С. 22-36.

3. Эпов К.А., Малышева Е.О. и др. Использование геостатистического анализа при прогнозировании свойств слабоконтрастных пластов по данным сейсморазведки 3D. Геофизика. 2003. № S2. С. 62-69.
4. Мальцев В.А. Авторский сайт. URL: http://geo.web.ru/maltsev/gst.html
5. Лабушев М.М., Борзых О.С. Использование информационных коэффициентов пропорциональности для анализа распределения золота в рудном теле Васильевского месторождения. Journal of Siberian Federal University. Engeneering & Technologies 1 (2008) 40-46.
6. Лабушев М.М. О предельно возможном числе минералов, неорганических и органических химических соединений. Journal of Siberian Federal University. Engeneering & Technologies 3 (2008 1) 221-233.

OBSERVED, TRANSFORMED AND INTERPOLATED DATA FOR GEOLOGICAL MODELING OF ORE BODIES OF NON-FERROUS AND PRECIOUS METAL DEPOSITS

M. M. Labushev

Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

Geological modelling employs both observed and interpolated data. Observed data can also be transformed. The most commonly used transformation is random variable standardization to obtain standard normal distribution. Logarithmic transformation of data is also used to obtain a normal distribution. If calculations are performed after observed data is transformed, then the measurement scale of the transformed data must be considered.

In the above examples of data transformation, their measurement scale changes from ratio to interval one, since negative values of the transformed data are possible. This raises the problem of the transformation universality when attempting to move to the ratio scale.

Data transformation can be multidimensional; such transformations can be very informative. Earlier, we proposed one of such transformations based on the information coefficient of proportionality (Ip) concept, which is calculated from the information theory formulas to determine the mutual information of two random variables. Under such transformations the measurement scale does not change to the interval one.

We considered the results of testing the well No. 13 of the Sobolevsky copper-nickel deposit of the Amur region with a sample length of 1.5 m, performing interpolation using the Shepard's and simple moving average methods and calculating Ip values for the data.

Analysis of sample statistics of the observed data for well № 13 shows that it is possible to accept the normal distribution for the contents of all chemical elements and the interpolation results. Interpolation results obtained by different methods practically do not differ from each other according to sample statistics, except for variances. Variances of the interpolated data are approximately three times lower than the variances of the observed contents.

We can thus assert the "internal" homogeneity of the data observed **a**nd data interpolated. The interpolated data obtained by the two methods is homogeneous and can be combined, despite the difference between interpolation methods.

Multidimensional data conversion, employing the calculation of information coefficients of proportionality, of the contents of nickel, copper and cobalt in this case led to a deviation from the normal distribution law, but the squaring of all Ip values leads to a normal distribution and parametric methods of mathematical statistics can be applied to them.

We have also analyzed two-dimensional data obtained during the processing of the results of drilled cutting array tests, collected from drilling and blasting wells drilled over a 3x3 m network at the exploitation horizon of one of the gold ore deposits of the Yenisei Ridge.

Three adjacent areas were analyzed. In all cases we noted that the distribution of gold content is close to the lognormal law. The average contents of interpolated data obtained by point kriging and by Shepard's method correlate well with the average gold contents according to laboratory data. We therefore conclude that the interpolated data of point kriging and the data obtained via the Shepard's method are "internally" inhomogeneous.

It was not possible to bring these two sets of interpolated data closer to normal or lognormal distributions laws using standard transformations. We conclude that the results of calculating the average contents of useful components based on the interpolated data possess properties of both quantitative and qualitative information, and can be regarded as data of the ordinal scale; in this case, the evaluation of their homogeneity is necessary.

СОСТАВ, СВОЙСТВА И ПОВЕДЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ИЗМЕЛЬЧЕНИИ СУЛЬФИДНЫХ РУД ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

С.В. Карасев [1], А.С. Романченко [1], С.А. Воробьев [1], А.А. Карачаров [1], Е.С. Каменский [1], Е.А. Бурдакова [2], Ю.Л. Михлин [1]

[1] Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия
[2] Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

Эффективность обогащения минерального сырья в процессе флотации зависит от целого ряда технологических и физико-химических параметров. Одним из важнейших требований к обогащаемому рудному материалу, измельченному на предыдущих этапах передела, является его крупность. Диапазон размеров частиц 30-100 мкм диктуется необходимостью раскрытия породы и разделения различных минералов в процессе флотации. Однако, помимо частиц флотационной крупности в ходе дробления и измельчения сырья неизбежно образуются частицы в пределах от единиц мкм и менее [1-2] Находясь в пульпе или взаимодействуя с поверхностью частиц флотационной крупности, они могут оказывать существенное влияние на процессы флотации и селективного извлечения минералов. Известно, что так называемые шламовые частицы (порядка 5-20 мкм), как правило, ухудшают процесс извлечения ценных компонентов из пульпы. Влияние же более мелких частиц и межфазные взаимодействия с их участием изучены довольно слабо.

При этом, данные микронные и субмикронные частицы минералов и вторичных соединений могут выступать переносчиками металлов в окружающей среде и влиять на экологическую безопасность.

В связи с этим, в настоящей работе проводились исследования по определению гранулометрии, состава поверхности и поведения продуктов, образующихся при типовом измельчении в барабанной мельнице ряда руд, добываемых в Сибирском регионе.

В работе были использованы пробы свинцово-цинковой руды Горевского месторождения, богатая сульфидная, вкрапленная и медистая валлериитовая Cu-Ni руды Норильского района, труднообогатимая руда Кингашского месторождения, а также Чуктуконская редкометальная руда. В качестве примеров концентратов цветных металлов были изучены полученные по стандартным флотационным технологиям свинцовый концентрат Горевского месторождения, медный КМФ-5 и молибденовый КМ-4 концентраты Сорского месторождения, содержащие в качестве основных минералов (около 65%) галенит, халькопирит и молибденит, соответственно. Измельчение руд (мокрое и сухое) проводили в барабанной мельнице со стальными шарами (например, при мокром измельчении типичное массовое соотношение твердое – мелющие тела – вода было 1:0.4:9), продолжительность (в диапазоне 20 - 120 мин) подбирали для каждой руды так, чтобы обеспечить 80% выход фракции -74 мкм по данным ситового анализа. Для гранулометрического анализа измельченную руду (концентрат) диспергировали и перемешивали в деионизованной воде (Т:Ж=1:10) в стеклянном стакане в течение примерно 5 мин перед измерениями методом лазерной дифракции. Для исследований тонких частиц методами динамического рассеяния света, дзета-потенциала и другими суспензию отстаивали при комнатной температуре (22±1 ^{0}C), пробы надосадочной жидкости через заданный промежуток времени отбирали пипеткой с глубины 1 см под поверхностью коллоида. Во всех системах pH суспензий контролировали, но не корректировали. Распределение частиц по размерам свыше 0,1 мкм определяли методом лазерной дифракции (ЛДА) с помощью анализатора Horiba LA-300. Размер взвешенных в воде частиц меньше 10 мкм и их дзета-потенциал измеряли методами динамического рассеяния света (ДРС/DLS) и лазерного допплеровского эффекта, соответственно, на спектрометре Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd). Рентгеновские фотоэлектронные спектры получены на спектрометре SPECS с полусферическим анализатором

PHOIBOS 150 MCD 9 с использование излучения Mg Kα (1253.6 эВ) рентгеновской трубки с двойным анодом. Спектры обрабатывали с помощью программы CasaXPS, поверхностные концентрации определяли по интенсивности линий в обзорных спектрах с учетом эмпирических коэффициентов элементной чувствительности. Для анализа частиц в надосадочном золе 1-2 капли раствора высушивали на подложке высокоориентированного пирографита (ВОПГ), концентрации углерода в образцах не учитывали. Образцы были охарактеризованы методами растровой электронной микроскопии (рис. 1) и энерго-дисперсионного микроанализа на приборе Hitachi TM 3000 и просвечивающей электронной микроскопии JEOL JEM-2100.

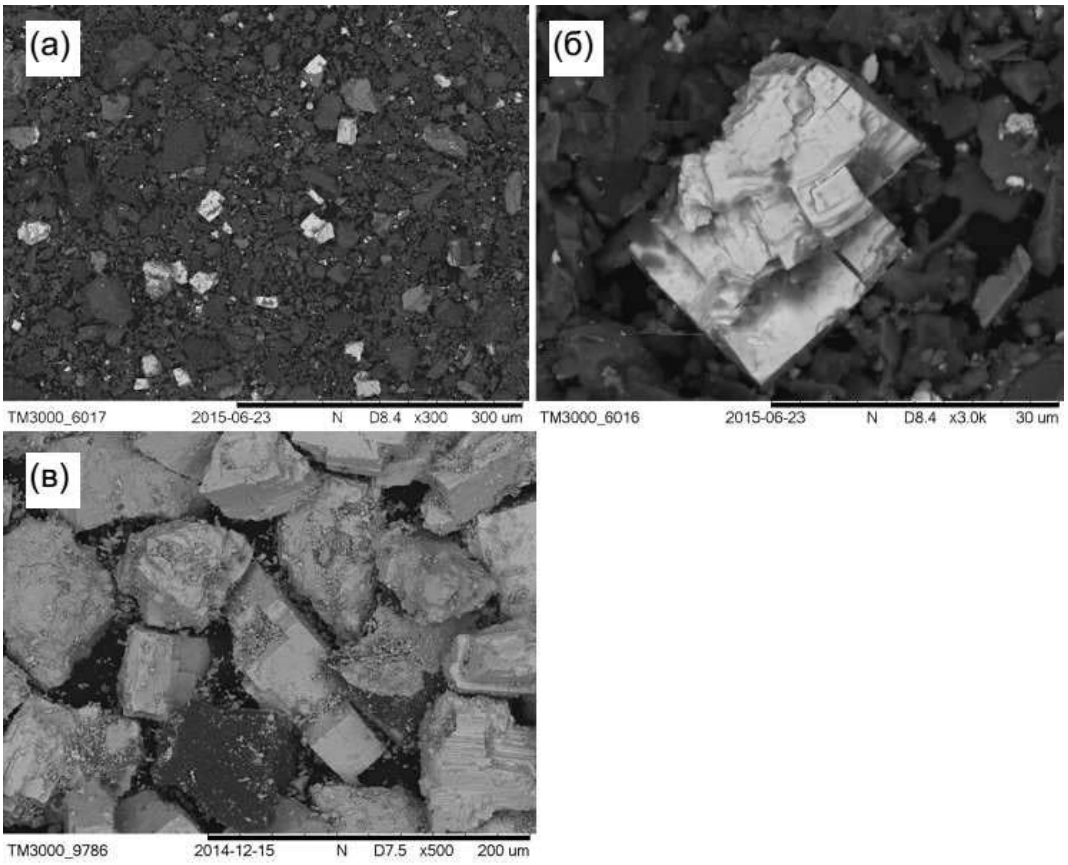


Рис. 1. Характерные РЭМ изображения измельченной Горевской руды (*а, б*) и галенита (*в*).

По данным лазерного дифракционного анализа типичные распределения частиц по размерам различаются для разных продуктов и зависят от способа, времени и других параметров измельчения, в частности, показывают большую эффективность мокрого измельчения, чем сухого. Наряду с основным максимум распределения частиц флотационной крупности, как правило, наблюдается максимум около 3-5 мкм и, в ряде случаев, слабее выраженный максимум около 1 мкм и менее. Объемная доля частиц менее 5 мкм наиболее высока для валлериитовой руды (порядка 4%). Далее- Кингашская руда, по-видимому, за счет серпентина, с долей 1.5-3 % для разных условий измельчения, а вклад частиц, меньших 1 мкм, достигает 0.2 % об., что, условно считая удельный вес фракций одинаковым, соответствует 15-30 кг на тонну руды и 2 кг/т. Для Горевской руды выход микронной фракции в несколько раз ниже, но субмикронных частиц – даже выше. Для двух других Норильских руд (богатой сульфидной и вкрапленной) «хвост» распределения в область субмикронных размеров несколько меньше (рис. 2); сравнительно малы ультрадисперсные фракции у концентратов.

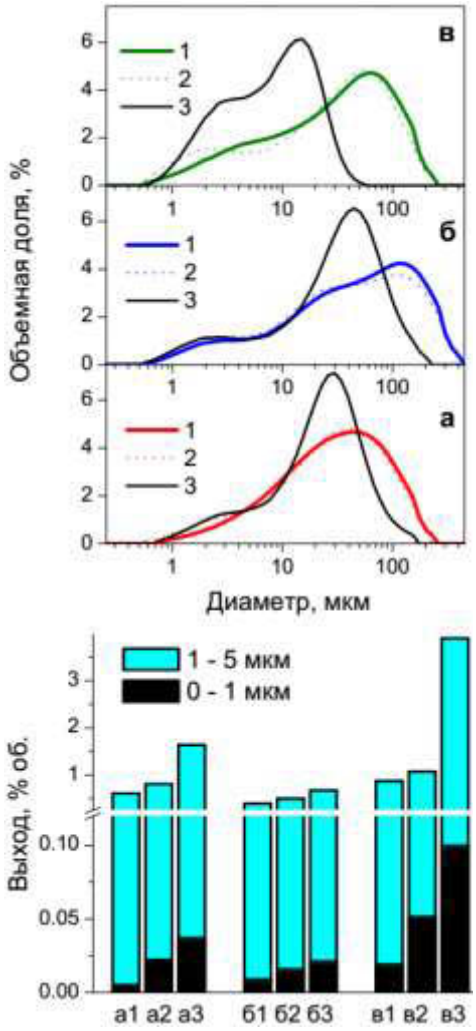


Рис. 2. Распределение по размерам частиц норильских – богатой сульфидной (*а*), вкрапленной (*б*) и валлериитовой (*в*) руд после 2 ч сухого (1, 2) и 0.5 ч мокрого измельчения (3) в барабанной мельнице; кривые 2 – после 5 мин ультразвуковой обработки суспензии перед анализом. На гистограмме показан выход частиц менее 1 мкм и 5 мкм. Анализ выполнен методом лазерной дифракции водной суспензии.

Далее, были изучены размеры и дзета-потенциалы частиц, которые устойчивы в пульпе и сохраняются в осветленном растворе над осадком руды или концентрата. Максимальное число частиц имеет гидродинамический диаметр в диапазоне 500-1500 нм, а небольшая доля – около 5 мкм, причем вклад последних относительно велик для Кингашской руды. Довольно широкое распределение по размерам наблюдается также у Горевской руды. Для богатой и вкрапленной руд основной максимум распределения частиц по размерам находится вблизи 1 мкм; его интенсивность уменьшается, а положение смещается к меньшим значениям с увеличением времени отстаивания. Второй небольшой максимум, относительная интенсивность которого изменяется довольно сложным образом, наблюдается для гидродинамического диаметра 5.5 мкм и отвечает, по-видимому, промежуточным агрегатам, образующимся из более тонких частиц, и постепенно осаждающимся. В золях валлериитовой руды обнаруживается только один максимум распределения около 2.7 мкм. Максимумы распределения для концентратов более узкие и смещены к меньшим размерам, причем в наибольшей степени для молибденового концентрата. По данным динамического рассеяния наночастицы (менее 100 нм) практически отсутствуют во всех системах. Изучение методами АСМ и ПЭМ показывает, что нанометровые частицы (10-100 нм) обычно ассоциированы друг с другом и продуктами собственного окисления (рис. 3).

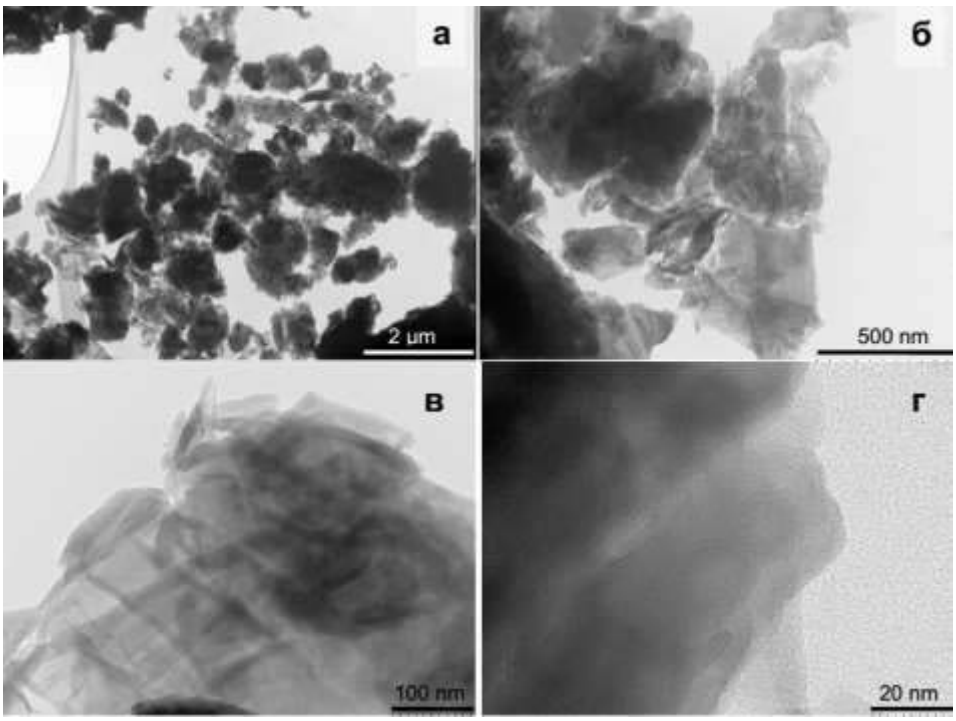


Рис. 3. Характерные микрофотографии частиц в осветленной части суспензии измельченной Кингашской Cu-Ni руды (а-г).

Максимумы распределения дзета-потенциала также обычно узкие, за исключением Горевской руды. Дзета-потенциалы (т.е., фактически, заряд поверхности) высокодисперсных частиц руд с высоким содержанием серы (богатой Норильской) имеют небольшую отрицательную величину при естественно формирующихся pH около 4.5. Руды с высоким содержанием породообразующих минералов (алюмосиликатов, серпентина) – Норильская вкрапленная и Кингашская – создают слабощелочную среду суспензий (pH 9.4), однако дзета-потенциалы коллоидных частиц, достаточно большие по абсолютной величине, резко различаются: у Норильской руды потенциал отрицателен (-25 мВ), а у Кингашской – положителен (+18 мВ). Дзета-потенциал частиц в гидрозоле валлериитовой руды слабо положителен (0 - +5 мВ) при pH 7.5, а в случае Чуктуконской руды измерения дзета-потенциала при естественно создающемся в водной суспензии pH ~6 дают величину -18 мВ Потенциалы частиц в концентратах отрицательны и по абсолютной величине растут в ряду свинцовый ≤ медный < молибденовый.

По данным РФЭС составы высокодисперсных твердых частиц в осветленном растворе, в общем случае, значительно отличаются от среднего состава поверхности и общего содержания элементов в рудах и концентратах. Так, тонкие частицы в Горевской руде обогащены в несколько раз цинком, медью, кальцием и обеднены кремнием, железом и, в меньшей степени свинцом; основная часть серы находится в виде сульфата, тогда как на поверхности руды (исходной и осадка суспензии) соотношение сульфидной и сульфатной форм превышает единицу. Натрий, хлор и, видимо, часть кальция находись в растворе в ионной форме вследствие выщелачивания карбонатов и других минералов. Аналогичным образом ведет себя и свинцовый концентрат.

В коллоидной фракции богатой Норильской руды заметно возрастает содержание никеля, кальция, кремния; концентрации железа и серы остаются примерно на прежнем уровне, но теперь доминируют их окисленные формы (оксигидроксиды Fe(III) и сульфат-ионы), а поверхностная концентрация меди уменьшается. Для вкрапленной Норильской руды рост содержания кремния мал, но появляется заметный сигнал меди. Практически не различаются составы поверхности осадка и коллоидных частиц Кингашской руды, в которые, помимо кислорода, основной вклад дают кремний, магний, а также алюминий (атомные отношения 1:1.4:0.2), а сигналы железа, кальция, меди, серы находятся на пределе обнаружения метода.

Очевидно, состав и свойства поверхности всех фракций крупности определяются частицами серпентина. Коллоидные частицы (агрегаты) Норильской валлериитовой руды состоят в наибольшей мере из оксидных соединений Si, Mg, Al. Тем не менее, относительно высокие концентрации наблюдаются также для серы, железа и меди. Коллоидные частицы над осадком молибденового концентрата состоят в основном из молибденита MoS_2, а в случае медного концентрата – сильно обогащены сфалеритом и обеднены железом.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что в результате измельчения руд выход сверхтонких частиц достигает единиц объемных процентов для частиц менее 5 мкм и десятых долей процента для частиц менее 1 мкм, что отвечает десяткам килограмм и, как минимум, сотням грамм на тонну руды, соответственно. Это больше, чем типичные концентрации флотореагентов, и должно приниматься во внимание в процессах переработки минерального сырья, в т.ч. при решении экологических проблем. Ультрадисперсные частицы или осаждаются на поверхности минералов, изменяя их свойства, или остаются в пульпе, где могут, например, взаимодействовать с пузырьками воздуха при флотации, накапливаться в оборотных водах и попадать в окружающую среду вместе со сбросными водами, хвостами обогащения и т.д. Результаты, включая данные РФЭС, полученные на сульфидных концентратах и минеральных фракциях, показывают также, что высокодисперсные сульфидные частицы окислены сильнее, чем частицы флотационной крупности. Агрегативная устойчивость сульфидных минералов, о которой можно судить по содержанию металлов и величинам дзета-потенциала частиц в золях, тем выше, чем более сульфид металла устойчив к окислению, и растет в ряду пирротин → пентландит → халькопирит, галенит → валлериит → сфалерит.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mikhlin Yu., Vorobyev S., Romanchenko A., Karasev S., Karacharov A., and Zharkov S. Ultrafine particles derived from mineral processing: a case study of the Pb-Zn sulfide ore with emphasis on lead-bearing colloids // Chemosphere, 2016, Vol. 147. — P. 60 – 66.
2. Yuri Mikhlin, Alexander Romanchenko, Sergey Vorobyev, Sergey Karasev, Mikhail Volochaev, Evgeny Kamenskiy, Ekaterina Burdakova. Ultrafine particles in ground sulfide ores: A comparison of four Cu-Ni ores from Siberia, Russia// Ore Geology Reviews 81 (2017) 1–9 –
3. Zirkler D., Lang F., and Kaupenjohann M. // Colloids Surf. A, 2012, Vol. 399. — P. 35 – 40.
4. Garner K. L., Keller A. A. // J. Nanopart. Res., 2014, Vol. 16. — P. 2503 – 2526.
5. Абрамов А. А. Флотационные методы обогащения. — М.: Горная книга, 2008. — 710 с.
6. Ю.Л. Михлин, С.А. Воробьев, А.С. Романченко, С.В.Карасёв, А.А. Карачаров, Е.С. Каменский, Е.А. Бурдакова. Особенности состава и свойств высокодисперсных частиц, образующихся при измельчении сульфидных руд цветных металлов // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2016. №5. С. 160-167.
7. Ю.Л. Михлин, С.А. Воробьев, А.С. Романченко, С.В.Карасёв, А.А. Карачаров, В.И. Кузьмин, Д.В. Кузьмин, Н.В. Гудкова, А.М. Жижаев, С.В. Сайкова.Ультрадисперсные частицы в переработке руд цветных и редких металлов Красноярского края// Под ред. Ю.Л. Михлина. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2016. – 108 с.

COMPOSITION, PROPERTIES AND BEHAVIOR OF FINE PARTICLES DERIVED FROM GRINDING OF SULFIDE ORES OF NON-FERROUS METALS

S.V. Karasev[1], *A.S. Romanchenko*[1], *S.A. Vorobyev*[1], *A.A. Karacharov*[1], *E.S. Kamensky*[1], *E.A. Burdakova*[2], *Yu.L. Mikhlin*[1]

[1]Institute of Chemistry and Chemical Technology of SB RAS, Krasnoyarsk, Russia
[2]Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

Ultrafine particles derived from mineral processing have been investigated by XPS, DLS and SEM. Size distribution of particles have been shown to depend on kind of minerals, duration and type of processing. Output ultrafine particles reaches units of volume percent for particles less than 5 μm, and tenths of a percent for particles less than 1 μm.

We studied ultrafine fractions of four Cu-Ni sulfide ores produced by conventional drum milling with steel balls. It was found that for dry milling the yield varies from ~0.01 vol.% to 0.2 vol.% for submicrometer particles and from ~0.5 vol.% to about 3 vol.% for sub-5 μm ones, and increases in the following order: Cu-rich sulfide ore ≤ low sulfide ore b valleriite ore b Kingash ore. The production of fines in wet milling maybe several times higher, especially for valleriite ore. The ultrafine fractions were enriched in Mg, Si, O, particularly because of increased content of serpentine minerals (mainly lizardite), and depleted in S, Fe,basic metals, although colloidal valleriite and chalcopyrite were present in supernatants too Hydrodynamic diameter distributions of the colloidal aggregates for three ores showed main maxima at about 1 μm and minor one at about 5.5 μm, whereas valleriite ore exhibited one maximum at 2.7 μm. Zeta potential of colloids at natural pH 8-9 was −25 mV for Noril'sk low sulfide ore, −5 mV for rich sulfide ore (pH 4.5), 0–+5 mV for valleriite ore, and +15 mV for Kingash ore. The low flotation recovery of heavy metals from Kingash ore and Noril'sk valleriite ore is believed to be due to both the positive chargeand large quantities of hydrophilic ultrafine magnesian mineral particles depositing onto metal sulfides. Resistance to oxidation and hence aggregative stability of colloids increases in the order pyrrhotite < pentlandite < chalcopyrite < valleriite . This may result in accumulation of particles bearing copper and other metals in the mill water and their impact on the environment.

ПЕРЕДОВОЕ ОБОРУДОВАНИЕ КОМПАНИИ «ИТОМАК» В ТЕХНОЛОГИИ ДОБЫЧИ И ГЕОЛОГОРАЗВЕДКЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ.

С.И Афанасенко

ЗАО «ИТОМАК», г. Новосибирск, Россия

Кратко о предприятии

ЗАО ИТОМАК – инжиниринговая компания, созданная специалистами Новосибирского научного центра, которая базируется на территории Академгородка. Компания выпускает современное обогатительное оборудование. Сегодня ИТОМАК завоевал лидирующие позиции в России и в мире среди разработчиков и производителей центробежных концентраторов и магнитных сепараторов.

Опираясь на собственные, оригинальные разработки, компания производит центробежные гравитационные концентраторы, магнитные сепараторы, доводочные комплексы на основе магнитных и МГС (магнитогравитационных) сепараторов. Предоставляет услуги по разработке и совершенствованию технологии обогащения полезных ископаемых. Благодаря мощной научной и производственно-технологической базе, предприятие постоянно совершенствует выпускаемые модели, ориентируясь на потребности горнодобывающей промышленности, и в первую очередь золотодобывающей отрасли. Расширяется номенклатура выпускаемого оборудования.

Компания ИТОМАК является экспортером с 1997 года. И сегодня поставляет около 25% своей продукции в 45 стран мира, включая страны, такие как: Германия, США, Швейцария, Австралия, Финляндия и ЮАР.

Рис. 1. Концентратор ИТОМАК-КГ-30 (Кипр)

Рис. 2. Работа на концентраторе ИТОМАК - КГ-0,3 (Аляска)

На пустом месте сложно создать высокотехнологичное производство. И поэтому одна из важнейших задач нашей экономики - это не потерять отечественных производителей конкурентоспособного оборудования. И его поддержка позволит не только сохранить конкурентоспособность, но и создать новые, уникальные образцы оборудования, не имеющие аналогов в мире. Такие как магнитожидкостные сепараторы и высокоградиентные двухстадийные сухие магнитные сепараторы, мультироторные комплексы, концентраторы на переменных центробежных полях. [6, 7, 8, 9].

Возможность провести адаптацию оборудования под нужды заказчика, спроектировать и произвести нестандартное оборудование являются ещё одним плюсом при выборе заказчиком поставщика для покупки оборудования.

Основные направления деятельности ЗАО «ИТОМАК»

Центробежные концентраторы

Центробежные концентраторы ИТОМАК выпускаются с 1994 года. Сегодня, концентраторы ИТОМАК можно встретить в 45 странах мира (каждый 4 аппарат идет на экспорт).

Концентраторы изготавливаются на производственных площадках предприятий и заводов высокого технологического уровня – авиационной и космической отрасли.

Предприятие имеет конструкторское бюро, технологический отдел, собственную исследовательскую лабораторию с современным уникальным оборудованием.

Концентраторы используют:

1. Для извлечения свободного золота из циркулирующих продуктов ОФ
2. Как первичный прибор для обогащения россыпей с мелким и пылевидным золотом.
3. Для перечистки концентратов больших концентраторов, шлюзов и отсадочных машин, хвостов концентрационных столов.

Отличие концентраторов ИТОМАК от других аппаратов подобного типа, является горизонтальное или наклонное расположение ротора центрифуги [8]. Это дает существенное преимущество, где помимо разрыхления водой, при таком положении оси, происходят дополнительные колебания материала, которые улучшают сегрегацию частиц по плотности.

Модельный ряд включает более 11 типоразмеров, производительностью от 100 кг до 300 т/час по твердому. По рабочим характеристикам концентраторы не отличаются от западных конкурентов, а по цене и стоимости обслуживания намного доступнее своих конкурентов.

Таблица 1.

Концентраторы ИТОМАК

Название концентратора	Производительность по		Крупность подаваемого материала, мм	
	твердому, т/ч	пульпе, $м^3$/ч	для руды	для аллювия
ИТОМАК-КН-0,1	0,1	0,5	0,5	2,0
ИТОМАК-КГ-0,3	0,3	1,5	0,5	2,0
ИТОМАК-КН-1,0	1,0	4,5	1,0	3,0
ИТОМАК-КГ-2,0	2,0	6,0	1,0	3,0
ИТОМАК-КГ-5,0	5,0	9,0	1,0	3,0
ИТОМАК-КГ-10,0	10,0	20,0	1,0	3,0
ИТОМАК-КГ-20,0	20,0	45,0	1,0	3,0
ИТОМАК-КГ-30,0	30,0	60,0	1,0	3,0
ИТОМАК-КГ-40,0	40,0	80,0	1,0	3,0
ИТОМАК-КГ-120,0	120,0	240,0	1,0	3,0

Концентраторы ИТОМАК выпускаются двух типов: с ручным или автоматическим управлением.

1) Полностью исключены ручные манипуляции. Разгрузка концентратов даже в моделях с ручным управлением механизирована и полностью исключает доступ операторов к концентрату.
2) Очевидным преимуществом является автоматическое управление процессами обогащения и разгрузки с применением частотных преобразователей позволяющих регулировать фактор разделения $Fr = w^2R$, (интенсивность центробежного поля) от 10 до 400g, (g – ускорение свободного падения).
3) Динамическая балансировка роторов применяется более 10 лет.
4) Автоматическая система управления сделана на качественных электронных компонентах таких производителей как Mitsubishi , Siemens, Omron.
5) Для обеспечения работы аппаратов в непрерывном режиме питания созданы мультироторные комплексы ИТОМАК до 450 т/час по твердому.
6) В производстве концентраторов применяются современные устройства и материалы, ротационные уплотнения, полиуретан, капролон, биметаллы, используется лазерная и гидроабразивная резка.

Новинкой являются мультироторные комплексы «Итомак»; на базе нескольких концентраторов, создан комплекс с автоматическим управлением, что исключает необходимость периодического перекрывания питания на время разгрузки концентраторов, обеспечивая тем самым непрерывность работы технологической линии.

Объединённые в один большой комплекс системой автоматического управления, концентраторы обеспечивают большую производительность и надежность работы.

Преимущества мультироторных комплексов заключаются в простоте конструкции, возможности создания комплексов переменной производительности.

Простота конструкции определяется тем, что комплекс состоит из нескольких однотипных концентраторов небольшой производительности (10–40 т/ч). Такие комплексы серийно выпускаются ЗАО «ИТОМАК» уже более 15 лет. Комплекс может состоять из двух, трех и более концентраторов; соответственно, его производительность можно увеличивать по мере необходимости. [1,2,3]

В какой-то степени такие комплексы напоминают многоцилиндровый двигатель внутреннего сгорания.

Рис. 3. Мультироторный комплекс, «Алмазы Анабара»

Надежность аппаратов ИТОМАК наглядно демонстрируется на следующих примерах:

1. В ЮАР на трех шахтах МЕГАМОР, АГНЕС ГОЛД и МОГАЛИ ГОЛД работают четыре концентратора ИТОМАК-КГ-20 с 2001 года по сегодняшний день. С 2003 года в ЮАР налажено изготовление концентраторов ИТОМАК-КГ-40ДК.
2. В России, на Зареченской обогатительной фабрике, Алтайский край, ОАО «Уралэлектромедь» с июля 2007 года эксплуатируются два концентратора производительностью по 30 т/час с автоматическим управлением для извлечения золота перед селективной флотацией на полиметаллической фабрике.
3. На Коммунаровском руднике в Хакассии концентраторы ИТОМАК начали использоваться с 1997 года. В 2008 и 2011 годах последовательно были заказаны две пары концентраторов-автоматов для доводочного отделения ИТОМАК-КГ-5А. Аппараты работают по сегодняшний день в круглосуточном режиме.

В мире найдется немного компаний, где

1) осуществляется разработка аппаратов (проектирование) и их изготовление,
2) работают специалисты с богатым опытом эксплуатации центробежных концентраторов,
3) имеется собственная лаборатория, в которой можно предварительно отработать режимы обогащения и дать рекомендации по выбору оптимальной технологической цепочки,
4) осуществляются технологические консультации, шеф-монтаж, настройка концентраторов под конкретное сырье на местах, при этом технологи выбирают оптимальный фактор разделения, степень сокращения, особенности автоматического контроля и форму конуса, с учетом характеристик сырья.

Следует привести количество выездов и человеко-дней, проведенных специалистами ЗАО «Итомак» в командировках за 6 лет с 2011 по 2016 годы по запуску концентраторов и обогатительных комплексов:

Таблица 2.

Количество командировок ИТОМАК

год	выездов	дней	Страны
2011	16	290	Кипр, Гана, Россия
2012	17	308	Танзания, Перу, Гана, Уганда, Турция, Казахстан, РФ
2013	19	296	США, Танзания, Казахстан, Россия
2014	14	300	Армения, Бурунди, Россия
2015	13	266	Вьетнам, Лаос, Казахстан, Монголия, Россия
2016	16	272	Киргизия, Узбекистан, Монголия, Судан, Россия
Всего	95	1732	

Экологически чистая гравитационная технология извлечения мелкого и пылевидного золота появилась в конце прошлого века. До этого времени пылевидное золото просто терялось. По оценкам специалистов в техногенных отвалах прошлых лет только в России находится до 5 тысяч тонн мелкого золота. Концентраторы ИТОМАК предназначены для извлечения именно такого мелкого золота. [4,5]

Системы магнитной сепарации

В серии магнитных сепараторов ЗАО «ИТОМАК» представлены мокрые и сухие системы, а так же системы магнитожидкостной (МЖ) сепарации.

Золотосодержащие концентраты на предприятиях, как правило, содержат вместе с золотом тяжелые минералы. Выделить из них золото без потерь чрезвычайно трудно. ИТОМАК смог решить эту важную проблему золотодобытчиков, создав специальные магнитные и магнитожидкостные сепараторы.

К расчёту магнитных систем были привлечены учёные из Новосибирского института ядерной физики. Именно они рассчитывали магнитную систему для Большого адронного коллайдера в Швейцарии. На базе аналогичных расчётов созданы магнитные системы магнитное поле в которых достигает 2 Тл. (Для сравнения: отклоняющие дипольные магниты Большого адронного коллайдера имеют магнитную индукцию от 0,54 до 8,3 Тл.).

Сухой магнитный сепаратор СМС-20М

Предназначен для очистки шлихов от ферро- и парамагнитных примесей, а также для выделения магнитных минералов при проведении минералогического анализа и обработке небольших геологических проб. Величина магнитного поля в рабочем пространстве достигает 2 Тл.

Применяется при доводке концентратов и при проведении лабораторных исследований.

Магнитожидкостные сепараторы, которые работают на финишной стадии доводки золота и алмазов, на сегодняшний день никто в мире не выпускает. ИТОМАК выпускает сразу несколько типов этих аппаратов, причём разрабатывает их с предварительными расчётами магнитных полей по специальной программе. Это, без сомнения, уникальная разработка.

Магнитожидкостная сепарация находит широкое применение благодаря высокой точности разделения, оперативности регулирования плотности разделительной среды. В аппаратах магнитное поле создается с помощью постоянных магнитов или электромагнитов.

В магнитожидкостных сепараторах используется ферромагнитная жидкость (ФМЖ) – наноматериал с уникальными характеристиками и компания ИТОМАК сама ее производит. Это уникальный продукт – взвесь наночастиц в керосине, масле или воде. В 2012 году был открыт отдельный участок по производству магнитной жидкости.

Оборудование и комплексы для геологоразведочных обогатительных модулей

Дезинтегратор с системой высокого давления «Итомак-ДВД-0,1»

Предназначен для быстрой промывки, механической дезинтеграции, классификации в водной среде песков или руд с целью их последующего обогащения на обогатительных аппаратах.

Принцип действия дезинтегратора заключается в размывании проб струёй воды высокого давления до 160 атмосфер во вращающемся барабане.[10]

Дробилка комбинированная щековая и валковая «ДКВЩ»

Предназначена для дробления геологоразведочных проб и состоит из 3 модулей: щековой и двух валковых дробилок, расположенных таким образом, что дробимый материал после дробления на одной из них самотёком попадает на следующую стадию дробления. Эта особенность позволяет получить необходимую степень измельчения исходного материала за один цикл.

Дробилка «ДКВЩ» позволяет за счет своей специальной конструкции производить быструю и качественную зачистку рабочих органов перед загрузкой новой партии материала, что снижает непроизводительные простои оборудования и способствует повышению достоверности результатов обработки геологоразведочных проб.

Геологоразведочные комплексы (ПМГОУ и Гром)

Давно известно, что геологоразведка является основополагающим и ключевым звеном при добыче полезных ископаемых. От того, насколько достоверны геологоразведочные данные, зависит дальнейшая судьба участка, где предполагается производить разработку и добычу ценных полезных ископаемых.

Существуют отработанные десятилетиями методики и технологии позволяющие получать эти данные, но все они сопряжены с крупными финансовыми затратами и требуют больших трудовых ресурсов: измельчение твердых и мерзлых керновых проб, классификация, обогащение тонких классов.

Использование современных технологий рудоподготовки разработанных в компании «ИТОМАК» а также применение гравитационной центробежной и магнитной сепарации, позволяет существенно повысить достоверность данных и качество геологоразведки.

Геологоразведочные мобильные комплексы Итомак

Модульные решения для золото- и алмазодобывающей отрасли. Предназначены для обогащения и изучения поисковых геологических проб для разведки новых месторождений. Используют современные системы гравитационной и магнитной сепарации.

Разведочный промприбор «ИТОМАК МОК-5» – это мобильный обогатительный комплекс востребованный для геологоразведки на многих предприятиях.

Рис. 4. Мобильный обогатительный комплекс «МОК-5»

Мобильный шлюз грохот «МГИ-0.3» – данный прибор предназначен для добычи, геологической разведки, отладки технологий промывки, обучения, и в качестве дополнительного обогащения концентратов, полученных на шлюзах больших драг и промприборов. Прибор работает от давления воды, создаваемого отдельной мотопомпой (центробежным водяным насосом).

Рис. 5. Портативный промывочный прибор для добычи россыпного золота «ИТОМАК-МГИ -0.3»

Обогатительные комплексы Итомак

Комплексы позволяют существенно сократить потери мелкого и тонкого золота в голове технологического процесса. Отличаются от аналогов тем, что создаются на базе самого передового на сегодняшний день оборудования. Могут комплектоваться системой автоматического управления.

Доводочные модули ИТОМАК

технология, позволяющая довести шлих до чистого золота практически Готовое решение для доводки шлюзовых концентратов. На сегодняшний день самая современная без потерь. Включает в себя классификацию, отсадку, центробежную концентрацию, магнитную и магнитожидкостную сепарацию.

Отсадочная машина, со съемными камерами и регулировкой частоты.

Двух стадийный сухой магнитный сепаратор имеющий характеристики лучших мировых образцов.

Магнитожидкостный сепаратор является уникальным прибором, который производится только на ИТОМАК, обладающий уникальными характеристиками, такими как регулируемое магнитное поле и плотность магнитной жидкости.

Экология

Для Госкорпорации Росатом разработана система очистки грунтов от ртути.

Сдана в эксплуатацию опытная установка по отработке технологии демеркуризации техногенных отходов и грунтов, относящихся к первому классу опасности.

Получены первые результаты исследований, которые подтвердили возможность дезактивации ртутьсодержащих отходов и грунтов. [11]

Разрабатываемая технология позволит извлекать металлическую ртуть и получать химически обезвреженные техногенные отходы/грунты 4 класса опасности.

Специально разработанный специалистами ЗАО «ИТОМАК» для этой установки центробежный концентратор показал высокую эффективность извлечения металлической ртути из техногенных отходов и грунтов

Данная технология особенно востребована в странах, которые сильно пострадали от варварской добычи золота с использованием ртути (Перу, Танзания, Судан).

Таким образом, представлена современная компания, которая осуществляет исследования, ведет разработку и производит обогатительное экологически чистое оборудование и технологии в течение четверти века, экспортирует оборудование 20 лет, опираясь только на российские ресурсы и кадры, без поддержки государства, налоговых или кредитных льгот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Журнал «ЗолотоДобыча №150 май 2011 (стр. 16-18) «Автоматические мультироторные комплексы ИТОМАК для месторождений с высокой долей тяжелых минералов в рудах или песках»
2. Журнал «ЗолотоДобыча №155 октябрь 2011 (стр. 28) «Мультироторные комплексы «ИТОМАК» с непрерывной разгрузкой концентрата»
3. Журнал Золотодобывающая промышленность №64 апрель 2014 (стр. 20) «Мультироторные комплексы непрерывного действия»
4. Журнал Золотодобывающая промышленность №51 март 2012 (стр. 22-23) «Как микроны превращаются в килограммы»
5. Журнал Золотодобывающая промышленность №65 май 2014 (стр. 24-25)«Как микроны превращаются в килограммы»
6. Патент на полезную модель №157076 «Сепаратор с планетарным приводом» Приоритет полезной модели от 12.02.2014 г
7. Патент на полезную модель №161506 «Центробежный дисковый сепаратор» Приоритет полезной модели от 13.04.2015 г
8. Патент на изобретение №2579160 «Центробежный концентратор» Приоритет изобретения от 18.09.2014 г
9. Патент на изобретение №2196004 «Центробежный концентратор» Приоритет изобретения от 21.03.2001 г
10. Патент на полезную модель №154507 «Дезинтегратор» Приоритет полезной модели от 22.06.2014 г
11. Патент на изобретение №2606376 «Способ извлечения металлической ртути из ртутьсодержащих отходов» Приоритет изобретения от 156.07.2015 г.

ADVANCED EQUIPMENT OF ITOMAK COMPANY IN THE TECHNOLOGY OF MINING AND NOBLE METALS GEOLOGICAL EXPLORATION

S.I. Afanasenko

ITOMAK CJSC, Novosibirsk, Russia

The report examines the experience of creating by the domestic manufacturer unique samples of competitive equipment.

The report gives an overview of the main activities of the Itomak CJSC, such as gravitational centrifugal concentration systems, magnetic separation systems, equipment and complexes for geological survey processing modules, as well as technologies in the field of ecology and environmental protection.

The report presents the latest patented development of the company, brought to the stage of industrial operation.

The report presents a modern innovative company that carries out research, develops and manufactures environmentally friendly concentrating equipment and technologies for a quarter of a century and exports equipment during 20 years to 45 countries.

ОПТИМИЗАЦИЯ СХЕМЫ ОБОГАЩЕНИЯ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ "ВЕРНИНСКОЕ" С ПРИМЕНЕНИЕМ СКОРОСТНОЙ ПЕСКОВОЙ (ФЛЭШ-) ФЛОТАЦИИ

С.В. Булгаков, Д.В. Малыхин, Р.Г. Елизаров, С.И. Савушкина, П.В. Егорова

Исследовательский Центр АО «Полюс Красноярск», г. Красноярск, Россия

В современной мировой и отечественной практике при обогащении золотосодержащих руд предпочтение отдается центробежным концентраторам (Falcon, Knelson). Операция размещается в цикле измельчения и позволяет своевременно выводить крупные богатые сростки с высоким удельным весом, предотвращая их переизмельчение и потери с хвостами обогащения.

Вместе с тем, применение центробежных концентраторов накладывает существенные ограничения:

1. Требует подачи значительного количества ожижающей воды, что увеличивает обводненность схемы, усложняет аппаратурное оформление и увеличивает капитальные затраты;

2. Использование аппаратов с периодической разгрузкой создает определенные сложности в организации процесса. Необходимо увеличение числа единиц оборудования (или установка аппаратов заведомо большей удельной производительности) для обеспечения работы узла в период разгрузки концентрата.

В связи с истощением запасов легкообогатимых золотосодержащих руд в переработку вовлекается минеральное сырье повышенной упорности (золото-сульфидные руды, содержащие тонковкрапленное золото).

В последнее время в практике обогащения данных руд все чаще применяют скоростную песковую флотацию в циклах измельчения, что стало возможным благодаря созданию новых конструкций специальных флотомашин (рисунок 1), обеспечивающих:

- Возможность работы на грубом материале (пески гидроциклонов минус 2+0 мм);
- Работу на пульпах высокой плотности (содержание твердого — до 65%);
- Высокую производительность, благодаря высокой скорости протекания процесса.

Установка скоростной песковой флотации в измельчительном цикле дает дополнительные преимущества в сравнении с гравитацией, особенно в случаях близкой флотационной активности материала разной крупности, что критически важно при обогащении руд благородных металлов.

Скоростная песковая флотация используется в контуре измельчения, обеспечивает флотацию свободных крупных частиц из циркуляционной нагрузки процесса измельчения, не приводя к их дальнейшему переизмельчению.

Песковая флотация извлекает значительное количество ценных минералов еще в стадии измельчения, в результате чего обеспечивается стабильное питание контура основной флотации. Для повышения общего извлечения золота на предприятии, возможно производство концентрата низкого качества с высоким извлечением и его подмешивание с флэш-концентратом более высокого качества [1-3].

Наряду с улучшениями в контуре флотации, благодаря контролируемой высокой плотности сгущенного продукта песковой флотации, можно повысить производительность мельницы измельчения, а также из-за общего снижения количества тонких частиц улучшить обезвоживание продукта.

Пример размещения флотомашины скоростной песковой флотации в контуре измельчения при обогащении золотосодержащих руд представлен на рисунке 2.

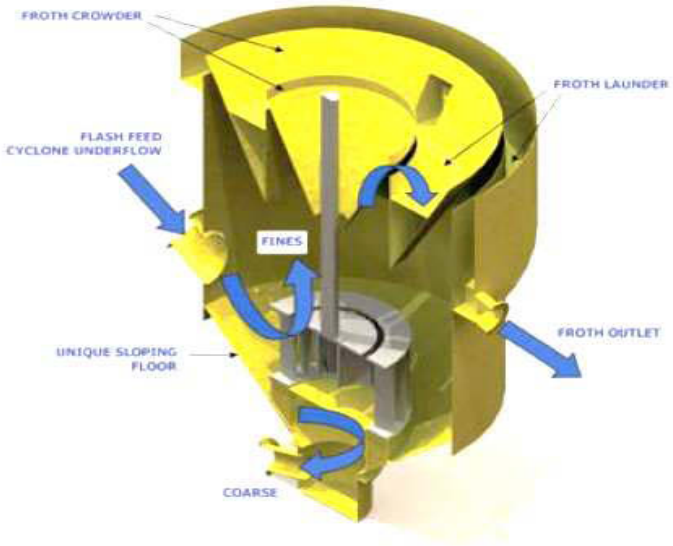


Рис. 1. Устройство машины скоростной песковой (флэш-)
флотации SkimAir компании Outotec

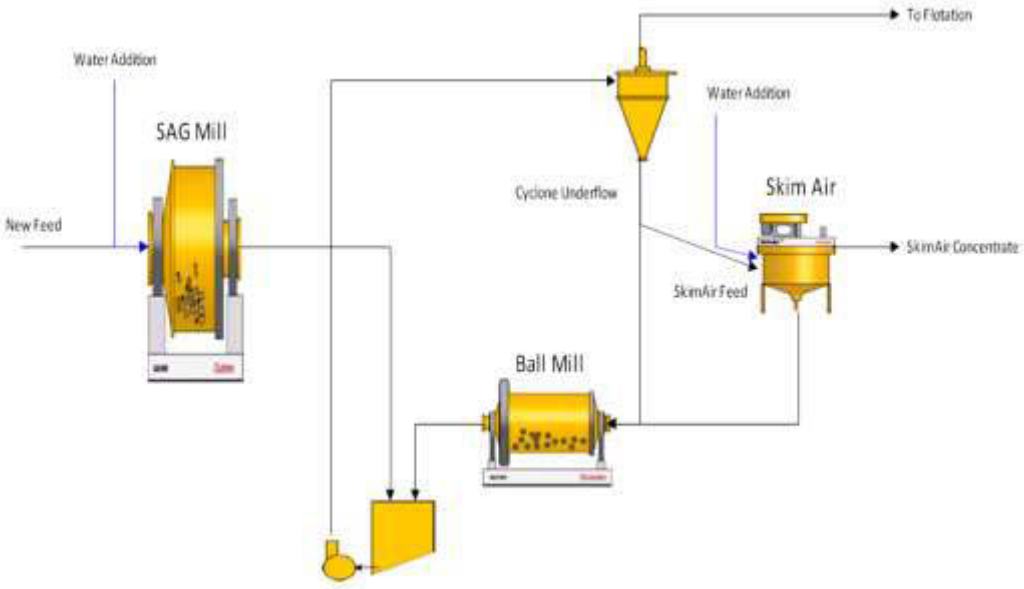


Рис. 2. Пример размещения флотомашины Skim Air в контуре измельчения

Описание технологической схемы ЗИФ «Вернинская»

Переработка руды месторождения «Вернинское» по существующей гравитационно-флотационной схеме обогащения включает следующие этапы:

- гравитационное обогащение разгрузки мельниц в центробежных концентраторах;
- классификация хвостов гравитационного обогащения в гидроциклонах;
- флотация слива гидроциклонов;
- гидрометаллургическая переработка концентратов циклов гравитации, флотации;
- сгущение и складирование хвостов флотационного обогащения;
- нейтрализация, сгущение и складирование хвостов сорбционного выщелачивания.

Описание технологической схемы ЗИФ «Вернинская» с применением скоростной песковой (флэш-) флотации

В результате промышленных испытаний процесса флэш- флотации рекомендована схема обогащения, включающая следующие этапы:

- гравитационное обогащение разгрузки мельниц в центробежных концентраторах;
- классификация хвостов гравитационного обогащения в гидроциклонах;
- **флэш-флотация песков гидроциклонов;**
- флотация слива гидроциклонов;
- гидрометаллургическая переработка концентратов циклов гравитации, флотации;
- сгущение и складирование хвостов флотационного обогащения;
- нейтрализация, сгущение и складирование хвостов сорбционного выщелачивания;

Оптимизация схемы переработки руды месторождения «Вернинское»

Повышение качественно – количественных показателей переработки руды месторождения «Вернинское» с применением процесса скоростной песковой (флэш-) флотации обеспечивает:

- снижение циркулирующей нагрузки по золоту в цикле измельчения (с извлечением богатых золотосодержащих сростков из песков гидроциклонов);
- снижение содержания золота и сульфидов в питании цикла основной флотации на 20,4 – 43,0% (что увеличивает фронт флотации, способствует снижению потерь золота с хвостами флотации);
- получение высоко сульфидного концентрата скоростной песковой (флэш-) флотации ($\sum^{SS}$ до 77%) с пониженным в 3,8 раза содержанием органического углерода; снижение органического углерода в питании гидрометаллургического передела);
- Прирост операционного извлечения золота по рекомендуемой схеме переработки составляет 0,12-0,57% в зависимости от выхода концентрата скоростной песковой (флэш-) флотации песков гидроциклонов ЗИФ «Вернинская»;

На рисунке 3 представлен внешний вид, форма и размеры частиц золота в концентрате флэш-флотации песков гидроциклонов ЗИФ «Вернинская».

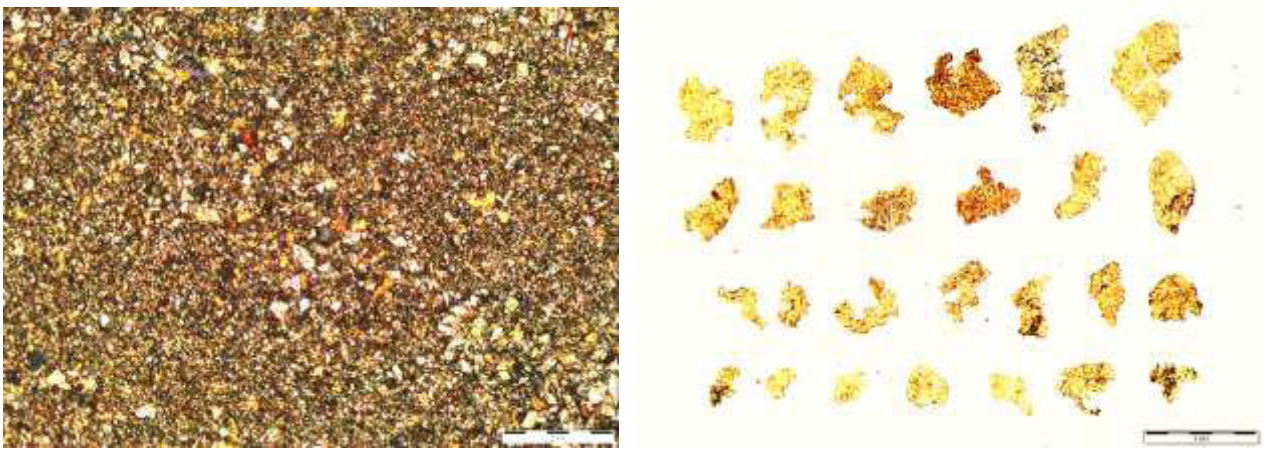


Рис. 3. Форма и размер частиц золота в концентрате флэш-флотации песков гидроциклонов ЗИФ «Вернинская»
min размеры – единицы микрон, max – 300х500мкм

Таким образом, при переработке золотосодержащих руд песковая флотация может быть альтернативой центробежной сепарации, часто применяемой в современной практике обогащения для предварительного вывода открытых сростков минералов-носителей золота, а также для устранения эффекта аккумуляции благородных металлов в циклах измельчения.

Применение процесса скоростной песковой (флэш-) флотации повышает «гибкость» технологической схемы переработки, способствуя повышению технологических показателей извлечения золота при переработке упорных золотосодержащих руд месторождения «Вернинское».

ЛИТЕРАТУРА

1. Laplante A.R., Ten Do's and Don'ts of gold gravity recovery;
2. McAlister S., Sprake C., Gravity concentration of gold from cyclone feed in grinding circuits;
3. Lamberg P., Bernal L., Flash Flotation — from pilot size to full size installation at Esperanza. Proceeding of Procemin 2008 V International Mineral Processing Seminar, 2008.

«VERNINSKOE» DEPOSIT ORE RECOVERY FLOWSHEET OPTIMIZATION USING FLASH-FLOTATION

S.V. Bulgakov, D.V. Malykin, R.G.Elizarov, S.I. Savushkina, P.V. Egorova

JSC «Polyus Krasnoyarsk» Research Center, Krasnoyarsk, Russia

Current domestic and global experience consider utilization of centrifugal concentrators (Falcon, Knelson) while gold containing ores recovery. Whereas comminution circuit includes the process it allows to timely remove high specific weight and grade aggregates avoiding overgrinding and tailings loss.

However centrifugal concentrator implementation imposes significant limitations:

1. Providing of large volume of diluent water required which would in turn lead to enhanced flowsheet watering, complicated instrumentation and increased capital expenditure.
2. Intermittent discharge equipment implementation causes certain difficulties in production planning. Additional units required (or increased performance equipment installation) to provide continuous operation while discharging concentrate.

Due to free-milling gold containing ore reserves depletion an enhanced hardness material (fine gold embedded sulphides) is being used in operation.

More recently, there has been increasing progress in processing of such ores in implementing a flash-flotation in comminution circuits, primarily as a result of specialized flotation cells developing (figure 1) which provide:

- Coarse material processing (cyclone underflow -2+0);
- Hard thickened pulp processing (65% thickening);
- High performance as a result of short timing of the process.

In comprising with gravitation a flash-flotation cell installed in comminution circuit has additional advantages particularly in case of similar flotation activity of different size material which is crucial while recovering precious metals.

Flash-flotation allows flotation of free coarse particles within comminution circuit removing them out of mill charge and avoiding overgrinding.

Flash-flotation provides recovery of significant amounts of precious minerals during comminution stage providing continuous roughing feed. There is an opportunity to produce high recoverable low grade concentrate subsequently mixing it with higher grade flash concentrate to increase a whole facility gold recovery. [1-3].

Along with flotation circuit improvements, due to controlled density *SkimAir* hard thickened product, it is possible to increase mill performance as well as because of decrease in fines overall quantity it became possible to improve product dewatering.

Figure 2 shows an example of flash-flotation cell placing within comminution circuit processing gold containing ores.

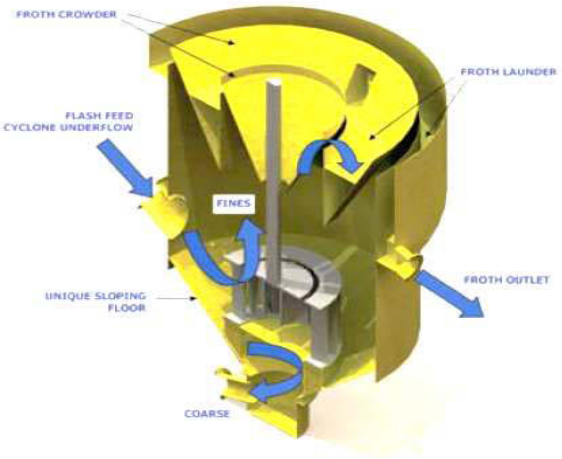


Fig. 1. Outotec SkimAir flash-flotation cell

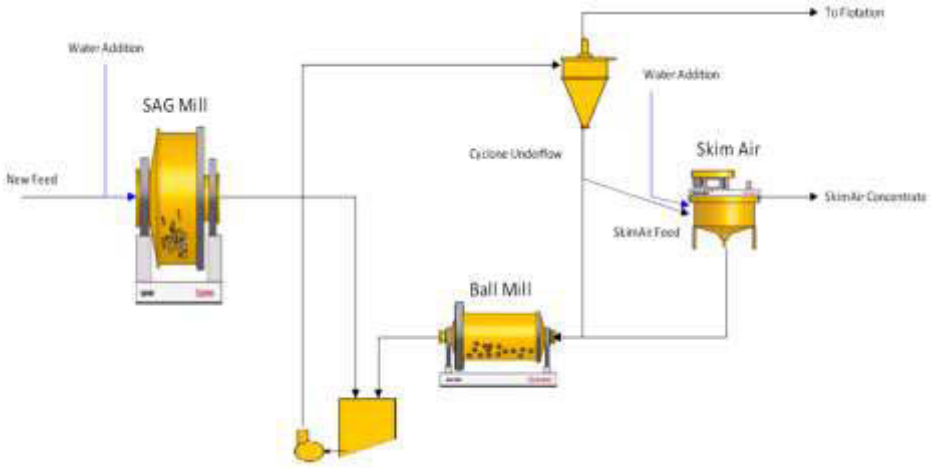


Fig. 2. Example of SkimAir flotation cell placing within comminution circuit

«Verninskaya» plant flowsheet description

«Verninskaya» deposit ore processing gravitation-flotation flowsheet includes:

- Mills discharge gravitation recovery by centrifugal concentrators;
- Gravitation tailings classification by cyclones;
- Cyclone overflow flotation;
- Gravitation and flotation concentrates hydrometallurgical processing;
- Flotation tailings thickening and stockpiling;
- Absorption leaching tailings neutralizing, thickening and stockpiling.

«Verninskaya» flash-flotation implemented plant flowsheet description

As a result of flash-flotation industrial testing it has been recommended to implement flow-sheet which includes:

- Mills discharge gravitation recovery by centrifugal concentrators;
- Gravitation tailings classification by cyclones;
- **Cyclone underflow flash-flotation;**
- Cyclone overflow flotation;
- Gravitation and flotation concentrates hydrometallurgical processing;
- Flotation tailings thickening and stockpiling;
- Absorption leaching tailings neutralizing, thickening and stockpiling.

«Verninskoe» deposit ore processing flowsheet optimization

Improvement of quantitative-qualitative indicators of flash-flotation implemented ore processing provides:

- Comminution circuit gold-rock charge decreasing (cyclone underflow high grade aggregates recovery);
- Sulfide and gold grade decreasing by 20.4-43.0% in roughing feed (which enhance flotation capacity and reduce flotation tailings loss);
- Production of high grade sulphide concentrate by flash-flotation (up to 77% $\sum^{SS}$) with 3.8 times organic carbon grade decreased and also hydrometallurgical facility feed organic carbon grade decreased;
- Improvement of operational gold recovery rates using recommended processing flowsheet by 0.12-0.57% and it depends on flash-flotation concentrate mass pull while cyclone underflow flash-flotation at «Verninskaya» plant

Figure 3 shows cyclone underflow flash-flotation concentrate gold particles appearance, shape and size at «Verninskaya» plant.

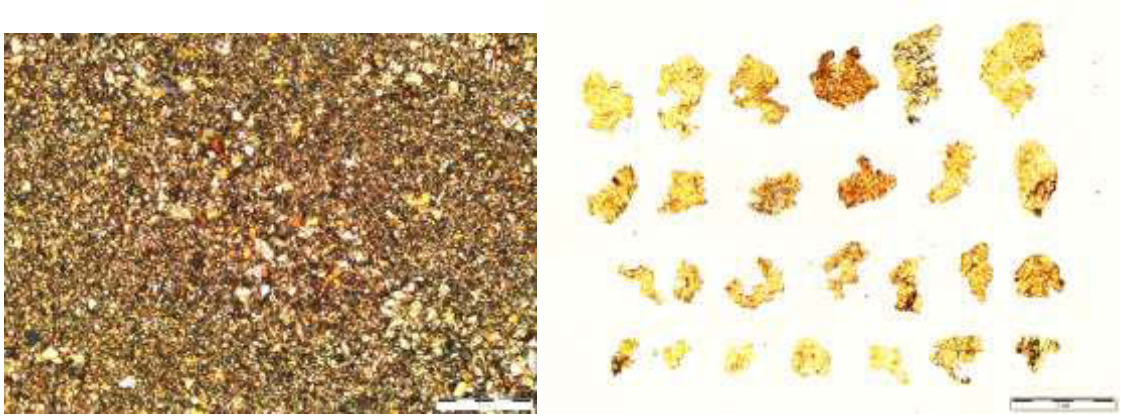


Fig. 3. Gold particles appearance, shape and size of cyclone underflow flash-flotation concentrate at «Verninskaya» plant. Minimal size units are μm, maximum size – 300x500 μm.

Thus flash-flotation on gold containing gold ores processing may be used as alternative for centrifugal separation which is popular in common recovery practice for free gold containing mineral aggregates removing and elimination of precious metals accumulation effect in comminution circuit.

Flash-flotation enhances flexibility of processing flowsheet, improves gold recovery performance on «Verninskaya» deposit hard ores processing.

REFERENCES

1. Laplante A.R., Ten Do's and Don'ts of gold gravity recovery;
2. McAlister S., Sprake C., Gravity concentration of gold from cyclone feed in grinding circuits;
3. Lamberg P., Bernal L., Flash Flotation — from pilot size to full size installation at Esperanza. Proceeding of Procemin 2008 V International Mineral Processing Seminar, 2008.

ОПЫТ СКВАЖИННОГО ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА НА СЕВЕРО-ДОЛГОМЫСОВСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ ЗОЛОТОНОСНЫХ КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ

Н.П. Седов

ООО «Геоприд», г. Екатеринбург, Россия

ООО «Геоприд» 24 июля 2000 года получило лицензию на право пользования недрами с целевым назначением – геологическое изучение и добыча драгоценных металлов Северо-Долгомысовского проявления золотоносных кор выветривания сроком на 25 лет.

В 2000 году был составлен проект на проведение геологоразведочных работ на период 2000-2005 гг., который был согласован со всеми государственными контролирующими органами и получил положительное заключение экологической экспертизы. В проекте предусматривалось проведение горно-буровых, гидрогеологических, геофизических, топогеодезических, опробовательско-лабораторных работ и опытно-технологических исследований способа подземного выщелачивания драгметаллов из окисленных и полуокисленных руд коры выветривания.

Выполненный в течение 2001-2004 гг. комплекс работ по геологическому изучению золотопроявления позволил подсчитать предварительно запасы драгметаллов, а выполненные опытно-технологические исследования позволили определить возможность извлечения золота из убогих руд по хлоринационной методике с использованием гипохлорита натрия с добавлением соляной кислоты.

В 2006 году был защищен отчета с подсчетом запасов по состоянию на 01.09.05 г., после которого Северо-Долгомысовское проявление золотоносных кор выветривания получило статус Северо-Долгомысовского месторождения золотоносных кор выветривания с оцененными запасами.

Начиная с 2007 продолжались геологоразведочные работы с целью перевода запасов месторождения в разведанные, а на территории рудного тела 5 месторождения, в рамках проекта на геологоразведочные работы, выполнялись опытно-промышленные испытания способа скважинного подземного выщелачивания.

В июне 2017 года был защищён отчёт о результатах геологоразведочных работ и опытно-промышленных испытаний за период с 2007 по 2016 годы. По результатам этих работ подготовлен проект на дальнейшую промышленную отработку месторождения способом скважинного подземного выщелачивания по наработанной технологии, к выполнению которого предприятие должно приступить не позднее 1 января 2018года.

Северо-Долгомысовское рудопроявление золотосодержащих кор выветривания приурочено к северному флангу прожилкового золото-сульфидно-кварцевого месторождения Долгий Мыс, относящегося к глубокоэродированной разновидности месторождений карлинского типа. В связи с участием в геологическом строении месторождений существенного количества карбонатных пород, кроме карстовых явлений, для этого типа характерно развитие тонкого и ультратонкого золота. Типоморфный комплекс элементов мало отличим от карлинского: As, Sb, Cu, Zn, Pb, Sn, W, Mo, Ag, Hg и, в целом, обычен для золотооруденения Петрокаменско-Верхотурской структурно-формационной зоны. В связи с бóльшей эродированностью этих объектов характерно меньшее содержание подвижных элементов (как правило, на несколько порядков), прежде всего Hg, Sb, As и Ag.

На северном фланге месторождения Долгий Мыс развит полный профиль коры выветривания с мощностью зоны глинистых продуктов до 60-130 м. Мощности зон гидратации и дезинтеграции, как правило, значительно меньше и составляют первые десятки метров. В южной части площади геологического изучения форма рудных тел коры выветривания

приближается к типично пластовой; отмечается появление плащеобразной зоны вторичного обогащения на границе с коренными породами.

Основная часть запасов окисленных руд связана с глинистым профилем коры выветривания, который на 39-40% сложен глинистым материалом с коэффициентом фильтрации не более 0,2 м^2/сут. В зонах прожилково-штокверковых руд коэффициент фильтрации повышается до 0,2-1,4 м^2/сут.

Золото в рудах тонкое (90,9 % < 0,1 мм), с хорошо проявленными следами гипергенного выщелачивания; пробность его – 880 при 820-840 в первичных рудах.

Особенностью месторождения является то, что 32% всех запасов располагается выше уровня грунтовых вод (в опытном блоке – 70%). Разведанные запасы составляют около 0,5 т и сосредоточены они в пяти рудных телах. Среднее проектное содержание в рудах составляет 0,5-0,8 г/т. Рентабельная отработка такого месторождения возможна лишь способом подземного выщелачивания.

Для выполнения задачи предприятием построен комплекс необходимых зданий и сооружений, в которых размещено оборудование для приготовления рассола, получения гипохлорита натрия, экспресс-лаборатория и другое оборудование. Пробурены все, предназначенные для эффективного и контролируемого ведения процесса скважинного подземного выщелачивания, геотехнологические, гидрогеологические и наблюдательные скважины. Проложены все трубопроводы для транспортировки выщелачивающего раствора к закачным скважинам и продуктивного раствора от откачных скважин до отстойника и далее до адсорберов.

Строительство зданий и сооружений, монтаж оборудования, сооружение скважин и прочие работы велись по утвержденному проекту, частично по договору сторонними организациями, но в основном, собственными силами.

Сооружение геотехнологических скважин велось по технологии бурения и оборудования гидрогеологических скважин. Различие только в том, что обсадка скважин производилась полиэтиленовыми трубами технического назначения, фильтр обсыпался гравием. В первую очередь был сооружен куст гидрогеологических скважин, который позволил провести комплекс опытно-фильтрационных работ, включающий опытные откачки и экспрессс-наливы с целью изучения фильтрационных свойств горных пород подлежащего выщелачиванию участка. Здесь же проведен цикл опытно-миграционных исследований с применением индикаторов для выяснения направления и интенсивности растекания растворов. Одновременно проводились геофизические исследования по методам ВЭЗ и МЗТ, с целью подтверждения гидрогеологических данных. Проведенные исследования легли в основу расчетов параметров геотехнологического полигона, мест заложения геотехнологических скважин, оценке объёма подачи и отбора технологических растворов, что способствовало более точному подбору конструкций скважин, типов погружных и прочих центробежных насосов, и другого оборудования.

Для выщелачивания применяется раствор гипохлорита натрия, средней концентрацией 0,5 г/л , подкисленный соляной кислотой с концентрацией 0,5-0,6г/л. Раствор гипохлорита готовится непосредственно на участке работ электролизом водного раствора хлорида натрия. С этой целью предприятием приобретен и смонтирован блок электролизеров КБ-171, производительностью около 170 кг в сутки по “активному хлору”.

Блок состоит из нескольких автономных секций, каждая со своим выпрямителем. В период электролиза секции продуваются центробежным вентилятором взрывобезопасного исполнения для отдувки водорода, образующегося в процессе электролиза. Процесс электролиза ведется в периодическом режиме с периодом работы аппарата 90 минут и последующим отключением и сливом готового продукта в резервуар-накопитель гипохлорита.

Для приготовления электролита применяется хлорид натрия технического качества, поставляемый любым соляным рудником. Рассол готовится в специальных баках растворением в оборотном растворе, поступающем из адсорберов после осаждения золота. Приготовленный рассол фильтруется, разбавляется до необходимой концентрации и подается на электролиз.

Все емкостное оборудование футеровано либо полиэтиленом, либо другими антикоррозионными материалами. Покрытие производилось как своими силами, так и сторонними организациям по договору.

Технологический процесс условно разделен на 3 стадии: 1-я, приготовление раствора гипохлорита натрия; 2-я, это собственно процесс выщелачивания драгоценного металла, и 3-я стадия адсорбция золота из раствора на активный уголь. Процесс организован следующим образом: контейнер с солью кран-балкой подается на солерастворитель, соль выгружается в бак, залитый оборотным раствором на 75%, соль растворяется при активации сжатым воздухом и циркуляционным насосом. При достижении необходимой концентрации (около 300 г/л), рассол прокачивается насосом через песчаный фильтр в накопитель, из которого постепенно перекачивается в сборник электролита, а затем в напорный бак для заправки электролизеров. Далее аппаратчик электролиза заполняет электролизеры электролитом до необходимого уровня и запускает их в работу. По окончании цикла приготовления гипохлорита натрия, раствор сливается в резервуар-накопитель, разбавляется до необходимой концентрации и подается в резервуар-смеситель, откуда самотеком поступает в закачной коллектор и далее в технологические скважины. Одновременно, в закачной коллектор подаётся соляная кислота в необходимом объёме. Продуктивный раствор поднимается из скважин погружными центробежными насосами, прокачивается через адсорберы с активным углем, сливается в отстойник маточных растворов, откуда часть идет на приготовление рассола, а часть на разбавление гипохлорита. Таким образом, цикл приготовления и использования растворов замкнутый, то есть, для приготовления электролита дополнительного привлечения водных ресурсов не требуется, сбросов отработанного продуктивного раствора не происходит.

Необходимый аналитический контроль процесса производства обеспечивается лабораторией, оснащенной атомно-абсорбционым спектрофотометром “Спираль-17”, иономерами, pH метром и другим измерительным и лабораторным оборудованием. Все необходимые анализы проб растворов, как солевых, так и рабочих, проводятся оперативно, соответственно и корректировка технологического процесса производится сразу по получении результатов анализов сменным мастером- технологом.

Контроль возможного растекания технологических растворов производится по сети наблюдательных скважин (21скв), расположенных вокруг месторождения, согласно программе гидрогеологических исследований, являющейся частью утвержденного проекта работ. Также в полном объёме выполняются все, предусмотренные проектом, наблюдения по программе экологического мониторинга, в рамках которой регулярно отбираются пробы почвы, растительности, снега и горных пород на химический анализ с целью контроля происходящих изменений.

Извлечение золота из продуктивных растворов осуществляется в блоке адсорберов с помощью активного угля марки АГ-3. Адсорберы изготовлены из полиэтиленовых труб диаметром 400 мм, установленных вертикально на эстакаде из стальных конструкций. Блок адсорберов обвязан трубопроводами и арматурой для подачи, отведения, регулировки расхода и расходомерами для учета движения технологических растворов и контроля процесса насыщения сорбента драгметаллами.

При достижении в сорбенте концентрации полезного компонента, при которой наступает необходимость остановки процесса сорбции, подача продуктивного раствора прекращается, концентрат выгружается, сушится и отправляется для переработки на завод.

В период опытно-технологических испытаний выявлены некоторые особенности и закономерности процесса СПВ, позволившие определить необходимые направления и интервалы корректировки параметров технологического процесса. Так было выяснено, что расход каждой откачной скважины необходимо регулировать отдельно, поскольку физико-химические свойства г.п. в пределах рудной зоны изменяются и время пребывания реагентов в рудной зоне для каждой ячейки выщелачивания своё. Вследствие чего, при большем, чем необходимо, водоотборе, реагенты не прорабатывают рудный массив должным образом, не расходуются до конца и выходят с продуктивным раствором на поверхность. То есть получаем неоправданные потери реагентов, времени и полезного компонента. Вывод: рекомендуемая минимальная

скорость движения раствора в недрах 0,5 м. в сутки[1] является базовой, и должна корректироваться для каждой откачной ячейки.

Концентрация реагентов в растворе для каждого участка недр, имеющего отличия в химическом составе и физических свойствах слагающих горных пород, должна корректироваться. Практически же, такая корректировка необходима только для концентрации соляной кислоты, поскольку она подаётся в коллектор по отдельному трубопроводу, который можно разделить на несколько ветвей. Следует учесть необходимость установки смесителя раствора после каждой врезки для подачи кислоты. Учитывая роль соляной кислоты в технологическом процессе, можно считать, что воздействие на её содержание в выщелачивающем растворе, при достаточной концентрации гипохлорита, позволяет регулировать свойства раствора в интервале, необходимом для экономически эффективного ведения процесса.

Немаловажное значение в процессе извлечения драгметалла из раствора имеет время нахождения сорбента в адсорбере. Опыт показывает, что оптимальный срок работы адсорбера на одной загрузке активного угля 2 месяца. Дальше уголь разрушается, уменьшается его сорбционная ёмкость, резко снижается пропускная способность адсорберов, т.е. их работа становится неэффективной, излишне затратной.

Накопленный в ходе эксплуатации опытного участка СПВ фактический материал анализируется, на основе анализа вносятся коррективы в технологический процесс грядущей промышленной добычи.

На основании уже полученных опытных данных можно сделать следующие выводы:

- запасы предполагаемого месторождения должны быть разведаны не ниже категории C_2;
- добыча драгоценных металлов способом подземного выщелачивания с использованием гипохлорита натрия, получаемого электрохимическим путем на месторождении, возможна и экономически эффективна, при условиях:
- геотехнологический полигон должен быть оборудован всеми необходимыми
- контролирующими и регулирующими приборами и аппаратами;
- анализ химического состава растворов проводить оперативно, с тем чтобы вовремя вносить изменения в рецептуру выщелачивающего раствора и параметры технологического процесса;
- лучше, если обслуживающий персонал : аппаратчики электролиза и операторы технологических установок, имеют электротехническое образование и группу допуска к работе с электрооборудованием до1000 В.

Скважинное подземное выщелачивание драгоценных металлов с применением гипохлорита натрия, получаемого электролизом водного раствора поваренной соли на месте применения, имеет, по нашему мнению, ряд преимуществ перед двумя другим методами: с использованием жидкого хлора и привозного гипохлорита.

Применение жидкого хлора предполагает транспортировку, погрузку-разгрузку и хранение контейнеров с жидким хлором, вес каждого контейнера 1 т. Весь процесс применения жидкого хлора, включая транспортировку, хранение, использование в технологии очень опасен, требует специального оборудования, специальных сооружений, специального транспорта. Объект строго контролируется службой МЧС, особенно тщательно Ростехнадзором, потому что возможные аварии могут иметь катастрофические последствия.

Применение привозного гипохлорита (который тоже относится к опасным веществам) связано с неудобствами транспортировки и хранения, поскольку это связано с ж.д. транспортом, автоцистернами и парком резервуаров для хранения гипохлорита на месте слива из ж.д. цистерн и на участке работ, кроме того при хранении концентрация гипохлорита падает до 40% за месяц.

В нашем случае, имеет место только транспортировка и хранение поваренной соли, получаемой ж.д. вагоном в мягких контейнерах. Вывозка осуществляется любым грузовым транспортом, хранение в любом достаточно сухом месте, например в производственном

корпусе, где расположено основное технологическое оборудование. В случае возникновения нештатной ситуации процесс останавливается отключением электроэнергии.

Таким образом, использование гипохлорита натрия, получаемого электролизом на месте его применения, для подземного выщелачивания полезных ископаемых из руд по месту их залегания, является перспективным направлением в деле дальнейшего развития горнодобывающей отрасли, в частности при добыче драгоценных металлов.

Некоторые сведения об итогах работы опытного участка на 1 июля 2016 г.

В процессе опытно-технологических исследований и опытно-промышленных испытаний способа скважинного подземного выщелачивания драгметаллов из опытных блоков начиная с 2003 по 2016 год извлечено 196 кг золота и около 60 кг серебра. Коэффициент извлечения золота из недр составил 76%, из растворов 94%.

В настоящее время продолжаются испытания различных параметров технологического процесса. Это вызвано, в том числе, тем, что значительная часть запасов золота локализована в глинистой коре выветривания выше уровня подземных вод. Отработка параметров технологического процесса в этих условиях, повышение рентабельности добычи, позволит в дальнейшем увеличить добычу не только из глинистой коры выветривания ниже уровня подземных вод, но и из пород, расположенных выше него.

Содержание золота в продуктивных растворах, в данный период, колеблется от 0,1 до 0,35 мг/л, и колебания происходят постоянно.

Но при всех трудностях, внедряемая технология позволяет рентабельно извлекать золото из убогих руд коры выветривания, в том числе из глинистых образований выше уровня подземных вод и из блоков с забалансовыми запасами руды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.И.Авдонин, Г.А.Колпаков. Возможность отработки россыпей золота методом ПВ с применением хлорных растворов (по данным лабораторных исследований).// Подземное и кучное выщелачивание урана, золота и других металлов. Т.2.Золото. – М: Руда и металлы, 2005. – 234-238.

AN EXPERIENCE OF THE DOWNHOLE UNDERGROUND GOLD LEACHING AT THE SEVERO-DOLGOMYSOVSKOYE AURIFEROUS WEATHERING CRUST DEPOSIT

N.P. Sedov

LLC «Geoprid», Yekaterinburg, Russia

On June 24, 2000, «GeoPrid» LLC had obtained a 25 year's license for geological research and extraction of noble metals from the Severo-Dolgomysovskoye auriferous weathering crust.

In 2000, a project for geological exploration for the period 2000-2005, was made and agreed with all state control bodies, a positive conclusion of the environmental assessment was also received. The project includes mining, drilling, hydrogeological, geophysical and topogeodetic works, also laboratory, experimental and technological research of method of the downhole precious metals leaching from the oxidized and semi-oxidized weathering crust ore were done. The work package of geological research of gold occurence made during 2001-2004ys., allowed to pre-calculate the reserves of precious metals of the field. Experimental and technological research had shown the possibility of gold production from poor ores via chlorination technique using sodium hypochlorite with byhydrochloric acid addited.

In 2006, the reserves estimation report by the conditoin of 01.09.05 was defended so then Severo-Dolgomysovskoye auriferous weathering crust occurence received the status of the Severo-Dolgomysovskoye auriferous weathering crust deposit with estimated reserves.

In June 2017, the report about the results of geological exploration and pilot-industrial tests for the period from 2007 to 2016 was protected. Based on thease results, a project for further industrial development of the deposit via downhole leaching method by using the developed technology has been prepared. The implementation of the project must be started no later than January 1, 2018.

The Severo-Dolgomysovskoe auriferous weathering crust ore occurrence is referred to the northern flank of the Dolgy Mys's gold-sulphide-quartz vein deposit, which belongs to the Karlin type of highly eroded kind of deposits. The development of thin and ultra-thin gold is typical for this kind of deposit because of significant quantity of carbonate rocks which are taking part in the geological structure formation besides of karst phenomena. The typomorphic elements complex is almost similar with Carlinian complex: As, Sb, Cu, Zn, Pb, Sn, W, Mo, Ag, Hg. Mostly the compound is usual for the gold mineralization of the Petrokamensk-Verkhoturskaya structural-formation zone, but higher level of erosion of these objects lead to less content of mobile elements by several orders, foremost Hg, Sb, As and Ag.

In connection with the deposit's particularity, profitable production is only possible by underground leaching. Within the framework of the project, a complex of buildings and facilities necessary for the placement of laboratories and other equipment was built, all kinds of wells provided for the project were drilled, pipelines for the solution injection and pumping were laid.

The extraction of gold from productive solutions is carried out in the adsorbers block with the active coal of mark AG-3. Adsorbers are made from 400 mm diameter polyethylene pipes, which are vertically on the trestle from steel structures.

When the concentration of valuable component in the sorbent reaches the level, when it's necessary to stop the sorption, the supply of the productive solution ceases, the concentrate is unloaded, dried and sent to the plant for conversion.

By virtue of the already obtained results we can make a conclusion that:

- the exploration category of the prospective deposit's reserves should be no lower than C2;
- the extraction of precious metals by the downhole leaching method through sodium hypochlorite, obtained by electrochemical treatment on the field, is possible and economically efficient.

From the experimental blocks during the experimental and technological research and pilot-industrial tests of the downhole underground noble metals leaching method there were 196 kg of gold and about 60 kg of silver producted for the period from 2003 to 2016ys.

The recovery ratio of gold from subsoil amounted 76% and from the solution 94%.

XI КОНФЕРЕНЦИЯ «МЕТАЛЛУРГИЯ ЦВЕТНЫХ, РЕДКИХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ»

XI CONFERENCE «METALLURGY OF NON-FERROUS, RARE EARTH AND PRECIOUS METALS»

Раздел I
МЕТАЛЛУРГИЯ ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Part I
METALLURGY OF NON-FERROUS AND RARE METALS

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
HYDROMETALLURGICAL PROCESSES

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ХЛОРИДА СКАНДИЯ СМЕСЬЮ ТРИБУТИЛФОСФАТА И МОЛЕКУЛЯРНОГО ЙОДА

А.А. Кузьмина, В.И. Кузьмин

Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

Введение

Селективное извлечение скандия из растворов солянокислого выщелачивания сложного состава является важной задачей при разработке технологий переработки скандиевого сырья. Для ее решения наиболее перспективно использовать жидкостную экстракцию. Такие процессы известны, однако они имеют серьезные недостатки, ограничивающие их применение на практике [1-6].

Ранее нами установлено, что скандий может быть эффективно извлечен из хлоридных растворов экстракцией смесями ТБФ с молекулярным йодом, способным образовывать гидрофобные анионные комплексы типа ClI^-_2 [7, 8]. Показано, что коэффициенты распределения металла увеличиваются с ростом концентрации ТБФ и йода в органической фазе и хлорид-иона – в водной. В качестве высаливателя могут быть использованы хлориды щелочных, щелочноземельных и других слабо экстрагирующихся катионов металлов. Из органической фазы хлорид скандий легко реэкстрагируется водой. Из сложной смеси хлоридов щелочных, щелочноземельных, редких и цветных металлов скандий извлекается изученным экстрагентом наиболее эффективно, несколько уступая лишь железу (3+) и галлию (3+), что создает широкие перспективы практического использования процесса для извлечения скандия из растворов солянокислого выщелачивания минерального сырья.

При анализе влияния концентрационных параметров на извлечение скандия были обнаружены противоречия экспериментальных данных с описание межфазной реакции экстракции хлорида скандия, ТБФ и йода. Предположено, что они связаны с неучетом электролитической диссоциации продуктов экстракции в органической фазе. Наиболее информативным методом оценки этого процесса является изучение электропроводности растворов в зависимости от концентрации компонентов.

Экспериментальная часть

В работе использовали трибутилфосфат (ТБФ), толуол, йод, минеральные кислоты и их соли квалификации “х.ч.” и “ч.д.а.”.

Экстракцию проводили путем механического перемешивания органической и водной фаз в делительных воронках при температуре 25°С в течение 10 мин. После проведения процесса фазы разделяли, растворы фильтровали, затем анализировали и проводили измерения электропроводности. В ряде случаев органические растворы готовили прямым смешиванием безводного хлорида скандия, молекулярного йода и ТБФ.

Для определения концентрации солей в органической фазе их предварительно реэкстрагировали водой после разбавления аликвоты экстракта в 5 раз толуолом с последующим анализом водных растворов. Концентрацию скандия в растворах, в основном, определяли спектрофотометрическим методом с использованием ализарина С или титрованием растворами

трилона Б. Содержание хлорид-ионов определяли аргентометрическим титрованием водных растворов с хроматом калия в качестве индикатора.

Электропроводность измеряли с использованием кондуктометра «Conductivity meter type: OK-102/1» при 25°С.

Обсуждение результатов

Прежде всего, отметим некоторые из обнаруженных противоречий экспериментальных данных с описанием процесса. На рис. 1 представлены изотермы экстракции хлорида скандия: в одном случае ТБФ (зависимость 1), в другом – ТБФ с добавками йода (зависимость 2).

Оба процесса относятся к экстракции нейтральными экстрагентами, которая характеризуется межфазным переносом в органическую фазу катиона и аниона в стехиометрическом отношении. Для системы «ТБФ-йод» процесс запишется в виде обычной для таких случаев реакции общего вида (1).

$$Sc^{3+}_{(в)} + 3Cl^{-}_{(в)} + mL_{(о)} + nI_{2(о)} \leftrightarrow ScCl_3 \cdot L_m \cdot (I_2)_{n(о)} \quad (1)$$

– здесь и далее, подстрочные индексы (в) и (о) обозначают принадлежность компонента к водной и органической фазам, соответственно.

Процессу соответствует выражение для константы равновесия – уравнение (2). Согласно этому соотношению концентрация скандия в органической фазе должна возрастать в степенной зависимости от концентрации хлорида скандия в водной, по, крайней мере, вдали от насыщения экстрагента, что и наблюдается при экстракции большинства солей ТБФ. Для систем с йодом экспериментальная зависимость имеет практически линейный вид (рис. 1, зависимость 2).

Противоречива также логарифмическая зависимость коэффициентов распределения скандия от концентрации трибутилфосфата (рис. 2). Тангенс угла наклона прямой должен соответствовать сольватному числу экстрагента в комплексе (m), согласно уравнению (3), полученному из выражения для константы равновесия. Однако, полученное значение меньше 1 и составляет около 0,6. Как правило, для большинства солей сольватное число с ТБФ составляет 2-3.

$$K_{(1)} = C_{Sc3+(о)} / [C_{Sc3+(в)} \cdot C^3_{Cl-(в)}\ C^m_{L(о)}\ C^n_{I2}\gamma^4_{\pm}] \quad (2)$$

Для величины коэффициентов распределения ($D_{Sc3+} = C_{Sc3+(о)}/C_{Sc3+(в)}$):

$$lgD_{Sc3+} = lgK_{(1)} + 3lgC_{Cl-(в)} + nlgC_{I2(о)} + 4lg\gamma_{\pm} + mlgC_{L(о)} \quad (3)$$

– где $\gamma_{\pm}$ - средне -ионный коэффициент активности хлорида скандия в смешанном растворе.

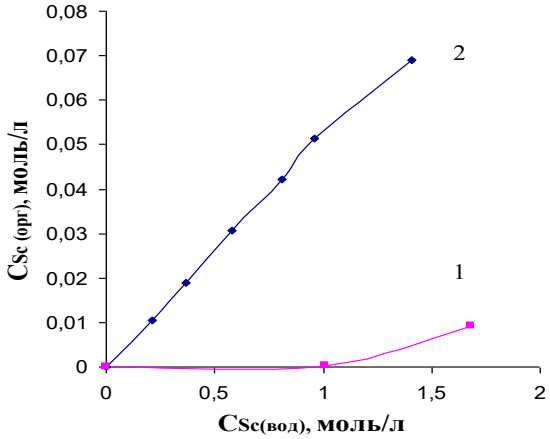


Рис. 1. Изотерма экстракции хлорида скандия:
– экстрагент: 80% ТБФ в гептане
1) без йода 2) с йодом 0,15 моль/л;
– водная фаз: хлорид скандия различной концентрации.

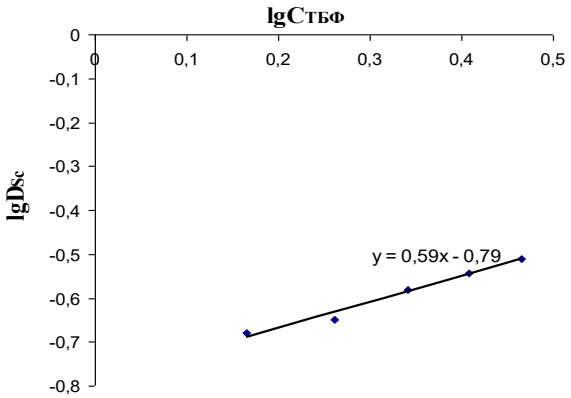


Рис. 2. Влияние концентрации трибутилфосфата ($lgC_{ТБФ}$) на извлечение хлорида скандия (D_{Sc})
– экстрагент: растворы ТБФ в присутствии 0,2 М йода;
– водная фаза: хлорид скандия 1 М

Результаты могут быть объяснены электролитической диссоциацией экстрагируемого соединения в органической фазе на ионы, например по реакциям (4) и (5), когда на первой стадии образуется сольваторазделенная ионная пара, а на второй –происходит ее диссоциация.

$$L_pScCl_3 \cdot I_2 + L \leftrightarrow [ScL_{p+1}ScCl_2]^+(ClI_2)^- \quad (4)$$

$$[ScL_{p+1}ScCl_2]^+(ClI_2)^- \leftrightarrow [ScL_{p+1}ScCl_2]^+ + (ClI_2)^- \quad (5)$$

Это предположение подтверждено данными измерений электропроводности органической фазы в системах «ТБФ –$ScCl_3$ – I_2». Показано, что при добавлении йода к растворам хлорида скандия в ТБФ электропроводность резко увеличивается и становится соизмеримой с величинами электропроводности водных растворов электролитов.

Предварительно нами установлено, что электропроводность растворов йода в ТБФ без скандия мала, но медленно возрастает (рис. 3, зависимость 1) в течение всего времени измерений (до 150 часов). Предположено, что это связано с восстановлением йода органическими примесями в экстрагенте и постепенном росте концентрации йодистоводородной кислоты, которая также как хлорид скандия, образует диссоциирующие сольваты с йодом (реакции 6 и 7). Такой примесью может быть бутиловый спирт, который, как известно, образуется при гидролизе ТБФ водой по реакции (8). Действительно, добавление в органическую фазу всего 0,3% бутилового спирта привело к значительному непрерывному росту электропроводности растворов (рис. 3, зависимость 2). Окисление спирта водой, видимо, протекает до бутановой кислоты по реакции (9).

$$LHI + I_2 \leftrightarrow [LH]^+I^-_3 \quad (6)$$

$$[LH]^+I^-_3 \leftrightarrow [LH]^+ + I^-_3 \quad (7)$$

$$(C_4H_9)_3PO + H_2O \rightarrow (C_4H_9)_2POOH + C_4H_9OH \quad (8)$$

$$C_4H_9OH + I_2 + H_2O \leftrightarrow C_3H_7COOH + 2HI \quad (9)$$

С учетом полученных данных измерения электропроводности скандиевых растворов проводили на свежеприготовленных растворах в течение 1,5-2-х часов.

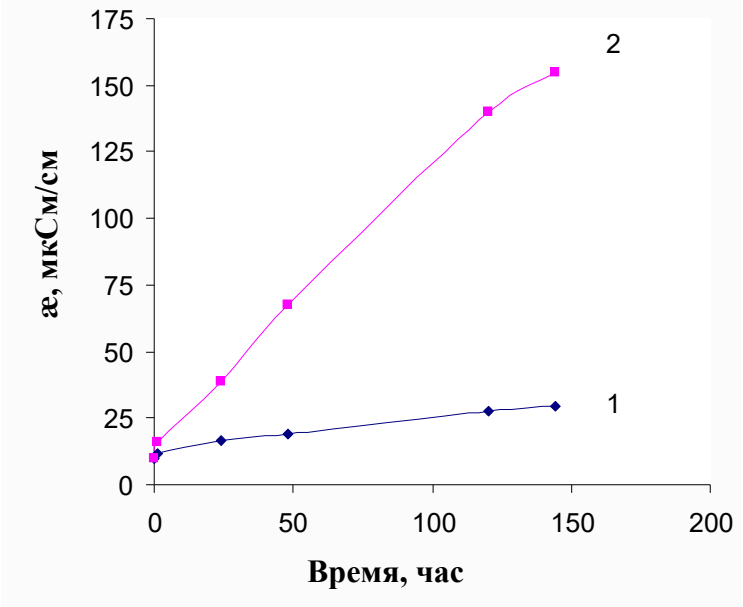


Рис. 3. Изменение удельной электропроводности от времени растворов
1) 80% ТБФ в гептане с добавкой 0,2 моль/л I_2;
2) 80% ТБФ в гептане с добавками 0,3% бутилового спирта и 0,2 моль/л I_2.

Из результатов измерений (рис. 4) видно, что при добавлении молекулярного йода к растворам хлорида скандия в ТБФ удельная электропроводность резко возрастает, достигая величины почти до 40 мксм при концентрации хлорида скандия около 0,009 моль/л и 120 мксм –для концентрации 0,038 моль/л. Перегиб зависимостей, соответствует эквивалентным значениям концентрации йода, первой – около 0,009 М йода и второй - близкой значению 0,038 М, что отвечает образованию комплексов с отношением хлорид скандия йод равном 1 к 1. Вероятнее всего, реакция протекает с образованием на первой стадии сольвато-разделенных ионных пар (4) с вытеснением аниона ClI^-_2 сольватирующим реагентом ТБФ из внутренней координационной сферы комплекса во внешнюю. Далее, образовавшаяся ионная пара диссоциирует на ионы по реакции (5).

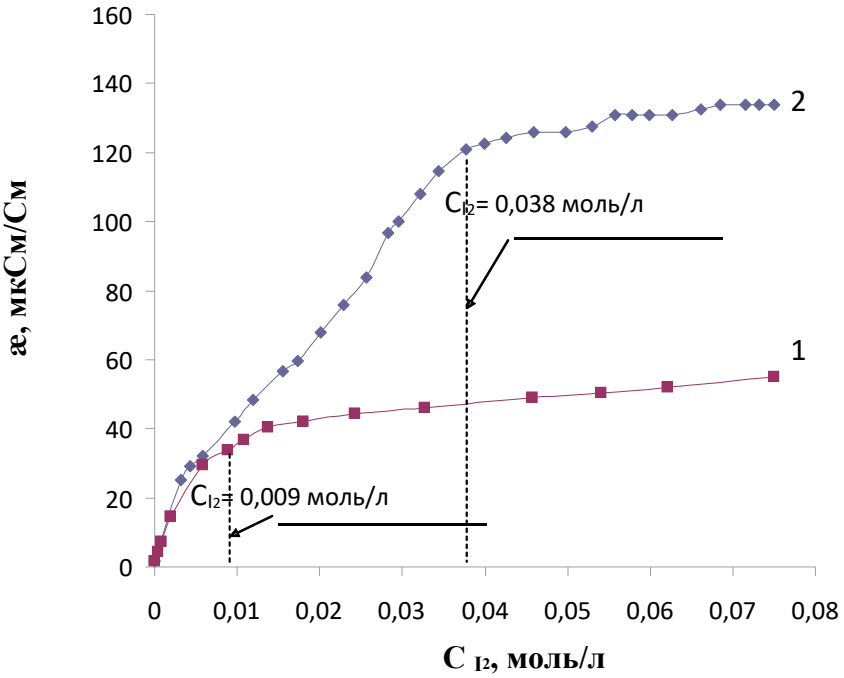


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности растворов хлорида скандия в трибутилфосфате от концентрации молекулярного йода:
1 – C_{Sc} = 0,009 моль/л; 2 – C_{Sc} = 0,038 моль/л
$C_{ТБФ}$ = 80% в гептане

Оценить величину степени диссоциации продуктов экстракции хлорида скандия можно из зависимости электропроводности растворов от концентрации хлорида скандия. Для этого в водных растворах с различной концентрацией ТБФ, содержащих также постоянное количество молекулярного йода (0,2 моль/л), растворяли различные концентрации хлорида скандия. Затем измеряли удельную электропроводность полученных растворов. Данные измерений в виде удельной электропроводности растворов от концентрации хлорида скандия приведены на рис. 5.

Как видно из полученных результатов, для концентраций ТБФ 80% и 100% зависимости линейны и практически совпадают друг с другом. Линейные зависимости удельной электропроводности от концентрации солей реализуются для растворов сильных электролитов в разбавленных растворах, когда соли полностью диссоциированы, а электроподвижности ионов близки к постоянной величине. Видимо, и в рассматриваемом случае это свидетельствует о близости к полной диссоциации продукта экстракции. Повышение концентрации электролитов приводит к снижению подвижности ионов и отклонению электропроводности в сторону ее уменьшения в соответствии с уравнением Кольрауша (10) (в другом виде 11).

$$\lambda = \lambda o - A\sqrt{C} \qquad (10)$$

где λ – эквивалентная электропроводность; λ_o – эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении.

или для удельной электропроводности, когда æ-= $\lambda \cdot C$:

$$æ= \lambda_o C - A \cdot C^{3/2} \quad (11)$$

В условиях проведенного эксперимента такого отклонения полученных зависимостей не наблюдается.

Значительное снижение электропроводности наблюдается при уменьшении концентрации ТБФ ниже 80% при постоянных значениях хлорида скандия и йода (рис. 5 и 6). Из этих данных видно, что при переходе от 80% растворов ТБФ к 70% снижение электропроводности составляет более 30% (рис. 6). Это явно указывает на образование не диссоциируемых комплексных форм хлорида скандия за счет сдвига реакции (4) влево и образования комплексных форм, в которых анион ClI^-_2 входит во внутреннюю координационную сферу комплекса.

Обращает внимание, однако, что зависимость удельной электропроводности от концентрации хлорида скандия (рис. 5, зависимость 1) отклоняется от линейной в сторону увеличения значений при высоких концентрациях соли, вместо ожидаемого снижения в соответствии с известными закономерностями диссоциации слабых электролитов.

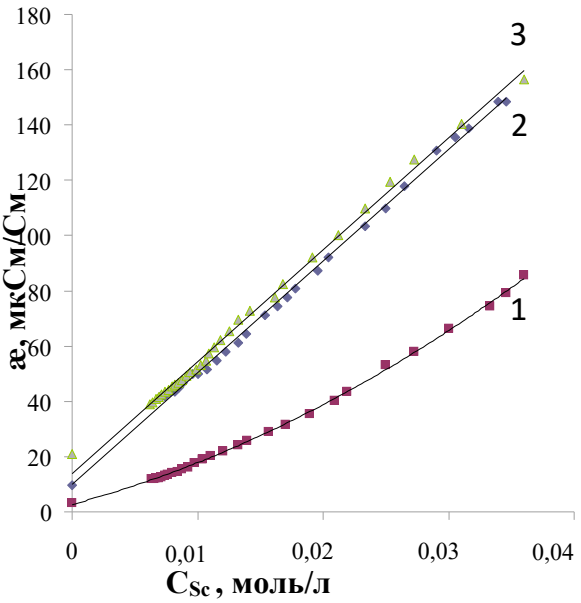


Рис. 5. Зависимость удельной электропроводности в системах «$ScCl_3$ – ТБФ –I_2» от концентрации хлорида скандия:
1) $C_{ТБФ}$ = 50%, C_{I_2} =0,2 М;
2) $C_{ТБФ}$ = 80%, C_{I_2} =0,2 М;
3) $C_{ТБФ}$ = 100%, C_{I_2} =0,2 М

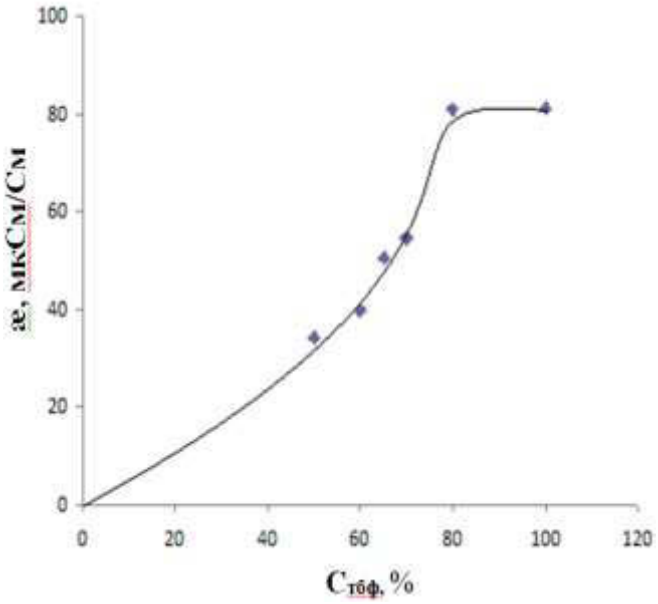


Рис. 6. Влияние концентрации ТБФ на электролитическую диссоциацию хлорида скандия в присутствии йода:
C_{ScCl_3} = 0,02 М, C_{I_2} =0,2 М

Объяснить этот факт можно самоассоциацией комплексных солей скандия в относительно малополярной органической фазе и образованием сложных сольватированных ионов, например, анионов типа $ClI_2^- \cdot \{[ScL_{p+1}ScCl_2]^+(ClI_2)^-\}$.

Полученные данные свидетельствуют о сложном характере процесса межфазного распределения хлорида скандия в этих системах и невозможностью его описания в рамках классической экстракции солей нейтральными экстрагентами. При записи уравнения экстракции необходимо учитывать электролитическую диссоциацию продукта извлечения. С учетом этого в первом приближении реакцию экстракции хлорида скандия в исследуемой системе запишем в виде межфазной реакции (12). Здесь также учтены полученные данные о том, что

в экстрагируемом соединении лишь один анион хлора сольватирован йодом, а также, что молекула йода сольватирована трибутилфосфатом. Соответственно, для этого процесса находим выражение для константы равновесия (13).

$$Sc^{3+}_{(в)} + 3Cl^{-}_{(в)} + mL_{(о)} + L\cdot I_{2(о)} \leftrightarrow [ScL_{m+1}ScCl_2]^{+} + (ClI_2)^{-} \quad (12)$$

$$K_{(12)} = [C_{Sc3+(о)}\cdot C_{(ClI2)-}]/[C_{Sc3+(в)}\cdot C^{3}_{Cl-(в)}\, C^{m}_{L(о)}\, C_{I2(о)}\gamma^{4}_{\pm}] =$$

$$= C^{2}_{Sc3+(о)}/[C_{Sc3+(в)}\cdot C^{3}_{Cl-(в)}\, C^{m}_{L(о)}\, C_{I2(о)}\gamma^{4}_{\pm}] \quad (13)$$

т.к. $C_{Sc3+(о)}\cdot = C_{(ClI2)-}$

При экстракции скандия в отсутствии высаливателя $C_{Sc3+(о)}\cdot = C_{Cl-(о)}/3$. Для этого случая константа равновесия запишется в виде уравнения (14).

$$K_{(12)} = C_{Sc3+(о))}{}^{2}/[27C^{4}_{Sc3+(в)}\, C^{m}_{L(о)}\, C_{I2(о)}\gamma^{4}_{\pm}] \quad (14)$$

Из уравнения (14) находим выражение для коэффициентов распределения скандия (15) при извлечении в отсутствии высаливателя.

$$lgD_{Sc3+} = 1/2lgK`_{(12)} + 3/2lgC_{Cl-(в)} + 1/2lgC_{I2(о)} + m/2lgC_{L(о)} + 2lg\gamma_{\pm} \quad (15)$$

где $K`_{(12)} = 27K_{(12)}$

Сравнивая уравнения (3) и (15) можно видеть, что учет электролитической диссоциации хлорида скандия в органической фазе приводит к удвоению экспериментальных значений при расчете стехиометрических коэффициентов реакции. Так, для сольватного числа по ТБФ вместо 0,59 (рис. 2) по уравнению (15) получаем 1,18 или с учетом сольватации йода (12)– 2,18.

Выводы

Установлена значительная электролитическая диссоциация комплексных хлоридов скандия с ТБФ и йодом в органической фазе, соизмеримая с электропроводностью водных растворов электролитов.

При длительной выдержке растворов йода в ТБФ наблюдается медленный рост электропроводности органической фазы. Возможно, это связано с гидролизом экстрагента с образованием бутилового спирта, который окисляется йодом. Образующаяся в результате йодистоводородная кислота, предположительно, образует комплексы с ТБФ и йодом, которые диссоциируют на ионы.

Показано, что электропроводность растворов хлорида скандия возрастает наиболее значительно при увеличении отношения «йод»/»хлорид скандия» до 1, соответствующего образованию моносольвата. Некоторый дальнейший рост электропроводности, видимо, связан с образованием дисольвата.

При концентрации ТБФ в области 80-100% наблюдается полная диссоциация моносольвата. Снижение концентрации ТБФ приводит к значительному росту недиссоциирующих комплексов хлорида скандия с ТБФ и йодом.

Учет электролитической диссоциации хлорида скандия в органической фазе приводит к удвоению экспериментальных значений при расчете стехиометрических коэффициентов реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фаворская Л.В., Кошулько Л.П., Преснецова В.А./ Технология минерального сырья. - Алма-Ата: Каз. ИМС, 1975. - Вып. 2. - С.67-72
2. Патент RU 2417267. Способ извлечения скандия из скандий-содержащих растворов, твердый экстрагент (ТВЭКС) для его извлечения и способ получения ТВЭКСа.
3. Е. В. Злобина, Л. О. Пак. Применение бинарных экстрагентов для извлечения скандия// Вестник КазНУ. Сер. хим. - 2013. - № 4. - С. 168-176.

4. Коровин С.С. Глубоков Ю.М. Петров К.И. и др. Взаимодействие хлоридов металлов с фосфорорганическими соединениями. В кн. Химия процессов экстракции. М. Наука, 1972, с. 162 171.
5. Фаворская Л.В., Преснецова В.А., Вайнбергер Г.Н. и др./ Технология минерального сырья. - Алма-Ата: Каз. ИМС, 1972. - Вып. 2. - С.173-17.
6. Лебедев В.Н., Выделение и очистка скандия при переработке бадделитового концентрата// Химическая технология. Т: 8, - №1 .- 2007. - С: 33-37 и др.
7. В.И. Кузьмин, А.А. Кузьмина. Экстракция скандия из хлоридных растворов смесью трибутилфосфата и молекулярного йода// Химическая технология. – Москва, 2017. - №1. – С. 29-35.
8. В.И. Кузьмин, А.А. Кузьмина. Экстракционное извлечение скандия из хлоридных растворов смесями трибутилфосфата с молекулярным йодом/ Статья в периодическом научном сборнике "Современные тенденции развития науки и технологий" по материалам XXIV Международной заочной научно-практической конференции Белгород, 2017. - № 3, часть 1. – С. 38 – 42.

STUDY OF THE FEATURES OF EXTRACTION OF SCANDIUM CHLORIDE WITH A MIXTURE OF TRIBUTYL PHOSPHATE AND MOLECULAR IODINE

A.A. Kuzmina, V.I. Kuzmin

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

Selective extraction of scandium from solutions of hydrochloric acid leaching of complex composition is an important task in developing technologies for processing scandium raw materials. Previously, we found that scandium can be effectively extracted from chloride solutions by extraction with mixtures of TBP with molecular iodine, it can coat hydrophobic anionic complexes of the ClI^-_2 type.

When analyzing the effect of concentration parameters on the extraction of scandium, contradictions in the experimental data were found with a description of the interfacial reaction of extraction of scandium chloride, TBP and iodine. It is suggested that it could be related to the electrolytic dissociation of the extraction products in the organic phase. To evaluate it, the electrical conductivity of the extracts was studied.

In this paper, it is shown that the actual addition of molecular iodine to scandium chloride solutions in TBP (Fig. 1) leads to a sharp increase in the electrical conductivity, which reaches a value of almost 40 μS / cm with scandium chloride concentration of about 0.009 mol / l and 120 μS / Cm for a concentration of 0.038 mol / l. The kink of the dependencies corresponds to the equivalent values of iodine concentration, the first one – about 0.009 M iodine and the second one - the close value of 0.038 M, which corresponds to the formation of complexes with a scandium-iodide ratio equal to 1 to 1. Most likely, the reaction proceeds to the formation of solvate-separated ion pairs (1) in the first stage, with the displacement of the ClI^-_2 anion by the solvating TBP reagent from the inner coordination sphere of the complex to the outer one. Further, the ion pair formed dissociates into ions according to reaction (2). Some further increase in electrical conductivity, apparently, is associated with the formation of disolvate.

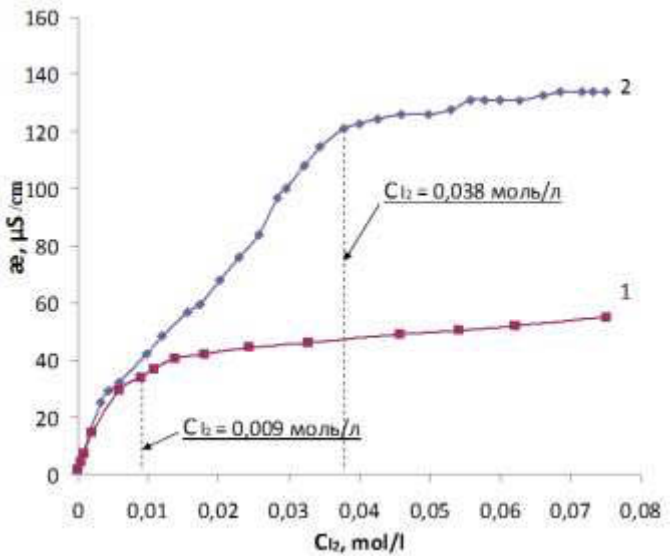


Figure 1. Dependence of the specific electrical conductivity of solutions of scandium chloride in tributyl phosphate on the concentration of molecular iodine:
1 – C_{Sc} = 0.009 mol / l; 2 – C_{Sc} = 0.038 mol / l
C_{TBP} = 80% in heptane

$$L_pScCl_3 \cdot I_2 + L \leftrightarrow [ScL_{p+1}ScCl_2]^+(ClI_2)^- \quad (1)$$

$$[ScL_{p+1}ScCl_2]^+(ClI_2)^- \leftrightarrow [ScL_{p+1}ScCl_2]^+ + (ClI_2)^- \quad (2)$$

It was found that the dependence of the specific electrical conductivity of organic solutions on the concentration of scandium chloride in the systems "ScCl3-TBP-iodine" is linear for TBF concentrations of 80% and 100%. The dependencies of TBF concentrations of 80% and 100% are linear and practically coincide with each other. These data indicate an almost complete dissociation of the extraction product.

A significant decrease in electrical conductivity is observed when the concentration of TBP is reduced below 80% at constant values of scandium chloride and iodine. This clearly indicates the formation of a significant fraction of the non-dissociated complex forms of scandium chloride in the organic phase. It is shown that taking into account the electrolytic dissociation of scandium chloride in the organic phase largely eliminates the inconsistency in the description of scandium extraction in these systems.

АВТОКЛАВНАЯ ПЕРЕРАБОТКА МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО ФАЙНШТЕЙНА

К.А. Каримов, А.В. Крицкий, Л.Г. Елфимова, С.С. Набойченко

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.Ельцина».
Россия, г. Екатеринбург.

При переработке сульфидных медно-никелевых руд одного из отечественных месторождений по классической схеме ожидается получение файнштейнов, содержащих, %: 60–68 Ni; 7–9 Cu; 4–6 Fe; 2–3 Co; 21–23 S.

Исследовали автоклавное выщелачивание медно-никелевого файнштейна, модельная проба которого имела следующий состав, %: 62 Ni; 7,1 Cu; 3,7 Fe; 18 S. В файнштейнах выявлены сульфидная (Ni_3S_2, Cu_2S, FeS) и металлизированная (сплав меди и никеля) фазы [1–3].

Эксперименты проводили в титановом автоклаве объемом 1 $дм^3$. Модельную пробу измельчали в стержневой мельнице сухого помола до крупности74 мкм (80%).

Технология по переработке материала указанного состава предполагает использование двухстадийной схемы, в основе которой лежат два головных процесса - высокотемпературное автоклавное выщелачивание и низкотемпературное автоклавное выщелачивание. Принципиальная схема, сочетающая в себе процессы выщелачивания файнштейна растворами отработанного никелевого электролита стадии электроэкстракции никеля с последующей очисткой представлена на рисунке 1.

На стадии низкотемпературного выщелачивания можно селективно перевести никель в раствор и более того, эта стадия способствует гидролитической очистке раствора от железа [2]. Селективность автоклавного выщелачивания обуславливается следующими химическими реакциями [3]:

$$Ni + CuSO_4 = NiSO_4 + Cu \quad (1)$$

$$Ni_3S_2 + 2CuSO_4 = Cu_2S + 2NiSO_4 + NiS \quad (2)$$

Одним из основных условий протекания реакций в системе с никелевым файнштейном является пониженная концентрация серной кислоты, что достигается в процессе высокотемпературного выщелачивания, когда серная кислота отработанного никелевого электролита расходуется в процессе образования сульфата никеля и меди. Влияние параметров оценивали в диапазоне температуры 70-100 ° С и парциального давления кислорода 0,13-0,53 МПа. Оптимальными параметрами низкотемпературной стадии были приняты следующие: Ж:Т= 6:1, t = 85 ° С, $[H_2SO_4]/Ni = 0,52$, $P_{o2} = 0,23$ МПа, продолжительность 80 минут.

Высокотемпературное автоклавное выщелачивание файнштейна позволяет извлечь оставшуюся часть никеля, а также всю медь из кеков низкотемпературной стадии. При проведении экспериментов исследовали влияние температуры 115-145 ° С, парциального давления кислорода 0,13-0,85 МПа и продолжительности опыта. Химизм выщелачивания никеля описывается следующими химическими уравнениями [4]:

$$Ni+H_2SO_4+0,5O_2=NiSO_4+H2O \quad (3)$$

$$Ni_3S_2+H_2SO_4+0,5O_2=2NiS+NiSO_4+H_2O \quad (4)$$

$$4NiS+H_2SO_4+0,5O_2=NiSO_4 + Ni_3S_4 + H_2O \quad (5)$$

Медь переходит в раствор аналогичным образом [5,6].

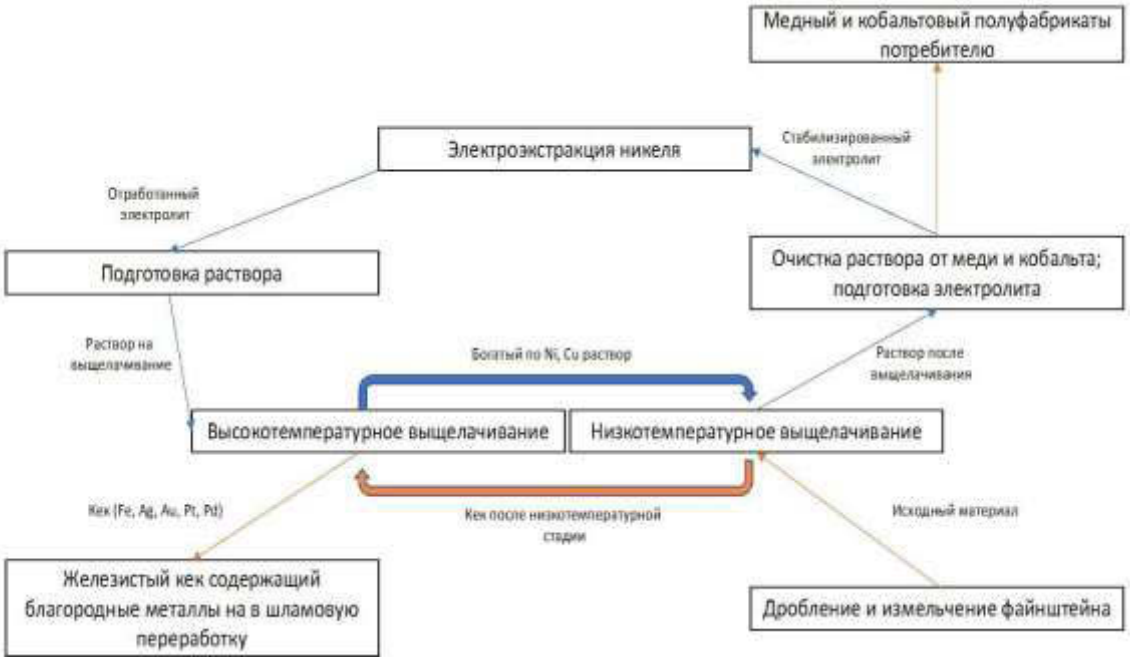
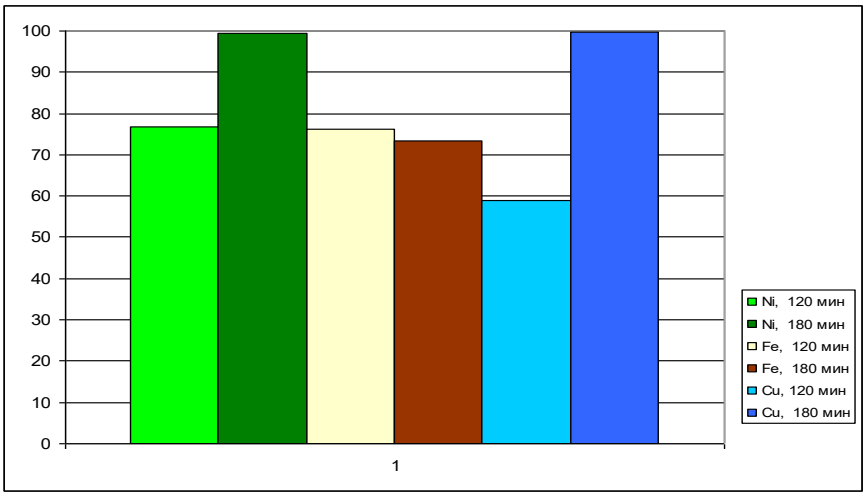


Рис. 1. Принципиальная схема двухстадийной технологии автоклавного выщелачивания.

Оптимальными параметрами ведения процесса были выбраны:$[H_2SO_4]/Ni = 0,87$, t = 140-144 ºC, P_{O2} = 0,42 – 0,73 МПа, Ж:Т = 12, продолжительность 180 минут. При таких условиях удается извлечь в раствор до 99 % Ni, 98 % Cu, а также, сконцентрировать основную часть железа в кеке выщелачивания (рисунок 2). За 180 минут, концентрация серной кислоты в растворе снижается с 75 - 130 г/дм^3 до 10-30 г/дм^3, что обуславливает целесообразность проведения второй, низкотемпературной стадии.

Эффективность двухстадийной технологии обуславливается высокими показателями извлечения ценных компонентов файнштейна в раствор. Содержащий благородные металлы (Au, Ag, Pt, Pd) кек высокотемпературной стадии целесообразно отправлять в шламовый цех, а растворы выщелачивания необходимо направить на стадию очистки от меди. Известно применение метода цементации меди никелевым файнштейном и никелевым порошком, а кроме того, высокоэффективно использование химически осажденного сульфида никеля в качестве реагента-осадителя меди. Механизм осаждения описывается обменной реакцией:

$$CuSO_4+NiS=CuS+NiSO_4 \qquad (6)$$



P_{O2} = 0,43 МПа, t = 130 ºC, исходная кислотность 75 г/дм^3,
$[H_2SO_4]$ / Ni = 0,87, Ж : Т = 12

Рис. 2. Зависимость извлечения металлов от продолжительности выщелачивания.

Исследования показали, что полное удаление меди из раствора выщелачивания возможно при трехкратном коэфициенте избытка сульфида никеля, по отношению к меди, содержащейся в растворе. Оптимальными условиями процесса являются – t = 60-70 ºС, продолжительность 60 минут и концентрация серной кислоты – 0-10 г/дм^3.

Таким образом, регенерированный никелевый электролит целесообразно перекачивать в реактор подготовки (смешения) раствора и подавать на электроизвлечение никеля. Медный продукт, образованный при очистке раствора предлагается подшихтовывать в тепловой агрегат плавки на черновую медь.

Выводы:

1. Сернокислотное низкотемпературное автоклавное выщелачивание позволяет сократить продолжительность выщелачивания с 4 - 8 до 1,3 – 1,5 часа по сравнению с атмосферным выщелачиванием, обеспечивая перевод в раствор, %: 67 Ni, 99 Cu, 99 Fe.

2. При недостатке кислоты (Ж:Т=6:1, Т = 85 °С, [H_2SO_4]/Ni = 0,52, P_{O2} = 0,23 МПа, продолжительность 80 минут) в раствор извлекали 50 - 55 % Ni, медь и железо количественно оставались в кеке. Получаемые растворы предполагается направлять в цикл электроэкстракции никеля.

3. Высокотемпературное сернокислотное автоклавное выщелачивание файнштейна (t = 140 ºС, P_{O2} = 0,4 МПа, [H_2SO_4]/Ni = 0,87) позволяет извлекать в раствор, %: 99 Ni; 98 Cu; 99 Co; при этом сульфидная сера окисляется до сульфатной. Есть возможность выводить железо с кеком при следующих параметрах: [H_2SO_4] / Ni = 0,87, t = 140 – 144 ºС, P_{O2} = 0,4 – 0,7 МПа.

4. Выделение меди из раствора можно проводить сульфидом никеля. Оптимальными условиями процесса являются - t = 60-70 ºС, продолжительность 60 минут и концентрация серной кислоты - 0 - 10 г/дм^3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Eksteen J.J. Leaching of Ni–Cu–Fe–S converter matte at varying iron endpoints; mineralogical changes and behaviour of Ir, Rh and Ru / R.F. van Schalkwyk, J.J. Eksteen, G. Akdogan // Hydrometallurgy. 2013. Vol. 136. P. 36-45.
2. Crundwell F.K. Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals / F.K. Crundwell, M.S. Moats, V. Ramachandran — Oxford : Elsevier, 2011. — 610 p.
3. Fugleberg S. Development of the Hartley Platinum leaching process / S.-E. Hultholm, L. Rosenback, T. Holohan // Hydrometallurgy. 1995. Vol. 39. P. 1-10.
4. Eksteen J.J. An experimental evaluation of the leaching kinetics of PGM-containing Ni-Cu-Fe-S Peirce Smith converter matte, under atmospheric leach conditions / R.F. van Schalkwyk, J.J. Eksteen, J. Petersen // Minerals Engineering. 2011. Vol. 24. P. 524-534.
5. Набойченко С. С., Ни Л. П., Шнеерсон Я. М., Чугаев Л. В. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов / под ред. С. С. Набойченко. — Екатеринбург : ГОУ УГТУ-УПИ, 2002. — 940 с.
6. Масленицкий И. Н. Автоклавные процессы в цветной металлургии / И.Н. Масленицкий, В.В. Доливо-Добровольский, Г.Н. Доброхотов и др. – М. : Металлургия, 1969. — 351 с.

PRESSSURE LEACHING TECHNOLOGY OF COPPER-NICKEL CONVERTER MATTE

K.A. Karimov, A.V. Kritsky, L.G. Elfimova, S.S. Nabojchenko

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Introduction

During processing of copper-nickel sulfide ores of one of the Russian deposits, according to the classical scheme, it is expected to obtain the copper-nickel converter matte of the following composition, %: 60-68 Ni; 7-9 Cu; 4-6 Fe; 2-3 Co; 21-23 S. The pressure leaching of copper-nickel converter matte model sample was studied.

Materials and methods

A titanium autoclave with a capacity of 1 L was used. The model sample was ground in a dry grinding rod mill to a particle size of 74 μm (80%).

The material has the following composition, %: 62 Ni; 7.1 Cu; 3.7 Fe; 2.3 Co; 18 S. A sulfide (Ni_3S_2, Cu_2S, FeS) and metallized (alloy of copper and nickel) phases are presented in the converter matte [1-3].

The technology for mentioned converter matte processing assumes the use of a two-stage scheme, based on two head processes - high-temperature pressure leaching (HTPL) and low-temperature pressure leaching (LTPL). A scheme of an industrial technology with the integrated two-stage pressure leaching process showed in the Fig.1.

Results and discussion

At the LTPL stage, it is possible to recover the nickel of the material into the solution separately from copper. Moreover, this stage promotes the hydrolytic purification of the solution from iron [4]. The selectivity of pressure leaching is determined by the following chemical equations [5]:

$$Ni + CuSO_4 = NiSO_4 + Cu \quad (1)$$

$$Ni_3S_2 + 2CuSO_4 = Cu_2S + 2NiSO_4 + NiS \quad (2)$$

One of the parameters for achieving the necessary LTPL process performance is the low initial concentration of sulfuric acid, which is achieved in the HTPL process, when sulfuric acid of the spent nickel electrolyte is consumed during the formation of nickel and copper sulfate. The effect of the parameters was investigated in the temperature range 70-100 ° C and the oxygen partial pressure 0.13-0.53 MPa. The optimal parameters for the LTPL stage were as follows: Ж: T = 6: 1, t = 85 ° C, $[H_2SO_4 / Ni]_0 = 0.52$, $P_{O2} = 0.23$ MPa, duration 80 minutes.

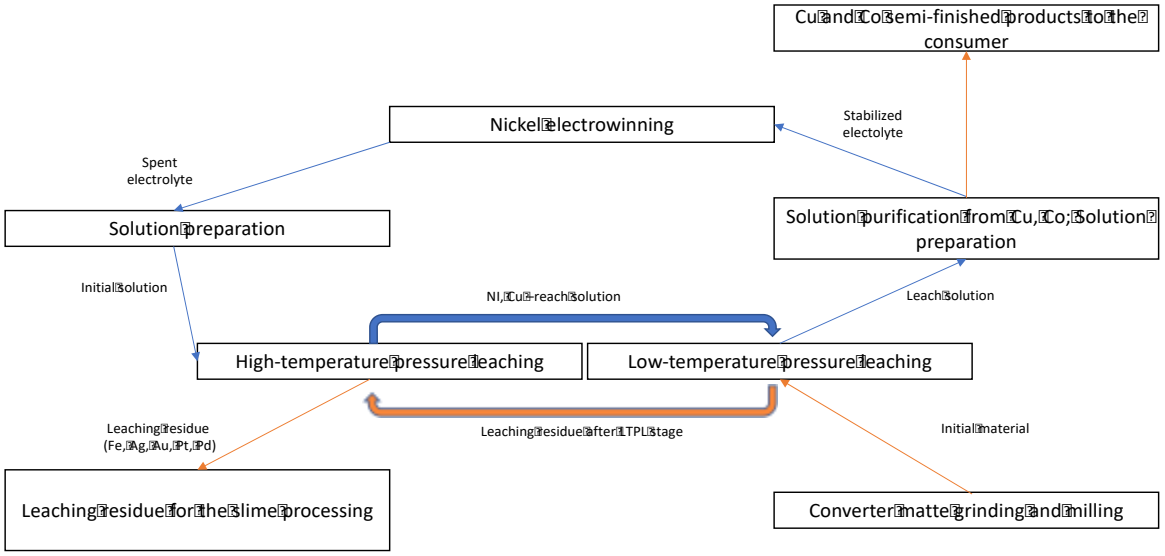


Fig.1. Two-stage pressure pressure leaching technology.

High-temperature converter matte pressure leaching allows to extract the remaining part of nickel as well as all the copper from the LTPL leaching residues. During the experiments, the influence of temperature 115-145 ° C, partial pressure of oxygen 0.13-0.85 MPa on the metals extraction were studied. The retention time was changed to achieve the best leaching results. The chemistry of nickel leaching is described by the following chemical equations [6]:

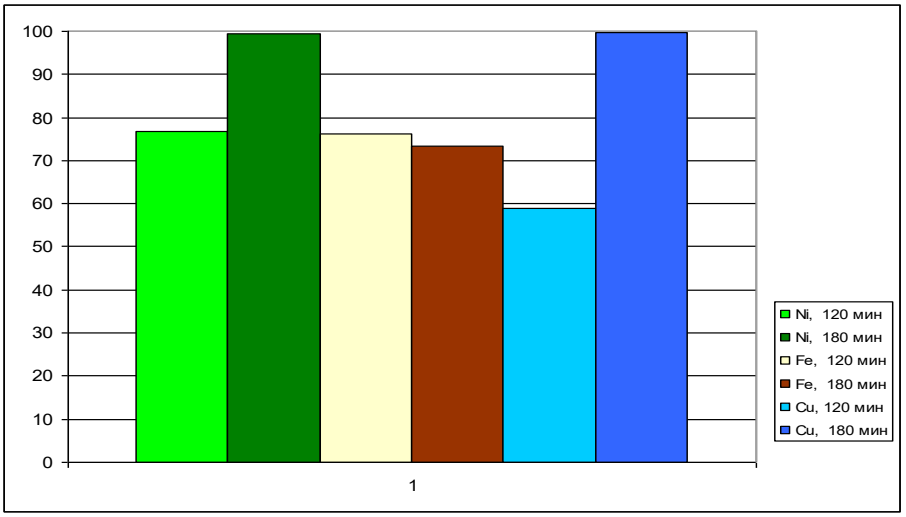
$$Ni+H_2SO_4+0{,}5O_2=NiSO_4+H_2O \quad (3)$$

$$Ni_3S_2+H_2SO_4+0{,}5O_2=2NiS+NiSO_4+H_2O \quad (4)$$

$$4NiS+H_2SO_4+0{,}5O_2=NiSO_4 + Ni_3S_4 + H_2O \quad (5)$$

Copper passes into the solution in a similar manner.

The optimal parameters for the HTPL were chosen the following: $[H_2SO_4]_0/Ni = 0.87$, t = 140-144 ° C, P_{O2} = 0.42-0.73 MPa, L : S = 12, retention time 180 minutes. With such parameters, it is possible to extract up to 99% Ni, 98% Cu into solution, and also to concentrate the main part of iron in the leaching residue (Fig. 2). For 180 minutes, the concentration of sulfuric acid in the solution decreases from 75-130 g / L to 10-30 g / L, which makes it advisable to conduct a LTPL.



P_{O2} = 0,43 MPa, t = 130 °C, initial sulfuric acid concentration 75 g / L, $[H_2SO_4]$ / Ni = 0,87, L : S = 12

Fig. 2. Metals extraction dependence on retention time.

The efficiency of the two-stage technology is determined by the high indexes of valuable components extraction from converter matte into solution. Precious metals (Au, Ag, Pt, Pd), contained in the leaching residue of the HTPL stage should be sent to the slime workshop. Leaching solutions after the LTPL stage must be directed to the copper purification stage. It is known to use the cementation method for copper precipitation by nickel converter matte and nickel powder. In addition, the use of nickel sulfide as a precipitating-agent is highly effective. The mechanism of ion exchange is described by the exchange reaction:

$$CuSO_4+NiS=CuS+NiSO_4 \quad (6)$$

Studies have shown that complete removal of copper from the leaching solution is possible with a threefold coefficient of nickel sulphide excess, with respect to copper contained in the solution. The optimal process conditions are t = 60-70 ºC, duration is 60 minutes and the concentration of sulfuric acid is 0-10 g/L.

Thus, the regenerated nickel electrolyte is expediently pumped into the solution preparation (mixing) reactor and fed to the nickel electro-extraction. The copper product, formed during the purification of the solution, is suggested to be poured into the thermal aggregate of melting to the blister copper.

Conclusions

1. LTPL makes it possible to shorten the leaching period from 4 to 8 to 1.3-1.5 hours compared to atmospheric leaching, providing extraction into solution,%: 67 Ni, 99 Cu, 99 Fe.

2. In the absence of acid (L : S = 6: 1, T = 85 ° C, $[H_2SO_4 / Ni]_0 = 0.52$, $P_{O2} = 0.23$ MPa, retention time 80 minutes) 50 - 55% Ni , Copper and iron remained quantitatively in the leaching residue. The resulting solutions are supposed to be sent to the electroextraction cycle of nickel.

3. HTPL of the converter matte (t = 140 ºC, $P_{O2} = 0.4$ MPa, $[H_2SO_4] / Ni = 0.87$) allows extraction into the solution, %: 99 Ni; 98 Cu; 99 Co. Sulfide sulfur during the process is oxidized to sulfate sulfur. It is possible to remove iron with the leaching residue at the following parameters: $[H_2SO_4]/Ni = 0.87$, t = 140-144 ° C, $P_{O2} = 0.4$-0.7 MPa.

4. The separation of copper from the solution can be carried out with nickel sulfide. The optimal process conditions are -t = 60-70 ºC, duration is 60 minutes and the concentration of sulfuric acid is 0-10 g / L.

REFERENCES

1. Eksteen J.J. Leaching of Ni–Cu–Fe–S converter matte at varying iron endpoints; mineralogical changes and behaviour of Ir, Rh and Ru / R.F. van Schalkwyk, J.J. Eksteen, G. Akdogan // Hydrometallurgy. 2013. Vol. 136. P. 36-45.
2. Crundwell F.K. Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals / F.K. Crundwell, M.S. Moats, V. Ramachandran — Oxford : Elsevier, 2011. — 610 p.
3. Fugleberg S. Development of the Hartley Platinum leaching process / S.-E. Hultholm, L. Rosenback, T. Holohan // Hydrometallurgy. 1995. Vol. 39. P. 1-10.
4. Eksteen J.J. An experimental evaluation of the leaching kinetics of PGM-containing Ni-Cu-Fe-S Peirce Smith converter matte, under atmospheric leach conditions / R.F. van Schalkwyk, J.J. Eksteen, J. Petersen // Minerals Engineering. 2011. Vol. 24. P. 524-534.
5. Naboichenko S. S., Ni L. P., Sheerson Y. M., Chugaev L. V. Autoclave hydrometallurgy of nonferrous metals / edited by S. S. Naboichenko. — Yekaterinburg : UGTU-UPI, 2002. — 940 pp.
6. Maslenitskii I. N. Autoclave processes in non-ferrous metallrugy / I.N. Maslenitskii, V.V. Dolivo-Dobrovolskii, G.N. Dobroohotov and others. – M. : Metallutgy, 1969. — 351 pp.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ АВТОКЛАВНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ХАЛЬКОПИРИТНОГО КОНЦЕНТРАТА

А.В. Крицкий, К.А. Каримов, С.С. Набойченко

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, Россия

Халькопирит ($CuFeS_2$) – один из наиболее распространенных медьсодержащих минералов, на долю которого приходится около 70 процентов известных мировых запасов меди [1]. Несмотря на тенденцию ряда развитых стран к ужесточению экологической регуляции выбросов отходящих газов [2], на сегодняшний день большинство производителей меди используют пирометаллургические технологии с применением автогенных процессов для переработки халькопиритных концентратов [3]. Выбор технологии обусловлен высокой производительностью автогенных агрегатов, однако пирометаллургические процессы обладают рядом недостатков, которые заставляют крупнейших производителей меди обратить внимание на гидрометаллургические и комбинированные технологии получения металла.

Существует несколько способов гидрометаллургической переработки халькопиритных концентратов, таких как хлоридное выщелачивание, биовыщелачивание и окислительное автоклавное выщелачивание, которые уже были испытаны в полупромышленной практике, однако не один из методов не получил широкого распространения [3, 4, 5].

Самым перспективным гидрометаллургическим методом считается высокотемпературное автоклавное выщелачивание. Большим преимуществом процесса является высокая производительность, что делает его сопоставимым по скорости протекания химических реакций с автогенными процессами. Другим преимуществом процесса является наличие умеренно-агрессивной сернокислой среды, что определяет стоимость конструкционных материалов оборудования, а также уровень токсичности атмосферы цеха.

Преимущества высокотемпературного метода переработки халькопиритных концентратов ограничиваются склонностью химических взаимодействий к образованию серной кислоты; суммарная химическая реакция приведена ниже [5]:

$$2CuFeS_2 + 8.5O_2 + 2H_2O \rightarrow 2CuSO_4 + Fe_2O_3 + 2H_2SO_4 \quad (1)$$

Таким образом, не решается одна из основных проблем пирометаллургических автогенных технологий – перепроизводство серной кислоты из отходящих газов SO_2.

В альтернативу высокотемпературному предлагается низкотемпературное автоклавное выщелачивание халькопиритного концентрата с образованием серы элементарной. Процесс протекает при температуре 80-113 ºС. Высшая отметка обусловлена температурой плавления серы халькопирита, при которой сульфидная сера окутывает поверхность минералов меди и препятствует доступу реагентов. Кроме того, расплавленная сера инициирует механизм образования серной кислоты. Суммарная химическая реакция низкотемпературного автоклавного выщелачивания халькопирита приведена ниже [6]:

$$CuFeS_2 + H_2SO_4 + 5/4\ O_2 + ½\ H_2O \rightarrow CuSO_4 + 2Fe(OH)_3 + 2S^o \quad (2)$$

Механизм выщелачивания халькопирита основан на окислении сульфидной серы кислородом, при этом высвобождаются катионы металлов (Cu^{2+}, Fe^{2+}), которые взаимодействуют с серной кислотой раствора, образуя сульфаты меди и железа соответственно (Реакция 3). Далее, сульфат двухвалентного железа при окислительных условиях окисляется до трехвалентного (Реакция 4).

$$CuFeS_2 + 2H_2SO_4 + O_2 \rightarrow CuSO_4 + FeSO_4 + 2S^o + 2H_2O \quad (3)$$

$$FeSO_4 + ½\ H_2SO_4 + ¼\ O_2 \rightarrow ½\ Fe_2(SO_4)_3 + ½\ H_2O \quad (4)$$

В соответствии с вышеуказанной стехиометрией, взаимодействие веществ в среде происходит со значительным потреблением серной кислоты. По мере расходования начальной концентрации серной кислоты при повышении pH системы трехвалентное железо сульфата гидролизуется по реакции 5 [7].

$$½\ Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + ½\ H_2SO_4 \quad (5)$$

Протекание вышеприведенных химических превращений в автоклавной системе требует оптимально подобранных величин (температура, давление, концентрация серной кислоты и др.), которые оказывают значительное влияние на интенсивность выщелачивания концентрата, извлечение ценных компонентов материала, составы раствора и остатка от выщелачивания, плотность пульпы и др.

Использовали титановый автоклав емкостью 1 дм^3. Химический состав используемого концентрата представлен в таблице 1. В качестве основных фаз были выявлены халькопирит ($CuFeS_2$) и пирит (FeS_2). 21,5 Cu, 0,1 Zn, 0,05 Pb, 0,04 Ni, 26,59 S, 24,52 Fe, 16,28 SiO_2.

Таблица 1.

Химический состав пробы халькопиритного концентрата

Cu	Zn	S	Fe	Pb	Ni	SiO_2
21,5	0,1	26,59	24,52	0,05	0,04	16,28

Исследовали влияние температуры, давления, начальной концентрации серной кислоты и продолжительности выщелачивания на извлечение меди в раствор (t = 90-113 °C, P_{O2} = 0,5-1,5 МПа, $C_{H2SO4(нач.)}$ = 30-150 г/дм^3). В таблице 2 приведены условия и результаты экспериментов. Исходная масса материала 60 г в 600 мл раствора.

Анализ полученных результатов подтвердил необходимость наличия исходного содержания серной кислоты близкого к стехиометрическому. Недостаток кислоты приводит к низкому извлечению меди в раствор. Вместе с тем, предлагается добавлять кислоту с коэффициентом избытка 1,2-1,3 / 1 (80-85 г/дм^3), для наиболее полного вскрытия и ограничения гидролиза железа в форме $Fe(OH)_3$. При добавлении большого избытка серной кислоты по отношению к стехиометрии (150-190 г/дм^3), несмотря на незначительное увеличение интенсивности протекания процесса, наблюдается агрессивное воздействие на поверхность стенок/мешалки автоклава. При добавлении необходимого количества серной кислоты, в конечном растворе выщелачивания концентрация находится на уровне 7-15 г/дм^3.

Парциальное давление кислорода в большей степени в отличии от исходной концентрации серной кислоты влияет на показатели извлечения меди. Интенсивность и полнота извлечения пропорционально зависит от давления кислорода, однако его увеличение свыше 1,5-1,7 МПа при низком давлении паров воды может привести к возгоранию титана [8].

Таблица 2

Условия и результаты экспериментов по автоклавному выщелачиванию халькопиритного концентрата (продолжительность 300 мин.)

Температура, °C	Парциальное давление кислорода, МПа	$C_{H2SO4(нач)}$, г/дм^3	Извлечение Cu, %
90	1,2	150	46
95	0,6	90	31
100	0,2	90	11
105	1,4	75	83
110	0,6	90	45
113	1,4	150	60
113	0,5	75	48
110	1,6	120	72
105	0,5	30	7

Температура в меньшей степени влияет на результаты эксперимента, однако ее увеличение до 110-113 ºС снижает показатели. Такой эффект может быть связан с пониженной температурой плавления серы некоторых модификации [9].

Таким образом, рекомендуется вести процесс при следующих параметрах: t = 10-108 ºС, P_{O2} = 1,3-1,5 МПа, C_{H2SO4}= 70-85 г/дм^3. При таких условиях получается извлечь в раствор до 83 % меди концентрата. Выход по кеку составляет 50 %.

На рисунке представлена зависимость извлечения меди и железа от продолжительности выщелачивания. Ход кривой подчеркивает необходимость в минимальной продолжительности процесса 300-360 мин, после чего содержание железа в растворе начинает падать в виду начала процесса гидролиза, что приводит к некоторому соосаждению меди.

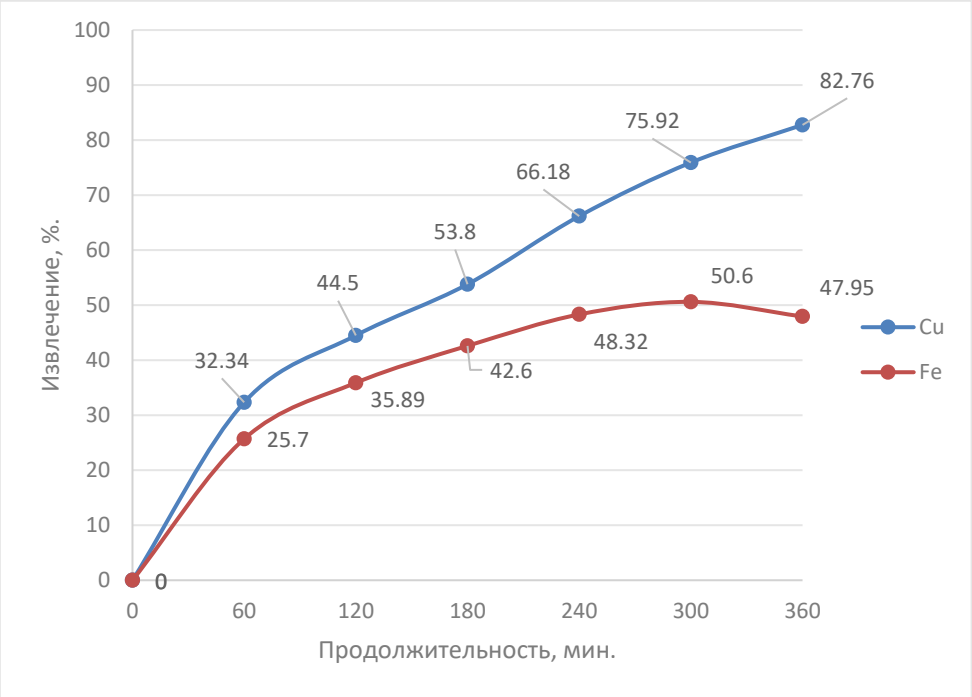


Рис. Изменение извлечения меди и железа от продолжительности выщелачивания

Выводы

Согласно проведенным исследованиям, выявлены наиболее благоприятные условия для выщелачивания: t = 105-108 ºС, P_{O2}= 1,3-1,5 МПа, продолжительность 300-360 мин, начальная концентрация серной кислоты 75-90 г/дм^3.

Целесообразно дальнейшее изучение низкотемпературного выщелачивания, для извлечения меди в раствор выше 80-83 %.

Благородные металлы переходят в кек выщелачивания и требуют дальнейшей переработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shijie Wang. “Copper leaching from chalcopyrite concentrates”, Journal of Metallurgy, July 2005, Volume 57, Issue 7, pp 48–51.
2. W.G. Davenport, M. King, M. Schlesinger, A.K. Biswas. Chapter 8: Ausmelt/Isasmelt Matte Smelting. Extractive Metallurgy of Copper, 2002, pp 119 - 129.
3. Dalton R.F. et al., “Cuprex –New Chloride-Based Hydrometallurgy to Recover Copper from Sulfide Ores,” Mining Engineering (January 1988) (reprint).
4. Dresher W.H., “Producing Copper Nature’s Way: Bioleaching,” CND: INNOVATIONS (May 2004), p. 10.

5. King J.A.,. Dreisinger D.B, and. Knight D.A, “The Total Pressure Oxidation of Copper Concentrates” (Presentation at the CIMM District 6 Meeting, Vancouver, B.C., March 1994).
6. A. Vizsolyi, H. Veltman, I. H. Warren, V. N. Mackiw, “Copper and elemental sulphur from chalcopyrite by pressure leaching”, Journal of Metallrugy, November 1967, Volume 19, Issue 11, pp 52–59.
7. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов / С.С. Набойченко [и др.] - Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ - УПИ, 2002. 940 с.
8. I. Polmear, D. Stjohn, Jian - Feng Nie, M. Qian. 7: Titanium Alloys / Light Alloys (Fifth Edition), 2017, pp 369 - 460.
9. Лаптев Ю.В., Сиркис А.Л., Колонин Г.Р. Сера и сульфидообразование в гидрометаллургических процессах. Новосибирск: Наука, СО АН СССР,1987.

LOW-TEMPERATURE AUTOCLAVE LEACHING OF CHALCOPYRITE CONCENTRATE

A.V. Kritskii, K.A. Karimov, S.S. Naboichenko

Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin,
Yekaterinburg, Russia

Introduction

Chalcopyrite ($CuFeS_2$) is one of the most abundant copper-containing minerals, accounting for approximately 70 percent of the world's known copper reserves [1]. Despite the policy of developed countries to tighten the environmental regulation of waste gases emissions [2], today, most copper producers use pyrometallurgical autogenous technologies for the processing of chalcopyrite concentrates [3]. The choice of technology is defined by the high productivity of autogenous furnaces, however pyrometallurgical processes have a number of shortcomings that cause copper giants to pay attention to hydrometallurgical and combined technologies of metal production.

There are several methods for hydrometallurgical processing of chalcopyrite concentrates, such as chloride leaching, bioleaching and pressure oxidative leaching, which have already been tested in semi-industrial practice, but not one of the methods has been widely used [3, 4, 5].

The most promising hydrometallurgical method is a high-temperature pressure leaching. A great advantage of the process is high productivity, which makes it comparable in chemical reactions rate with autogenous processes. Another strong advantage of the process is the presence of a moderately aggressive sulfuric acid media, which determines the cost of equipment materials as well as the toxicity level of the plant environment.

The advantages of the high-temperature method are limited by the tendency of chemical reactions to produce the sulfuric acid; The total chemical reaction is given below [5]:

$$2CuFeS_2 + 8.5O_2 + 2H_2O \rightarrow 2CuSO_4 + Fe_2O_3 + 2H_2SO_4 \quad (1)$$

Thus, one of the main problems of pyrometallurgical autogenous technologies - overproduction of sulfuric acid from SO_2 off-gases is not solved.

In an alternative to high-temperature, low-temperature pressure leaching of the chalcopyrite concentrates is proposed. Using this way of treatment, it is possible to spend sulfuric acid with the formation of elemental sulfur. The process takes place at a temperature of 80-113 ºC. The highest mark is explained by the melting temperature of sulfur, at which sulphide sulfur covers the surface of copper minerals and prevents the access of reagents. In addition, the molten sulfur launches a mechanism of the formation of sulfuric acid. The total chemical reaction of low-temperature pressure leaching of chalcopyrite is given below [6]:

$$CuFeS_2 + H_2SO_4 + 5/4\ O_2 + ½\ H_2O \rightarrow CuSO_4 + 2Fe(OH)_3 + 2S^o \quad (2)$$

The chemical mechanism of chalcopyrite leaching is based on the oxidation of sulfide sulfur by oxygen, while the released metal cations (Cu^{2+}, Fe^{2+}) interact with the sulfuric acid of the solution, forming copper and iron sulfates (Reaction 3). Further, ferrous sulfate under oxidizing conditions is oxidized to a ferric sulfate (Reaction 4).

$$CuFeS_2 + 2H_2SO_4 + O_2 \rightarrow CuSO_4 + FeSO_4 + 2S^o + 2H_2O \quad (3)$$

$$FeSO_4 + ½\ H_2SO_4 + ¼\ O_2 \rightarrow ½\ Fe_2(SO_4)_3 + ½\ H_2O \quad (4)$$

In accordance with the above stoichiometry, the interaction of substances in the autoclave media occurs with a significant consumption of sulfuric acid. While the initial concentration of sulfuric acid is consumed and the pH of the system increases, ferric sulfate is hydrolyzed by the reaction 5 [7].

$$½\ Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + ½\ H_2SO_4 \quad (5)$$

The passing of the above chemical transformations in the autoclave system requires optimally selected values (temperature, partial pressure of oxygen, sulfuric acid concentration, etc.) that have a significant effect on the leaching rate, the extraction level of valuable components, the composition of the solution and the leaching residue, pulp density and etc.

Materials and methods

A titanium autoclave with a capacity of 1 L was used. The chemical composition of the concentrate is shown in Table 1. Chalcopyrite ($CuFeS_2$) and pyrite (FeS_2) were identified as the main phases.

Table 1

Chalcopyrite concentrate chemical composition

Cu	Zn	S	Fe	Pb	Ni	SiO_2
21,5	0,1	26,59	24,52	0,05	0,04	16,28

The influence of temperature, partial oxygen pressure, the initial concentration of sulfuric acid and the retention time on the extraction of copper into the solution (t = 90-113 °C, P_{O2} = 0.5-1.5 MPa, C_{H2SO4} (early) = 30-150 g/L) were investigated. Table 2 shows the conditions and results of the experiments. The initial mass of the material is 60 g in 600 ml of the solution.

Results and discussion

An analysis of the results confirmed the need for an initial sulfuric acid content close to the stoichiometric. The lack of acid leads to low copper recovery into the solution. At the same time, it is proposed to add acid with an excess factor of 1.2-1.3 / 1 (80-85 g/L), for the most complete dissection and restriction of iron hydrolysis in the form of $Fe(OH)_3$. When a large excess of sulfuric acid is added (150-190 g/L), despite an insignificant increase in the intensity of the process, aggressive influence on the wall / stirrer surface of the autoclave is observed. When adding the optimal amount of sulfuric acid, in the final leaching solution the concentration is at the level of 7-15 g/L.

The partial pressure of oxygen, in contrast to the initial concentration of sulfuric acid in the great extent effects on copper extraction. The intensity and completeness of extraction is proportional to the oxygen partial pressure, but its increase in excess of 1.5-1.7 MPa with low water vapor pressure can lead to the ignition of titanium [8].

The temperature has less influence on the extraction level, but its increase to 110-113 ºC reduces the performance. Such an effect can be associated with a reduced melting point of sulfur of some sulphide modification [9].

Thus, it is recommended to conduct the process with the following parameters: t = 103-108 ºC, P_{O2} = 1.3-1.5 MPa, C_{H2SO4} = 70-85 g/L. Under such conditions, it is possible to extract up to 83% copper of the concentrate into the solution. The leaching residue mass was 50%.

Table 2

Parameters and results of the experiments (retention time 300 min.)

Temperature, ºC	Partial oxygen pressure, MPa	$C_{H2SO4(initial)}$, g / L	Cu extraction, %
90	1,2	150	46
95	0,6	90	31
100	0,2	90	11
105	1,4	75	80
110	0,6	90	45
113	1,4	150	60
113	0,5	75	48
110	1,6	120	72
105	0,5	30	7

Figure shows the dependence of the duration of leaching on the copper and iron extraction. The course of the curve emphasizes the need for a minimum process retention time of 300 to 360 minutes, after which the iron content in the solution begins to fall due to the start of the hydrolysis process, which leads to some co-precipitation of copper.

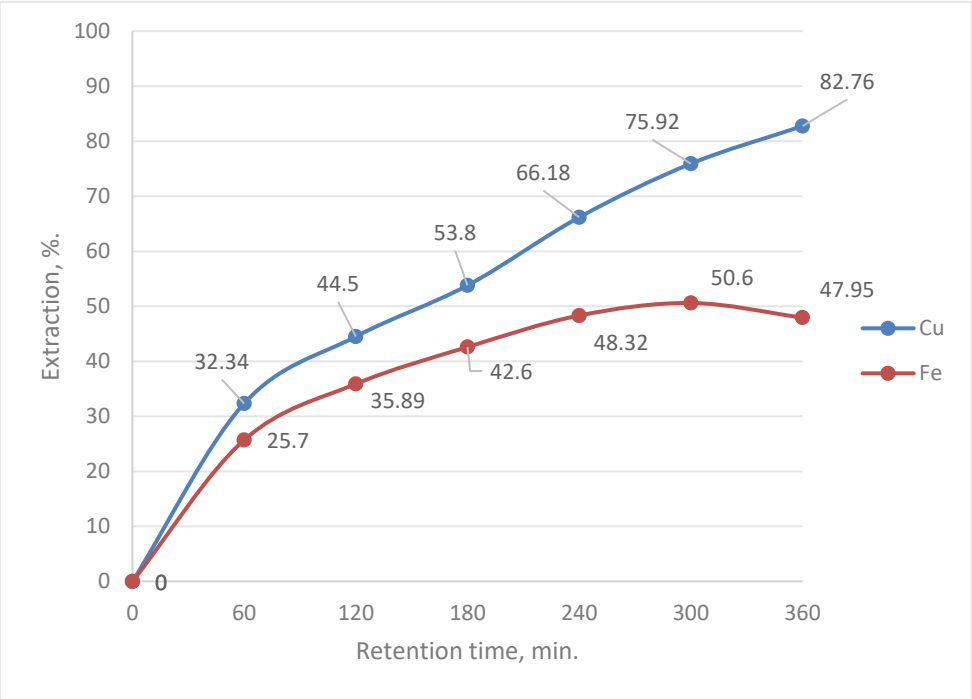


Fig. Change in the extraction of copper and iron from the duration of leaching

Conclusions

1. According to the studies, the most favorable conditions for leaching were found: t = 105-108 °C, P_{O2} = 1.3-1.5 MPa., retention time 30-360 min, initial sulfuric acid concentration 75-90 g/L.

2. It is expedient to further study the low-temperature leaching, to extract copper into the solution above 80-83%.

3. Precious metals remain in the leaching residue and require further processing.

REFERENCES

1. Shijie Wang. “Copper leaching from chalcopyrite concentrates”, Journal of Metallurgy, July 2005, Volume 57, Issue 7, pp 48-51.
2. W.G. Davenport, M. King, M. Schlesinger, A.K. Biswas. Chapter 8: Ausmelt/Isasmelt Matte Smelting. Extractive Metallurgy of Copper, 2002, pp 119 - 129.
3. Dalton R.F. et al., “Cuprex – New Chloride-Based Hydrometallurgy to Recover Copper from Sulfide Ores,” Mining Engineering (January 1988) (reprint).
4. Dresher W.H., “Producing Copper Nature’s Way: Bioleaching,” CND: INNOVATIONS (May 2004), p. 10.
5. King J.A.,. Dreisinger D.B, and. Knight D.A, “The Total Pressure Oxidation of Copper Concentrates” (Presentation at the CIMM District 6 Meeting, Vancouver, B.C., March 1994).
6. A. Vizsolyi, H. Veltman, I. H. Warren, V. N. Mackiw, “Copper and elemental sulphur from chalcopyrite by pressure leaching”, Journal of Metallrugy, November 1967, Volume 19, Issue 11, pp 52–59.

7. Avtoklavnaya gidrometallurgiya tsvetnykh metallov / S.S. Naboychenko [i dr.] - Yekaterinburg: GOU VPO UGTU - UPI, 2002. 940 s.
8. I. Polmear, D. Stjohn, Jian - Feng Nie, M. Qian. 7: Titanium Alloys / Light Alloys (Fifth Edition), 2017, pp 369 - 460.
9. Laptev YU.V., Sirkis A.L., Kolonin G.R. Sera i sul'fidoobrazovaniye v gidrometallurgicheskikh protsessakh. Novosibirsk: Nauka, SO AN SSSR, 1987.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ АВТОКЛАВНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ХАЛЬКОПИРИТНОГО КОНЦЕНТРАТА

А.В. Крицкий, К.А. Каримов, С.С. Набойченко

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, Россия

Халькопирит ($CuFeS_2$) – один из наиболее распространенных медьсодержащих минералов, на долю которого приходится около 70 процентов известных мировых запасов меди [1]. Существует несколько различных путей переработки концентратов халькопиритных руд, однако классическими и широко-используемыми являются пирометаллургические методы. Переработка концентратов посредством комплекса тепловых агрегатов характеризуется рядом экологических и техногенных проблем, таких как выделение большого количества газов SO_2 и как следствие, перепроизводство серной кислоты [2]. В связи с этим, поисковые исследования современных научных лабораторий направлены на разработку гидрометаллургической технологии, которая позволит наиболее полно извлечь ценные компоненты концентрата, а отходы процесса безопасно и эффективно утилизировать.

Основные подходы к переработке халькопиритного концентрата гидрометаллургическими методами включают хлоридное выщелачивание, биовыщелачивание и окислительное автоклавное выщелачивание.

Наиболее привлекательным с точки зрения промышленного внедрения выглядит окислительное автоклавное выщелачивание, поскольку обладает высокими кинетическими показателями и высокой удельной производительностью.

Биовыщелачивание, основанное на окислении халькопирита микроорганизмами, является самым дешевым способом, однако, продолжительность одного цикла выщелачивания в некоторых случаях достигает нескольких недель, что обуславливает применимость данного процесса лишь к отходам, отвалам и забалансовому сырью.

Хлоридное выщелачивание также имеет высокий потенциал. Окисление минерала производится хлоридами железа и меди в атмосферных условиях при нагревании. Существенным недостатком такого метода является востребованность стойкой к агрессивным средам аппаратуры и присутствия хлор-иона в производственной атмосфере [3,4,5].

Проблема переработки халькопирита гидрометаллургическими методами состоит в его сравнительной устойчивости к окислению в обычных условиях, ввиду чего, при обработке концентратов минерала, применяются реагенты с высоким окислительным потенциалом. Автоклавное окислительное выщелачивание производят в кислой среде с применением технического кислорода; суммарная химическая реакция процесса выглядит следующим образом:

$$2CuFeS_2 + 8{,}5O_2 + 2H_2O \rightarrow 2CuSO_4 + Fe_2O_3 + 2H_2SO_4 \quad (1)$$

Физический смысл уравнения состоит в том, что при нагревании и активном окислении кислородом – минерал распадается на ионы железа и меди, серу элементную и сульфатную (реакции 2-3). Далее, в автоклавной системе происходит образование сульфатов меди, железа и серной кислоты (реакции 4-8). Сульфат железа (II) окисляется до сульфата железа (III), а последнее подвергается высокотемпературному гидролизу, осаждаясь в виде гематита (Fe_2O_3) по реакциям 9-10 [6].

$$CuFeS_2 + 4O_2 \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} \quad (2)$$

$$CuFeS_2 + 5/2\ O_2 + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + H_2O + S^o \quad (3)$$

$$Cu^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow CuSO_4 \quad (4)$$

$$Fe^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow FeSO_4 \quad (5)$$

$$S + O_2 \rightarrow SO_2 \quad (6)$$

$$SO_2 + O_2 \rightarrow SO_3 \quad (7)$$

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \quad (8)$$

$$12FeSO_4 + 3O_2 \rightarrow 4Fe_2(SO_4)_3 + 2Fe_2O_3 \quad (9)$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O \rightarrow 2FeSO_4(OH) + H_2SO_4 \quad (10)$$

Комплексное протекание вышеприведенных химических превращений в автоклавной системе требует оптимально подобранных величин (температура, давление, концентрация серной кислоты и др.), которые оказывают значительное влияние на интенсивность выщелачивания концентрата, извлечение ценных компонентов материала, составы раствора и остатка от выщелачивания, плотность пульпы и др.

Использовали титановый автоклав емкостью 1 дм^3. Химический состав используемого концентрата представлен в таблице 1. В качестве основных фаз были выявлены халькопирит ($CuFeS_2$) и пирит (FeS_2). Опыты по сернокислотному автоклавному выщелачиванию проводили согласно ортогональному плану эксперимента второго порядка.

Таблица 1

Содержание компонентов пробы халькопиритного концентрата

Cu	Zn	S	Fe	Pb	Ni	SiO_2	CaO
20,7	0,1	24,6	25,5	0,04	0,04	14,3	1,85

Исследовали влияние температуры (t = 150-210 °C, P_{O2} = 0,1-0,8 МПа, $C_{H2SO4(нач.)}$ = 0-60 г/дм^3) на извлечение меди в раствор. В таблице 2 приведены условия и результаты опытов по автоклавному выщелачиванию халькопиритного концентрата.

Анализ полученных результатов показал, что присутствие в системе кислорода является основополагающим фактором окисления минерала, а интенсивность и полнота вскрытия халькопирита концентрата возрастает с ростом температуры. Однако, увеличение температуры выше 190 °C не оказывает существенно влияния на показатели извлечения меди в раствор. Предложены следующие параметры автоклавного выщелачивания концентрата: t = 190-200 °C, P_{O2}= 0,4-0,6 МПа, продолжительность 100 минут, начальная концентрация серной кислоты до 15 г/дм^3.

Таблица 2

Условия и результаты опытов по автоклавному выщелачиванию халькопиритного концентрата (продолжительность 90 мин)

Температура, °C	Парциальное давление кислорода, МПа	Извлечение Cu, %
160	0,4	50
140	0,6	43
180	0,2	20
190	0,6	97
180	0,6	89
200	0,2	61
170	0,6	83
210	0,8	98
160	0,7	43

На рисунке представлена зависимость извлечения меди от продолжительности выщелачивания.

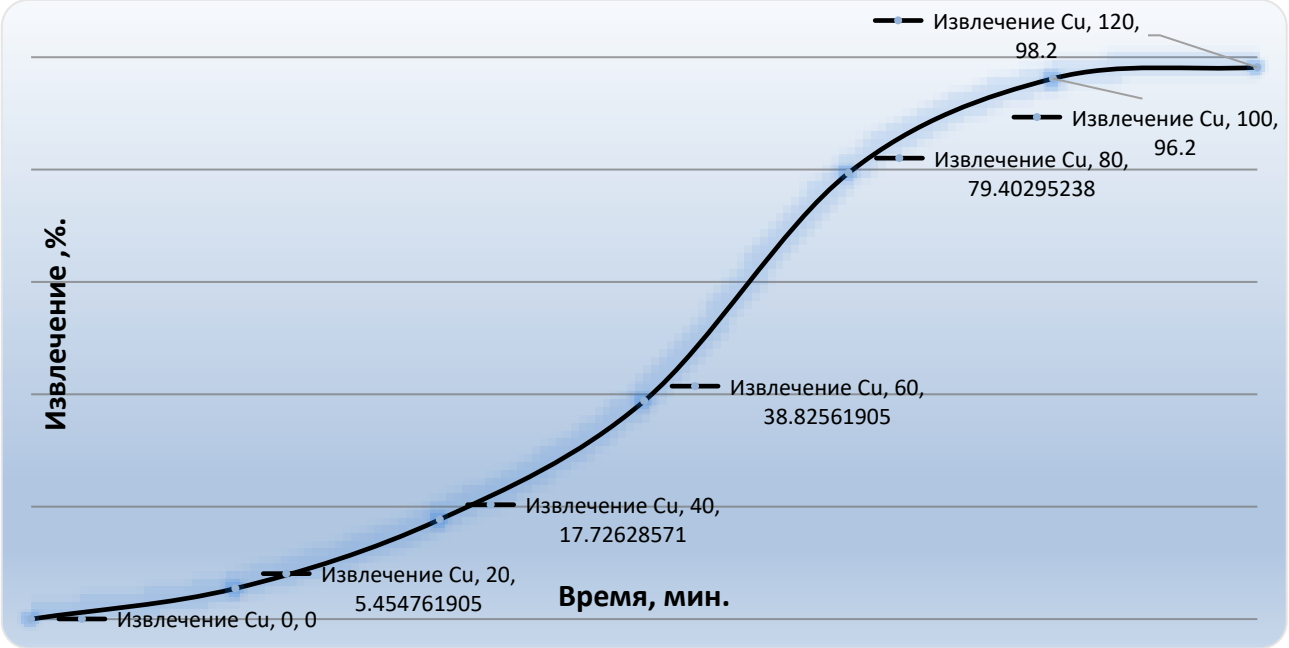


Рис. Изменение извлечения меди от продолжительности выщелачивания.

Анализируя график на рисунке 1 можно сделать вывод о том, что увеличение продолжительности более 100 минут не является рациональным, так как значительная часть меди переходит в раствор за 90-100 минут. Наивысшая скорость растворения меди наблюдается в период с 60 до 90 минут с начала опыта. Кроме того, в ряде экспериментов с высокой начальной концентрацией серной кислоты было обнаружено образование плотной взвеси – возможно кремниевой кислоты, которая значительно затрудняет процесс фильтрации раствора выщелачивания. Хотя, с другой стороны, увеличение концентрации серной кислоты в исходном растворе имеет положительный эффект на извлечение меди в раствор.

Выводы

1. Согласно проведенным исследованиям, выявлены наиболее благоприятные условия для выщелачивания: t=190 - 200 ºC, P_{O2}=0,4 - 0,6 МПа., продолжительность 100 мин, начальная концентрация серной кислоты 0-15 г/дм^3.

2. В период от 60 до 100 минут выщелачивания происходит резкое увеличение извлечения меди в раствор - это явление требует детального изучения и объяснения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shijie Wang. “Copper leaching from chalcopyrite concentrates”, Journal of Metallurgy, July 2005, Volume 57, Issue 7, pp 48-51.
2. A.E.M. Warner et al., “JOM World Nonferrous Smelter Survey Part III: Nickel: Sulfide,” JOM, 58(4) (2006), pp. 11-20.
3. Dalton R.F. et al., “Cuprex – New Chloride-Based Hydrometallurgy to Recover Copper from Sulfide Ores,” Mining Engineering (January 1988) (reprint).
4. Dresher W.H., “Producing Copper Nature’s Way: Bioleaching,” CND: INNOVATIONS (May 2004), p. 10.
5. King J.A.,.Dreisinger D.B, and. Knight D.A, “The Total Pressure Oxidation of Copper Concentrates” (Presentation at the CIMM District 6 Meeting, Vancouver, B.C., March 1994)
6. A. Vizsolyi, H. Veltman, I. H. Warren, V. N. Mackiw, “Copper and elemental sulphur from chalcopyrite by pressure leaching”, Journal of Metallrugy, November 1967, Volume 19, Issue 11, pp 52-59.

HIGH-TEMPERATURE PRESSURE LEACHING OF CHALCOPYRITE CONCENTRATE

A.V. Kritskii, K.A. Karimov, S.S. Naboichenko

Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin,
Russia, Yekaterinburg

Introduction

Chalcopyrite ($CuFeS_2$) is one of the most abundant copper-containing minerals, which accounts for approximately 70 percent of the world's known copper reserves [1]. There are several different ways of chalcopyrite concentrates processing, but pyrometallurgical methods are classical and widely used. Concentrates treatment using a complex of furnaces is characterized by a number of environmental and technogenic problems, such as large emission of SO_2 and as a consequence, overproduction of sulfuric acid [2]. Thereby, the search studies of modern scientific laboratoriesfocuse on the development of hydrometallurgical technology, which will allow to arrange the most complete extraction of valuable components of the concentrate and to make the waste products of metallurgical process environment-friendly and sufficiently utilized.

The hydrometallurgical approaches to the processing of chalcopyrite concentrate include chloride leaching, bioleaching and oxidative autoclave leaching.

The most attractive one, from economical point of view, is thepressure oxidative leaching, because it has a high kinetic parameters and high specific productivity.

Bioleaching, based on the oxidation of chalcopyrite by microorganisms, is the cheapest method, however, a period of one leaching cycle in some cases rises up to more than week, which makes this process applicable only to waste products, dumps and off-balance raw materials.

Chloride leaching also has a high potential. Oxidation of the mineral is performed by iron and copper chlorides under atmospheric conditions with heating. Significant weaknesses of this method are thenecessity of using special equipment which is resistant to aggressive media and the presence of chlorine ions in aworkshop atmosphere [3, 4, 5].

The problem of chalcopyrite processing by hydrometallurgical methods is its comparative resistance to compliance under normal conditions, which is why, when processing mineral concentrates, replace reagents with a high oxidation potential. Autoclave oxidative leaching is carried out in an acid medium with the use of technical oxygen; The total chemical reaction of the process is as follows:

$$2CuFeS_2 + 8.5O_2 + 2H_2O \rightarrow 2CuSO_4 + Fe_2O_3 + 2H_2SO_4 \quad (1)$$

The physical meaning of the equations is that heated and actively oxidized by oxygen mineral – decomposes into iron and copper ions, elemental sulfur and sulfate ions (Reaction 2-3). Further, in the autoclave system, copper, iron and sulfuric acid sulfates are formed (Reaction 4-8). Iron(II)sulphate is oxidized to iron (III) sulphate, and the lastcompound is undergoes to high-temperature hydrolysis, precipitating as hematite (Fe_2O_3) by the reactions 9-10 [6]:

$$CuFeS_2 + 4O_2 \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} \quad (2)$$

$$CuFeS_2 + 5/2\ O_2 + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + H_2O + S^o \quad (3)$$

$$Cu^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow CuSO_4 \quad (4)$$

$$Fe^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow FeSO_4 \quad (5)$$

$$S + O_2 \rightarrow SO_2 \quad (6)$$

$$SO_2 + O_2 \rightarrow SO_3 \quad (7)$$

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \quad (8)$$

$$12FeSO_4 + 3O_2 \rightarrow 4Fe_2(SO_4)_3 + 2Fe_2O_3 \quad (9)$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O \rightarrow 2FeSO_4(OH) + H_2SO_4 \quad (10)$$

Total course of the chemical reactions in the autoclave system requires optimally selected parameters (temperature, oxygen pressure, sulfuric acid concentration, etc.) that have a significant effect on the leaching intensity, the extraction of valuable substances, composition of leaching solutions and residues, pulp density, etc.

Materials and methods

A titanium autoclave with a capacity of 1 L was used. The chemical composition of the concentrate which was used in experiments is shown in Table 1. Chalcopyrite ($CuFeS_2$) and pyrite (FeS_2) were identified as the main phases. Experiments on sulfuric acid pressure leaching were carried out according to the orthogonal plan of the experiment of the second order.

Table 1

Chalcopyrite concentrate chemical composition.

Cu	Zn	S	Fe	Pb	Ni	SiO_2	CaO
20,72	0,1	24,59	25,52	0,04	0,04	14,28	1,85

The influence of different parameters (t = 150-210 ° C, P_{O2} = 0.1-0.8 MPa, C_{H2SO4} = 0-60 g/L) on the extraction of copper into the solution was studied.

Results and discussion

Table 2 shows the conditions and results of experiments on pressure leaching of chalcopyrite concentrate.

An analysis of the obtained results showed that the presence of oxygen in the autoclave system is a fundamental factor in the oxidation of the mineral.The intensity and completeness of decomposition of the chalcopyrite increases with growth of temperature. However, an increase in temperature above 190 °C does not give a significanteffect on the copper extraction. The following parameters of the pressure leaching are proposed: t = 190-200 ºC, P_{O2} = 0.4-0.6 MPa, duration – 100 minutes, initial concentration of the sulfuric acid up to 15 g / L.

Table 2

Parameters and results of the experiments (retention time = 90 minutes)

Temperature, ºC	Partialoxygenpressure, MPa	Cuextraction, %
160	0,4	50
140	0,6	43
180	0,2	20
190	0,6	97
180	0,6	89
200	0,2	61
170	0,6	83
210	0,8	98
160	0,7	43

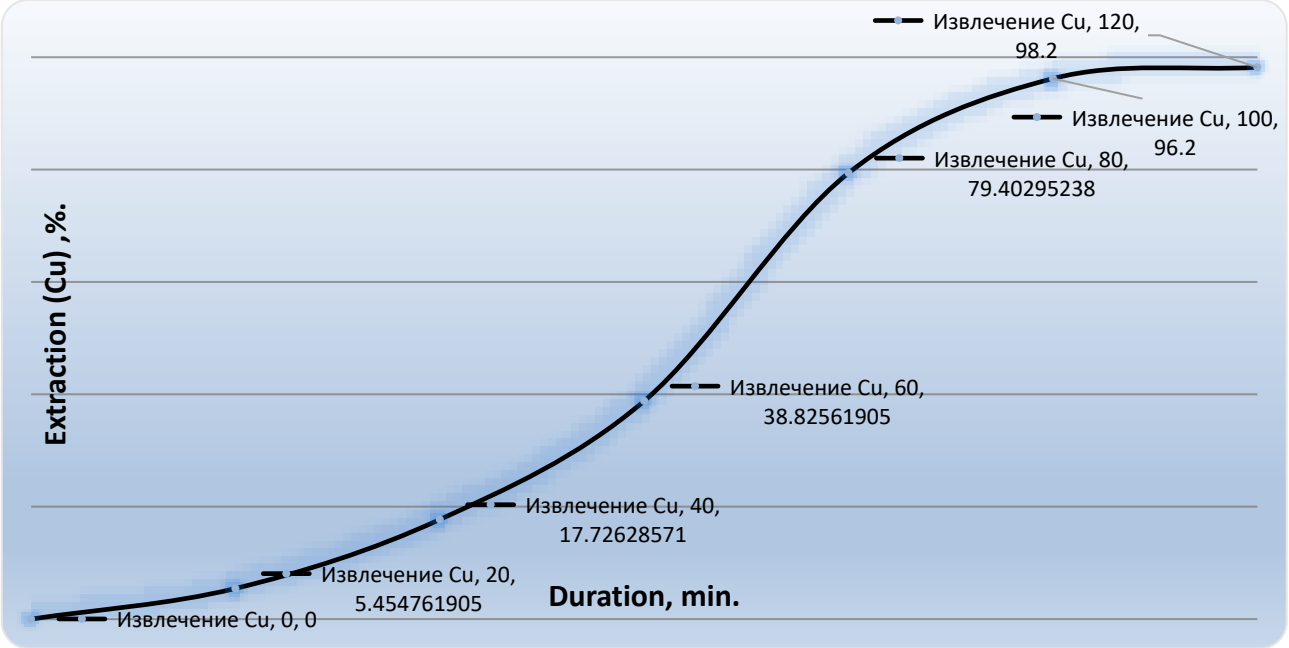


Fig. Dependence of copper extraction on leaching duration

An analysis of the graph in Fig. showed that the increase in duration more than 100 minutes is not rational, since a significant portion of the copper passes into the solution in 90-100 minutes. The highest dissolution rate of copper is observed from 60 to 90 minutes from the beginning of the experiment. In addition, in a number of experiments with a high initial concentration of sulfuric acid, the formation of a dense slurry, possibly silicic acid, was found, which greatly complicates the process of the leach solution filtration. Although, on the other hand, an increase in the concentration of sulfuric acid in the initial solution has a positive effect on the extraction of copper.

Conclusions

1. According to the studies, the most favorable conditions for leaching were the following: t = 190-200 ºC, P_{O2} = 0.4-0.6 MPa, retention time – 100 minutes, initial concentration of sulfuric acid 0-15 g / L.

2. In the period from 60 to 100 minutes of leaching there is a sharp increase in the extraction of copper into the solution – this phenomenon requires detailed study and explanation.

REFERENCES

1. Shijie Wang. “Copper leaching from chalcopyrite concentrates”, Journal of Metallurgy, July 2005, Volume 57, Issue 7, pp 48-51.
2. A.E.M. Warner et al., “JOM World Nonferrous Smelter Survey Part III: Nickel: Sulfide,” JOM, 58(4) (2006), pp. 11–20.
3. Dalton R.F. et al., “Cuprex – New Chloride-Based Hydrometallurgy to Recover Copper from Sulfide Ores,” Mining Engineering (January 1988) (reprint).
4. Dresher W.H., “Producing Copper Nature’s Way: Bioleaching,” CND: INNOVATIONS (May 2004), p. 10.
5. King J.A.,.Dreisinger D.B, and. Knight D.A, “The Total Pressure Oxidation of Copper Concentrates” (Presentation at the CIMM District 6 Meeting, Vancouver, B.C., March 1994)
6. A. Vizsolyi, H. Veltman, I. H. Warren, V. N. Mackiw, “Copper and elemental sulphur from chalcopyrite by pressure leaching”, Journal of Metallrugy, November 1967, Volume 19,Issue 11, pp 52-59

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ИЗУЧЕНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ГРАНАТА $Dy_3Fe_5O_{12}$

Н.П. Евсевская [1], Г.Л. Пашков [1], Е.В. Линок [1], Л.С. Тарасова [2]

[1] Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

[2] Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН», Россия, Красноярск

Интерес к редкоземельным феррит-гранатам (РЗФГ) вызван все возрастающим спросом на изделия из высокочастотных магнитных материалов, которые широко применяются в современном машиностроении, приборостроении и системах управления. Керамика на основе феррит-гранатов обладает особыми магнитными, оптическими и механическими свойствами и является материалом для изготовления изоляторов, циркуляторов, осцилляторов, фазовращателей, нелинейных элементов и других электронных магнитооптических устройств. Для улучшения некоторых характеристик материла, в частности, для повышения устойчивости феррит-гранатов к мощности и термостабильности намагниченности насыщения часто вводят в их структуру ионы редкоземельных металлов [1, 2].

В промышленных масштабах поликристаллические феррит-гранаты производят в большинстве случаев по керамической технологии, которая связана с высокими температурами синтеза до 1500 °С и с необходимостью тщательного измельчения и перемешивания исходных компонентов. Поэтому остаётся актуальной задачей создания рационального процесса получения прекурсоров для синтеза оксидных наноструктурных материалов, позволяющих снизить энергозатраты, избежать привлечения дорогостоящего оборудования и получать чистый продукт, соответствующий заданным характеристикам [3].

Цель данной работы – разработка нового подхода к синтезу граната $Dy_3Fe_5O_{12}$, заключающегося в совместном осаждении диспрозия и железа (III) из водных растворов солей с помощью анионита АВ–17-8. Синтез основан на ионном обмене между анионами исходных солей металлов и группами анионообменной смолы:

$$24RX + 3MA_3 + 5M'A_3 \rightarrow 24RA + \{3MX_3 + 5M'X_3\}\downarrow,$$

где RX – анионит АВ-17-8 в ОН- или CO_3- форме; RA - анионит АВ-17-8 в солевой форме ($A = SO_4^{2-}, NO_3^-$); M – Dy^{3+}; M'- Fe^{3+}.

Для получения феррит-граната с воспроизводимыми свойствами необходимо обеспечить в продукте осаждения стехиометрическое соотношение катионов Dy:Fe = 3:5, то есть, добиться их полного осаждения. С этой целью исследовали процесс анионообменного осаждения диспрозия и железа (III) по отдельности с помощью кондуктометрического метода путем контроля электропроводности системы «раствор соли металла-анионит». В ходе осаждения анионы раствора переходят в фазу анионита, а катионы связываются в малорастворимое соединение, что приводит к снижению электропроводности раствора. В результате по уменьшению электропроводности определили степень протекания реакции осаждения металлов от времени при комнатной температуре.

Практически полного осаждения ионов диспрозия удалось достичь при использовании АВ-17-8 в карбонатной форме, в то время как при использовании АВ-17-8 в ОН-форме осаждение было незначительным. При осаждении железа (III) существенной разницы в степени осаждения анионитом в CO_3- и ОН-формах не возникло. Таким образом, синтез следует вести при капельной подаче 0,25 М смеси растворов $Dy(NO_3)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$, взятых в стехиометрическом соотношении Dy:Fe = 3:5, к полуторному молярному избытку АВ-17-8 в карбонатной форме в течение 40 мин. Капельная подача реагентов обеспечивает постоянное значение уровня pH системы и способствует устранению локального пересыщения при осаждении прекурсора.

ИК-спектроскопическое исследование показало (рисунок 1), что прекурсор является продуктом совместного осаждения рентгеноаморфных осадков основного карбоната диспрозия и гидроксида железа, который нельзя рассматривать как механическую смесь двух веществ. Этот продукт представляет собой наноструктурированную рентгеноаморфную систему, что подтверждается результатами ПЭМ (рисунок 2). На представленных на рисунке 2 микрофотографиях видно, что прекурсор состоит из частиц размером 20 нм, агломерирующих в более крупные порядка 200 нм.

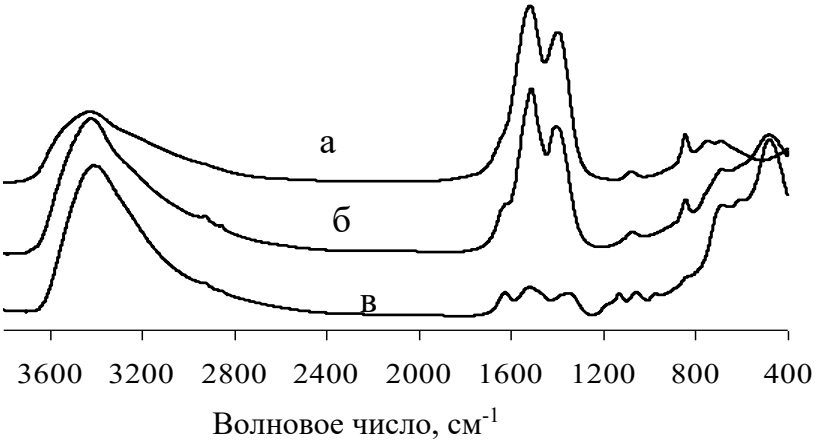


Рис. 1. ИК-спектры: а) $Dy_2(CO_3)_3$; б) прекурсор $Dy_3Fe_5O_{12}$; в) $Fe(OH)_3$.

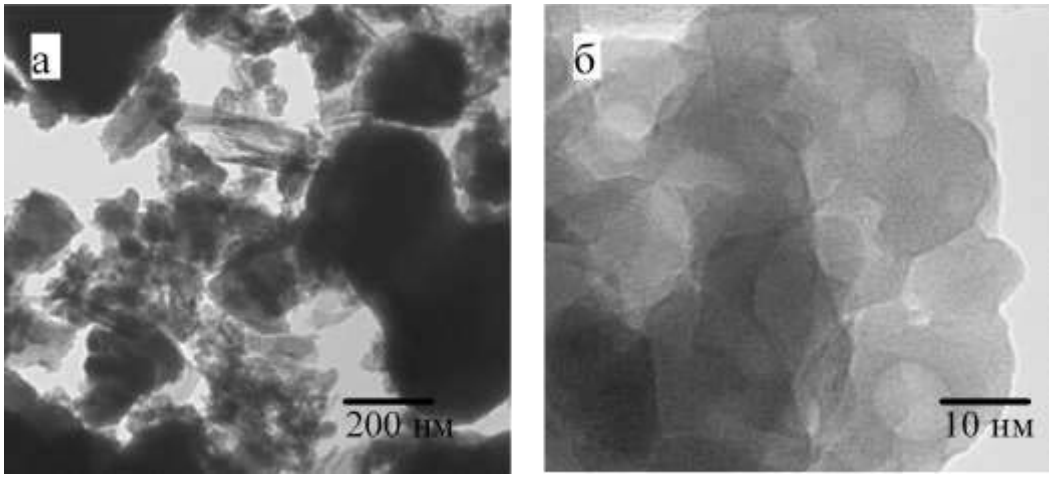


Рис. 2. Микрофотографии ПЭМ прекурсора $Dy_3Fe_5O_{12}$.

Температура обжига прекурсора составляла 850°С, время варьировали от 2 до 5 ч. По данным РФА (рисунок 3б) установили, что чистая фаза граната $Dy_3Fe_5O_{12}$ образуется после двухчасового обжига. При увеличении продолжительности обжига до 5 ч (рисунок 4а) наблюдается возрастание интенсивности дифракционных пиков. Таким образом, было установлено, что для формирования $Dy_3Fe_5O_{12}$ требуется время выдержки 2 ч при температуре не выше 850°С. Стоит заметить, что анионообменный синтез прекурсоров в данном случае снижает температуру образование феррит-гранатов на 200-500 °С по сравнению с другими методами [7-8].

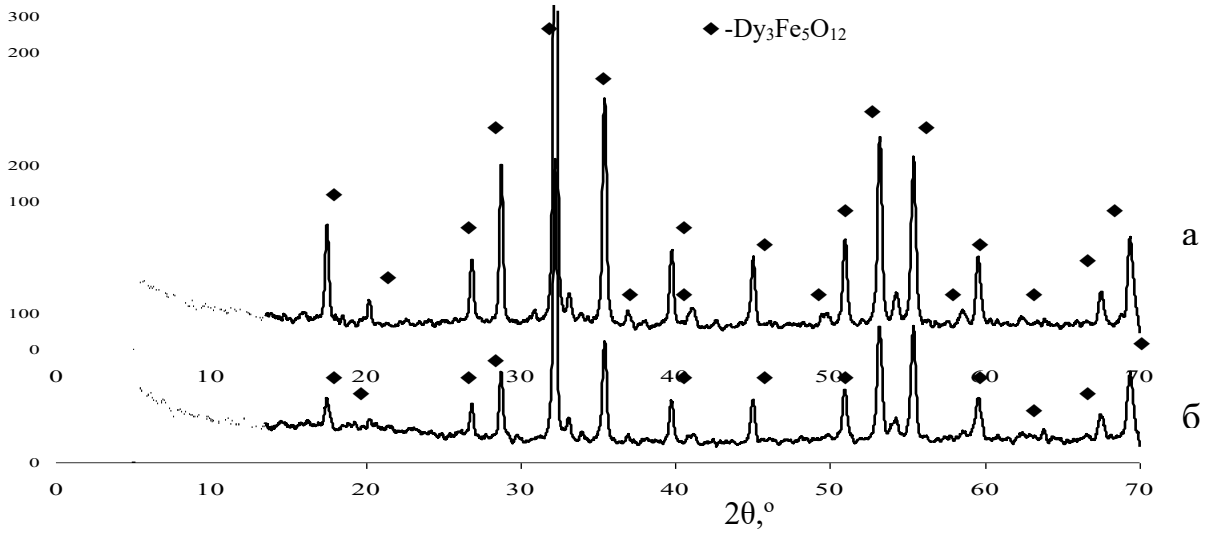


Рис. 3. Рентгенограммы $Dy_3Fe_5O_{12}$
(а – обжиг при 850°С 5 ч; б – обжиг при 850°С 2 ч).

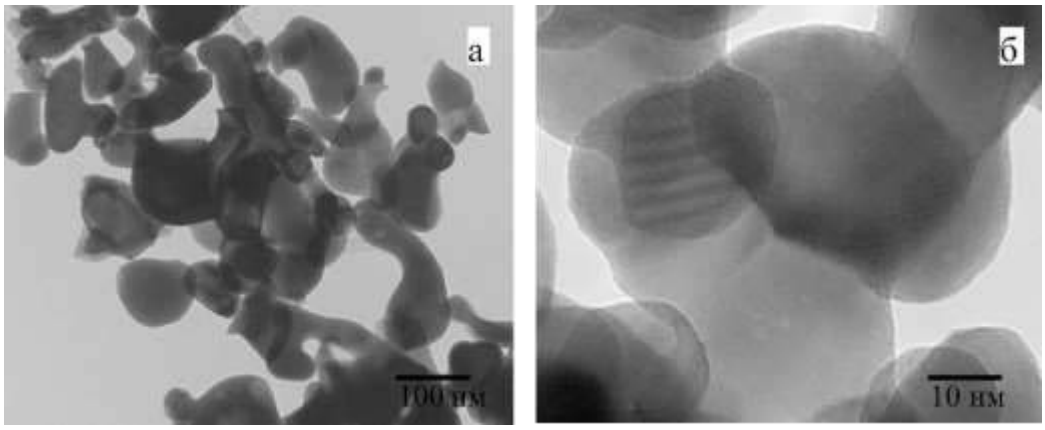


Рис. 4. Микрофотографии ПЭМ $Dy_3Fe_5O_{12}$.

Результаты просвечивающей электронной микроскопии полученного образца $Dy_3Fe_5O_{12}$ представлены на рисунке 4. Видно, что частицы образца агрегированы в объемные образования неправильной формы и имеют размеры порядка 200 нм, но также наблюдаются более мелкие около 50-100 нм.

По результатам МКД установлено, что порошок $Dy_3Fe_5O_{12}$ обладает магнитными свойствами близкими к монокристаллическим образцам.

Синтезированный порошок граната $Dy_3Fe_5O_{12}$ может рассматриваться как исходный компонент для разработки миниатюрных магнитооптических устройств.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта II.2П/V.46-5 в рамках Комплексной программы фундаментальных исследований СО РАН, № II.2П).

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Rekha, R. Tholkappiyan, K. Vishista, F. Hamed. Systematic study on surface and magneto-structural changes in Mn-substituted dysprosium ferrite by hydrothermal method //Applied Surface Science.- 2016.N 385.-P. 171–181.
2. Ristic, M. Influence of synthesis procedure on YIG formation // Materials letters. – 2003. - № 57. - P. 2584-2590.
3. L., Saikova S.V., Panteleeva M.V., Linok E.V., Evsevskaya N. P., Bondarenko G. N., Zhizhaev A. M., Tarasova L. S. Anion-exchange synthesis of yttrium-aluminum garnet powders // Glass and Ceramics.- 2016.- Vol. 73.-N. 3 – 4.- P. 107-110.

A NEW APPROACH TO THE SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND STUDY OF THE MAGNETIC PROPERTIES OF THE DISPROSIUM GARNET $Dy_3Fe_5O_{12}$

N.P. Evsevskaya [1], *G.L. Pashkov* [1], *E.V. Linok* [1], *L.S. Tarasova* [2]

[1] Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia
[2] Federal Research Center "Krasnoyarsk Science Center SB RAS, Russia, Krasnoyarsk

Dysprosium-iron garnet (DyIG) nanoparticles were synthesized with the new modification of the anion resin exchange precipitation method. Nanoparticles structure and morphology were characterized by the Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), and transmission electron microscopy (TEM). The magnetic properties were studied by using a QUANTUM Design MPMS-XL system and the visible magnetic circular dichroism (MCD). The nanoparticles synthesized were of the garnet structure with an excellent crystallinity.

Nanoparticles magnetic properties were close to that of the bulk DyIG crystals. Nanoparticles magnetization dependence on an external magnetic field demonstrates narrow hysteresis loop and the strong magnetization increase in high fields. Visible MCD of DyIG was studded here for the first time. The MCD spectral and temperature dependences allowed to separate contributions of the Fe and Dy sub-lattices to this effect and to analyze each sub-lattice temperature behavior.

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИЛЬНООСНОВНОГО АНИОНИТА АВ 17-8

А.Ю. Павликов, Т.В. Трофимова, С. В. Сайкова

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

Одним из наиболее востребованных магнитных материалов, широко применяемых в электронике, телекоммуникационном оборудовании, электродвигателях, средствах доставки медицинских препаратов, газовых датчиках является феррит кобальта $CoFe_2O_4$ [1]. Основными методами его получения являются твердофазный синтез из исходных оксидов, золь- гель методы и метод химического соосаждения. Для реализации твердофазного синтеза требуются высокие температуры обжига и продолжительное измельчение порошков. Главным недостатком золь – гель метода является длительность проведения синтеза, так как в основе происходящих процессов лежит переход от коллоидного раствора (золя) к коллоидному осадку (гелю). Данный переход осуществляется в большом интервале времени. Метод химического осаждения прост и не требует дорогостоящей аппаратуры, а также позволяет снизить температуру термообработки. Однако полученные порошки, как правило, загрязнены ионами осадителя, что отрицательно сказывается на свойствах получаемых материалов. Одним из путей решения данной проблемы является использование для осуществления синтеза органических ионитов [2].

Метод анионообменного осаждения исключает загрязнение образующегося продукта, поскольку катионы осадителя отсутствуют, а анионы исходных солей удерживаются фазой анионита. В итоге продукт не содержит примесей и не нуждается в многократных операциях промывки и очистки [3].

Процесс основан на ионном обмене между анионами исходных солей и ОН-группами анионообменной смолы. Он протекает в гетерогенной системе анионит-раствор, где на границе раздела фаз происходит формирование новой фазы – осадка, представляющего собой совместно осажденные гидроксиды кобальта (II) и железа (III):

$$2R\text{-}OH + CoA_2 = 2R\text{-}A + Co(OH)_2\downarrow, \quad (1)$$

$$3R\text{-}OH + FeA_3 = 3R\text{-}A + Fe(OH)_3\downarrow, \quad (2)$$

где А – анион исходной соли (NO_3^-,1/2 SO_4^{2-}); R-OH, R-A – анионит в ОН и анионной формах, соответственно

Целью данной работы является исследование анионообменного синтеза феррита кобальта(II) из раствора смеси солей железа (III) и кобальта (II) с помощью сильноосновного анионита АВ-17-8 в ОН-форме.

Экспериментальная часть

В работе использован гелевый сильноосновной анионит АВ-17-8 в ОН-форме с размером зерна 0,25-0,5 мм, имеющий высокий доннановский потенциал, препятствующий проникновению катионов в фазу сорбента. Исходный анионит в Cl – форме обрабатывается 1М NaOH в течение 1 ч, затем 5-6 раз 2М NaOH также по 1 ч. Последняя порция выдерживается в течение суток. После чего промывается водой до pH = 6-7. Анионит высушивается при температуре 60°С, затем определяется его полная обменная ёмкость по 0,1 М HCl (ПОЕ = 1,4 ммоль·экв $г^{-1}$).

Двухступенчатая методика синтеза прекурсора: 20 г (1,5-избыток) набухшего в воде анионита приводили в контакт с 16,7 мл 0,40 М $CoSO_4$ в течение 10 мин, затем в систему добавляли 33,6 мл 0,26 М $Fe(NO_3)_3$. Синтез проводили при температуре 60 °С и перемешивании 180 $мин^{-1}$ в течение 1 ч.

Одноступенчатая методика синтеза в присутствии тартрата натрия прекурсоров: 20 г (1,5-избыток) набухшего в воде анионита приводили в контакт с 16,7 мл 0,40 М раствора $CoSO_4$ и 33,6 мл 0,26 М раствора $Fe(NO_3)_3$. В систему добавляли 5 мл 0,25 М $Na_2C_4H_4O_6$, затем 3 ч перемешивали на шейкере со скоростью 180 $мин^{-1}$ при 60 ˚С в течение 1 ч.

Для разделения фаз пропускали смесь через сито с диаметром отверстий 0,16 мм (отделение анионита) и проводи центрифугирование (отделение прекурсоров). Прекурсоры высушивали при 80 ˚С и подвергали отжигу при температуре 950 ˚С в течение 3 ч.

Для определения концентрации металлов в различных фазах собирали надосадочный раствор; 0,1-0,2 г полученного осадка растворяли в 1М HNO_3 и элюировали отработанный анионит 1М HNO_3. Концентрацию ионов устанавливали с помощью комплексонометрического и иодометрического титрования [4].

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре «ДРОН-3» в CuK_α-излучении. Микрофотографии образцов получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Hittachi 1100.

С целью определения времени полного осаждения гидроксидов кобальта (II) железа(III) проводили измерение электропроводности системы «сульфат кобальта (нитрат железа) – анионит» с помощью кондуктометра «Мультитест КСЛ-101». В контакт с 16,7 мл 0,4 М раствора $CoSO_4$ (33,6 мл 0,26 М $Fe(NO_3)_3$ приводили 20 г набухшего в воде анионита. Снимали показания прибора сначала каждую 1 мин, затем через 5 мин до установления постоянного значения электропроводности системы (в течение 40-60 мин).

Результаты и обсуждение

В ходе анионообменного осаждения анионы раствора переходят в фазу анионита, замещаясь на ОН-ионы сорбента, а катионы Co^{2+} и Fe^{3+} связываются в гидроксид, что приводит к снижению электропроводности раствора.

Установлено, что для осаждения кобальта и железа требуется разное время. На рисунке 1б представлена степень осаждения ионов металлов в зависимости от времени, полученная путем исследования изменения электропроводности системы «$CoSO_4$ ($Fe(NO_3)_3$) – анионит» (рисунок 1а). Рассчитанное значение pH начала осаждения кобальта при использованной для синтеза концентрации ионов металла равно 7,1 ($ПР_{Co(OH)2}= 1{,}8\cdot10^{-15}$), а железа – около 2,4 ($ПР_{Fe(OH)3} = 6{,}3\cdot10^{-38}$). В ходе синтеза достигается pH около 7, т. е. железо должно осаждаться раньше и полнее кобальта. Из рисунка 1 видно, что при температуре 60 °С время осаждения железа составляет 5 мин, а для осаждения кобальта требуется более 20 мин, при температуре 23 °С степень осаждения металлов не превышает 70%.

В связи с тем, что скорости осаждения Co^{2+} и Fe^{3+} отличаются, и степень осаждения металлов при 23 °С мала, была выбрана температура синтеза 60 °С и использована двухступенчатая методика получения прекурсора, когда вся масса ионита сначала реагирует с раствором соли Co^{2+} в течение 15 мин, а затем в систему добавляется раствор соли Fe^{3+} (образец 1).

В таблице 1 приведены результаты распределения катионов железа и кобальта по фазам. Видно, что основная доля металлов осаждается в виде отдельной фазы осадка, а количество катионов в фазе анионита незначительно. Таким образом, в условиях опыта 1 молярное соотношение Co^{2+}/Fe^{3+} в прекурсоре составляет 0,45, что соответствует стехиометрии (0,5); по данным РФА (рисунок 2, образец 1), полученный после прокаливания при 950 °С продукт представляет собой чистую фазу феррита кобальта, однако выход продукта не превышает 70 %.

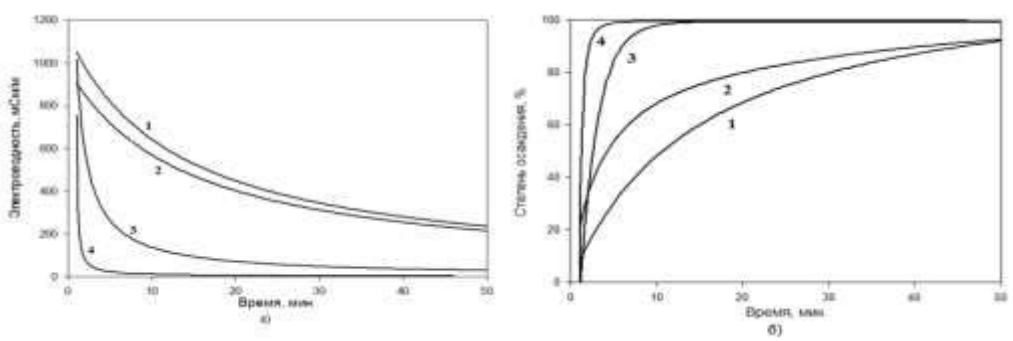


Рис. 1. а) изменение электропроводности от времени; б) изменение степени осаждения от времени. *$CoSO_4$ (1-23; 2-60°С); $Fe(NO_3)_3$ (3-23 °С; 4-60°С).*

Таблица 1.

Результаты анионообменного синтеза феррита кобальта ($n(Co^{2+}/Fe^{3+})$=0,7, температура синтеза 60 °С)

№ об-	$n(C_4H_4O_6^{2-})$	Молярная доля металлов в фазах (χ), %						Молярное соотношение в прекурсоре Co^{2+}/Fe^{3+}	Выход продукта, %	Фазовый состав
		раствора		осадка		анионита				
		Co^{2+}	Fe^{3+}	Co^{2+}	Fe^{3+}	Co^{2+}	Fe^{3+}			
1	-	0,2	0,4	67,8	72,3	6,4	3,2	0,45	70,0	$CoFe_2O_4$
2	1,20	0,4	0,6	66,3	85,6	14,7	7,0	0,50	85,6	$CoFe_2O_4$

В дальнейших экспериментах с целью обеспечения близких скоростей осаждения ионов кобальта и железа и увеличения выхода продукта процесс синтеза проводили по одноступенчатой методике в присутствии небольшого количества тартрата натрия, который образует комплексы средней силы с ионами Fe^{3+} (для снижения скорости осаждения ионов железа).

Скорость осаждения сульфата кобальта (II) и нитрата железа (III) в присутствии тартрат-ионов исследовали с помощью измерения электропроводности по методике, описанной в экспериментальной части (рисунок 2). Было установлено, что скорость осаждения железа заметно снижается, что позволяет добиться стехиометрического соотношения катионов в прекурсоре (0,5), кроме того осаждение металлов проходит более полно, выход продукта составил 85,6 % (таблица 1, опыт 2). Устойчивость комплексов кобальта (II) с тартрат-ионами намного ниже, поэтому добавление небольшого количества тартрат – ионов в систему не влияет на скорость осаждения $CoSO_4$.

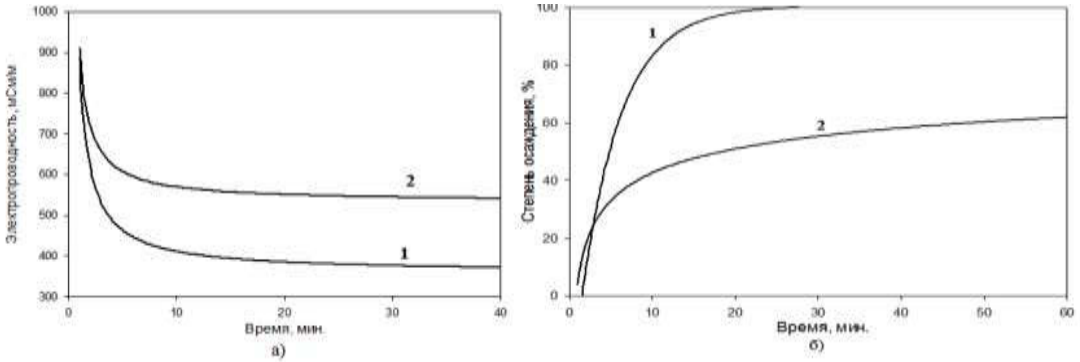


Рис. 2. а) изменение электропроводности от времени; б) изменение степени осаждения от времени *(60 °С): $Fe(NO_3)_3$ -1; $CoSO_4$ -2*

Образец 2 после прокаливания при температуре 950°С, по данным РФА, представляет собой чистую фазу феррита кобальта (рисунок 3). Согласно данным ПЭМ, образец состоит из частиц октаэдрической формы, большая часть которых имеет размер порядка 70-90 нм, кроме того, наблюдается некоторое количество менее крупных и более крупных частиц (рисунок 4).

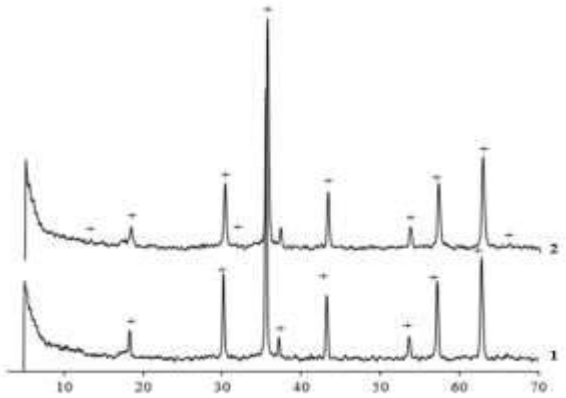


Рис. 3. Рентгенограммы образцов 1 и 2 (таблица 1), прокаленных при 950 °С; «+»- $CoFe_2O_4$

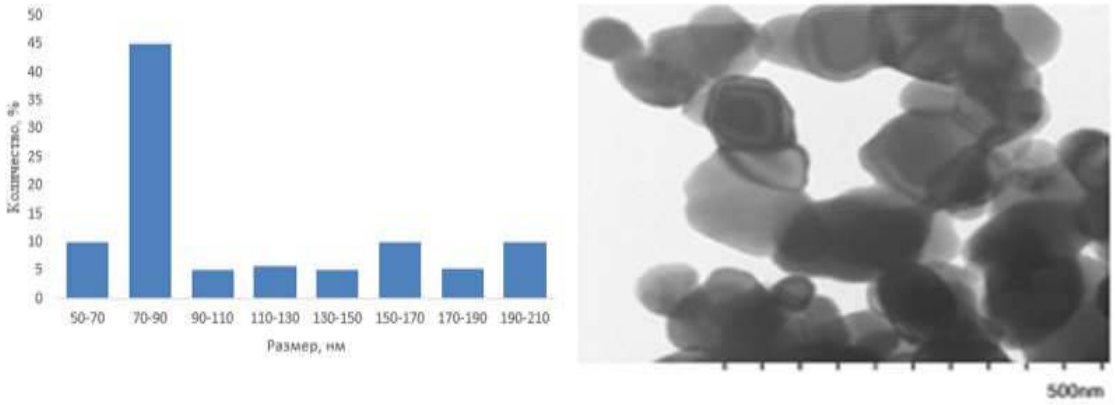


Рис. 4. Микрофотография $CoFe_2O_4$ (таблица 1, образец 2)
с диаграммой распределения частиц по размерам

Заключение

Итак, в ходе проделанной работы определены следующие оптимальные условия получения порошков феррита кобальта методом анионообменного синтеза: совместное осаждение гидроксидов кобальта (II) и железа (III) из смеси растворов 16,7 мл 0,4 М $CoSO_4$ и $Fe(NO_3)_3$ 33,6 мл 0,26 М с помощью сильноосновного анионита АВ-17-8 при температуре 60 °С в присутствии тартрата натрия (0,25 М) в течение 1 ч, с последующим высушиванием и прокаливанием полученных осадков при температуре 950 ˚С в течение 3 ч. По данным РФА, продукт представляет собой чистую фазу феррита кобальта. Согласно данным ПЭМ, он состоит из частиц октаэдрической формы, имеющих размер 70-90 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белов, К.П. Новые магнитные материалы – феррит-гранаты / К.П. Белов, М.А. Зайцева // Успехи физических наук. – 1058. Т.66, №1. – С.141-144.
2. Холькин, А.И. Экстракционно-пиролитичекий метод: Получение функциональных оксидных материалов/ Холькин А.И, Патрушева Т.Н. // М.: КомКнига- 2006. - С. 13-15.
3. Синтез нанопорошка феррит-граната и изучение магнитооптических свойств композита на его основе/ Пашков Г.Л., Сайкова С. В., Пантелеева М. В. И др.// Известия ВУЗов: Химия и химическая технология. - 2013. - Т.56. - В. 8 - С. 77-81
4. Комплексоны в химическом анализе// ПршиблР//М.:ИЛ.,1960.

NEW METHOD OF SYNTHESIS OF MAGNETIC MATERIALS USING THE STRONG BASE ANION EXCHANGE RESIN AV-17-8

A.Y. Pavlikov, T.V. Trofimova, S.V. Saikova

Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

The cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$) attract inexhaustible interest because of its high cubic magneto-crystalline anisotropy, high coercivity and moderate saturation magnetization. It has wide practical applications to information storage system, ferrofluid technology, magnetocaloric refrigeration, telecommunication equipment, gas sensors and etc. In addition, magnetic particles of ferrites are used in medicine for image contrast enhancement in magnetic resonance imaging, diagnosis of diseases, targeted delivery of drugs and cancer therapy by magnetic hyperthermia.

A lot of synthetic strategies for preparing cobalt ferrite have been presented. It can be prepared by solid-state reaction, the mechano-chemical method, sol-gel and co-precipitation method from aqueous solutions.

The main disadvantages of solid-state reaction are a continuous grinding of powders and multi-stage heat treatment at high temperatures. The process of the sol-gel synthesis is very long. In homogeneous aqueous solution, the hydrothermal condition was usually employed to obtain the ferrite nanoparticles by coprecipitation of Fe^{3+} and Co^{2+} ions in alkaline aqueous solution. There are the contact of substances and the formation of compounds that take place already at the stage of deposition in the co-precipitation method. A main disadvantage of the reagent precipitation method is the need for the long-term washing of the formed precipitate, which results in the formation of a large amount of rinsing waters subject to utilization.

One way to solve this problem is to use an organic ion exchanger for synthesis. The method of anion-exchange deposition offers several advantages, for example, the process is done in stationary conditions and obtained particles are homogeneous. Moreover, products don't contain impurities of the counterions and therefore don't require multiple operations of washing and cleaning of precipitate. Another advantage of this method is its cost-effectiveness.

The aim of this work is the anion-exchange synthesis of cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$) from a mixture of solutions of iron (III) and cobalt (II) salts using strong base anion exchange resin AB-17-8 in OH-form, occurring by the reactions:

$$2R\text{-}OH + CoA_2 = 2R\text{-}A + Co(OH)_2\downarrow, \quad (1)$$

$$3R\text{-}OH + FeA_3 = 3R\text{-}A + Fe(OH)_3\downarrow, \quad (2)$$

where A is the anion of the cobalt and ferric salts (NO^{3-}, 1/2 SO_4^{2-}), R-OH and R-A is anion exchange resin in OH^- and anion forms.

According to the X-ray data (Fig. 1a), samples obtained by calcination at 950 °C are monophase products. In Fig. 1b, the image of transmission electron microscope (TEM) for the sample of cobalt ferrite is shown. The particles of $CoFe_2O_4$ have octahedral shape and the size of about 70-90 nm.

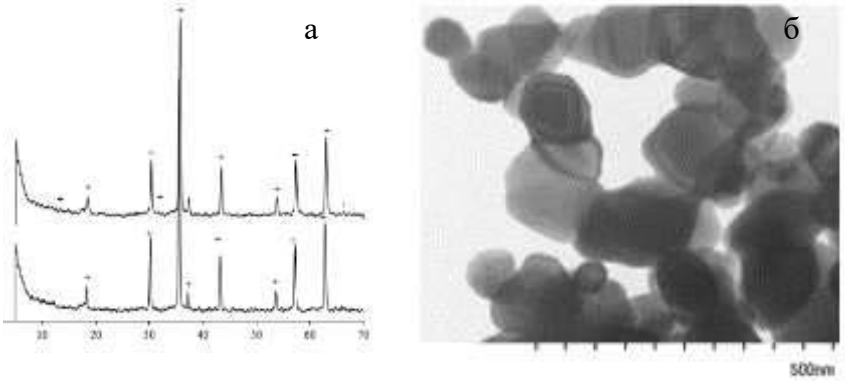


Fig. 1. X-ray diffraction spectra (a) and TEM micrograph (b) of $CoFe_2O_4$

ОСАЖДЕНИЕ ФОСФАТ-ИОНА ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ РАЗЛОЖЕНИИ НИТРАТА ЖЕЛЕЗА В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Д.В. Кузьмин, В.И. Кузьмин, Г.Н. Бондаренко

Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

Введение

В настоящее время достаточно хорошо исследованы условия осаждения фосфат иона в присутствие ионов железа, как в нейтральных, так и слабокислых средах (температуры ниже 100ºС). Так, в работах [1-4] показано, что при pH раствора 4,5, когда ионы Fe^{3+} добавлялись в молярном соотношении Fe:P = 1:1, идет образование ортофосфата железа (3+) $FePO_4$, тогда как при молярном отношении Fe: P более чем 1:1 происходит образование $Fe_{2,5}PO4(OH)_{4.5}$. Установлено [5, 6], что осаждения фосфата трехвалентного железа при температурах 40-60 градусов из слабокислых сред существенно не влияет на состав осадков.

Растворимость фосфатов железа(3) значительно возрастает в кислых средах. Так, по данным L.G. Twidwell, D.R. Dahnke [7], в сернокислых средах при pH = 0 она составляет около 20 г/л, тогда как при pH более 2,5 фосфат железа практически нерастворим.

Поведение железа (3+) в гидротермальных условиях (температура выше 100ºС) имеет свои особенности – катионы легко гидролизуются и осаждаются даже в кислых растворах в виде оксидов. Так, в работе [8] показано, что повышение температуры до 200ºС приводит к осаждению оксида железа из сульфатных сред. Сульфат ион при этом практически не переходит в твердую фазу.

Поведение ионов железа (3+) в сильнокислых растворах в присутствие фосфат ионов не изучено, однако представляет собой особый интерес, в особенности для разработки процессов кислотной переработки редкоземельного сырья. Фосфаты РЗМ (монацит и флоренсит) при обработке азотной кислотой разлагаются с образованием нитратов РЗМ и фосфорной кислоты (1). Процесс отличается простотой, однако фосфорная кислота существенно осложняет дальнейшее выделение РЗМ из растворов и их очистку.

$$LaPO_{4(тв)} + 3HNO_{3(р\text{-}р)} \rightarrow La(NO_3)_{3\text{-}(р\text{-}р)} + H_3PO_{4(р\text{-}р)} \quad (1)$$

Исследуя прямое гидротермальное азотнокислое выщелачивание чуктуконской руды, основу которой составляют оксиды железа, содержащие фосфаты РЗМ нами было обнаружено резкое снижение содержания ионов железа (3+) и фосфора в сильнокислых растворах при температурах выше 180 ºС [9], предположительно за счет образования малорастворимых в азотной кислоте гидроксоферрофосфатов. При выщелачивании РЗМ концентрации железа и фосфора в растворе от времени вначале растут за счет растворения монацита и гидроксидов железа, а затем снижаются при осаждении гидроксоферрофосфатов. По нашему мнению, объединенный процесс вскрытия лантаноидов азотной кислотой можно записать в виде реакции (2):

$$LnPO_{4(тв)}+5/8Fe_2O_{3(тв)}+ 3HNO_{3(р\text{-}р)} \rightarrow Ln(NO_3)_{3(р\text{-}р)} + 1/4Fe_5(PO_4)_4(OH)_3\cdot 2H_2O_{(тв)}+5/8H_2O \quad (2)$$

Предложенный процесс представляет значительный интерес для разработки новых технологий прямой переработки труднообогатимых редкоземельных руд. В этой связи, целью данной работы было изучение условий осаждения фосфат ионов в присутствии железа (3+) применительно для процесса азотнокислого вскрытия монацита. Система эта сложная и многокомпонентная, что затрудняет правильную интерпретацию результатов. В этой связи нами проведены исследования модельных систем в области температур до 200ºС.

Экспериментальная часть

При выполнении работы использовали неорганические соли, кислоты и основания квалификации «ч» и «х.ч.». В качестве адсорбента для ионов фосфора использовали широко используемый минерал железа – гематит (альфа) модификации.

В качестве модельного раствора использовали также системы, содержащие: $Fe(NO_3)_3$, $La(NO_3)_3$, H_3PO_4, HNO_3 и воду.

Гидротермальные процессы проводили в лабораторных фторопластовых автоклавах объемом 30 мл, помещенных в металлический корпус. Для нахождения оптимальных режимов проведения процесса исходную концентрацию азотной кислоты, температуру и время обработки варьировали в широких пределах.

Состав твердого продукта определяли с использованием рентгено-флуоресцентного анализатора (PANalytical Axios Advanced), растворов – спектрометра ICP-MS 7500C (Agilent) и атомно-абсорбционного спектрометра Analist 400 (PerkinElmer). Для определения фазового состава продуктов осаждения используют дифрактомет рентгеновский ДРОН -4.

Результаты и обсуждения

По полученным ранее данным [9], при выщелачивании редкоземельных металлов из чуктуконских руд в гидротермальных условиях образование сложного гидроксоферрофосфата наблюдается в области температур 160-200 ºС. Ниже 150 ºС практически весь фосфор, образующийся при разложении монацита остается в растворе, а концентрация железа превышает 15 г/л. Состав раствора после азотнокислого выщелачивания руды сложен. Кроме фосфора, железа и РЗМ в нем присутствуют также щелочноземельные металлы, марганец, алюминий и ряд других металлов. Твердая фаза представлена в основном оксидами железа и силикатами. В ней присутствуют также значительные количества оксидов титана и ниобия. Для этой системы весьма сложно было дать однозначную интерпретаци полученным результатам.

Рассмотрено поведение компонентов наиболее простой системы «нитрат железа - фосфорная кислота - азотная кислота», состава $Fe(NO_3)_3$ – 0,5 моль/л, $La(NO_3)_3$ - 0,1 моль/л, H_3PO_4 0,1 моль/л. Показано, что при температуре 150ºС образование осадков в системе наблюдается лишь через 4 часа перемешивания растворов. В дальнейшем количество твердой фазы медленно возрастает.

Повышение температуры приводит к заметному росту скорости образования твердой фазы. Это можно видеть из рис. 1, на котором представлены данные зависимости содержания ионов фосфора, железа и латана в растворе от времени перемешивания раствора в автоклаве при 200 ºС.

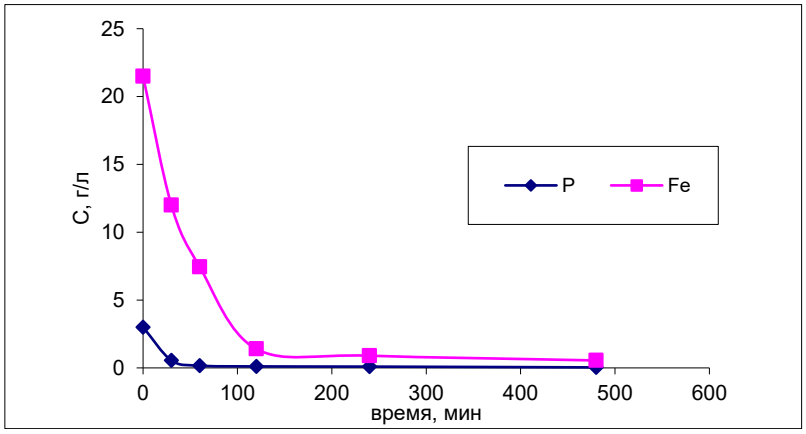


Рис. 1. Зависимость содержания фосфора и железа(3+) в растворе от времени перемешивания:

условия осаждения:

- состав исходного раствора: $Fe(NO_3)_3$ – 0,5 М, $La(NO_3)_3$ – 0,1 М, H_3PO_4 – 0,1 М);
- t = 200ºС,

Из приведенных данных видно, что концентрация ионов фосфора и железа резко снижается за первый час нагревания раствора. Тем не менее, в дальнейшем также наблюдается медленное снижение содержания этих элементов фосфора вплоть до 8 часов гидротермальной обработки. После гидротермального разложения содержание железа в растворе составляет около 2 г/л (извлечение в осадок 90,7 %), фосфора – 0,039 г/л (извлечение 98,7 %). Лантан при этом не осаждается и его концентрация в растворе остается неизменной. Кислотность раствора возрастает почти до 1,5 моль/л по HNO_3. По данным РФА твердая фаза после гидротермального разложения растворов представлена смесью гематита и гидроксоферрофосфата.

Увеличение температуры благоприятно влияет на совместное осаждение железа(3+) и фосфора (рис. 2) – их концентрация достаточно резко снижается. При температуре выше 180 ºС фосфат ионы в растворе практически не обнаруживаются, а содержание ионов железа (3+) продолжает далее снижаться за счет образования гематита. В целом, при изменении температуры осаждения со 150 ºС до 210 ºС содержание фосфора уменьшается более чем в 80 раз, а железа – свыше 30 раз.

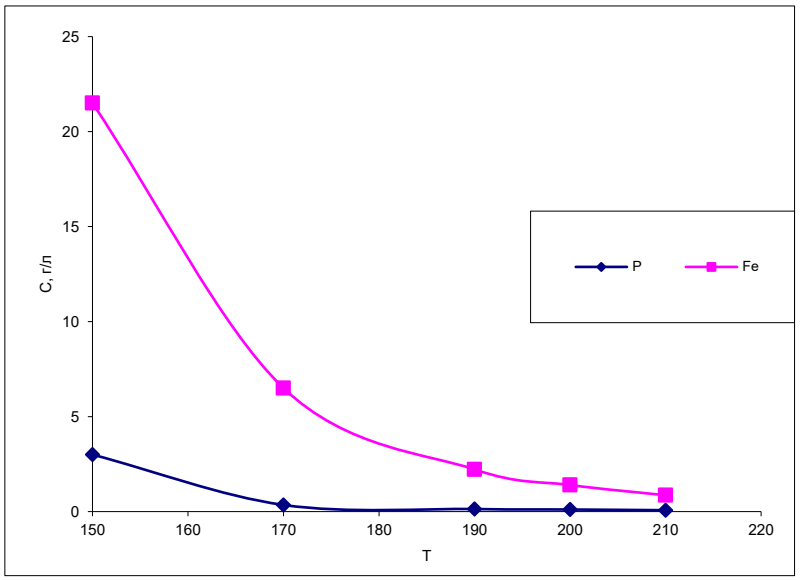


Рис. 2. Зависимость содержания фосфора и железа в растворе от температуры при времени контактировании в автоклаве 2 часа: состав исходного раствора:-
$Fe(NO_3)_3$ – 0,5 М, $La(NO_3)_3$ – 0,1 М, H_3PO_4 – 0,1 М

Для разработки технологических процессов очистки растворов от фосфора важным является обратимость процесса и скорость возвращения системы в исходное состояние при снижении температуры до ее начальных значений. С целью оценки этого, после проведения осаждения (200 ºС в течение 1 часа), температуру пульпы снижали до 150 ºС и проводили измерения концентраций железа и фосфора от времени перемешивания пульпы. Из полученных данных (рис. 3) видно, что снижение температуры приводит к обратному процессу – растворению осадка и медленному росту концентраций железа и фосфора. Эти данные показывают, что при практическом использовании данного процесса для достижения высоких показателей очистки растворов от фосфора по завершению осаждения пульпа должна быть максимально быстро охлаждена для земедления обратного процесса – растворения гидроксифосфатов.

Таким образом, процесс совместного осаждения фосфора и железа, видимо, можно представить в виде обратимой реакции (3).

$$Fe(NO_3)_{3\text{-}(р\text{-}р)} + H_2O + 4/5H_3PO_{4(р\text{-}р)} \leftrightarrow 3HNO_{3(р\text{-}р)} + 1/5Fe_5(PO_4)_4(OH)_3{\cdot}2H_2O_{(тв)} \quad (3)$$

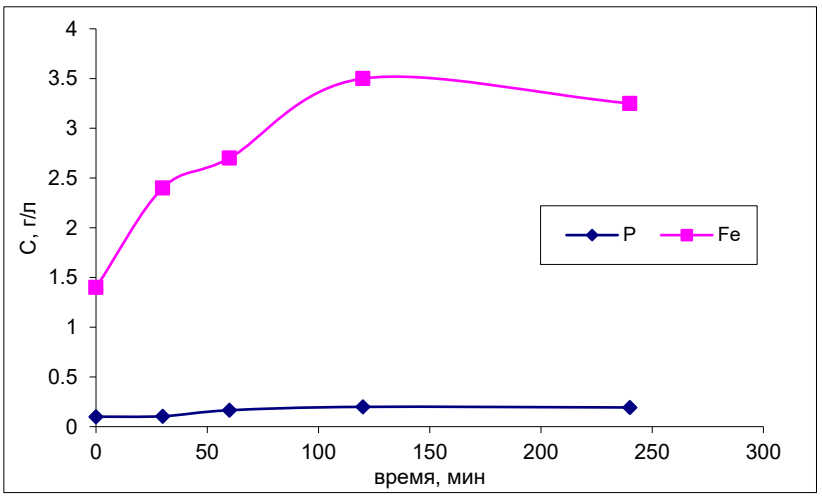


Рис. 3. Зависимость содержания фосфора и железа(3+) в растворе от времени перемешивания пульпы после снижения температуры с 200 ºС до 150 ºС

условия осаждения:

- состав исходного раствора: $Fe(NO_3)_3$ – 0,5 М, $La(NO_3)_3$ – 0,1 М, H_3PO_4 – 0,1 М);
- предварительный нагрев системы при 200ºС в течение 1 часа

Другим важным вопросом практического применения является возможность очистки от фосфорной кислоты сорбцией на осадках оксидов (гидроксидов) железа (3+). Адсорбция анионов $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-} на положительно заряженной поверхности частиц оксидов железа в слабокислых растворах изучена в работе [10]. Установлено, что адсорбционная емкость Fe_2O_3 составляет около 0,005 г фосфорной кислоты на 1 г оксида и снижается с увеличение pH от 2 до 11 за счет изменения заряда поверхности гематита на отрицательный. В кислых средах сорбция также резко снижается из-за снижения доли фосфат-ионов.

Как нами показано, повышение температуры существенно изменяет химизм сорбции фосфатов. Результаты сорбции фосфорной кислоты гематитом при 180ºС приведены на рис. 4 в виде зависимости концентрации фосфора в растворе от времени. Из них видно, что весь фосфат-ион осаждается из раствора менее чем за 1 час из сильнокислого раствора (1 моль/л HNO_3). При этом концентрация ионов железа в растворе остается практически неизменной и составляет около 2 г/л, что соответствует предельной растворимости гематита в условиях эксперимента. В гидротермальном процессе (температура выше 180ºС) очистка от фосфора даже кислых растворов протекает глубоко и с большой емкостью в пересчете на массу гематита, что недостижимо при температуре ниже 100ºС.

По данным РФА (рис. 5) при сорбции фосфорной кислоты в этих условиях в твердой фазе обнаруживается два продукта: исходный гематит и гидроксиферрофосфат ($Fe_5(PO_4)_4(OH)_3$,). С учетом этого процесс хемособции фосфорной кислоты на гематите можно записать в виде реакции (4).

$$Fe_2O_{3(тв.)} + 8/5H_3PO_{4(р\text{-}р)} \leftrightarrow 2/5Fe_5(PO_4)_4(OH)_3 \cdot 2H_2O_{(тв)} + H_2O \qquad (4)$$

Таким образом, сорбция фосфорной кислоты на гематите в гидротермальных условиях сопровождается образованием новой фазы – гидроксиферрофосфатов. При хемосорбции фосфорной кислоты с образованием новой фазы глубина ее извлечения определяется не величиной поверхности гематита, а количеством сорбента. По существу, этот процесс следует отнести к осаждению, где в качестве осадителя используют нерастворимый в растворе реагент.

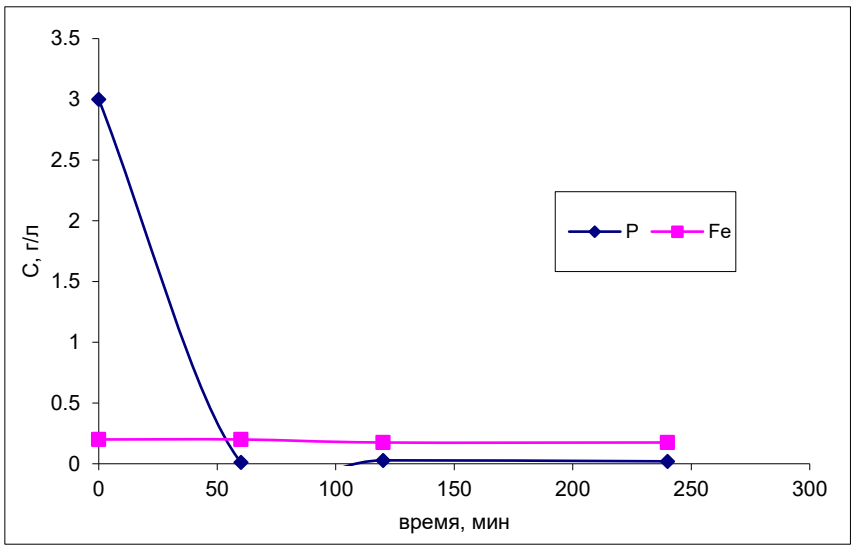


Рис. 4. Зависимость содержания фосфора и железа(3+) в растворе от времени при сорбции фосфорной кислоты на гематите (Fe_2O_3)

условия осаждения:

- сорбент (осадитель) – гематит;
- раствор -0,1 М H_3PO_4, 1 М HNO_3;
- т:ж = 1:7,5
- температура – 200°С

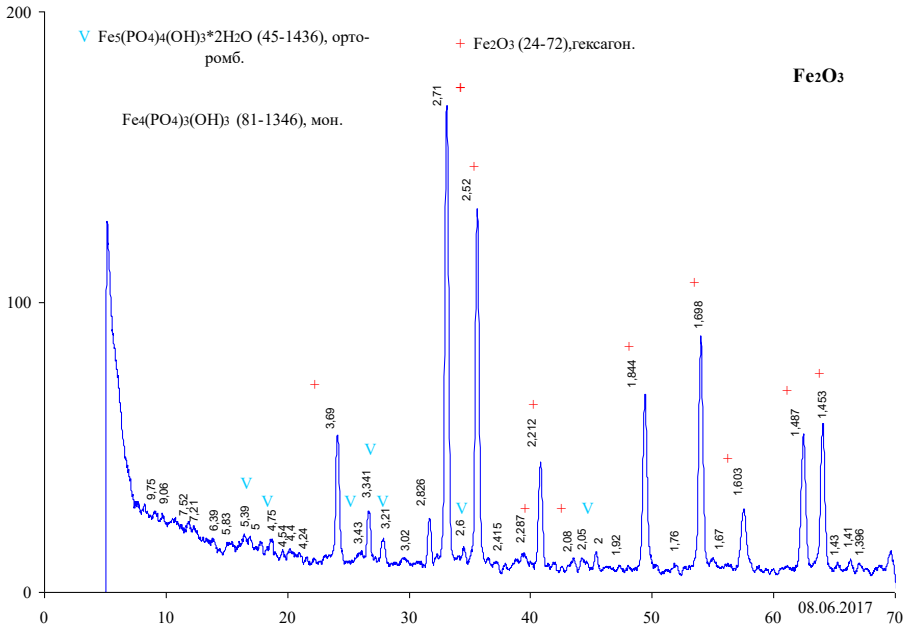


Рис. 5. Дифрактограмма осадка после обработки гематита раствором смесью H_3PO_4 и HNO_3

условия сорбции фосфорной кислоты:

- сорбент (осадитель) – гематит;
- раствор – 0,1 М H_3PO_4, 1 М HNO_3);
- т:ж = 1:7,5
- температура – 200°С

Гидротермальная очистка растворов от фосфорной кислоты осаждением на оксидах железа очень эффективна и протекает даже из сильно-кислых растворов. При этом глубина очистки растворов с ростом кислотности несколько снижается, но остается высокой даже в сильно кислых средах. В качестве примера в табл. 1 приведены данные по глубине извлечения фосфора из растворов и железа(3+) в растворах выщелачивания чуктуконской руды при различной кислотности водного раствора. Видно, что наиболее значительное снижение извлечение фосфора и рост концентрации железа в растворе наблюдается лишь при концентрациях азотной кислоты выше 3,75 М и более (свыше 3,75 М для равновесных значений).

Таблица 1.

Изменение содержания фосфора и железа в растворе от равновесной концентрации азотной кислоты при гидротермальном азотнокислом выщелачивании чуктуконской руды.

Остаточная концентрация HNO_3, моль/л		0,75	1,75	2	5,7
Глубина осаждения фосфора, %	Фосфор	99,1	98,9	93,7	91,3
Содержание в растворе, г/л	Фосфор	0,029	0,037	0,21	0,29
Содержание в растворе, г/л	Железо	2,1	3,3	9,8	14,7

Заключение

На модельной системе «$Fe(NO_3)_3$ - $La(NO_3)_3$ - H_3PO_4 -HNO_3 – вода» показано, что гидротермальное разложение нитрата железа в кислых растворах с выделением гематита приводит к соосаждению фосфорной кислоты в виде гидроксоферрофосфат железа $Fe_5(PO_4)_4(OH)_3$. Полученный продукт идентифицирован по данным РФА. В большинстве экспериментах в модельные растворы наряду с фосфорной кислотой и нитратом железа (3+) добавляли нитрат лантана с концентрацией около 13 г/л. При этом по окончании экспериментов не было обнаружено соосаждения лантана с твердой фазой.

Процесс гидротермального разложения протекает медленно. Глубина осаждения железа и фосфора увеличивается вплоть до 8 часов перемешивания растворов. При увеличении температуры со 150ºС до 200-210 ºС остаточное содержание фосфора и железа снижается более чем в 20 раз. Процесс обратим и снижение температуры со 200 ºС до 150 ºС приводит к медленному росту в растворе концентраций фосфора и железа.

Установлена возможность очистки растворов от фосфорной кислоты прямой сорбцией на гематите в отсутствии в растворе нитрата железа. При этом фосфат -ион извлекается из раствора не за счет адсорбции заряженным поверхностным слоем гематита, а за счет хемосорбции с образованием новой фазы гидроксоферрофосфата железа, как и в процессе соосаждения в первом случае. Рост кислотности с 1 моль/л до 3-5 моль/л приводит к росту содержания в растворе фосфора. Однако его концентрация в растворе остается на вполне допустимом уровне – 0,2-0,3 г/л.

Полученные данные хорошо объясняют результаты прямого вскрытия чуктуконской руды азотной кислотой в гидротермальных условиях с выделением в раствор РЗМ. На этой технологической стадии происходит разложение монацита с образованием нитратов РЗМ и фосфорной кислоты. Одновременно происходит растворение гидроксидов железа в азотной кислоте. Затем при проведении выщелачивания при температурах выше 180ºС с достаточно большой скоростью и глубиной происходит разложение растворов с образованием гематита и гидроксиферрофосфатов. Эксперименты на чуктуконской руде показали, что щелочноземельные металлы, марганец, алюминий, а также радиоактивные элементы – торий и уран, не удерживаются в исследованных условиях в твердой фазе и также переходят в раствор вместе с РЗМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Xiang Cheng, Bing Chen, Yanxiang Cui, Dezhi Sun, Xingzu Wang. Iron(III) reduction-induced phosphate precipitation during anaerobic digestion of waste activated sludge // Separation and Purification Technology. Volume 143, 25 March 2015, Pages 6–11
2. Saviour Masambi, Christie Dorfling, , Steven Bradshaw. Comparing iron phosphate and hematite precipitation processes for iron removal from chloride leach solutions //Minerals Engineering. Volume 98, November 2016, Pages 14–21
3. L.P. Roger, J.A. Roger The mechanism of phosphate fixation by ion oxides // Soil Sci. Soc. amer. Proc., 39 (1975), pp. 837–841
4. K. Fytianos, E. Voudrias, N. Raikos. Modeling of phosphorus removal from aqueous and wastewater samples using ferric iron // Environ. Pollut., 101 (1998), pp. 123-130
5. Cruz, M. Lastra, J. Menacho. Removal of Iron from Copper Leach Solutions by Using Phosphate Compounds // Mining and Metallurgical Research Centre, Santiago, Chile (1980), pp. 105–112
6. Twidwell, L.G., Dahnke, D.R., Arthur, B.W., Nordwick, S.M. Recovery of metal values from metal finishing hydroxides sludges by phosphate precipitation.// 12th Annual Research Symposium, Cincinnati, Ohio, USA, pp. 338–351.
7. L.G. Twidwell, D.R. Dahnke Treatment of metal finishing sludge for detoxification and metal value //Eur. J. Miner. Process. Environ. Prot., 1 (2001), pp. 76-88
8. И.Ф. Худяков, А.В. Клюева. Изучение поведения иона Fe_3^+ в присутствии ионов других металлов в автоклаве. /Изв. Вузов. Цветная металлургия, 1964, №1,с. 61-65.
9. Serdyuk S.S., Lomayev V.G., Kuzmin V.I., Flett D.S., Gudkova N.V., Kuzmin D.V. The Chuktukon niobium-rare earth metal deposit: geology and technological characteristics of the ore. // XXVIII International Mineral Processing Congress Proceedings – ISBN: 978-1-926872-29-2, Paper ID: 288, September 11-15 2016., Quebec City, Canada, 12pp.
10. Hunan Lianga, Kai Liub, Yonghao Nib. Synthesis of mesoporous α-Fe_2O_3 using cellulose nanocrystals as template and its use for the removal of phosphate from wastewater //

Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. Volume 71, February 2017, Pages 474-479.

PRECIPITATION OF PHOSPHATE-ION IN HYDROTHERMAL DECOMPOSITION OF IRON NITRATE IN ACID SOLUTIONS

D.V. Kuzmin, V.I. Kuzmin, G.N. Bondarenko

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

On the model system "$Fe(NO_3)_3$-$La(NO_3)_3$-H_3PO_4-HNO_3-water", it was shown that the hydrothermal decomposition of iron nitrate in acidic solutions with the release of hematite leads to coprecipitation of phosphoric acid in the form of iron hydroxoferrophosphate $Fe_5(PO_4)4(OH)_3$. The product obtained is identified by XRF data. In most experiments, in addition to phosphoric acid and iron nitrate (3+), lanthanum nitrate with a concentration of about 13 g / l was added to the model solutions. At the end of the experiments, no coprecipitation of lanthanum with a solid phase was observed.

The process of hydrothermal decomposition proceeds slowly. Depth of iron and phosphorus precipitation increases up to 8 hours of mixing solutions. When the temperature rises from 150 °C to 200-210 °C, the residual content of phosphorus and iron decreases more than 20 times. The process is reversible and a decrease in temperature from 200 ºC to 150 ºC leads to a slow growth in the solution of the concentrations of phosphorus and iron. In view of this, the process can be written in the form of an reversible reaction (1).

$$Fe(NO_3)_3 + H_2O + 4/5H_3PO_4 \leftrightarrow 3HNO_3 + 1/5Fe_5(PO_4)_4(OH)_3 \cdot 2H_2O_{(s)} \quad (1)$$

The possibility of purification of solutions from phosphoric acid by direct sorption on hematite in the absence of iron nitrate in solution was established. In this case, the phosphate ion was extracted from the solution not by adsorption with a charged surface layer of hematite, but by chemisorption with the formation of a new phase of iron hydroxoferrophosphate, as in the co-precipitation process in the first case. The increase in acidity from 1 mol/l to 3-5 mol/l leads to an increase in the content of phosphorus in the solution. However, its concentration in the solution remains at a perfectly acceptable level – 0.2-0.3 g/l. The process of chemisorption of phosphoric acid on hematite can be written in the form of reaction (2).

$$Fe_2O_{3(s)} + 8/5H_3PO_4 \leftrightarrow 2/5Fe_5(PO_4)_4(OH)_3 \cdot 2H_2O_{(s)} + H_2O \quad (2)$$

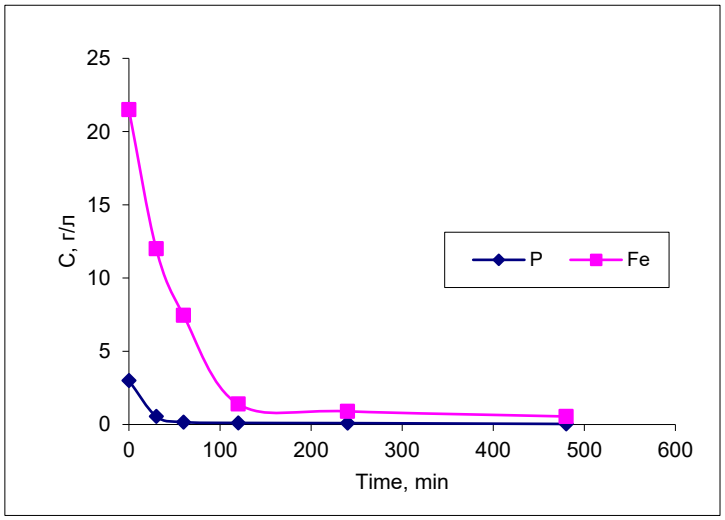


Fig. Dependence of the content of phosphorus and iron (3+) in solution on the mixing time:
Deposition conditions

- Composition of the initial solution: $Fe(NO_3)_3$ – 0,5 M, $La(NO_3)_3$ – 0,1 M, H_3PO_4 – 0,1 M;
- T = 200ºC*:*

The obtained data explain well the results of direct opening of Chuktukon ore with nitric acid under hydrothermal conditions with separation into the solution of REM. At this technological stage, the decomposition of monazite occurs to form nitrates of REM and phosphoric acid. At the same time, iron hydroxides dissolve in nitric acid. Then, when leaching was carried out at temperatures above 180 °C, decomposition of solutions with with the formatiuon of hematite and hydroxyferrophosphates occurred with a sufficient high rate and depth.

Experiments with the Chuktukon ore showed that the alkaline earth metals, manganese, aluminum, as well as the radioactive elements - thorium and uranium, are not retained under the investigated conditions in the solid phase and also pass into solution together with the REM.

ПЕРЕРАБОТКА АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ВИСМУТА С ПОЛУЧЕНИЕМ ЦИТРАТОВ

Е.С. Найденко [1], *Б.П. Толочко* [1], *А.С. Даминов* [2], *Ю.М. Юхин* [1]

[1] Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия

[2] ООО «Завод редких металлов», р.п. Кольцово, Новосибирская обл., Россия

Введение

В последнее время в России и за рубежом широкое применение в медицине для лечения заболеваний желудочно-кишечного тракта находят лекарственные препараты на основе цитрата висмута [1]. Цитрат висмута состава $BiC_6H_5O_7$ широко используется в микробиологии для приготовления питательных сред и в медицине для получения противоязвенных препаратов типа «Де-Нол» (Astellas Pharma Europe B.V., Нидерланды).

В литературе описаны различные составы соединений висмута с лимонной кислотой. Показано [2], что из молочно-уксуснокислого раствора при соотношении 1 моля оксида висмута к 1 молю лимонной кислоты висмут осаждается в виде соединения состава $(BiOH)_3(C_6H_5O_7)_2$. Цитрат висмута состава $BiC_6H_5O_7$ получен в результате добавления раствора нитрата висмута в раствор цитрата аммония с последующим нагревом смеси на паровой бане [3, 4], а также по реакции взаимодействия твердого основного нитрата висмута с раствором лимонной кислоты при температуре процесса (60±10) ºС [5]. Установлено, что цитрат висмута состава $BiC_6H_5O_7 \cdot H_2O$ образуется в виде осадка при добавлении раствора лимонной кислоты в висмутсодержащий раствор, полученный в результате растворения нитрата висмута в ледяной уксусной кислоте, а также при взаимодействии висмута гидроксида или оксокарбоната с раствором лимонной кислоты при кипячении [4]. В настоящее время для получения соединений висмута в промышленности используют его азотнокислые растворы.

В этой связи актуален вопрос разработки способа получения цитрата висмута высокой чистоты для отечественного противоязвенного лекарственного средства в результате переработки азотнокислых растворов.

Экспериментальная часть

В работе использовали минеральные кислоты, соли и щелочи квалификации «хч» или «ос.ч». Исходные растворы нитрата висмута (360 г/л) готовили растворением оксида висмута квалификации «ос.ч. 13-3» в азотной кислоте с концентрацией 6 моль/л. Осадки, полученные в результате добавления к висмутсодержащим растворам лимонной кислоты или раствора трехзамещенного цитрата натрия, отделяли от маточного раствора фильтрацией, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Содержание висмута в растворах и осадках определяли фотоколориметрическим методом в присутствии KI на приборе КФК-2. Продукты осаждения предварительно растворяли в азотной кислоте (1 : 1). Определение анионов лимонной и азотной кислот в твердых продуктах реакций проводили после их перевода в раствор предварительной обработкой осадков раствором 2M NaOH при 70–90 ºС. Концентрацию нитрат-ионов определяли калориметрическим методом с салицилатом натрия [6, 7], содержание цитрат-ионов определяли методом перманганатометрического титрования [8]. Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов реакции проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием $Cu_{K\alpha}$-излучения. Скорость вращения счетчика 0,5 град·мин$^{-1}$. Кривые дифференциально-термического анализа (ДТА) и изменения массы (ТГ) исследуемых образцов снимали на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) на воздухе при скорости нагрева 5-10 град·мин$^{-1}$. Спектры поглощения в ИК-области (400–4000 см$^{-1}$) записывали на спектрофотометре Infralum 801. Образцы готовили в виде таблеток с прокаленным KBr. Измерение значений pH растворов осуществляли pH-метре ОР-264/1 (Венгрия) с помощью стеклянного или обновляемого твердого электрода.

Осаждение висмута из азотнокислых растворов проводили добавлением растворов лимонной кислоты или цитрата натрия при молярных отношениях цитрат-ионов к висмуту, равных 0,125–2,5, и температурах 22 и 60 ºС в течение 2 ч. Взаимодействие в системе оксогидроксонитрат висмута – водный раствор лимонной кислоты исследовали при следующих условиях: навеска оксогидроксонитрата висмута (ОГНВ) 10 г, молярное отношение $[Cit^{3-}]/[Bi^{3+}]$ = 1,15. Исследовали временной диапазон 0,25–6 ч, температуры процесса (22±2) ºС и (70±2) ºС. Осадки, полученные в результате обработки ОГНВ раствором лимонной кислоты, отделяли от маточного раствора фильтрацией, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Результаты и обсуждение

Осаждение цитрата висмута из азотнокислых растворов

При осаждении из азотнокислых растворов степень осаждения висмута с ростом температуры возрастает (рис. 1, кривые 1 и 3). Последнее обусловлено тем, что комплексообразование висмута с нитрат-ионами протекает в основном по экзотермическим реакциям [9]. Вследствие этого с ростом температуры снижается значение функции закомплексованности висмута с нитрат-ионами и, соответственно, повышается его извлечение в осадок в виде цитрата. Из рисунка также видно, что в случае осаждения висмута из азотнокислых растворов при использовании в качестве доноров цитрат-ионов вместо лимонной кислоты цитрата натрия (рис. 1, кривые 1 и 2) степень осаждения висмута повышается, что обусловлено снижением концентрации ионов водорода в растворе. Следует отметить, что в случае использования цитрата натрия при $n \geq 1{,}1$ цитрат висмута начинает осаждаться как при 22 ºС, так и при 60 ºС, в виде натриевой формы.

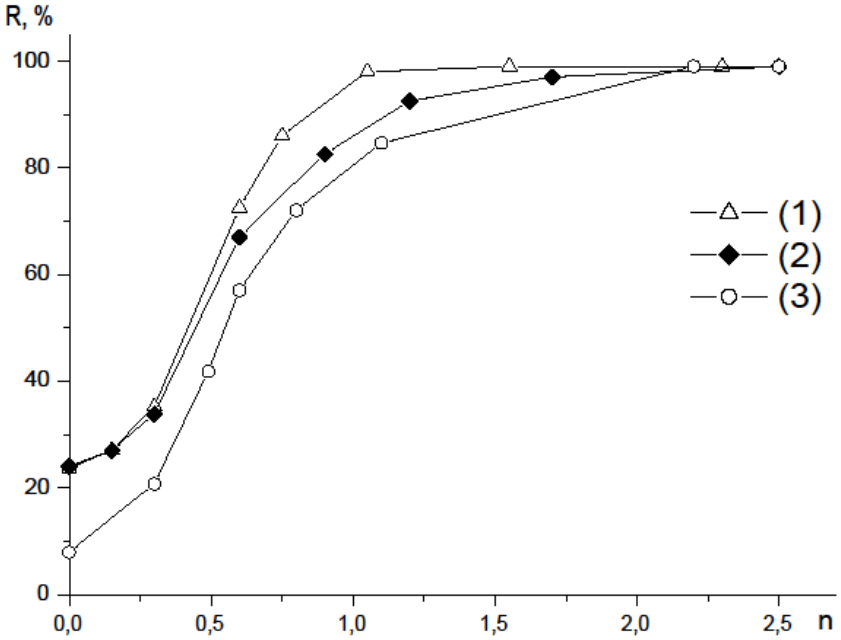


Рис. 1. Зависимость степени осаждения (R) висмута из азотнокислых растворов от молярного отношения цитрат-ионов к висмуту (*n*) в растворах при использовании в качестве осадителя цитрата натрия (1, 3) и лимонной кислоты (2).
Температура, °С: 22 (3) и 60 (1, 2)

При осаждении висмута из азотнокислых растворов в отсутствии цитрат-ионов, как свидетельствуют данные рентгенофазового анализа, при температуре процесса 22 ºС образуется основной нитрат состава $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot 4H_2O$, а при 60 ºС – $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ [10, 11]. При температурах 22 и 60 ºС и отношении цитрат-ионов к висмуту в системе, меньших или равных 0,7, висмут осаждается в виде соединения состава $Bi_6(OH)_6(C_6H_5O_7)_4 \cdot 6H_2O$ (рис.

2, дифрактограмма *1*). Осадки содержат, %: висмута – 55,70 (вычислено 56,47 %), цитрат-ионов – 33,57 (вычислено 34,07 %), углерода – 12,41 (вычислено 12,98 %), водорода – 1,70 (вычислено 1,73 %), молярное отношение цитрат- ионов к висмуту в осадке равно 0,67±0,01. Соединение с подобным отношением (*n*) получено ранее при осаждении висмута из молочно-уксуснокислых растворов, и ему приписан состав $(BiOH)_3(C_6H_5O_7)_2$ [2], а соединение состава $[Bi_6(OH)_6(C_6H_5O_7)_4]_n$ зарегистрировано в России фирмой «Ямануччи Юроп» в качестве лекарственной субстанции, которая используется при приготовлении противоязвенного препарата «Де-Нол» [12]. При температуре процесса 22 ºС при *n*, равном 1,0–2,5, осадок представляет собой моногидрат оксоцитрата висмута состава $BiC_6H_7O_7 \cdot H_2O$, имеющий дифракционные максимумы со значениями *d/n* 10.26, 5.63, 4.64, 3.92, 3.37, 2.11 Å (рис. 2, дифрактограмма *2*). Содержание в осадке, %: висмута – 48,38 (вычислено 48,14 %), цитрат-ионов – 43,82 (вычислено 44,03 %), углерода – 16,70 (вычислено 16,60 %), водорода – 1,88 (вычислено 2,09 %), молярное отношение цитрат-ионов к висмуту в осадке равно 0,98±0,03. В случае проведения процесса при температуре 60 ºС в исследованной области *n* 1,0–2,3 висмут осаждается в виде соединения состава $BiC_6H_5O_7$, имеющего дифракционные максимумы со значениями *d/n* 9.12, 4.59, 4.04, 3.08, 2.10 Å (рис. 2, дифрактограмма *3*). Содержание в осадке, %: висмута – 51,62 (вычислено 52,50 %), цитрат-ионов – 46,24 (вычислено 47,50 %), углерода – 17,88 (вычислено 18,10 %), водорода – 1,20 (вычислено 1,27 %), молярное отношение цитрат-ионов к висмуту в осадке равно 0,99±0,02. Следует отметить, что соединение подобного состава может быть получено также при проведении процесса при температуре 22 ºС с последующим нагреванием пульпы до температуры 60 ºС.

Таким образом, при осаждении висмута из азотнокислых растворов в зависимости от отношения цитрат-ионов к висмуту в системе и температуры процесса наблюдается образование трех соединений $BiC_6H_5O_7$, $BiOC_6H_7O_7 \cdot H_2O$ и $Bi_6(OH)_6(C_6H_5O_7)_4 \cdot 6H_2O$. Выводы о составах полученных соединений сделаны нами как на основании анализа данных химического анализа, рентгенографических исследований, так и на основании результатов ИК-, КР-спектроскопии и термогравиметрии.

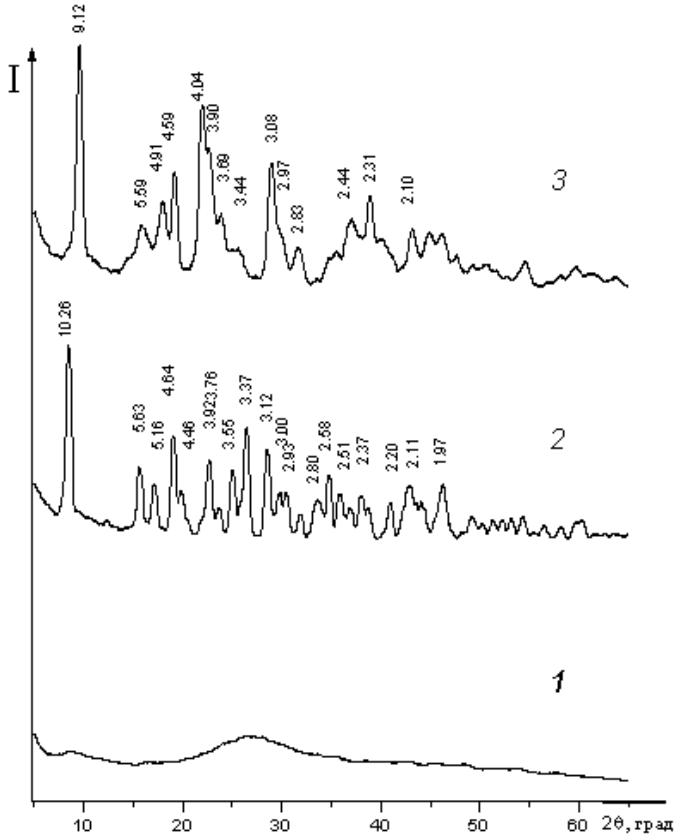


Рис.2. Дифрактограммы образцов цитратов висмута:
$BiC_6H_5O_7$ (*1*); $BiOC_6H_7O_7 \cdot H_2O$ (*2*); $Bi_6(OH)_6(C_6H_5O_7)_4 \cdot 6H_2O$ (*3*)

Электронно-микроскопические исследования свидетельствуют (рис. 3), что средний цитрат висмута представляет собой агрегаты размером до 10 мкм, состоящие из мелких кристаллов размером порядка 0,1 мкм. Образцы моногидрата оксоцитрата висмута представляют собой удлиненные призматические кристаллы длиной до 15 мкм, а в поперечном сечении от 0,5 до 3 мкм. Гексагидрат гидроксоцитрата висмута представляет собой агрегаты размером до 5 мкм, состоящие из мелких аморфных частиц размером от 0,1 до 0,5 мкм и отдельных частиц данного размера.

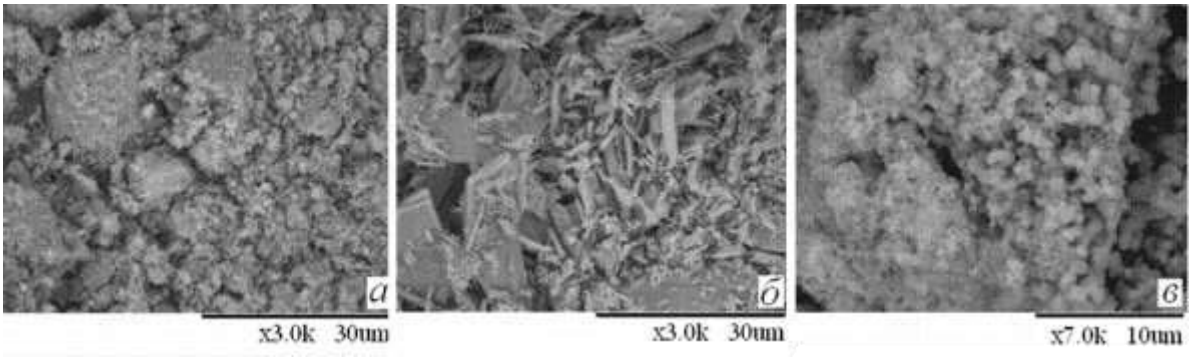


Рис. 3. Микрофотографии образцов гексагидрата гидроксоцитрата (*а*), моногидрата оксоцитрата (*б*) и цитрата (*в*) висмута.

Получение высокочистого цитрата висмута из оксогидроксонитратов

Известные способы получения цитрата висмута имеют ряд технологических недостатков, а также характеризуются низкой степенью очистки продукта от основных сопутствующих металлов. При осаждении висмута из азотнокислых растворов разбавлением водой или добавлением щелочных реагентов (гидроксидов или карбонатов натрия и аммония) в зависимости от pH среды и температуры процесса образуются оксогидроксонитраты следующих составов: $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6\cdot 4H_2O$ [13], $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6\cdot H_2O$ [14], $[Bi_6O_4(OH)_4(H_2O)(NO_3)](NO_3)_5$ [15], $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5\cdot 3H_2O$ [16], $[Bi_6O_{4.5}(OH)_{3.5}]_2(NO_3)_{11}$ [17]. По содержанию примесных металлов эти соединения являются высокочистыми продуктами гидролитической переработки, благодаря чему могут быть рекомендованы к использованию в качестве прекурсоров в синтезе соединения висмута высокой чистоты [18], в том числе для фармацевтической промышленности. Нами исследован процесс синтеза цитрата висмута по обменной реакции твердый оксогидроксонитрат висмута – раствор лимонной кислоты, где в качестве исходного твердого компонента использовали оксогидроксонитраты висмута (ОГНВ) составов $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6\cdot 4H_2O$, $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5\cdot 3H_2O$, $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6\cdot H_2O$), которые осаждаются на начальной стадии переработки висмутсодержащих азотнокислых растворов, что позволяет эффективно очищать их от сопутствующих металлов.

Как показали проведенные ранее исследования, скорость реакции образования цитрата висмута в азотнокислых растворах повышается с ростом концентрации цитрат-ионов [19]. В этой связи взаимодействие оксогидроксонитрата висмута с раствором лимонной кислоты исследовано при молярном соотношении цитрат-ионов к висмуту, равном 1,15.

На рис. 4 приведены микрофотографии ОГНВ составов $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6\cdot 4H_2O$, $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5\cdot 3H_2O$, $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6\cdot H_2O$ соответственно. Видно, что они имеют разную морфологию. Для ОГНВ состава $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6\cdot 4H_2O$ (рис. 4, *а*) характерно слоистое строение, что способствует захвату большего количества маточного раствора, содержащего примесные металлы, и, как следствие, снижает чистоту продукта. ОГНВ состава $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5\cdot 3H_2O$ (рис. 4, *б*) представляет собой удлинённые плоскопризматические кристаллы длиной 10–40 мкм, шириной 2-5 мкм и толщиной 0,5-1 мкм, ОГНВ состава $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6\cdot H_2O$ (рис. 4, *в*) – это легкофильтруемый кристаллический осадок, благодаря чему его можно эффективно отделять от раствора, содержащего примесные металлы. Осадок представляет собой сростки короткопризматических кристаллов с максимальным размером

единичного кристаллов базисной плоскости 2–10 мкм, а по толщине 1-3 мкм. В опытах по получению цитрата висмута с использованием обменной реакции твердый ОГНВ – раствор лимонной кислоты при массовом соотношении Ж/Т = 10,4 установлено, что без дополнительного введения азотной кислоты в систему процесс обмена идет медленно, и даже при повышении температуры процесса до 70 ºС количественного выхода цитрата висмута даже через 4 ч после начала реакции достичь не удается. При добавлении различных количеств кислоты в систему при температуре 22 ºС процесс обмена быстрее всего реализуется при равновесном значении pH 0,5-0,6, что соответствует добавлению 0,5 М азотной кислоты. Цитрат висмута состава $BiC_6H_5O_7$ образуется через 1 ч после начала реакции. Повышение температуры процесса в этих условиях приводит к резкому увеличению скорости обмена и при температурах 50 и 70 ºС, по данным РФА, конечный продукт образуется уже через 15 минут после начала реакции. При этом остаточное содержание висмута в растворе составляет примерно 5 г/л.

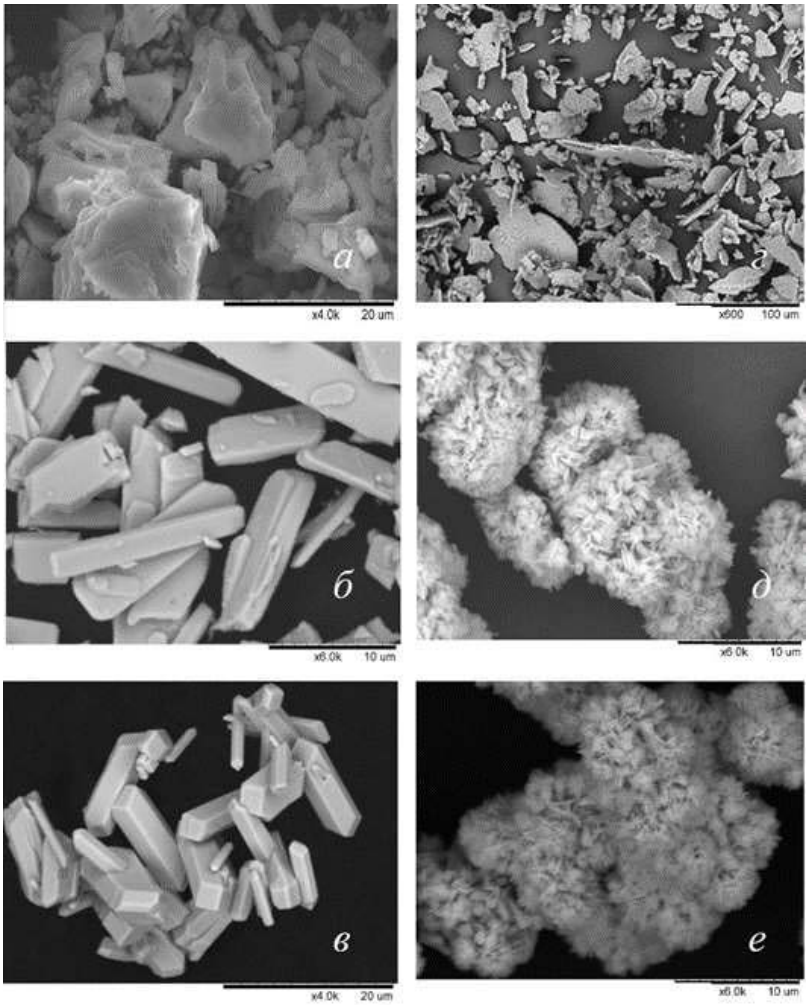


Рис. 4. Электронные микрофотографии образцов ОГНВ $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6{\cdot}4H_2O$ (*а*), $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5{\cdot}3H_2O$ (*б*), $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6{\cdot}H_2O$ (*в*) и полученных из них цитратов висмута (*г-е*) соответственно

Исследование взаимодействия ОГНВ с раствором лимонной кислоты при молярном отношения цитрат-ионов к висмуту, равным 1,15, при добавлении в систему 0,25 М азотной кислоты и температуре (22±2) ºС показало, что, согласно данным РФА, через 30 минут после начала процесса осадки представляет собой двухфазные смеси исходных ОГНВ и цитрата висмута состава $BiC_6H_5O_7$ в различных соотношениях, а конечные продукты обмена – цитрат висмута состава $BiC_6H_5O_7$. Молярное отношение цитрат-ионов к висмуту в монофазных образцах равно 1,0, что соответствует цитрату висмута состава $BiC_6H_5O_7$. Содержание нитрат-ионов в твердых продуктах, полученных в результате взаимодействия в течение 1 ч, при использовании в

качестве прекурсора $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ составляет 0,42 %, в случае $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot 4H_2O$ – 0,96 %, а с $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ – 1,82 %.

Осадки, полученные при продолжительности процесса 2 ч и больше, во всех случаях представлены монофазными цитратами висмута состава $BiC_6H_5O_7$. Содержание нитрат-ионов в цитрате висмута, полученном из ОГНВ составов $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$, $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot 4H_2O$ и $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ после водной промывки не превышает 0,20, 0,30 и 1,00 % соответственно.

Анализ твердых продуктов взаимодействия ОГНВ с раствором лимонной кислоты показал (рис. 5), что содержание нитрат-ионов в осадке постепенно снижается, а цитрат-ионов – увеличивается. Наименьшее содержание нитрат-ионов и наибольшее цитрат-ионов наблюдается в случае использования ОГНВ состава $[Bi_6O_4(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$. По-видимому, это обусловлено лучшей его растворимостью в воде по сравнению с ОГНВ двух других составов. При времени взаимодействия 1 ч и массовом соотношении Ж/Т, равном 10,4, получены осадки с содержанием нитрат-ионов 0,42 %, а после промывки их водой – 0,2 %. Электронно-микроскопические исследования показали (рис. 5, г-е), что морфология продукта взаимодействия ОГНВ с раствором лимонной кислоты зависит от морфологии исходных веществ. Цитрат висмута, полученный из ОГНВ составов $[Bi_6O_4(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ (рис. 5, д) и $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ (рис. 5, е), представляет собой агрегаты размерами 10–15 мкм, состоящие из чешуйчатых частиц с размерами порядка 1–3 мкм. В тоже время продукт, полученный из ОГНВ состава $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot 4H_2O$, сохраняет морфологию исходного ОГНВ – его слоистое строение (рис. 5, г). Данный фактор значительно затрудняет получение целевого продукта при использовании в качестве прекурсора соединение состава $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot 4H_2O$, так как время фильтрации увеличивается в несколько раз.

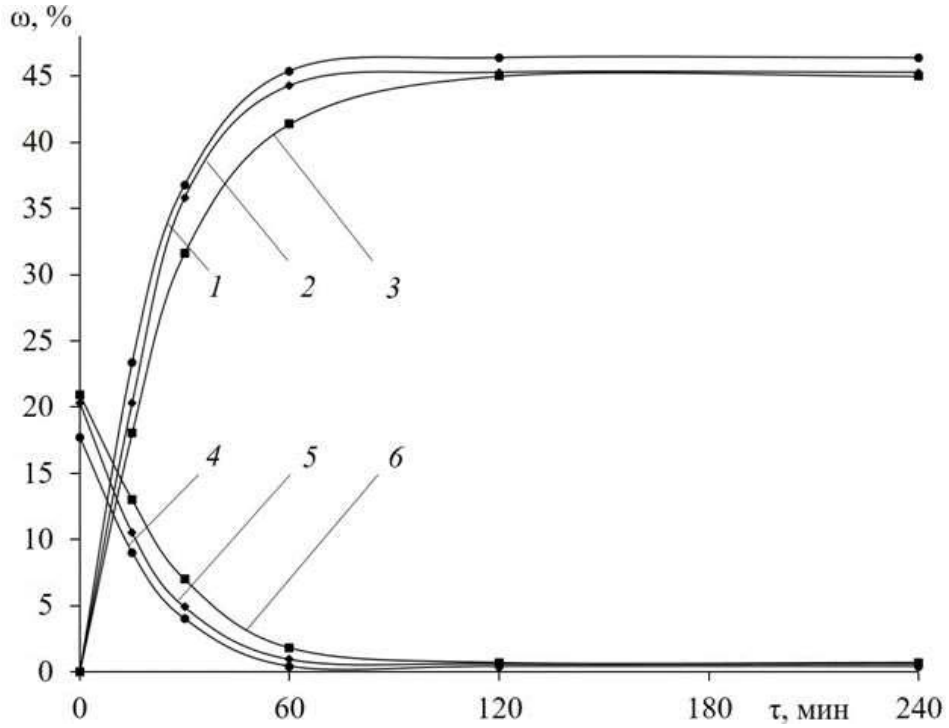


Рис. 5. Зависимость содержания (ω, %) в осадке цитрат- (*1-3*) и нитрат-ионов (*4-6*) от времени (τ, мин) проведения процесса при Ж/Т = 10,4.
Составы ОГНВ: *1*, *4* – $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$; *2*, *5* – $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot 4H_2O$; *3*, *6* – $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$

Таким образом, предпочтительный способ получения цитрата висмута – взаимодействие ОГНВ состава $[Bi_6O_4(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ с раствором лимонной кислоты при молярном отношения цитрат-ионов к висмуту, равным 1,15, добавлении в систему 0,25 М азотной кислоты, температуре процесса (22±2) ºС и массовом отношении Ж/Т, равном 10,4.

При взаимодействии ОГНВ данных составов с раствором лимонной кислоты при температуре (22±2) ºС без дополнительного введения азотной кислоты в систему выход цитрата висмута не превышает 50 % даже через 6 ч после начала процесса. С целью интенсификации процесса получения цитрата висмута из ОГНВ путем их обработки водным раствором лимонной кислоты определены оптимальные условия синтеза: температура и массовое отношение Ж/Т.

Установлено, что в случае взаимодействия ОГНВ состава $[Bi_6O_4(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ с раствором лимонной кислоты при температуре (22±2) ºС и отношении Ж/Т = 2,3 (рис. 6, кривые 1,2) процесс обмена продолжительный, и даже через 6 ч осадок содержит порядка 6 % нитрат-ионов. При повышении температуры процесса до (70±2) ºС и отношении Ж/Т = 2,3 цитрат висмута без примеси образуется через 2 ч после начала проведения процесса.

При взаимодействии ОГНВ состава $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ с раствором лимонной кислоты при температуре (22±2) ºС и отношении Ж/Т = 2,3 процесс обмена нитрат-ионов на цитрат завершается уже через 0,5 ч после начала реакции. Кривые при этом выходят на плато (рис. 6, кривые 5,6) содержание NO_3^- в твердой фазе не превышает 1,5 %, а содержание $C_6H_5O_7^{3-}$ достигает почти 45 %. Из данных РФА и химического анализа следует, что конечный продукт реакции обмена представляет собой средний цитрат висмута состава $BiC_6H_5O_7$. Остаточная концентрация висмута в растворе после завершения процесса равна 0,5–1,0 г/л. С повышением температуры процесса до (70±2) ºС в этих же условиях образование цитрата висмута наблюдается через 0,5 ч.

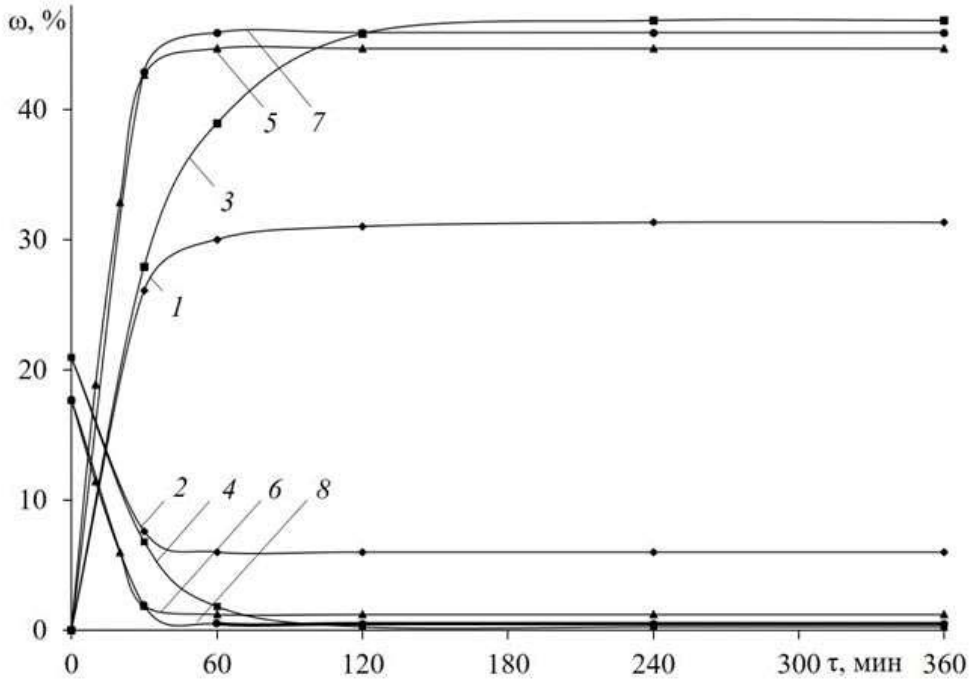


Рис. 6. Зависимость содержания в осадке (ω, %) цитрат- (*1, 3, 5, 7*) и нитрат-ионов (*2, 4, 6, 8*) от времени (τ, мин) проведения процесса при *Ж/Т*, равном 2,3.
Составы ОГНВ: $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ (*1–4*), $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ (*5–8*). Температура, ºС: (22±2) (*1, 2, 5, 6*), (70±2) (*3, 4, 7, 8*)

Таким образом, для получения цитрата висмута из ОГНВ путём взаимодействия его с раствором лимонной кислоты при отношения Ж/Т = 2,3 и температуры процесса (22±2) ºС целесообразно использовать в качестве прекурсора ОГНВ состава $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$.

Получение цитрата висмута из оксида висмута

С целью получения высокочистого цитрата висмута было исследовано взаимодействие оксида висмута с раствором лимонной кислоты. Показано, что при обработке свежеосажденного оксида висмута, полученного путем обработки азотнокислого висмутсодержащего раствора (360 г/л Bi) 5М раствором гидроксида калия, 2,5М раствором лимонной кислоты при температуре 70–80 ºС при отношении цитрат-ионов к висмуту в системе (n), равном 2,0, происходит постепенное образование цитрата висмута состава $BiC_6H_5O_7$. По данным РФА осадки, полученные через 4 и 8 ч после начала процесса, представляют собой смеси $BiC_6H_5O_7$ и Bi_2O_3 с содержанием последнего около 40 и 20 % соответственно. При n = 10 при сохраненных условиях эксперимента примесь оксида висмута в осадке не превышает 1 % через 8 ч после начала процесса.

Электронно-микроскопические исследования показали, что поверхность игольчатых кристаллов оксида висмута (рис. 7, а) при обработке раствором лимонной кислоты покрывается частицами цитрата висмута состава $BiC_6H_5O_7$, представляющими собой чешуйки размерами 1–3 мкм (рис. 7, г). Сопоставление данных РФА с данными электронно-микроскопических исследований позволяет предполагать механизм обменного разложения для реакции образования цитрата из оксида висмута:

$$Bi_2O_3 + 2H_3C_6H_5O_7 \rightarrow 2BiC_6H_5O_7 + 3H_2O. \quad (1)$$

Данные химического анализа цитрата висмута, полученного в результате обработки оксида висмута раствором лимонной кислоты при n = 10 и времени протекания процесса 8 ч показали, что содержание в продукте нитрат-ионов составляет 0,034 %. Остаточное содержание висмута в растворе в каждой точке эксперимента не превышало 0,06 г/л.

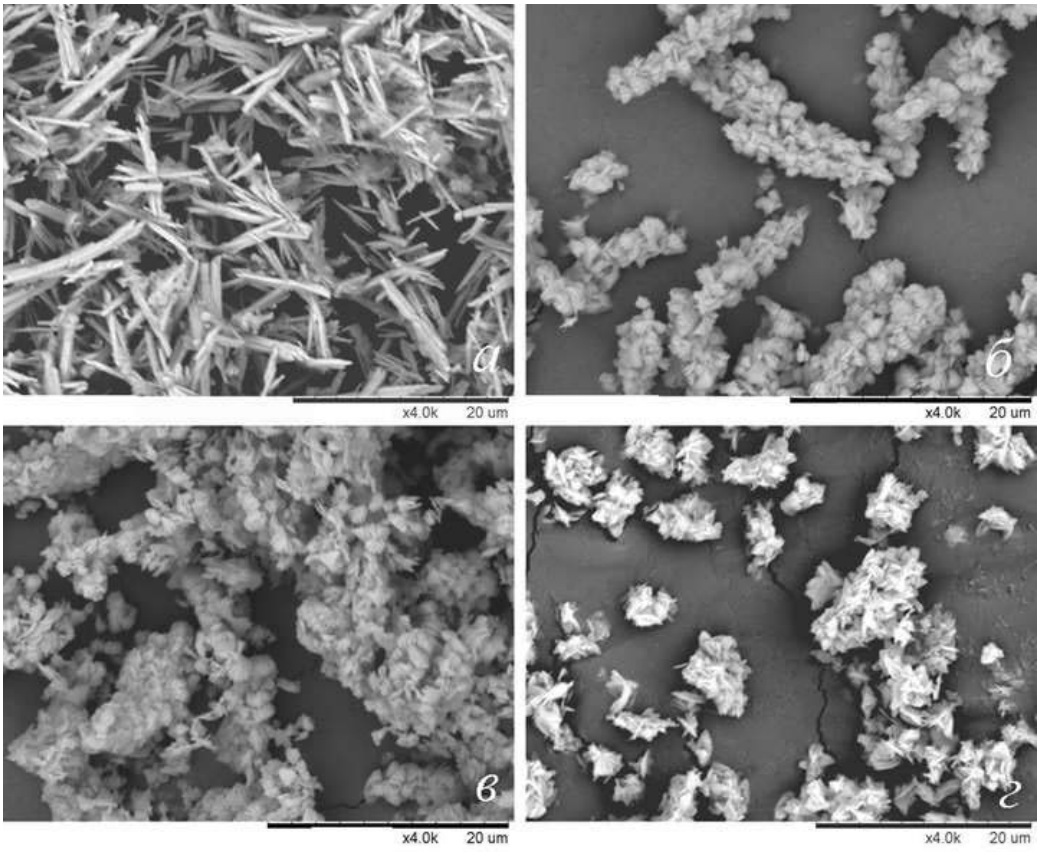


Рис. 7. Электронные микрофотографии продуктов обработки оксида висмута (*а*) раствором лимонной кислоты при n = 2 и времени обработки 4 ч (*б*), 8 ч (*в*), при n = 10 и времени обработки 8 ч (*г*)

Таким образом, показана возможность получения среднего цитрата висмута состава $BiC_6H_5O_7$ из оксида висмута при обработке последнего раствором лимонной кислоты при температуре процесса 70-80 ºС, отношении цитрат-ионов к висмуту, равном 10, и времени протекания процесса 8 ч.

Выводы

1. Показано, что висмут осаждается из азотнокислых растворов в зависимости от концентрации добавляемой в систему лимонной кислоты и температуры процесса в виде трех соединений различного состава. При осаждении из азотнокислых растворов добавлением к ним растворов лимонной кислоты или цитрата натрия при температурах (22±2) и (60±5) ºС и отношении цитрат-ионов к висмуту, меньших или равных 0,7, висмут осаждается в виде рентгеноаморфного продукта состава $Bi_6(OH)_6(C_6H_5O_7)_4 \cdot 6H_2O$. При температуре процесса (22±2) ºС и молярном отношении цитрат-ионов к висмуту в растворе не менее 1.0 он осаждается в виде соединения состава $BiOC_6H_7O_7 \cdot H_2O$, а при температуре (60±5) ºС осаждаемое соединение имеет состав $BiC_6H_5O_7$.

2. Установлено, что цитрат висмута состава $BiC_6H_5O_7$ высокой чистоты из висмутсодержащих азотнокислых растворов целесообразно получать следующим образом: проводить очистку висмута от сопутствующих металлов осаждением его в виде тригидрата оксогидроксонитрата состава $[Bi_6O_4(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$; переводить его в цитрат висмута обработкой водным раствором лимонной кислоты при массовом отношении Ж/Т = 10,4 при pH 0,1–0,3 и температуре процесса (22±2) ºС либо водным раствором лимонной кислоты при Ж/Т = 2,3 и температуре процесса (70±2) ºС.

3. Показано, что цитрат висмута высокой чистоты может быть получен также в результате обработки моногидрата ОГНВ состава $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ водным раствором лимонной кислоты при Ж/Т = 2,3 и температуре процесса (22±2) ºС.

4. Установлено, что цитрат висмута состава $BiC_6H_5O_7$ может быть получен при обработке свежеосажденного оксида висмута 2,5М раствором лимонной кислоты при температуре 70-80 ºС при отношении цитрат-ионов к висмуту в системе, равном 10.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 15-29-01297 офи_м.

ЛИТЕРАТУРА

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. – М.: РИА «Новая волна», 2008. – 1206 с.
2. Кирхгоф Г.А., Спектор М.О. Лимоннокислый висмут // Хим.-фарм. пром-сть. – 1933. – № 3. – С. 122-123.
3. Швицер Ю. Производство химико-фармацевтических и технохимических препаратов. – М.: Л.: ОНТИ, 1934. – 490 с.
4. Туркевич Н.М. Растворимые соединения висмута. I. Цитрат висмута, его аквосоединения и аммиакат // Укр. хим. журн. – 1949. – Т. 15, № 2. – С. 243-247.
5. Афонина Л.И., Найденко Е.С., Юхин Ю.М., Данилова Л.Е. Синтез высокочистого цитрата висмута с использованием реакции твердое – раствор // Химия в интересах устойчивого развития. – 2009. – Т. 17, № 3. – С. 243-249.
6. Методы анализа питьевой воды. Госты, сборник. ГОСТ 18826-73 (на NO_3^-).
7. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1994. – 448 с.
8. Эшворт М.Р.Ф. Титрометрические методы анализа органических соединений. Часть II. Методы косвенного титрования. – М.: Химия, 1972. – 1108 с.
9. Федоров В.А., Калош Т.Н., Миронов В.Е. Исследование нитратных комплексов трехвалентного висмута // Журн. неорг. химии. – 1971. – Т. 16. – Вып. 4. – С. 1014-1019.
10. Lazarini F. Tetra-μ_3-hydroxo-tetra-μ_3-oxo-hexabismuth(III)nitrate tetrahydrate $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot 4H_2O$ // Cryst. Struct. Commun. – 1979. – V. 8. – P. 69-74.

[1]1. Афонина Л.И., Юхин Ю.М., Ворсина И.А. О продуктах гидролиза азотнокислых растворов висмута // Сибирский химический журнал. – 1993. – № 3. – С. 13-19.

[1]2. Де-Нол. Коллоидный субцитрат висмута. Излечение от гастрита и язвенной болезни. – Издание Московского представительства фармацевтической фирмы Яманучи Юроп (Yamanuchi Europe) Нидерланды. – Москва, 1977. Зарегистрирован в РФ, регистрационный номер П № 012626/01–2001 от 26.01.2001.

[1]3. Lazarini F. Tetra-μ3-hydroxo-tetra-μ3-oxo-hexabismuth(III)nitrate tetrahydrate $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot 4H_2O$ // Crystal structure communications. – 1979. – V. 8. – P. 69-74.

[1]4. Sundvall B. Crystal and molecular structure of tetraoxotetrahydroxobismuth (III) nitrate monohydrate, $Bi_6O_4(HO)_4(NO_3)_6 \cdot H_2O$ // Acta Chemica Scandinavica. – 1979. – V. A33, №3. – P.219-224.

[1]5. Lazarini F. Bismuth basic nitrate $[Bi_6(H_2O)(NO_3)O_4(OH)_4](NO_3)_5$ // Acta Cryst. – 1979. – B. 35. – P. 448-450.

[1]6. Lazarini F. The crystal structure of bismuth basic nitrate, $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ // Acta Cryst. – 1978. – Vol. 34, № 11. – P. 3169-3173.

[1]7. Henry N., Evain M., Deniard P., Jobic S., Mentré O., Abraham F. $[Bi_6O_{4.5}(OH)_{3.5}]_2(NO_3)_{11}$: A new anhydrous bismuth basic nitrate. Synthesis and structure determination from twinned crystals // Journal of Solid State Chemistry. – V. 176. – 2003. – P. 127-136.

[1]8. Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых соединений и материалов. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2001. – 360 с.

[1]9. Юхин Ю.М., Афонина Л.И., Даминова Т.В., Данилова Л.Е. Осаждение цитрата висмута (III) из нитратных растворов // Журнал прикладной химии. –2000. – Т.73, № 1. – С. 11-15.

PROCESSING OF BISMUTH NITRATE SOLUTIONS WITH THE PRODUCTION OF BISMUTH CITRATES

E.S. Naidenko [1], *A.S. Daminov* [2], *Yu.M. Yukhin* [1]

[1] Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

[2] Plant of rare metals, Koltsovo, Novosibirsk region, Russia

Recently, in Russia and abroad, bismuth citrate-based medicines have been widely used for treatment of gastrointestinal tract diseases. Bismuth citrate $BiC_6H_5O_7$ is widely used in microbiology for the preparation of nutrient media and in medicine for the preparation of anti-ulcer drugs such as "De-Nol" (Astellas Pharma Europe B.V., Netherlands).

The precipitation of bismuth citrates by adding the solutions of citric acid or trisodium citrate to bismuth nitrate solution, as well as the interaction of solid bismuth oxohydroxonitrates having the compositions $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot 4H_2O$, $[Bi_6O_5(OH_3)](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ and $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ with the aqueous solutions of citric acid were investigated by means of X-ray phase analysis, IR and Raman spectroscopy, electron microscopy, thermogravimetry, and chemical analysis. The conditions for the formation of the compounds with the compositions $BiC_6H_5O_7$, $BiOC_6H_7O_7 \cdot H_2O$ and $Bi_6(OH)_6(C_6H_5O_7)_4 \cdot 6H_2O$ were determined.

It was shown that, depending on the concentration of citric acid and the process temperature, bismuth is precipitated from nitric acid solutions in the form of three compounds having different compositions. When adding the solutions of citric acid or sodium citrate to the nitric acid solutions at a temperature of (22±2) and (60±5) ºC and at a citrate to bismuth ratio of ≤ 0.7, bismuth is precipitated as an amorphous product having the composition $Bi_6(OH)_6(C_6H_5O_7)_4 \cdot 6H_2O$. At the process temperature of (22±2) ºC and the molar ratio of citrate ions to bismuth not less than 1.0, bismuth is precipitated as the compound $BiOC_6H_7O_7 \cdot H_2O$, while at a temperature of (60±5) ºC, the precipitate obtained has the composition $BiC_6H_5O_7$.

It was found that high-purity bismuth citrate with the composition $BiC_6H_5O_7$ can be obtained in the following way: a) purify bismuth from accompanying metals by its precipitation from nitrate solutions in the form of bismuth oxohydroxonitrate trihydrate $[Bi_6O_4(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$, and b) convert it to bismuth citrate by treating it with the aqueous solution of citric acid at a mass ratio of liquid to solid (L/S) of 10.4, at a pH of 0.1-0.3 and the process temperature of (22±2) ºC or by treating it with the aqueous solution of citric acid at a L/S mass ratio of 2.3 and at the process temperature of (70±2) ºC.

It was shown that high-purity bismuth citrate can also be obtained by treating the bismuth oxohydroxonitrate monohydrate $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ with the aqueous solution of citric acid at L/S = 2,3 and at the process temperature of (22±2) ºC.

It was found that bismuth citrate $BiC_6H_5O_7$ can be obtained by treating the freshly precipitated bismuth oxide with a 2.5 M citric acid solution at a temperature of 70-80 °C and at a citrate to bismuth ratio of 10.

ЭКСТРАКЦИОННО-ПИРОЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТЕКЛАХ

Т.Н. Патрушева [1], А.И. Холькин [2], Г.Н. Шелованова [1], А.Л. Белоусов [1], В.А. Федяев [1], А.И. Слизкова [1], Е.Л. Торокова [1]

[1] Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия
[2] Институт общей и неорганической химии РАН, г. Москва, Россия

Экстракционно-пиролитический метод получения сложнооксидных материалов был предложен А.И. Холькиным в 1987 году. В это время появились первые сообщения о высокотемпературных сверхпроводниках, которые получали перемалыванием оксидов иттрия, бария, меди с последующим высокотемпературным взаимодействием твердых оксидов. Эти твердофазные процессы не могли обеспечить гомогенности конечного продукта, поэтому физические характеристики ВТСП были неоднозначными и переходы не резкими. Применение растворных прекурсоров, в частности экстрактов металлов, позволило решить ряд проблем, в том числе идеальное смешивание прекурсоров, снижение температурных и временных параметров процесса синтеза сложных оксидов, а также обеспечение повышенной чистоты продукта при возможности использования в качестве исходных вторичных материалов из различных производств.

Полученные нами экстракты иттрия, бария, меди были исследованы методами термогравиметрии и атомно-абсорбционного анализа. После установления точной концентрации элементов экстракты были смешаны в соотношении 1:2:3 с образованием истинного раствора. Было установлено, что термическое разложение экстрактов с образованием оксидов происходит в узком интервале температур в пределах 430-470 °С, то есть практически все оксиды формируются одновременно в высокореакционном аморфном состоянии, что позволяет им вступить во взаимодействие при повышении температуры за короткий промежуток времени. Рентгенофазовым методом было установлено, что монофаза чистого сложного оксида $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ с резким сверхпроводящим переходом (рисунок 1) формируется при 900 °С в течение 1 часа, тогда как твердофазный синтез осуществляется с многократным перемалыванием смеси оксидов при 1300 °С в течение 24 часов [1].

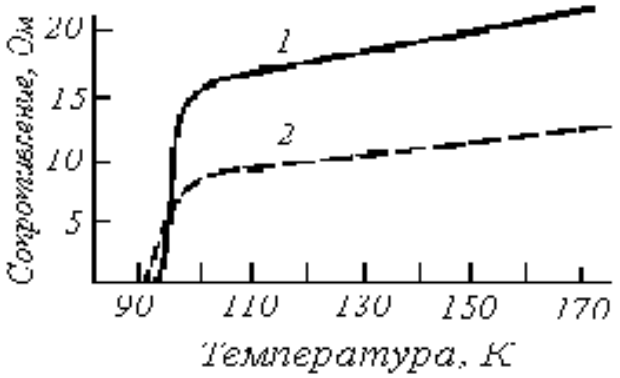


Рис. 1. Зависимость сопротивления от температуры ВТСПК $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, полученного по экстракционно-пиролитическому методу – 1 и твердофазным синтезом из оксидов – 2.

Для образцов ВТСП состава $YBa_2Cu_3O_{7-\sigma}$ получены значения температуры сверхпроводящего перехода T_c = 94-95 К и ΔT_c = 0,5-1 К.

Концентрационный профиль керамик $YBa_2Cu_3O_{7-\sigma}$, полученный на растровом электронном микроскопе (рисунок 2) показывает неизменность соотношения содержаний элементов по поверхности спеченной керамики.

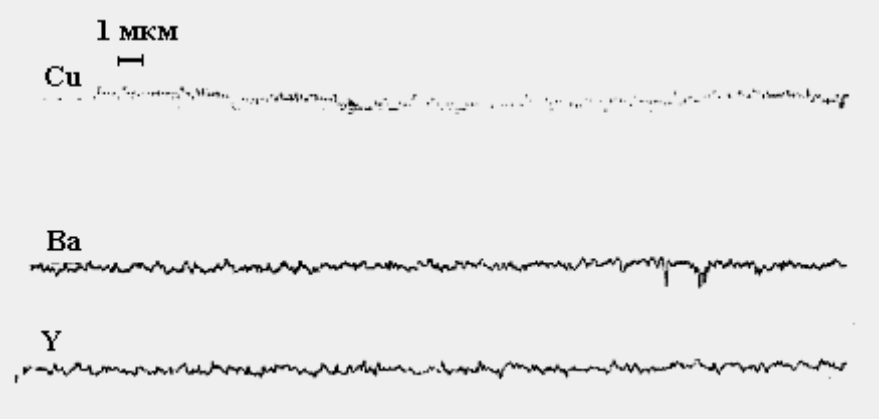


Рис. 2. Концентрационный профиль керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, полученной спеканием продуктов пиролиза карбоксилатов Y, Ba, Cu

В системе Bi-Sr-Ca-Cu-O ВТСП-фаза 2:2:1:2 (рисунок 6) с T_c ~110 К формируется при 820 ºС за 1час, фаза 2:2:2:3 с T_c = 115 К получена при 825 ºС за 1час.

Экстракционно-пиролитический метод позволяет гомогенно распределять введенные элементы в состав целевых продуктов для изучения влияния различных элементов на свойства материалов.

Установлено, что в $Y_{1-x}Na_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ вплоть до x = 0,3 иттрий может замещаться на натрий по типу твердых растворов замещения с сохранением металлической проводимости. Легированные серебром образцы имеют повышенную плотность и устойчивы к действию воды. Платина и родий выделяются в образцах ВТСП, приводя к деградации сверхпроводящей фазы и резко ухудшая их сверхпроводящие свойства. Представляло интерес изучение возможности введения анионных добавок, в частности, фторид-ионов в состав ВТСП-материалов. Для этого использовали анионообменные и нейтральные экстрагенты с образованием фторидных солей органических оснований, например R_4NF или R_3NHF. Для введения фтора в состав ВТСП-материалов использованы алифатические альдоксимы простого строения, которые экстрагируют CuF_2 из кислых растворов по координационному типу. Небольшие добавки фтора повышали температуру сверхпроводящего перехода, а также плотность критического тока ВСТП-керамик на основе иттрия [2].

Экстракционно-пиролитический метод наиболее перспективен для получения тонких пленок оксидных функциональных материалов, круг которых весьма широк. Низкое поверхностное натяжение органических растворов экстрактов способствует хорошему смачиванию практически любых типов подложек, при этом возможно наносить покрытия на поверхности круглых форм. Отсутствие вакуума и громоздкого технологического оборудования важно для нанесения пленок на большие поверхности.

Проведено исследование экстракционно-пиролитических процессов получения пленок кобальтового феррита составов $Fe_{2,4}Co_{0,6}O_4$ и Fe_2CoO_4. Интересно отметить, что термическое разложение экстрактов металлов происходит в узкой области температур.

Термогравиметрические исследования показали, что полное разложение карбоксилатов кобальта, железа и их смеси с образованием оксидов завершается вблизи 450 °С (рисунок 3).

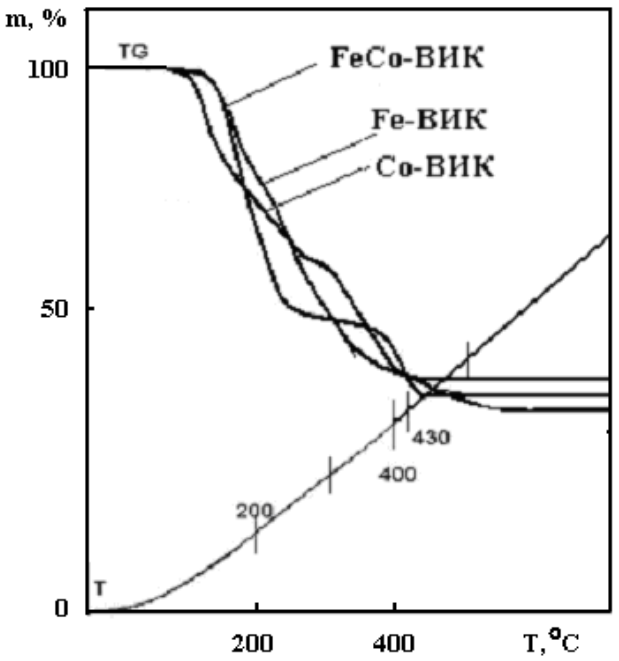


Рис. 3. Кривые потери массы карбоксилатов железа, кобальта и смеси карбоксилатов железа и кобальта

Полученные экстракты были смешаны в мольных соотношениях железа к кобальту, равных 2:1 и 2,4:0,6. Для получения пленок феррита кобальта в качестве подложек использовали пластины плавленого кварца и стекла. Процессы нанесения смачивающих пленок и пиролиза чередовали, при этом последующие слои сглаживали поверхность. В результате 10-15-кратных циклов были получены пленки кобальтового феррита толщиной 0.1-0.5 мкм [3].

Магнитооптическая петля гистерезиса, снятая при перемагничивания в плоскости, перпендикулярной поверхности пленки, показывает наличие перпендикулярной магнитной анизотропии в пленках кобальтовых ферритов составов $Co_{0.6}Fe_{2.4}O_4$ и $CoFe_2O_4$. Основные магнитные и магнитооптические параметры пленок, приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Магнитные характеристики пленок

Состав	Подложка	Толщина пленок, нм	$\mathbf{M_s}$, Гс	$\mathbf{K_u}\cdot10^{-6}$, Эрг/с	$\mathbf{H_c}$, кА/м	**S**	$\mathbf{Q_f}$, ^{0}/мкм λ = 630/800 нм
$Co_{0.6}Fe_{2.4}O_4$	Кварц	150	260	1.0	3.2	0.9	0.5/2.5
$Co_{0.6}Fe_{2.4}O_4$	Кварц	400	240	0.8	1.8	0.8	0.5/2.5
$CoFe_2O_4$	Стекло	400	240	0.5	1.2	0.6	0.5/2.5
$CoFe_2O_4$	Кварц	400	210	0.8	2.7	0.8	0.7/2.8

Здесь: $\mathbf{M_S}$ – намагниченность насыщения; $\mathbf{K_u}$ - константа перпендикулярной магнитной анизотропии; $\mathbf{H_c}$ – коэрцитивная сила; $\mathbf{S} = \theta_k / \theta_{ks}$ – коэффициент прямоугольности петли гистерезиса, где θ_k – величина керровского вращения в поле H = 0, θ_{ks} – в поле насыщения; $\mathbf{Q_f}$, – величина фарадеевского вращения.

Для магнитооптических применений особенно важно иметь пленки с ультрадисперсной кристаллической структурой, поскольку такие пленки характеризуются меньшим уровнем оптических шумов.

Проведены исследования по применению микроволнового излучения для синтеза пленок $Co_{0,9}Fe_2Zn_{0,1}O_4$ [4]. Полученные экстракцией растворы карбоксилатов железа, кобальта и цинка в соотношении Co : Fe : Zn = 0,9 : 2 : 0,1 наносились на очищенные в ультразвуковой ванне

стеклянные подложки методом центрифугирования. Термическое разложение экстрактов осуществляли в микроволновой печи, разработанной в лаборатории Тулузского национального политехнического института. Микрофотография скола полученной пленки (рисунок 4) демонстрирует зернистую структуру с размером зерен около 20 нм, что подтверждается расчетами по уравнению Шеррера с использованием полуширины пика спектра рентгеновского дифракционного анализа (РФА).

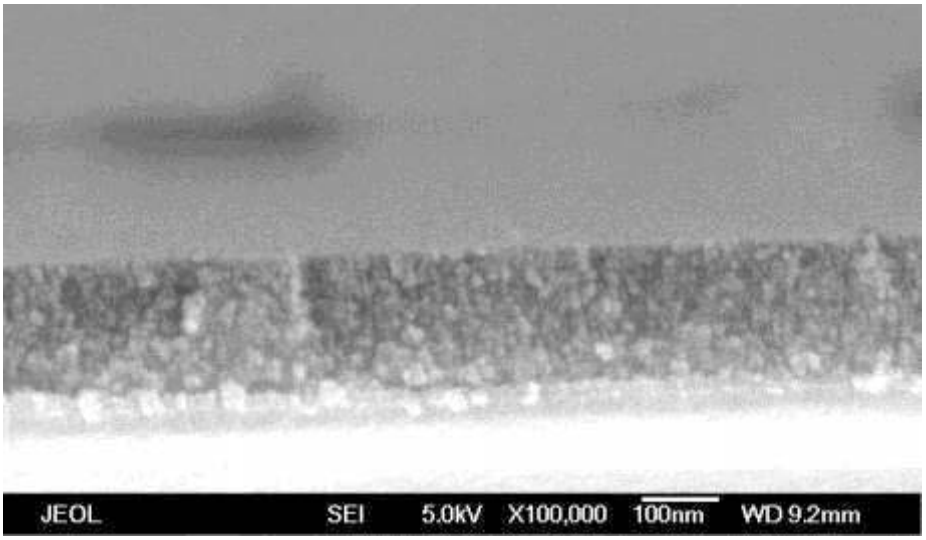


Рис. 4. РЭМ-микрофоторафия излома пленки $Co_{0,9}Fe_2Zn_{0,1}O_4$

Возможность глубокой очистки в процессе экстракционно-пиролитического получения феррита кобальта была проверена на модельном сульфатно-хлоридном растворе, соответствующего по составу производственному раствору кобальтового цеха НГМК [5]. Одной из примесей, которая может оказать влияние на магнитные свойства феррита кобальта, является медь, обычно присутствующая в исходных для синтеза соединениях кобальта и железа. С целью исследования влияния меди на магнитные и магнитооптические свойства феррита кобальта получены пленки составов Fe:Co:Cu = 2:1:0,01; 2:1:0,1; 2:1:0,3 и 2:1:0,5. На рентгенограммах пленок были идентифицированы феррит меди и триоксид меди Cu_2O_3, которые не обладают магнитными свойствами.

Исходный раствор содержал, г/л: 3,5 Cu, 3,0 Fe, 65,0 Co. Для получения экстрактов железа и кобальта и очистки их от меди применяется технологическая схема, представленная на рисунке 5.

На первой стадии проведена экстракция железа с помощью ВИК при соотношении объемов фаз О:В=1:5 при добавлении эквивалентного количества NaOH. В результате практически полной экстракции железа в экстракт переходило также около 21 % меди. Очистка экстракта от меди проводилась 10 %-ным раствором H_2SO_4. Соотношение железа и меди в очищенном экстракте железа составило 10^3:1. Для доизвлечения меди из кобальтсодержащего раствора проведена повторная ее экстракция ВИК при добавлении щелочи. В полученном растворе соотношение Co:Cu составило $1{,}1 \cdot 10^3$:1.

При использовании в технологической схеме противоточных процессов эффективность очистки экстрактов от меди увеличивается.

Рис. 5. Технологическая схема разделения модельного производственного раствора

Из очищенного раствора экстракт кобальта был получен обычным способом. В проведенном эксперименте не достигались высокие выходы экстрактов по Fe и Cu, поскольку получаемые в процессе очистки рафинат кобальта, раствор сульфата меди после отмывки экстракта железа, реэкстракт меди после повторной очистки кобальтового раствора могут быть направлены в основное производство. Смешение экстрактов в заданных мольных соотношениях и пиролиз смеси в оптимальных условиях привел к получению монофазных пленок кобальтового феррита.

Нанотехнология в основном оперирует растворными методами, которые обуславливают гомогенность и снижение температурных режимов процессов. Нанонаука может добиться реальных успехов лишь тогда, когда появятся экономически выгодные технологии. Использование малозатратной экстракционно-пиролитической технологии позволяет получить наноразмерные пленки простых и сложных оксидов на поверхностях любой сложности и размеров, при этом отсутствие примесей гарантирует максимальные функциональные характеристики материалов. Химическая гомогенность продуктов термического разложения органических солей металлов обеспечивается способом получения прекурсоров экстракцией из водных сред. В результате термолиза экстрактов образуются частицы субмикронных размеров, обладающие большим запасом потенциальной энергии.

В смачивающих пленках структурирующие эффекты и изменение растворимости на границе твердой и жидкой фаз приводит к упорядоченной адсорбции катионов металлов на поверхности подложки. Это способствует образованию наноструктур.

Согласно дифференциальному термическому анализу карбоксилата олова, оксид олова формируется при температуре 370 ºС. Рентгенофазовый анализ образцов оксида олова показал, что после пиролиза при 400 ºС пленка SnO_2 на стеклянной подложке обладает кристаллической структурой, однако широкие пики свидетельствуют о малом размере кристаллитов. Получаются материалы с однородными частицами, размер которых равен примерно 20 нм (рисунок 6).

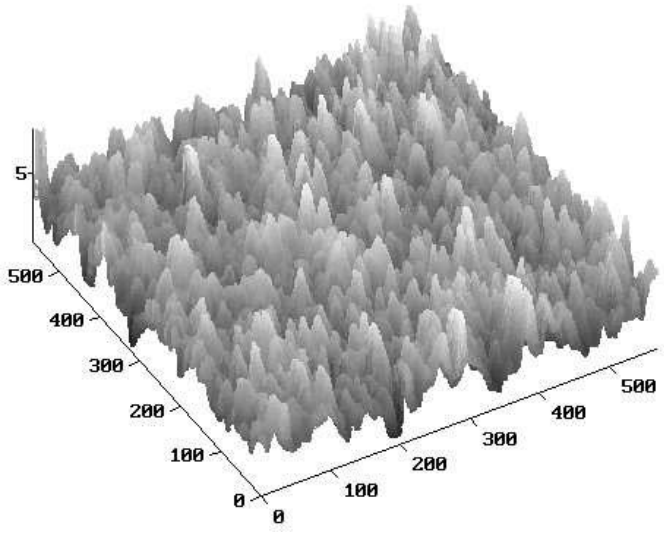


Рис. 6. Микрофотография поверхности пленки SnO_2, полученной в результате пиролиза карбоксилата олова при 400 °С

Для создания газочувствительных резисторов, применяющихся в портативных химических сенсорах газов, предпочтение отдается использованию SnO_2 в виде тонких слоев, получаемых на различных подложках, что связано с высокой чувствительностью образцов по отношению к газам. Для контроля содержания токсичных газов (оксида углерода, аммиака, углеводородов) могут быть использованы допированные оксиды олова. Для сенсорных материалов, которые работают на эффекте изменения сопротивления при экспонировании в газах, важно добиться минимальной величины сопротивления, которое, в частности, определяется кристаллической структурой, зависящей от условий получения пленки. Минимальное сопротивление 10-слойной пленки SnO_2 (1,2-2,3 КОм) наблюдалось при температуре пиролиза 460 °С, при которой происходит стабилизация структуры. При повышении температуры до 500 ºС сопротивление возрастает до 0,5-1 МОм в связи с укрупнением зерен [6].

Величина сопротивления пленки зависит от температуры. Сделан вывод, что в пленках SnO_2 проводимость повышается с увеличением температуры, проходя через максимум в области температур 350-400 ºС, которая выбрана в качестве рабочей температуры сенсора.

Измерения проводились в специальной ячейке, предусматривающей нанесение пленки на подложку из ситалла с напыленными гребенчатыми электродами. В результате проведения измерений при экспонировании пленки SnO_2 в газообразном CO_2 получена зависимость изменения сопротивления пленки ΔR от концентрации газа при температурах 350 и 400 ºС (рисунок 7). Сделан вывод, что сенсор на детектирование CO_2 наиболее эффективно работает при 350 ºС.

Измерения с водородом проводили при температуре 300 °С. На рисунке 8 показана зависимость сенсорного отклика на H_2 при температуре 300 °С. В отличие от CO_2 при увеличении содержания водорода электропроводность пленок SnO_2 увеличивается.

В результате проведения эксперимента в среде этанола было выяснено, что сенсор на этанол эффективно работает при температуре 150 °С.

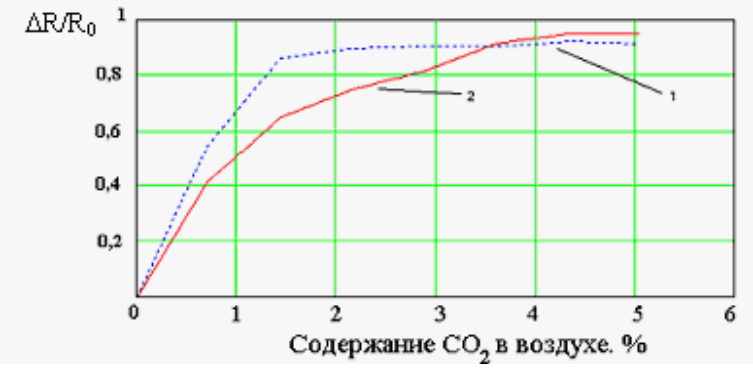


Рис. 7. Зависимость относительного изменения сопротивления ($\Delta R/R_0$) пленок SnO_2 от концентрации CO_2 при 400 °С (1) и 350 °С (2)

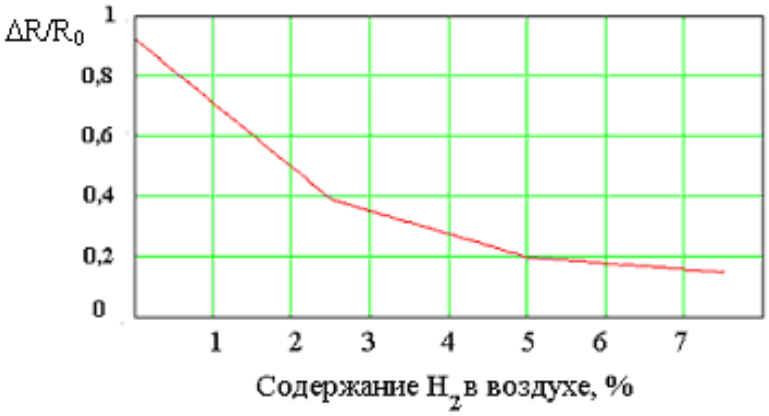


Рис. 8. Зависимость относительного изменения сопротивления пленки SnO_2 в среде H_2 при 300 ºС

Таким образом, пленки оксида олова, полученные экстракционно-пиролитическим методом, имеют нанокристаллическую структуру и проявляют хорошие сенсорные свойства по отношению к газам CO_2, H_2 и парам этанола. Сенсор способен восстанавливать свои свойства после отжига при оптимальной температуре 400-450 ºС.

Экстракционно-пиролитическим методом получены проводящие прозрачные пленки оксида индия-олова, компактные наноструктурные и мезопористые пленки диоксида титана, а также наноразмерные порошки диоксида титана. Наноструктуры естественно подходят для использования квантовых эффектов. На основе наноструктурных пленок InSnO и TiO_2 изготовлены солнечные ячейки, сенсибилизированные красителем [7, 8].

Наиболее эффективные солнечные ячейки были получены на основе гетероструктур кремния и оксидных пленок [9]. Для создания солнечного элемента предложена полупроводниковая нанокомпозитная среда, полученная электрохимическим формированием пористой матрицы кремния, введением в ее поры меди с последующим окислением до Cu_2O, а затем нанесением экстракционно-пиролитическим методом проводящей прозрачной пленки ITO (indium tin oxide), выполняющей роль омического контакта. Сформированная структура с двумя электронно-дырочными переходами представляет по соотношению значений запрещенных зон полупроводников каскадный вариант солнечного элемента с эффективностью фотопреобразования солнечного неконцентрированного света 6,7 %.

Для подавляющего большинства солнечных элементов основой служит p–n переход, для получения которого нельзя обойтись без высокотемпературных и энергозатратных процессов. В случае Cu_2O подобных решений не требуется. Типовые полупроводниковые солнечные элементы чувствительны к повышению температуры, из-за чего снижается эффективность использования фокусирующих систем, так как при перегреве полупроводника

снижается КПД фотопреобразования. По сравнению с кремнием оксид меди(I) из-за большей ширины запрещенной зоны может выдерживать более высокие температуры перегрева. Помимо низкого сопротивления медь, используемая в качестве подложки, обладает еще и высочайшей теплопроводностью, хорошо рассеивает тепло. Это позволяет использовать фокусирующие системы без дополнительных систем охлаждения, что также снижает стоимость получения солнечной батареи из данных элементов.

Для создания солнечного элемента необходим второй электрический контакт, роль которого выполняет прозрачная проводящая пленка Cd-Sn-O, нанесенная на поверхность Cu_2O экстракционно-пиролитическим методом.

Так как солнечный элемент работает без приложения внешнего смещения, уровень Ферми является единым для всей структуры. Оксид меди Cu_2O с шириной запрещенной зоны 2,12 эВ является полупроводником p–типа, прозрачный проводящий оксид Cd-Sn-O с шириной запрещенной зоны ≈ 3 эВ – полупроводником n-типа. Образуется гетеропереход с эффектом широкозонного «окна». Свет с энергией, меньшей ширины запрещенной зоны оксида Cd-Sn-O, проходит почти без поглощения в узкозонный оксид Cu_2O. Часть этого излучения с энергией, большей ширины запрещенной зоны Cu_2O, генерирует электронно-дырочные пары, которые разделяются полем гетероперехода. Поскольку слой Cd-Sn-O сам является фотоактивным материалом, то в нем тоже генерируются носители. Наличие высоких потенциальных барьеров на гетеропереходе и барьере Шотки не позволяет электронам из слоя Cd-Sn-O и дыркам из слоя Cu_2O оттекать в соседние области. В результате слой Cu_2O заряжается положительно, а слой Cd-Sn-O отрицательно. Таким образом, гетероструктура работает как солнечный элемент, для создания которого не требуется процессов диффузии, сплавления или эпитаксии, а омическими контактами являются медь и проводящий слой Cd-Sn-O [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. Адрианова Т.Н., Холькин А.И. Фторсодержащие ВТСП-материалы, полученные экстракционным методом // Сверхпроводимость. Физика, химия, техника. 1996. В.8 №1. С.89-93.
2. Адрианова Т.Н., Холькин А.И. ВТСП-пленки из органических растворов / Электроника. 1997. 2. С. 42-74.
3. Функциональные металлические материалы Вып. 2. 2007. С. 204 – 216.
4. Федорова Е.Н., Лефевр С., Патрушева Т.Н., Полякова К.П., Холькин А.И. Получение пленок цинк-кобальтового феррита из растворов экстрактов с использованием микроволнового нагрева // Химическая технология. 2005. № 9. С.4-8.
5. Patrusheva T.N., Podorojnyak S.A., Polakova K.P., Kirik S.D., Menshikov V.V. Manufactoring solutions for producting cobalt-ferrite films // Chemical and Materials Engineering 2014. V.2. № 2. P.33-36.
6. Патрушева Т.Н., Моторин Ф.М., Холькин А.И. Сенсор на основе оксида олова // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. № 1. С. 39-44.
7. Н. Ю. Снежко, А. Л. Белоусов, А. В. Рыженков, Т. Н. Патрушева, Ю. Л. Михлин, С.М. Жарков, А. И. Холькин Пленки оксида индия-олова, полученные экстракционно-пиролитическим методом // Химическая технология 2014. № 8. С. 466-470.
8. Патрушева Т.Н., Киндрась А.В., Каленистов К., Холькин А.И. Солнечные элементы на основе оксидных пленок // Химическая технология. 2008. № 9. С. 425 – 429.
9. Шелованова Т.Н., Патрушева Т.Н., Холькин А.И. Получение фотоактивных материалов на основе пористого кремния // Химическая технология. 2009. №2. С. 65—69.
10. G.N. Shelovanova, T.N.Patrusheva, N.E. Avilov Effective phototransformation in a heterostructure based on copper(I) oxide and cadmium tin oxide // Physics of the Solid State. 59.№ 2, C. 246-250.

EXTRACTION- PYROLYTIC METHOD OF FUNCTIONAL COATINGS ON GLASSES OBTAINING

T.N. Patrusheva[1], *A.I. Kholkin* [2], *G.N. Shelovanova*[1], *A.L. Belousov*[1], *V.A. Fedyaev*[1], *A.I. Slizkova*[1], *E.L. Torokova*[1]

[1] Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

[2] Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, Moscow, Russia

A.I. Kholkin proposed extraction-pyrolytic method for complex oxide materials obtaining in 1987. At that time, the first reports of high-temperature superconductors appeared, which were obtained by grinding oxides of yttrium, barium, and copper followed by high-temperature interaction of solid oxides. These solid-phase processes could not ensure the homogeneity of the final product, so the physical characteristics of HTSCs were ambiguous and the transitions were not abrupt. The use of solution precursors, in particular metal extracts, has made it possible to solve a number of problems, including the ideal mixing of precursors, the reduction of the temperature and time parameters of the synthesis of complex oxides, and the provision of increased purity of the product. It is possible the usage as initial the secondary materials from various industries.

The extracts of yttrium, barium, copper investigated by thermal and atomic absorption analysis. After establishing the exact concentration of the elements, the extracts mixed in a 1: 2: 3 ratio to form a true solution. It was found that the thermal decomposition of extracts with the formation of oxides occurs in a narrow temperature range in the range of 430-470 °C, that is, practically all oxides are formed simultaneously in a highly reactive amorphous state, which allows them to interact at low temperature in a short period. It was established that a monophase of a pure complex $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ oxide with a sharp superconducting transition (Fig. 1) is formed at 900 °C for 1 hour, whereas solid phase synthesis is performed with repeated grinding of the oxide mixture at 1300 °C for 24 hours.

Extraction-pyrolytic method is most promising for obtaining thin films of oxide functional materials, the range of which is very wide. Low surface tension of organic solutions of extracts promotes good wetting of almost any types of substrates, and it is possible to apply coatings on the surface of round forms. The absence of vacuum and cumbersome technological equipment is important for applying films to large surfaces.

The extraction-pyrolytic processes of obtaining cobalt ferrite films of the compositions $CoFe_2O_4$ were carried out. The magneto-optical hysteresis loop taken with magnetization reversal in a plane perpendicular to the film surface shows the presence of perpendicular magnetic anisotropy in films of cobalt ferrites. Studies have been carried out on the use of microwave radiation for the synthesis of $Co_{0.9}Fe_2Zn_{0.1}O_4$ films.

The possibility of deep cleaning in the process of extraction-pyrolytic production of cobalt ferrite was test on a model sulfate-chloride solution corresponding to the composition of the cobaltous NGMK production solution.

The conducting transparent films of indium-tin oxide, compact nanostructured and mesoporous films of titanium dioxide, as well as nanosized titanium dioxide powders were obtained by the extraction-pyrolytic method. Nanostructures are naturally suitable for the use of quantum effects. Based on nanostructured In-Sn-O and TiO_2 films, solar cells sensitized with the dye were made. The most efficient solar cells were obtained on the basis of heterostructures of silicon and oxide films.

ЭКСТРАКТЫ КАК ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ И ПОКРЫТИЙ ЭКСТРАКЦИОННО ПИРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ю.М. Юхин, А.И. Титков, О.А. Логутенко, К.В. Мищенко, Н.З. Ляхов

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия

Исследован процесс экстракции меди, серебра, висмута, никеля, свинца и кадмия из растворов их солей карбоновыми кислотами с получением концентрированных металлсодержащих органических растворов и их кристаллических солей. Установлено, что природа карбоновой кислоты оказывает существенное влияние на экстракцию серебра и концентрированные серебросодержащие растворы могут быть получены при использовании в качестве экстрагента разветвленной неодекановой кислоты. В случае висмута, меди и никеля концентрированные органические растворы могут быть получены при экстракции данных металлов из водных растворов их солей неодекановой, каприловой или 2-этилгексановой кислотами. Концентрированные по никелю и меди растворы могут быть получены также путем растворения их твердых карбоксилатов в различных органических растворителях.

Показана возможность получения металлических порошков как микронного так и субмикронного размера в результате восстановления карбоксилатов данных металлов при нагревании в бензиловом спирте или этиленгликоле. Разработан метод синтеза несферических наночастиц серебра путем восстановления жидкого экстракта неодеканата серебра в бензиловом спирте. Показана возможность использования концентрированных серебросодержащих растворов в качестве чернил для нанесения тестовых электропроводящих изображений, а также для наиболее полного заполнения наночастицами серебра объема пор в алюмокремниевых электродных устройствах, используемых для измерения биоэлектрических потенциалов.

Введение

Современное материаловедение, особенно в части, относящейся к наноматериалам, все более нуждается в нестандартных, максимально гибких и адаптивных технологиях синтеза порошковых материалов, пленок и покрытий на их основе. Наноматериалы на основе наночастиц металлов являются в последнее время объектом интенсивных исследований, так как их оптические и физико-химические свойства существенно отличаются от свойств материалов на основе массивных частиц [1–3]. Благодаря этому, металлические порошки наноразмерного диапазона широко используют в электронике, химическом катализе и медицине. В свою очередь, развитие нанотехнологических методов требует как разработки новых видов соединений и материалов, так и совершенствования уже хорошо известных систем.

Одним из способов получения металлов субмикронного размера является метод восстановления их органических или неорганических солей в среде высококипящей органической жидкости. Обычно в таких процессах в качестве восстановительной среды используются алифатические полиолы – глицерин, этиленгликоль, три- и тетраэтиленгликоли [4–7]. При этом, сам полиол (высокомолекулярный спирт) действует не только как восстановитель для получения наночастиц металлов, но также и как стабилизатор, ограничивающий рост частиц и препятствующий их агломерации. Наряду с высокомолекулярными спиртами для этих целей можно использовать бензиловый спирт (одноатомный ароматический спирт) с температурой кипения 205 °C, который обладает высоким восстановительным потенциалом [8].

На наш взгляд, при синтезе наночастиц металлов в качестве исходного соединения целесообразно использовать соли карбоновых кислот, являющиеся также стабилизаторами, а получаемые при этом металлические нанопорошки должны хорошо сочетаться с органическими соединениями различной природы, что позволит получать качественные полимерные композиционные материалы. Подробно вопрос экстракции цветных и редких металлов карбоновыми кислотами рассмотрен в монографии Л.М. Гиндина [9], а в монографии А.И. Холькина

и Т.И. Патрушевой [10] показана целесообразность использования солей карбоновых кислот для получения функциональных материалов различного назначения экстракционно-пиролитическим методом как наиболее универсальным.

Экспериментальная часть

В работе использовали серебро азотнокислое квалификации «х.ч.» (ГОСТ 1277-75), медь азотнокислую квалификации «х.ч.» (ТУ 6-09-3757-82), никель двухлористый квалификации «х.ч.» (ГОСТ 4038-79), висмут азотнокислый квалификации «ос.ч.13-3» (ТУ 6-09-2230-77), свинец азотнокислый квалификации «х.ч.» (ГОСТ 4236-77), кадмий азотнокислый квалификации «хч» (ГОСТ 6262-79), азотную кислоту квалификации «ос.ч.» (ГОСТ 11125-85), натрий гидроксид квалификации «ос.ч. 18-3» (ГОСТ 6-01-302-74), каприловую кислоту квалификации «ч» (ТУ 6-09-529-75), Versatic 10 acid фирмы «Hexion» (не менее 99% основного вещества), Versatic 913 acid фирмы «Hexion», 2 этилгексановую кислоту квалификации «ч» (ТУ 2431-03-53505711-01), бензиловый спирт квалификации «ч.д.а.» (ГОСТ 8751-72), октиловый спирт квалификации «ч» (ТУ 6-09-3506-78), изоамиловый спирт квалификации «ч» (ТУ 6-09-14-1907-76), толуол квалификации «чда» (ГОСТ 5789-78), декан квалификации «ч» (ТУ 6-09-3614-74), этиловый спирт медицинский (95%).

Исходные растворы готовили растворением солей металлов в дистиллированной воде. Органические растворы готовили добавлением к карбоновой кислоте соответствующего разбавителя. Перед экстракцией органические растворы обрабатывали эквимолярным водным раствором едкого натра (отношении органической (О) фазы к водной (В) = 1:1), чтобы перевести карбоновую кислоту в натриевую форму. Экстракцию проводили в результате обменной реакции между натриевой солью карбоновой кислоты и водным раствором соли металла. Водный и органический растворы перемешивали в делительных воронках на универсальной встряхивающей машине Thys-2 в течение 10 мин. Этого времени достаточно для установления равновесия в системе (значения коэффициентов распределения при экстракции и реэкстракции равны). Концентрацию металлов в водной фазе или в реэкстрактах определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре Spektra AA 280 FS (Varian, Австралия). Реэкстракцию металлов осуществляли в результате обработки органической фазы 6 М раствором HNO_3.

Восстановление металлсодержащего экстракта осуществляли следующим образом: в термостойкий стеклянный химический реактор ёмкостью 100 мл с обратным холодильником помещали аликвоту раствора экстракта в бензиловом спирте, доводили объём раствора до 25 мл бензиловым спиртом и нагревали его до необходимой температуры на масляной бане при перемешивании. После восстановления реактор, содержащий раствор с продуктами реакции, быстро охлаждали на холодной водяной бане и сливали отстоявшийся слой жидкой фазы декантацией. Полученный осадок промывали этанолом 3 раза и сушили на воздухе при комнатной температуре.

Рентгенограммы регистрировали на порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия, CuK_α-излучение, одномерный детектор Lynx–Eye с никелевым фильтром, шаг 0.02 $^o2\Theta$, время накопления в точке 35.4 с). Расчет размера кристаллитов проводился путем моделирования профиля рентгенограммы методом Ритвельда в программе Topas 4.2 (BrukerAXS, Германия). Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Исследование образцов методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi 3400 N (Hitachi, Япония).

Результаты и обсуждение

Проведённые исследования по экстракции серебра жидкими монокарбоновыми кислотами с длиной метиленовой цепи C_4–C_8 свидетельствуют, что получить серебросодержащие растворы с высокой концентрацией серебра практически не удаётся из-за образования твёрдых карбоксилатов серебра. Так, при экстракции серебра концентрированным раствором (6,3

М) каприловой кислоты ($C_8H_{16}O_2$) в натриевой форме получены растворы, содержащие 0,093 г/л серебра, а при использовании 2,1 М раствора каприлата натрия в таких органических разбавителях, как изоамиловый и октиловый спирты, толуол и декан, концентрация серебра в органической фазе составляет соответственно, г/л: 0,18; 0,08; 0,04 и 0,02. Последнее согласуется с данными работы [11], из которой следует, что при экстракции серебра концентрированными растворами жирных кислот фракции C_7–C_8 концентрация серебра в органической фазе не превышает 0,86 г/л, а экстрагируемое соединение имеет состав AgR, где R – анион монокарбоновой кислоты. Органические растворы с высоким содержанием серебра получены нами при его экстракции разветвленной неодекановой кислотой Versatic 10 acid ($C_{10}H_{20}O_2$).

Экстракция серебра Versatic 10 acid (VA 10) использована ранее для его потенциометрического определения и показано, что серебро экстрагируется в виде димерного комплекса $(AgR(HR))_2$ [12]. Проведенные нами исследования свидетельствуют, что при экстракции серебра концентрированным раствором (5,2 М) неодеканата натрия, концентрация серебра в органической фазе составляет 156 г/л. Дальнейшее увеличение концентрации серебра приводит к образованию в органической фазе осадков в виде геля, что связано, по-видимому, с полимеризацией экстрагируемого соединения. Концентрированные серебросодержащие органические растворы могут быть получены при использовании в качестве разбавителей толуола, оксилола, бензилового и октилового спиртов, декана. Так, например, при экстракции серебра 2,07 М раствором VA 10 в толуоле получены растворы, содержащие 220 г/л серебра. При этом, наряду с VA 10, в качестве экстрагента для получения концентрированных серебросодержащих растворов можно использовать и Versatic 913 acid (VA 913). Следует также отметить, что при использовании в качестве экстрагента разветвленной 2-этилгексановой кислоты (2ЭГК), получить концентрированные серебросодержащие органические растворы нам не удалось из-за низкой растворимости 2-этилгексаноата серебра в органических разбавителях. Концентрация серебра в органической фазе в данном случае не превышает 5 г/л. Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют, что строение карбоновой кислоты оказывает существенное влияние на экстракцию серебра.

Никель количественно экстрагируется раствором н-каприловой кислоты в декане и ее натриевой формой в виде соединения состава $NiR_2{\cdot}2HR$ или $NiR_2{\cdot}2HR{\cdot}2H_2O$ [13, 14]. В работах [15, 16] показана также возможность эффективной экстракции никеля неодекановой кислотой Versatic 10. При экстракции никеля концентрированным раствором каприловой кислоты (6,3 М) при pH среды 6,1 и времени перемешивания 10 мин концентрация никеля в органической фазе составляет 89,2 г/л, а при экстракции 2,1 М раствором каприловой кислоты, в зависимости от выбранного разбавителя, содержание никеля в экстракте составляет, г/л: 58,5 (изоамиловый спирт), 56,9 (бензиловый спирт), 51,9 (толуол), 48,4 (декан), 45,0 (октиловый спирт). При экстракции никеля в тех же условиях раствором VA 10 концентрация никеля в органической фазе составляет, г/л: 51,7 (изоамиловый спирт), 50,9 (бензиловый спирт), 46,9 (октиловый спирт), 37,7 (толуол), 32,0 (декан). Максимальная концентрация никеля в органической фазе при экстракции концентрированной кислотой VA 10 (5,2 М) составляет 29,6 г/л, и при увеличении его концентрации в органической фазе образуется осадок неодеканата никеля. В свою очередь при экстракции никеля 2,62 М раствором 2-этилгексановой кислоты при pH среды 6,0 и времени перемешивания 10 мин, при использовании в качестве разбавителей толуола и бензилового спирта, получены органические фазы, содержащие 102,7 и 56,2 г/л никеля, соответственно. Таким образом, в отличие от серебра, концентрированные по никелю экстракты могут быть получены при использовании в качестве экстрагента растворов VA 10, а также каприловой и 2-этилгексановой кислот в органических разбавителях различной природы.

Медь, как и никель, количественно экстрагируется растворами различных карбоновых кислот из растворов ее солей. Показано [17], что при экстракции меди алифатическими карбоновыми кислотами (н-бутиловой, н-валерьяновой, н-капроновой, н-гептановой, н-каприловой, н-пеларгоновой и н-каприновой) экстрагируемое соединение имеет состав $(CuR_2{\cdot}2HR)_2$. Экстрагируемое соединение имеет подобный состав и при экстракции меди раствором Versatic 10 в

гексане [18]. Проведенные нами исследования свидетельствуют, что при экстракции меди концентрированным раствором каприловой кислоты при pH 6,5 концентрация меди в органической фазе составляет 11,5 г/л, и при ее увеличении в органической фазе образуется осадок каприлата меди. При экстракции меди 2,1 М раствором каприлата натрия, в зависимости от природы разбавителя, содержание меди в экстракте составляет, г/л: 43,1 (изоамиловый спирт), 40,2 г/л (бензиловый спирт), 33,1 г/л (октиловый спирт), 18,6 г/л (толуол) и 6,3 г/л (декан). В случае экстракции меди концентрированным раствором VA 10 концентрация меди в органической фазе составляет 90,3 г/л и при использовании разбавленных (1,73 М) растворов она составляет, г/л: 51,0 (изоамиловый спирт), 48,9 (бензиловый спирт), 41,0 (толуол) и 39,3 г/л (декан).

Висмут экстрагируется количественно карбоновыми кислотами (жирными кислотами фракции C_7-C_9, высшими карбоновыми кислотами, н-каприловой кислотой) из разбавленных растворов кислородсодержащих кислот при pH ≥0,7 [19]. Каприловой кислотой он экстрагируется в виде сольватированного каприлата состава $BiR_3 \cdot 3HR$. При использовании в качестве экстрагента 1 М раствора каприлата натрия в октане получены экстракты, содержащие 40,8 г/л висмута, и при дальнейшем увеличении концентрации висмута в органической фазе образуются осадки каприлата висмута. Из концентрированных по висмуту (10-50 г/л) растворов хлорной и азотной кислот, в которых висмут находится в виде полиядерного комплекса $Bi_6O_4(OH)_4^{6+}$, он экстрагируется в виде соединения состава $Bi_6O_4(OH)_4R_6 \cdot nHR$. Проведённые исследования по экстракции висмута 2,1 М раствором каприлата натрия из раствора 0,1 М хлорной кислоты, содержащего 102,0 г/л висмута, при объёмном отношении органической и водной фаз, равном 1:2,5, свидетельствуют, что, в зависимости от природы органического разбавителя, концентрация висмута в экстракте составляет, г/л: 172,5 (октиловый спирт), 163,8 (бензиловый спирт), 151,5 (декан), 150,0 (толуол), 146,3 (октан), 82,0 (изоамиловый спирт). Из разбавленных растворов хлорной кислоты висмут экстрагируется натриевой формой Versatic 10 существенно хуже, чем каприловой кислотой. Так при экстракции 1,32 М раствором неодеканата натрия в толуоле концентрация висмута в органической фазе составила 22,2 г/л, а в случае гексана 18,2 г/л. Следует отметить, что при насыщении концентрированного (5,29 М) раствора Versatic 10 висмутом из хлорнокислого раствора получена органическая фаза, похожая по консистенции на жидкий мед и содержащая 250 г/л висмута. При ее растворении в органических растворителях концентрация висмута в растворе составила: в случае гексана – 6,25 г/л, ксилола – 42,0 г/л, бензилового спирта – 86,3 г/л этилового спирта – 180,6 г/л, толуола – 200 г/л. В результате экстракции висмута из разбавленных растворов хлорной кислоты натриевой формой 2-этилгексановой кислоты получены органические растворы содержащие 150 г/л висмута.

Наряду с серебром, никелем, медью и висмутом, карбоновые кислоты могут быть использованы для получения концентрированных растворов каприлатов кобальта, свинца и кадмия. Так, при экстракции данных металлов 3,15 М раствором каприлата натрия в толуоле из водных растворов их нитратов при pH ~7 получены органические растворы, содержащие 30,2 г/л кобальта, 80,6 г/л свинца и 44,8 г/л кадмия. Возможность эффективной экстракции свинца, меди, цинка, никеля, кадмия, кобальта и марганца Versatic 10 показана в работе [20]. Следует отметить, что экстракция исследуемых металлов твёрдыми монокарбоновыми кислотами (лауриновой и стеариновой) затруднена, в связи с плохой растворимостью их лауратов и стеаратов в органических разбавителях.

При получении наночастиц металлов в качестве исходных соединений обычно используют твердые карбоксилаты. Синтез карбоксилатов металлов проводили в результате обменной реакции между натриевой солью соответствующей кислоты и водным раствором нитрата серебра, меди, никеля или висмута:

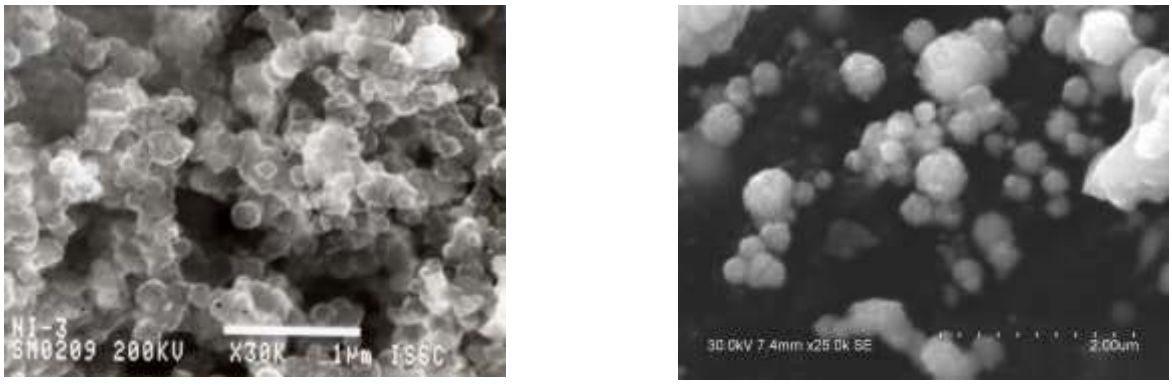
$$z(C_nH_{2n-1}O_2Na)+Me(NO_3)_z \rightarrow (C_nH_{2n-1}O_2)_zMe+zNaNO_3, \quad (1)$$

где z равно 1 для серебра, 2 для меди и никеля, а 3 для висмута.

По реакции обмена между натриевой солью карбоновой кислоты с водным раствором нитрата серебра получены его твёрдые карбоксилаты: бутират, капронат, каприлат, 2-этилгексанат, неодеканат и стеарат серебра, содержащие 55,1; 48,1; 42,0; 42,3; 38,4 и 27,1% серебра,

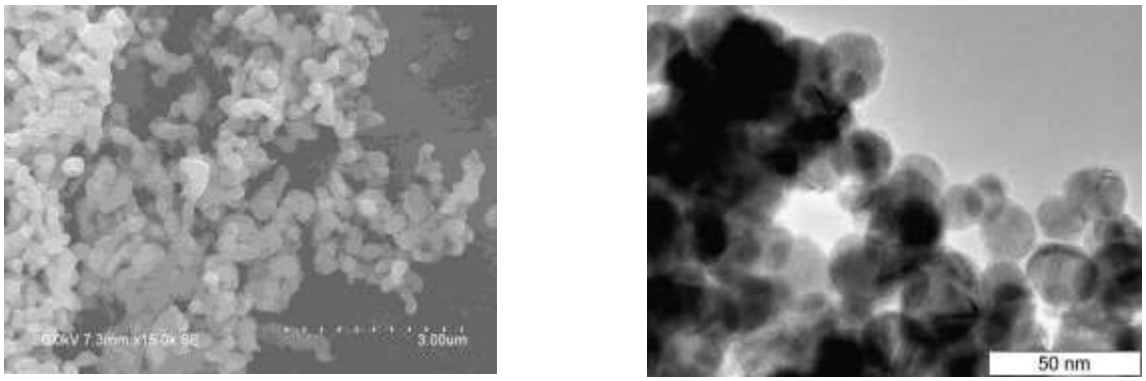
соответственно. В результате синтеза карбоксилатов никеля по реакции обмена между натриевой солью соответствующей кислоты и водным раствором соли никеля (нитрата, хлорида, сульфата) получены каприлат, 2-этилгексаноат, неодеканат, лаурат, стеарат никеля, содержащие, соответственно, 16,8, 16,9, 14,5% 12,6 и 9,1% никеля. При этом степень извлечения никеля в конечный продукт составляет 96-99%. Показана целесообразность синтеза твёрдых карбоксилатов меди по реакции обмена между натриевой солью соответствующей кислоты и водным раствором нитрата меди, в результате чего получены капронат, каприлат, 2-этилгексанат, неодеканат и стеарат меди, содержащие, соответственно, 21,1; 17,9; 18,0; 15,5 и 10,0% меди со степенью извлечения меди в конечный продукт не менее 99%. При насыщении органической фазы висмутом, в случае каприловой кислоты, образуется твёрдый оксогидроксокаприлат состава $Bi_6O_4(OH)_4R_6$, где R – $CH_3(CH_2)_6COO^-$. При этом содержание висмута в данном соединении составляет 56,0%.

Металлсодержащие органические растворы могут быть получены также в результате растворения их карбоксилатов в органических растворителях. Так, растворимость каприлата никеля в каприловой кислоте и органических растворителях снижается в ряду этиленгликоль (82,6 г/л), каприловая кислота (64,0 г/л), октиловый спирт (53,5 г/л), бензиловый спирт (21,2 г/л), толуол (1,7 г/л), октан (1,5 г/л). Каприлат висмута хорошо растворим в каприловой кислоте (295 г/л), что обусловлено образованием сольвата $BiR_3 \cdot 2HR$. Растворимость каприлата меди в каприловой кислоте и органических разбавителях снижается в ряду: толуол (70 г/л) > каприловая кислота (42 г/л) > бензиловый спирт (26 г/л) > октан (18 г/л) > этиловый спирт (10 г/л) > этиленгликоль (1,0 г/л) ~ глицерин (0,92 г/л).



а б

Рис. 1. Электронные микрофотографии частиц никеля, полученных восстановлением – каприлата (а) и экстракта каприлата (б) никеля в бензиловом спирте



а б

Рис. 2. Электронные микрофотографии продуктов, полученных в результате восстановления каприлата меди бензиловым спиртом при 205 °С (а), а также его восстановления в присутствии 0,12 М NaOH при 170 °С (б)

Проведённые исследования по восстановлению каприлата и экстракта каприлата никеля (концентрация никеля 16,8 г/л) в бензиловом спирте свидетельствуют, что процесс восстановления заканчивается примерно через час после начала кипения. Полученные при этом частицы, согласно рентгенографическим данным, представляют собой металлический никель. Рентгенограммы имеют дифракционные максимумы при 2Θ = 44,5°; 51,98° и 76,4°, которые относятся к кристаллографическим плоскостям (111), (200) и (220), соответственно. Размер частиц никеля, рассчитанный по рентгенографическим данным, составляет 22 нм. Однако исследования образцов методом растровой электронной микроскопии свидетельствуют, что это преимущественно сферические частицы размером порядка 200 нм (рис. 1).

В результате восстановления экстракта каприлата меди в бензиловом спирте (концентрация меди 17,9 г/л) при температуре 205 ºС каприлат меди довольно быстро (30 мин) превращается в закись меди (Cu_2O) и затем медленно (в течение 3 ч) восстанавливается до металлической меди. Полученные при этом частицы, согласно рентгенографическим данным, представляют собой металлическую медь, а по данным растровой электронной микроскопии – это преимущественно сферические частицы размером от 100 до 200 нм (рис. 2, а). Следует отметить, что проведение процесса в слабощелочной среде (0,12 М NaOH) при температуре 170ºС в течение 40 мин позволяет получать порошок металлической меди с размером частиц 10-30 нм (рис. 2, б).

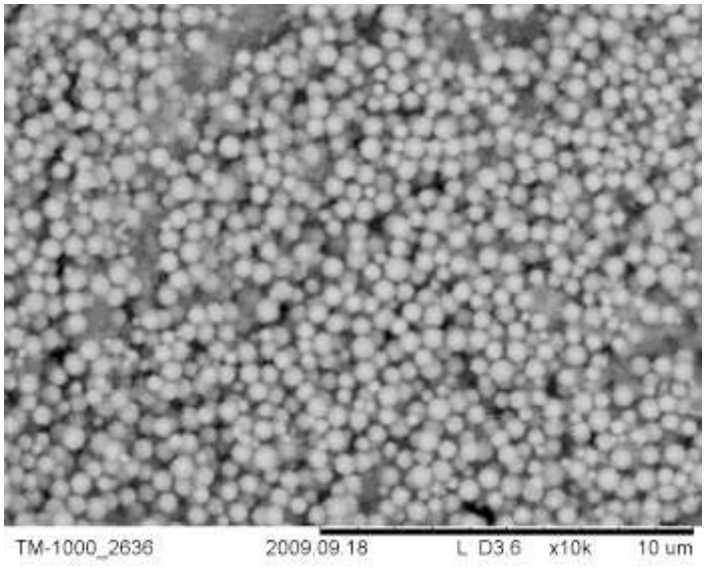


Рис. 3. Электронная микрофотография порошка металлического висмута, полученного в результате восстановления экстракта каприлата висмута в бензиловом спирте при 200°С в течение 2 ч

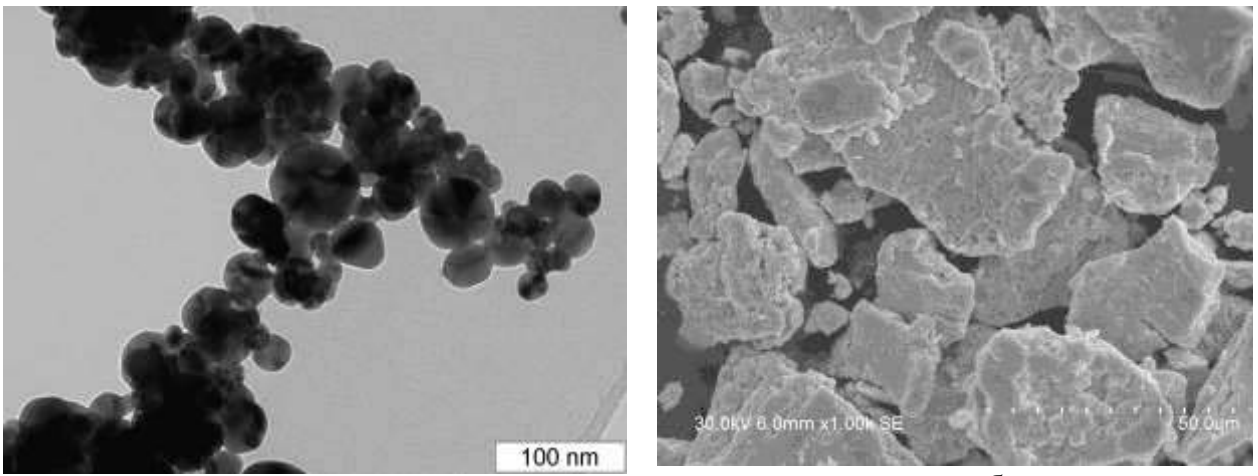
В результате восстановления экстракта каприлата висмута в бензиловом спирте (концентрация висмута – 56,0 г/л) в течение 2-х ч при температуре 200ºС получен порошок металлического висмута сферической формы с размером частиц 100-300 нм (рис. 3). По данным рентгенофазового анализа висмут находится в металлической форме, а рефлексы, соответствующие примесным формам, отсутствуют.

Размер частиц серебра, полученных термическим разложением бутирата, капроната, каприлата и стеарата серебра, согласно рентгенографическим данным, составляет порядка 40–80 нм, но они связаны в прочные, недиспергируемые в органических растворителях агломераты размером 10–60 мкм. С целью получения наночастиц серебра в виде отдельных частиц рассмотрен вариант восстановления каприлата серебра в этиленгликоле. На рис. 4 а приведена электронная микрофотография порошка металлического серебра, полученного в результате восстановления каприлата серебра этиленгликолем при температуре 150°С. Из рисунка видно, что частицы имеют форму, близкую к сферической, а проведённый расчёт распределения частиц по размерам свидетельствует, что в случае восстановления каприлата серебра основной

массив наночастиц серебра имеет диаметр 10–50 нм со средним размером 32 нм. Для сравнения, на рис. 4 б приведена также полученная методом РЭМ электронная микрофотография металлического серебра, полученного термическим разложением каприлата серебра на воздухе при 200°С.

В процессе восстановления экстракта неодеканата серебра в бензиловом спирте с концентрацией серебра 0,2 М при температуре 180ºС и времени восстановления 30 мин образуются треугольные и гексагональные пластины с размерами сторон примерно 0,5–2 мкм и толщиной 40–60 нм (рис. 5). Кроме пластин образуются также декаэдры и другие полиэдры размерами 200–500 нм. На дифрактограмме данного образца наблюдаются рефлексы, соответствующие металлическому серебру, с уширением основания. Анализ профиля линий дает два распределения по размерам: более 200 нм и 50 нм. Увеличение времени синтеза, как и в случае меньших концентраций серебра, приводит к коагуляции частиц. В данном случае, ввиду заметных различий линейных размеров, пластины могут быть отделены от полиэдров фильтрованием или седиментацией.

Полученные несферические частицы стабилизированы неодекановой кислотой, которая в отличие от полимерных стабилизаторов может быть удалена при термическом отжиге при более низких температурах. Так, например, из данных термического анализа образца металлического серебра, полученного при восстановлении экстракта серебра при 180°С и концентрации серебра 0,04 М, следует, что разложение органической компоненты при нагревании происходит при температуре 200-300°С. При этом, согласно данным термогравиметрии, содержание органической стабилизирующей пленки на частицах серебра не превышает вес. 1%. Поэтому данные серебряные частицы перспективны для использования в чернилах и пастах для создания токопроводящих элементов и слоев на различных подложках – стекле, керамике, а также чувствительных к температуре полимерных пленках.



а б

Рис. 4. Электронные микрофотографии порошков металлического серебра, полученных в результате восстановления каприлата серебра в этиленгликоле (а), а также термическим разложением каприлата серебра (б)

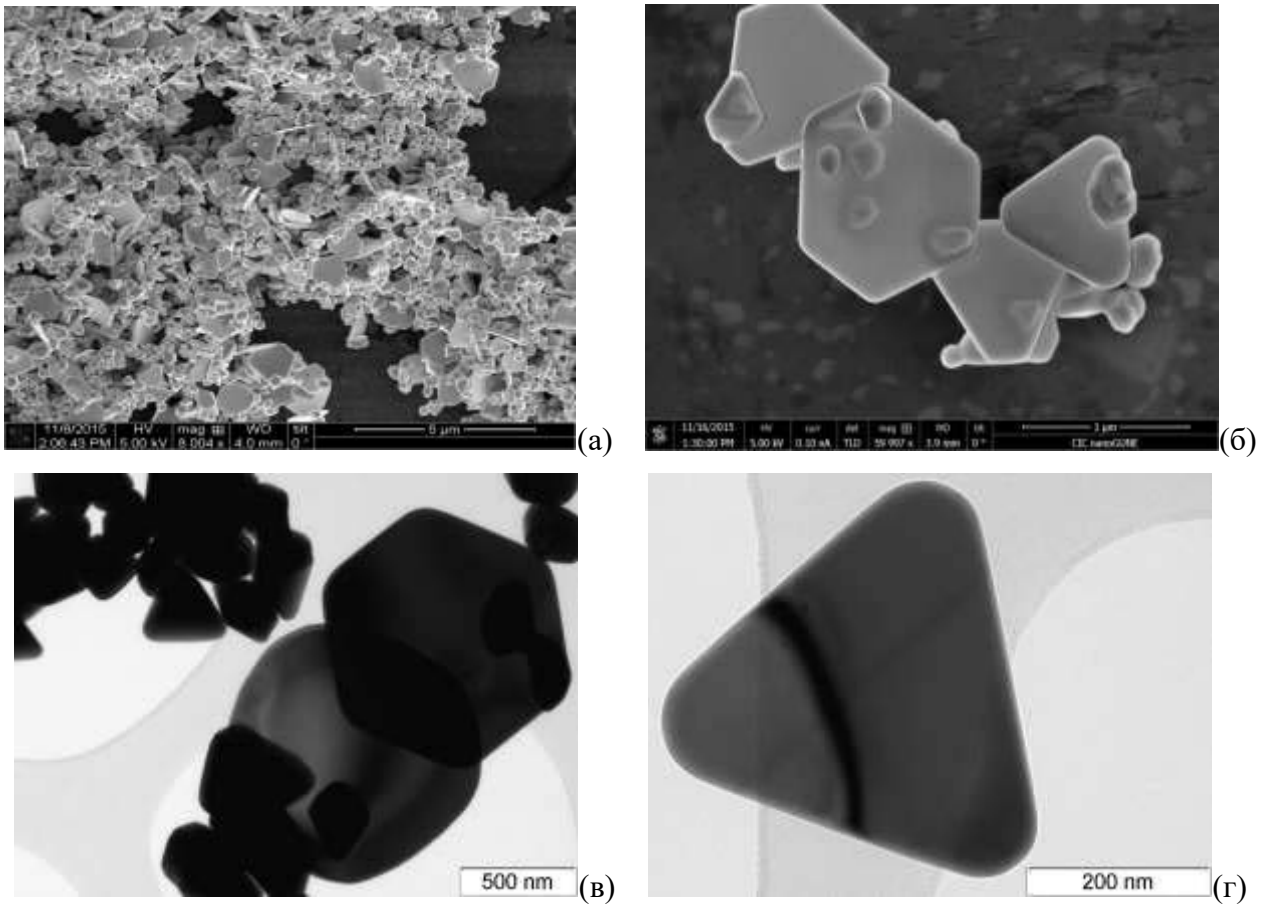


Рис. 5. Электронные микрофотографии продуктов восстановления раствора неодеканата серебра в бензиловом спирте, полученные методом РЭМ (а, б) и ПЭМ (в, г)

Как следует из данных термического анализа, содержание органических примесей в частицах серебра не превышает 1%, и они могут быть удалены нагреванием при температуре порядка 250°С.

Разработаны и исследованы токопроводящие чернила для струйной печати с высоким содержанием наночастиц серебра, диспергированных в бутилгликольацетате, с добавлением органической соли серебра, полимерного ПАВ, а также полимера для повышения адгезии к полиимиду [21]. Установлено, что наночастицы серебра стабильно диспергированы в растворителе за счет взаимодействия органической соли серебра и полимерного ПАВ. Это обеспечивает необходимую для струйной печати низкую вязкость (10-11 мПа×с). Проведена печать тестовых изображений на лабораторном струйном принтере, оснащенном промышленной мелкокапельной печатной головой, с последующим отжигом полученных элементов при 150-250 ^{0}С и исследованы их структурные и электрические свойства. Установлено, что наличие полимерного ПАВ препятствует формированию электропроводящего слоя при температурах ниже температуры его разложения (примерно 220-250 ^{0}С), что приводит к высокому электрическому сопротивлению слоя. При температурах отжига выше температуры разложения полимерного ПАВ формируется плотный слой с низким электрическим сопротивлением. Его образованию способствует адгезивный полимер, а также соль серебра, которая формирует контакты между наночастицами и заполняет пустоты между ними.

С целью наиболее полного заполнения наночастицами серебра объёма пор в электродных устройствах, используемых для измерения биоэлектрических потенциалов, исследовано модифицирование алюмокремниевой оксидной керамической диафрагмы частицами серебра. Нанесение серебра в поры керамической диафрагмы осуществляли в результате ее пропитки раствором неодеканата серебра в толуоле с концентрацией серебра 220 г/л в течение 2 ч, вы-

держивали смесь в течение 20 ч, отделяли серебросодержащую керамику от раствора декантацией, сушили ее при 100°С и прокаливали при 230°С в атмосфере воздуха. Согласно рентгенографическим данным серебро в образце находится в виде металла. Послойный рентгеновский микроанализ полученных пластин методом EDX показал, что значение относительной массы серебра меняется от 48 до 16 масс.% от поверхности к объёму.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект №15-13-00113.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гусев А.И., Ремпель А.А.* Нанокристаллические материалы. – М.: Физматлит, 2001. – 224 с.
2. *Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А.* Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. – М.: ООО «Азбука–2000», 2006. – 156 с.
3. *Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В.* Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // Успехи химии. – 2008. – Т. 77. – № 3. – С. 24-269.
4. *Fievet F., Lagier J.P., Figlarz M.* Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Polyol Process // MRS Bull. – 1989. – Vol.14. – P. 29-34.
5. *Панфилова Е.В., Хлебцов Б.Н., Буров А.М., Хлебцов Н.Г.* Исследование параметров реакции полиольного синтеза, контролирующих высокий выход серебряных нанокубиков // Коллоид. журн. – 2012. – Т. 74. – № 1. – С. 104-114.
6. *Goia C., Matijevic E., Goia D.V.* Preparation of colloidal bismuth particles in polyols // J. Mater. Res. – 2005. – Vol. 20(6). – P. 1507-1514.
7. *Carroll K.J., Reveles J.U., Shultz M.D., Khanna S.N., Carpenter E.E.* Preparation of elemental Cu and Ni nanoparticles by the polyol method: An experimental and theoretical approach // J. Phys. Chem. – 2011. – Vol. 115. – P. 2656-2664.
8. *Ляхов Н.З., Юхин Ю.М., Тухтаев Р.К., Мищенко К.В., Титков А.И., Логутенко О.А.* Получение металлических нанопорошков восстановлением в органических жидкостях // Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. – № 22. – С. 409-416.
9. *Гиндин Л.М.* Экстракционные процессы и их применение. – М.: Наука, 1984. – 144 с.
10. *Холькин А.И., Патрушева Т.Н.* Экстракционно-пиролитический метод: получение функциональных оксидных материалов. – М.: КомКнига, 2006. – 288 с.
11. *Гиндин Л.М., Васильева А.А., Иванов И.М.* Экстракция висмута, сурьмы и серебра алифатическими монокарбоновыми кислотами // Журнал неорганической химии. – 1965. – Т.Х. – Вып. 2. – С. 497-501.
12. *Tait B.K.* Two-phase potentiometric metal extraction titrations of silver (I), copper (II) and cadmium (II) using some cation-exchengers as extractants // Talanta. – 1995. – Vol. 42(1). – P.137-142.
13. *Гиндин Л.М., Холькин А.И.* Экстракционное распределение каприлатов кобальта и никеля между водой и каприловой кислотой // Изв. Сиб. отд. АН СССР. – 1966. – № 11. – Вып. 3. – С. 23-30.
14. *Бырько В.М., Баевская Г.М., Раковский Э.Е.* Экстракция никеля (II) н-каприловой кислотой // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. хим. – 1972. – № 5. – С. 567-569.
15. *Jääskeläinen E., Paatero E.* Characterisation of organic phase species in the extraction of nickel by pre-neutralised Versatic 10 // Hydrometallurgy. – 2000. – Vol. 55(2). – P. 181-200.
16. *Preez R., Kotze M., Nel G., Doneǵan S., Masiiwa H.* Solvent extraction test work to evaluate a Versatic 10 / Nicksyn^{TM} synergistic system for nickel-calcium separation // The forth Southern African Conference on Base Metals. – 2007. – P. 193–209.
17. *Kojima R., Uchida M., Tanaka M.* Extraction of copper (II) with aliphatic carboxylic acids // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1970. – Vol. 32(4). – P. 1333-1340.
18. *Inove K., Amano H., Yayama Y., Nakamori I.* Extraction equilibrium of copper by Versatic acid // J. Chemical Enginering of Japan. – 1980. – Vol. 13(4). – P.281-285.
19. *Удалова Т.А., Юхин Ю.М.* Экстракция висмута карбоновыми кислотами // Журн. неорган. химии. – 1995. – Т. 10. – № 12. – С. 2072-2077.

20. *Gotfryd L., Pietek G., Szotomicki Z., Becker K., Piwowonska J.* Neodecanoic acid as extractant of selected non-ferrous metals // Physicochem. Probl. Miner. Process. – 2015. – Vol. 51(2). – P. 435-445.
21. *Titkov A.I., Bukhanets O.G., Gadirov R.G., Yukhin Yu.M., Lyakhov N.Z.* Conductive inks for inkjet printing based on composition of nanoparticles and organic silver salt // Inorg. Mater.: Appl. Res. – 2015. – Vol. 6.(4). – P. 375-381.

EXTRACTS AS PRECURSORS IN THE PRODUCTION OF METALLIC POWDERS AND COATINGS BY THE EXTRACTION-PYROLYTIC METHOD

Yu.M. Yukhin, A.I. Titkov, O.A. Logutenko, K.V. Mishchenko, N.Z. Lyakhov

Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

The process of extraction of copper, silver, bismuth, nickel, lead and cadmium with carboxylic acids from the solutions of their salts resulting in the production of the concentrated metal-containing organic solutions and their crystalline salts has been studied. It was found that the nature of carboxylic acid has a significant effect on the extraction of silver and concentrated silver-containing solutions can be obtained by using a branched neodecanoic acid as the extractant. In the case of bismuth, copper, and nickel, the concentrated organic solutions can be obtained when extracting these metals from aqueous solutions of their salts with neodecanoic, caprylic or 2-ethylhexanoic acids. The concentrated nickel and copper solutions can also be obtained by dissolving their solid carboxylates in various organic solvents.

The preparation of metal powders or their alloys, consisting of particles of both micron and submicron sizes, was shown to be possible by reducing the metal carboxylates when heated in benzyl alcohol or ethylene glycol. A method for synthesizing nonspherical silver nanoparticles by reducing liquid extract of silver neodecanoate in benzyl alcohol has been developed. The method is simple and does not require the use of polyvinylpyrrolidone, sodium citrate or special methods using pre-synthesized nuclei. It has been found that triangular and hexagonal plates, as well as particles of pentagonal form and polyhedrons, are formed as a result of the reduction. The sizes of the obtained plates, depending on the synthesis conditions, vary from 80 nm to 2 μm. It was shown that the concentrated silver-containing solutions can be used as inks to create test conductive patterns, as well as in order to fill more completely the volume of the pores in aluminum-silicon electrode devices used for recording bioelectric potentials.

This work was supported by the Russian Science Foundation, research project No. 15-13-00113.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИНЕТИКУ ОСАЖДЕНИЯ ФЕРРИ-ИОНОВ В ФОРМЕ КОМПЛЕКСНЫХ ОСНОВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В.М. Пискунов [1], *С.В. Пискунова* [2]

[1] Филиал РГП НЦ КПМС ВНИИцветмет, г. Усть-Каменогорск, Казахстан
[2] СПГМТУ, г. Санкт-Петербург, Россия

В процессе атмосферного высокотемпературного и автоклавного сернокислотного выщелачивания полиметаллического сульфидного и окисленного сырья за счет окисления халькопирита, пирротина, пирита и разложения ферритов в сульфатные растворы переходит значительное количество ферри-ионов. Такие растворы подвергают очистке от железа и других примесей с получением кристаллических осадков за счет добавления в раствор щелочных ионов /1/. Целью наших исследований являлось изучение влияния температуры на некоторые кинетические закономерности осаждения ферри-иона в форме комплексных основных солей (ярозитов) вида $MFe_3(OH)_6(SO_4)_2$, где M – ионы H_3O^+, K^+, Na^+ и NH^+_4.

Влияние температуры в интервале 100-160ºС на кинетику осаждения ферри-иона изучалось при постоянных значениях исходной концентрации ферри-иона 0,45 г-ион/дм^3, серной кислоты 0,2 г-моль/дм^3 и сульфата цинка 2,0 г-моль/дм^3.

Опыты проводились в автоклаве с титановым реактором емк. 0,5 дм^3 при механическом перемешивании и автоматическим поддержанием заданной температуры. Объем заливаемого в реактор раствора составлял 0,35 дм^3.

Продолжительность опытов составляла 4 час. или 14,4х10^3 с. В процессе экспериментов отбирались пробы растворов с интервалами 600-3600 с в зависимости от ожидаемых скоростей осаждения ферри-ионов. Пробы фильтровались и анализировались на содержание ферри-иона перманганато-метрическим методом. По полученным экспериментальным данным были построены кинетические кривые и графики зависимости скоростей осаждения ферри-ионов от времени.

Первоначально были проведены эксперименты по осаждению ферри-ионов в форме гидрониевого ярозита – $H_3OFe_3(OH)_6(SO_4)_2$ (без добавления в раствор щелочных ионов). Результаты экспериментов представлены на рис. 1.

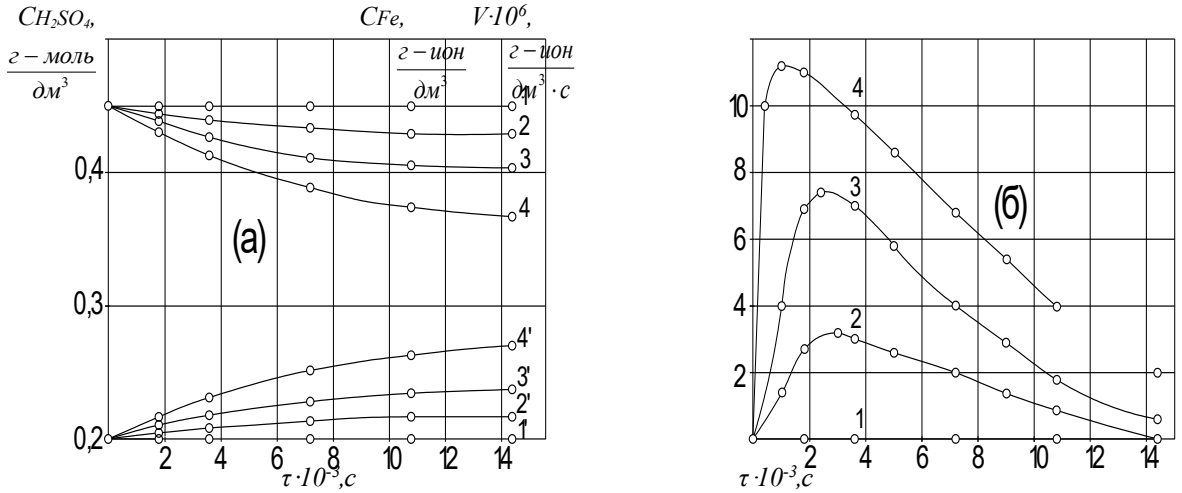


Рис. 1. Кинетика осаждения железа (III) в отсутствии ионов щелочных металлов:
(а) – Зависимость остаточной концентрации железа (1,2,3,4) и серной кислоты (1',2',3',4') и
(б) – скорости осаждения железа от продолжительности процесса при температуре,
ºС: 1,1'-100; 2,2'-120; 3,3'-140; 4,4'-160

Как явствует из рис.1, в отсутствии в растворе щелочных ионов при температуре 100ºС осаждение ферри-ионов практически не происходит. На всем временном интервале концентрация Fe^{+3} остается постоянной (C_{Fe}=0,45 г-ион/дм³ = const) при неизменной концентрации серной кислоты (C_{H2SO4}=0,2 г-моль/дм^3), скорость осаждения V=0. Это говорит о том, что при температуре 100ºС недостаточно условий для зарождения твердой фазы гидрониевого ярозита.

С повышением температуры до 160ºС скорости осаждения ферри-иона заметно возрастают, достигая максимума в интервале 1,2-3,2·10^3 с. Установлено, что при 120 ºС V_{max} = 3,2·10^{-6} г-ион/дм^3·с, при 140ºС V_{max} = 7,5·10^{-6} г-ион/дм^3·с, при 160ºС V_{max} = 11,2·10^{-6} г-ион/дм^3·с. Для столь низких скоростей осаждения характерна и невысокая степень гидролиза ферриона: при 120 ºС она составила 4,6%, при 140 ºС-10,6%, при 160ºС-18,4%.

Известно, что ионы щелочных металлов и аммония оказывают заметное влияние на кинетику и механизм осаждения ферри-ионов /2/. В следующей серии экспериментов исследовалось влияние температуры на кинетику осаждения Fe^{+3} в форме натриевого, аммониевого и калиевого ярозиты.

Щелочные ионы вводили в реактор автоклава в виде их сульфатов в количестве 1,1 от стехиометрически необходимого на связывание ферри-иона в соответствующую комплексную соль. Для предотвращения преждевременного осаждения ферри-иона требуемые количества сульфатов K, Na и NH_4 запаивались в стеклянные ампулы.

Предварительно в реактор автоклава помещалась стеклянная ампула с соответствующей добавкой и заливалось 0,35 дм^3 раствора заданного состава. Автоклав нагревался до требуемой температуры и включалось перемешивание. В момент разрушения ампулы о лопасти мешалки фиксировалось начало опыта. Результаты экспериментов представлены на рис. 2-4.

Установлено, что в процессе осаждения ферри-иона в форме натриевого и аммониевого ярозитов при температуре 100ºС за период 14,4x10^3 с скорости осаждения не достигают максимума. Исходя из характера соответствующих кинетических кривых, можно утверждать, что при данных условиях весь рассмотренный период осаждения является периодом зарождения твердой фазы /3/.

Повышение температуры приводит к резкому увеличению скорости и сокращению времени достижения максимальной скорости осаждения ферри-иона. Так, с увеличением температуры до 160ºС максимальная скорость осаждения ферри-иона в форме калиевого ярозита увеличивается по сравнению с гидрониевым ярозитом в 100 раз и достигает значения 1,4x10^{-3} г-ион/дм^3.с, время достижения V_{max} сокращается в 10 раз и становится равным 113 с. Степень осаждения ферри-иона в калиевый ярозит остается высокой (η>80%) на протяжении всего выбранного температурного интервала несмотря на то, что концентрация серной кислот к концу процесса осаждения увеличивается до 0,6 г-моль/дм^3. Наиболее существенно влияние температуры на полноту осаждения ферри-иона в калиевый ярозит наблюдается в интервале 100-140 ºС. В интервале 140-160 ºС степень осаждения меняется незначительно и находится на уровне 97%.

По характеру зависимостей V_{max} , τ_{max} и степени осаждения от температуры в процессе осаждения ферри-иона в Na- и NH_4-ярозиты можно отметить более существенное влияние температуры процесса на его кинетические характеристики, что связано с меньшей активностью ионов Na и NH_4 по сравнению с ионами K. Значения V_{max}, τ_{max} и степени осаждения ферри-иона в Na и NH_4-ярозиты близки и характер их изменения идентичен. С повышением температуры со 100 до 160ºС V_{max} достигает: для Na-ярозита - 4,6x10^{-4}, для NH_4-ярозита – 4,9x10^{-4} г-ион/дм^3.с; τ_{max} уменьшаются до 206 и 220 с, а степень осаждения ферри-иона возрастает: для Na-ярозита – с 6 до 87%, для NH_4-ярозита – с 11 до 91%.

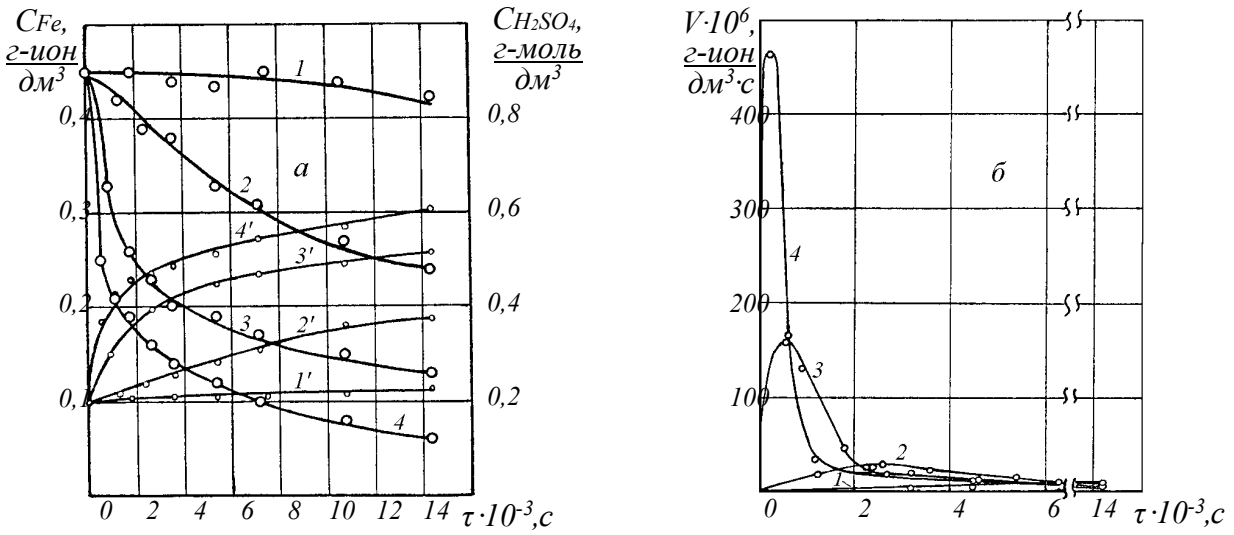


Рис. 2. Кинетика осаждения железа (III) в присутствии ионов натрия *

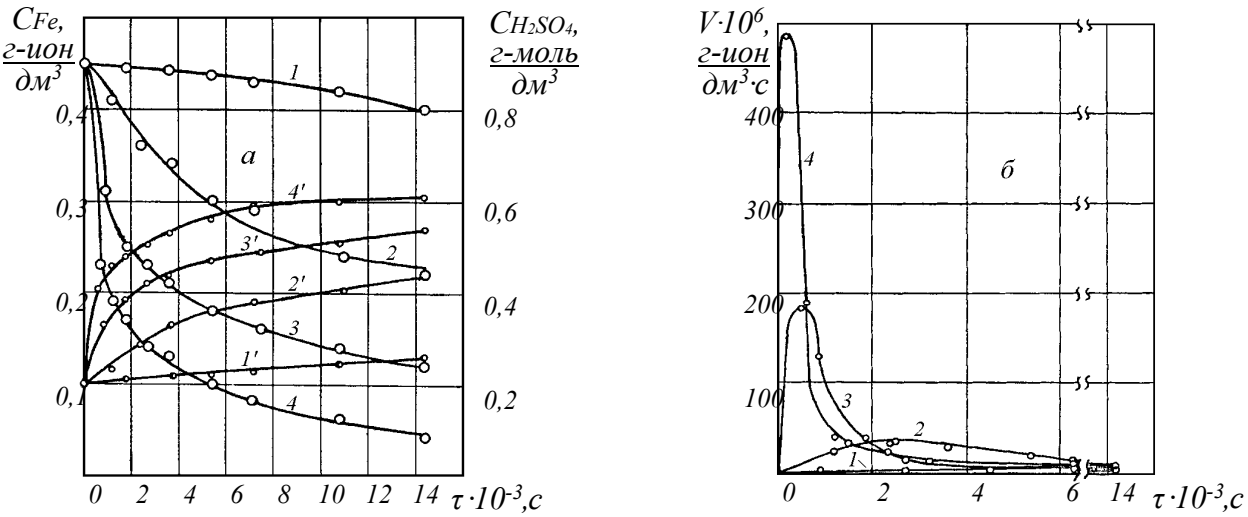


Рис. 3. Кинетика осаждения железа (III) в присутствии ионов аммония *

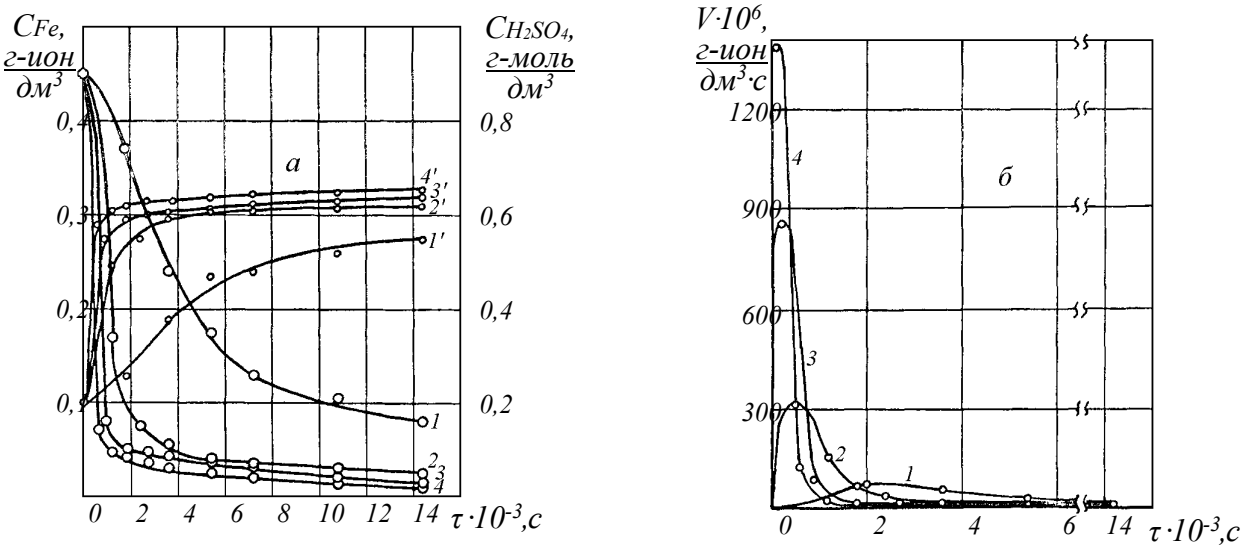


Рис. 4. Кинетика осаждения железа (III) в присутствии ионов калия *

** (а) – Зависимость остаточной концентрации железа (1,2,3,4) и серной кислоты (1',2',3',4') и (б) – скорости осаждения железа от продолжительности процесса при температуре, °С: 1,1'-100; 2,2'-120; 3,3'-140; 4,4'-160.

Выполненные исследования показали, что температура является одним из существенных факторов, влияющих на процесс осаждения ферри-ионов из сульфатных цинковых растворов в форме комплексных основных солей, особенно в присутствии в растворе щелочных ионов. Причем, наиболее эффективно осаждение Fe^{+3} происходит в форме калиевого ярозита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sadykov S.B., Piskunov V.M., Naboychenko S.S. Single stage presser leaching of the Zinc concentrates in presence potassium bearing reagents./Theoretical Faundation of Chemical Engineering, 5S, 2007.
2. Dutrizak J.E. Faktors affecting alkali jarosite precipitation /Met.Trans.,1983, v.14 № 1-4, p.531-539.
3. Limpo J.L., Luis A. Siguin D. Cinetica y mecanismo de la precipitathion del hiero como jrosita. /Rev.Metal. CENIM. 1976, v. 12, №3, p. 123-135.

THE EFFECT OF TEMPERATURE ON THE KINETICS OF PRECIPITATION OF FERRI-IONS IN FORM OF COMPLEX BASIC COMPOUNDS

V.M. Piskunov [1], *S.V. Piskunova* [2]

[1] Affiliate of RSE «NE CPMRM RK» «VNIItsvetmet», Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

[2] Saint Petersburg State Maritime Technical University, Saint Petersburg, Russia

In the process of atmospheric high-temperature and autoclave sulfuric-acid leaching of polymetallic sulphide and oxidized raw materials, a significant amount of ferri-ions transfers into sulfate solutions by oxidation of chalcopyrite, pyrrhotine, pyrite, and the decomposition of ferrites. Such solutions are subjected to purification from ferrum and other impurities to obtain crystalline precipitates by adding alkaline ions to the solution [1].. The purpose of our research was the study of the effect of temperature on kinetics of precipitation of the ferri-ion in the form of complex basic salts (jarosites) of the $MFe_3(OH)_6(SO_4)_2$ type, where M – ions of H_3O^+, K^+, Na^+ and NH^+_4.

The effect of temperature in the range of 100-160°C was studied at constant values of the initial ferri-ion concentration of 0.45 g-ion/dm^3, sulfuric acid 0.2 g-mol/dm^3 and zinc sulfate 2.0 g-mol/dm^3. The experiments were carried out in an autoclave with titanium reactor volume of 0.5 dm^3 and mechanical stirring and automatic maintenance of the prescribed temperature. The duration of the experiments was 4 hours or $14.4x10^3$ s.

Initially, experiments were carried out on the precipitation of ferri-ions in the form of hydronium jarosite $H_3OFe_3(OH)_6(SO_4)_2$ (without addition of alkaline ions to the initial solution).

It was found that in the absence of alkaline ions in the solution at a temperature of 100°C, precipitation of ferri-ions does not occur. Over the entire period, the concentration of Fe^{+3} remains unchanged (C_{Fe} = 0.45 g-ion/dm^3 = const) with unchanged concentration of sulfuric acid (C_{H2SO4} = 0.2 g-mol/dm^3), the precipitation rate V = 0. It means that the temperature of 100 ºC is insufficient condition for the formation of a solid phase of hydronium jarosite.

As the temperature increased to 160 ° C, the precipitation rates of the ferri-ion increase appreciably, reaching a maximum value in the range of $1.2\text{-}3.2\cdot10^3$ s. It was found that at 120°C V_{max} = 3.2×10^{-6} g-ion/dm^3 s, at 140°C $V_{max} = 7.5\times10^{-6}$ g-ion/dm^3 s, at 160°C $V_{max} = 11.2\times10^{-6}$ g-ion/dm^3 s. For such low precipitation rates of Fe^{+3} a low degree of ferri-ion hydrolysis is typical: at 120°C it was 4.6%, at 140°C -10.6%, at 160 °C -18.4%.

The ions of alkali metals and ammonium have a noticeable effect on the kinetics and mechanism of ferri-ion precipitation [2]. The next series of experiments studied the effect of temperature on the kinetics of the precipitation of Fe^{+3} in the form of natrium, ammonium, and potassium jarosite.

It was found that during the precipitation of the ferri-ion in the form of natrium and ammonium jarosites the precipitation rates do not reach the maximum at temperature of 100 ° C for the period of 14.4×10^3 s. On the basis of the nature of the corresponding kinetic curves, it is possible to state that the entire period of precipitation which was studied is the period of the solid phase formation under the given conditions [3].

An increase in temperature leads to a dramatic increase in the rate and reduction of the time required to reach the maximum precipitation rate for the ferri-ion. Thus, with an increase in temperature to 160 °C, the maximum precipitation rate of the ferri-ion in the form of potassium jarosite increases by 100 times in comparison with hydronium jarosite and reaches the values of 1.4×10^{-3} g-ion/dm^3.s, the time required to reach V_{max} is reduces by 10 times and is 113 s. The degree of ferri-ion precipitation into potassium jarosite remains high (η> 80%) throughout the entire chosen temperature range, despite the fact that the concentration of sulfuric acid increases to 0.6 g-mol/dm^3 at the end of the precipitation process. The most significant effect of temperature on the completeness of ferri-ion precipitation into the potassium jarosite is observed in the range of 100-140 ºC. In the range of 140-160ºC the degree of precipitation changes insignificantly and is at the level of 97%.

The values V_{max}, τ_{max} and the degree of ferri-ion precipitation into Na and NH_4-jarosites are similar and the character of their change is identical. With the increase in temperature from 100 to 160ºC V_{max} reaches: for Na-jarosite - 4.6×10^{-4}, for NH_4-jarosite - 4.9×10^{-4} g-ion/dm^3.s; τ_{max} decrease to 206 and 220 s, and the degree of ferri-ion precipitation increases: for Na-jarosite – from 6 to 87%, for NH_4-jarosite - from 11 to 91%.

The studies show that the temperature is one of the significant factors affecting the process of ferri-ions precipitation from sulfate zinc solutions in the form of complex basic salts, especially in the presence of alkaline ions in solution. Moreover, the most efficient precipitation of Fe^{+3} occurs in the form of potassium jarosite.

REFERENCES

1. Sadykov S.B., Piskunov V.M., Naboychenko S.S. Single stage presser leaching of the Zinc concentrates in presence potassium bearing reagents./Theoretical Faundation of Chemical Engineering, 5S, 2007.
2. Dutrizak J.E. Faktors affecting alkali jarosite precipitation /Met.Trans.,1983, v.14 № 1-4, p. 531-539.
3. Limpo J.L., Luis A. Siguin D. Cinetica y mecanismo de la precipitathion del hiero como jrosita. /Rev.Metal. CENIM. 1976, v. 12, №3, p. 123-135.

ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
PYROMETALLURGICAL PROCESSES

РАБОТА ПЕЧЕЙ ВЗВЕШЕННОЙ ПЛАВКИ В ЗАПОЛЯРНОМ ФИЛИАЛЕ ПАО «ГМК «НОРИЛЬСКИЙ НИКЕЛЬ» ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

С.Г. Анапольская, Р.А. Марчук, А.Ф. Петров, А.И. Юрьев

ЗФ ПАО «ГМК «Норильский никель», г. Норильск, Россия

В Заполярном филиале ПАО «ГМК «Норильский никель» (ЗФ) с 1981 года эксплуатируются две печи взвешенной плавки (ПВП). ПВП предназначены для переработки в автогенном режиме концентратов цветных металлов, содержащих не менее 32 % сульфидной серы.

В последние годы наблюдается тенденция снижения доли сульфидных цветных металлов в сырье, а также увеличение в нем доли нерудной составляющей. Нерудная составляющая представлена тугоплавкими соединениями, в том числе магнетитом.

В 2016 году проблема снижения энергосодержания сырья стала еще более актуальной. Причиной этого является замена высокоэнергетического никелево-пирротинового концентрата Талнахской обогатительной фабрики (НПК ТОФ) смесью из трех концентратов: НПК ТОФ, всего объема никелевого концентрата Норильской обогатительной фабрики (НК НОФ) в связи с закрытием Никелевого завода, и лежалого пирротинового концентрата Кайерканского угольного разреза (ЛПК КУР). Содержание сульфидной серы в этих концентратах в 2016 году составляло 30,31 %, 18,67 % и 25,63 % соответственно.

На рисунке 1 представлена динамика изменения содержания серы в сгущенном никель-сульфидном концентрате (СНСК) за период 2015-2016 гг.

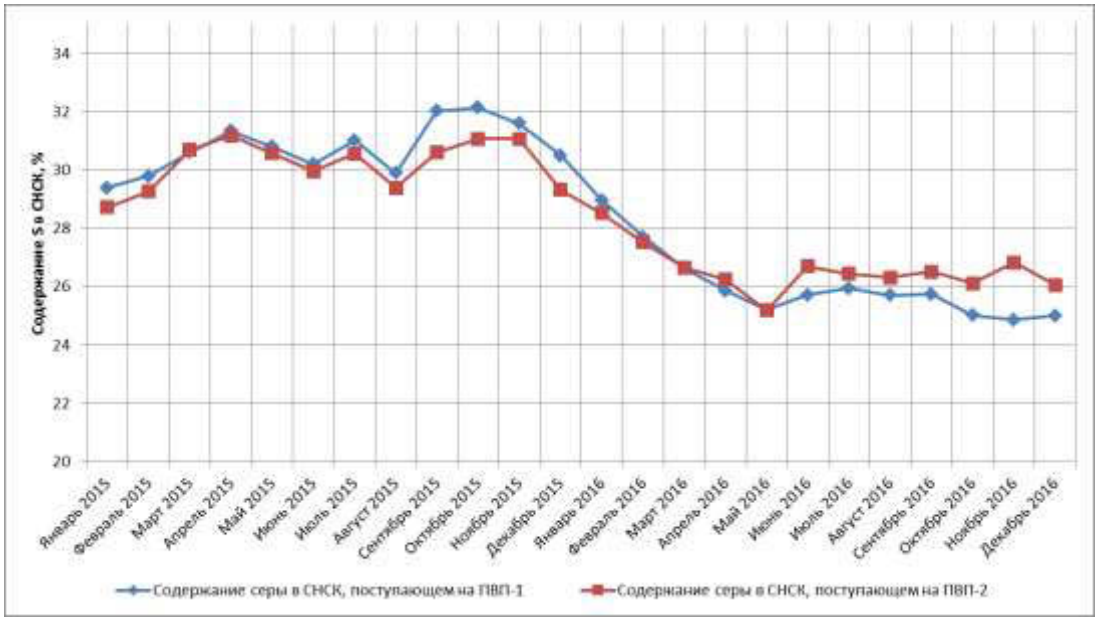


Рис. 1. Динамика изменения содержания серы в СНСК за период 2015-2016 гг.

Известно, что снижение энергетического потенциала сырья приводит к уменьшению количества тепла экзотермических реакций, что негативно отражается на тепловом режиме работы печей и влечет за собой образование настылей в печах [1].

Учитывая представленную динамику в сентябре-ноябре 2015 года в рамках планового ремонта была произведена модернизация ПВП-1.Модернизация включала в себя:

- установку распылителя шихты, снабженного фурмой для подачи природного газа в центр реакционной шахты, а также вводом кислорода по кольцу;
- установку в свод отстойника кислородно-топливных горелок;
- установку кессонов нового типа для охлаждения.

Вышеописанные усовершенствования позволяют перерабатывать на ПВП-1 сырье, содержащее меньше серы сульфидной,в сравнении с сырьем для ПВП-2.

В 2014 году на ПВП-2 году проведен стандартный капитальный ремонт без модернизации.

В переходный период до выхода ТОФ на проектные показатели по содержанию серы до 33,66 %, как и ожидалось, в смеси концентратов содержание серы находилось на уровне 24-25%. Данный факт повлек образование настылей в печах ПВП.

Проведенный в 2016 году мониторинг работы печей [2] показал, что местом локализации настыли в ПВП-1 является шлаковый торец печи (рисунок 2). Основными причинами образования настыли явились недостаток тепла в печи в связи с низким содержанием серы в сырье, а также вынужденная работа печи с получением богатых по содержанию цветных металлов штейнов. Работа на богатые штейны обусловлена снижением поступления на плавку балластного азота с кислородно-воздушной смесью для поддержания теплового баланса. С этой целью увеличивали обогащение дутья кислородом, коэффициент кислород/шихта.

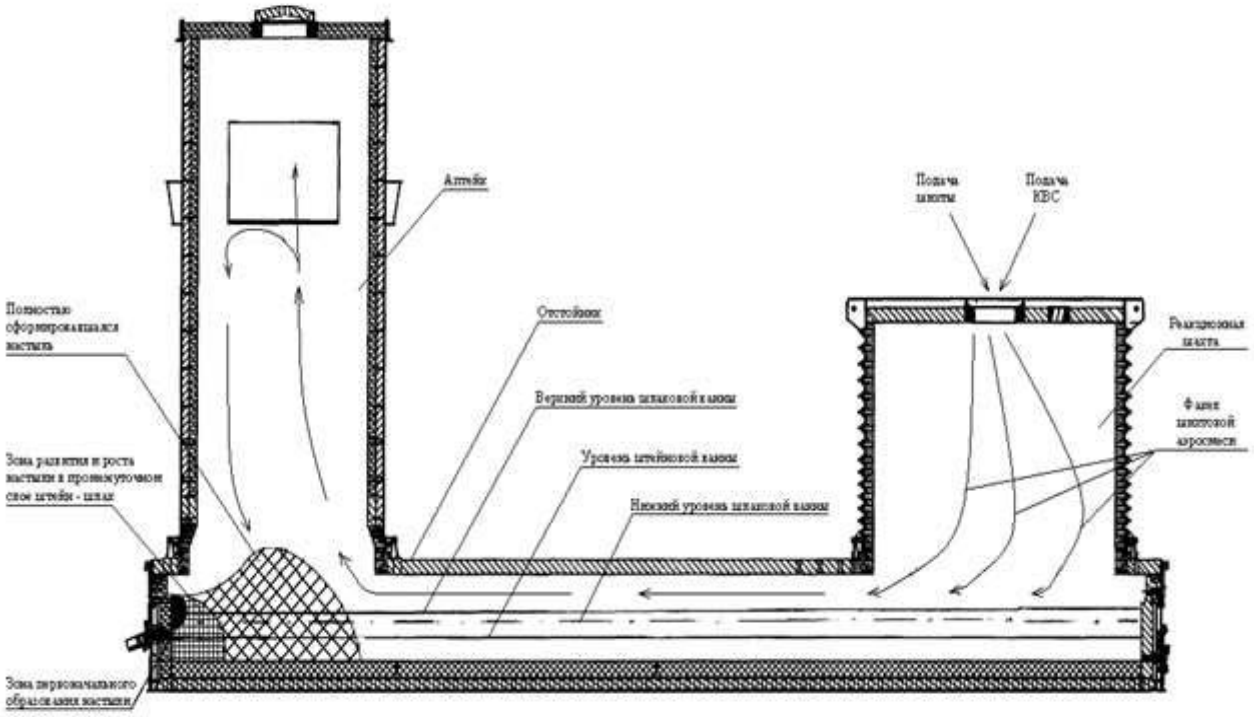


Рис. 2. Схема продольного вертикального разреза печи взвешенной плавки НМЗ и область образования настыли

Ситуация с настылеобразованием в ПВП-2 более неблагоприятная, повлекла за собой заплавление шлаковых шпуров, а также зарастание примыкания аптейка к котлу-утилизатору (ноябрь-декабрь 2016 года). Связано это с тем, что ПВП-2 не обладает теми преимуществами, которыми была снабжена ПВП-1 в ходе модернизации.

Вид на настыль в переходнике аптейк – котел-утилизатор представлен на рисунке 3. Общий вид настыли представлен на рисунке 4, фотография выполнена на оптическом поляризационном микроскопе класса Axio Scope.A1 фирмы Zeiss. Основной фазой настыли является треворит, также присутствуют силикаты ряда оливинов (фаялит).

Основными причинами образования настыли в шлаковом торце ПВП-2 являлись те же, что и в ПВП-1.С целью определения причин образования настыли в переходнике аптейк – котел-утилизатор в ноябре-декабре 2016 года был проведен анализ проб настылей, а также параметров работы ПВП и состава исходного сырья. В ходе анализа отмечено снижение крупности сырья, поступающего в переработку на НМЗ. Снижение крупности сырья было связано с увеличением доли материала концентратохранилища НМЗ в составе СНСК, который отличается мелкодисперсным составом (содержание фракции -0,045 мм –87-90 %).Стоит отметить и то, что в указанный период НПК ТОФ поступал также наиболее мелкодисперсный. Проведенный ситовой анализ показал, что содержание фракции менее 0,045 мм составило88,4-94,9 %. Для сравнения в январе-феврале 2017 года крупность НПК ТОФ по классу -0,045 мм была в пределах 69,8-90,6 % [3].

Рис. 3. Вид на переходник аптейк –котел-утилизатор в декабре 2016 года
(со стороны смотрового окна КУ)

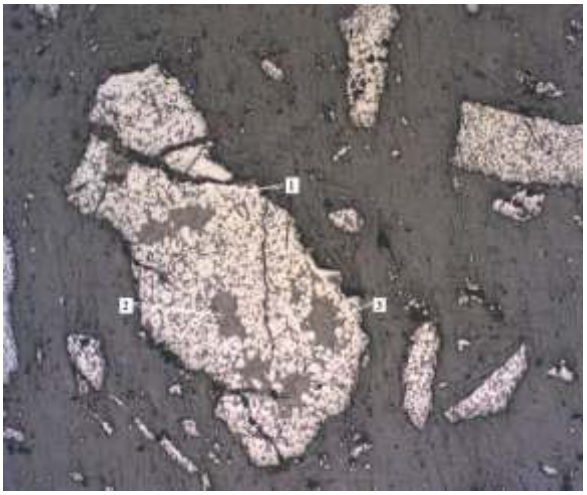


Рис. 4. Общий вид пробы настыли аптейка:
1 – треворит,
2 – алюмосиликат кальция и железа,
3 – силикат. Увеличение 50*

Также имели место усугубляющие пыле вынос факторы: нестабильная работа загрузочного тракта и принимаемые меры по размыву настыли в шлаковом торце. К таким мерам относится работа печи при высоком уровне ванны, вследствие которой уменьшается площадь сечения пространства для прохождения газового потока. Это приводит к увеличению скорости газового потока и, как следствие, к усилению выноса пыли из печи, которая в дальнейшем осаждается в виде настыли в переходнике аптейк – котел-утилизатор.

Также дополнительной причиной образования настыли в переходнике аптейк – котел-утилизатор могло послужить повышенное содержание меди в СНСК. Об этом свидетельствуют результаты анализов настыли, проведенные специалистами Центра инженерного сопровождения производства (ЦИСП) ЗФ, которые показали, что во время значительного зарастания переходника (около 50 %) содержание меди настыли достигало 6,7 %, содержание серы в пробах в среднем 0,67 %. При этом содержание никеля и меди в штейнах находилось в пределах 55-62 %. Содержание же меди в СНСК в период зарастания переходника достигало 5,5 %. Во время менее значительного зарастания переходника аптейк – котел-утилизатор содержание меди в пробе настыли составило 1,4 %. Содержание серы в пробах – 4,7 %. Содержание меди и никеля в штейнах находилось в пределах 44-56 %. Содержание меди в СНСК находилось на уровне 3,1 %.

На основании проведенных исследований сделан вывод, что основными причинами интенсивного настылеобразования в зоне окна примыкания аптейка к КУ в декабре, вероятно, стали:

- повышенное содержание меди в исходном сырье, что способствовало получению более окисленных соединений в составе пылей ПВП;
- работа ПВП с получением богатых штейнов, приводящих к переокислению шихты и повышению содержания тугоплавких оксидных соединений железа, никеля, меди в пыли ПВП;
- поступление в переработку мелкодисперсного концентрата [3].

Исходя из перечисленного было определено, что для стабилизации работы ПВП-2 необходимо подавать сырье, содержащее не менее 28,0 сульфидной серы [4]. Содержания серы в СНСК для ПВП-1, согласно проекту финской компании Outoteck, должно быть не менее 27,1 %[5]. Учитывая, что ситуация с настылью на ПВП-2 более неблагоприятная, принято решение перераспределить концентраты так, чтобы содержание серы в СНСК на ПВП-2 обеспечивалось на уровне 26-28 %. При существующем качестве концентратов данное перераспределение обеспечивало содержание серы в СНСК на ПВП-1 в пределах 24-26 % [6].Также принято решение перевести часть ЛПК КУР с гидрометаллургической линии НМЗ на ПВП, что позволило повысить содержание серы в СНСК. Дополнительно специалистами ЦИСП ЗФ был разработан ряд рекомендаций для обеспечения стабильного режима работы ПВП без образования настылей:

- обеспечение работы печи на получение штейнов с содержанием суммы цветных металлов на уровне 46-50 %;
- поддержание среднечасовой загрузки шихты на уровне не ниже 180 т/час;
- загрузка чугуна в район нахождения настыли;
- установка бункера с системой загрузки в ПВП дополнительного топлива (угля) для восполнения недостатка тепла в печи (не реализовано);
- рассмотрение возможности подогрева кислородно-воздушной смеси (КВС) – не реализовано.

Описанные выше действия позволили привести работу печей в стабильный режим. Данное обстоятельство наглядно иллюстрируется производительностью печей по продуктам плавки – штейну и шлаку (рисунки 5, 6).Так с начала поступления низкоэнергетического сырья значительно снизилось количество выпускаемых из печей штейна и шлака (снижение производительности).Обусловлено это затруднительным прожигом шпуров во время нахождения настыли в печи. После введения мер по стабилизации работы печей объем настылей стал уменьшаться, работа шпуров пришла в норму, что позволило нормализовать количество выдаваемых продуктов плавки.

Несмотря на указанные сложности в работе ПВП практика работы в 2016 году показала принципиальную возможность переработки всего объема поступающего низкоэнергетического сырья. При этом модернизированная ПВП-1 позволилаосуществлять более эффективную работу в условиях поступления концентратов с низким энергетическим потенциалом, в связи с чем рекомендовано произвести модернизацию ПВП-2 по аналогии с ПВП-1.

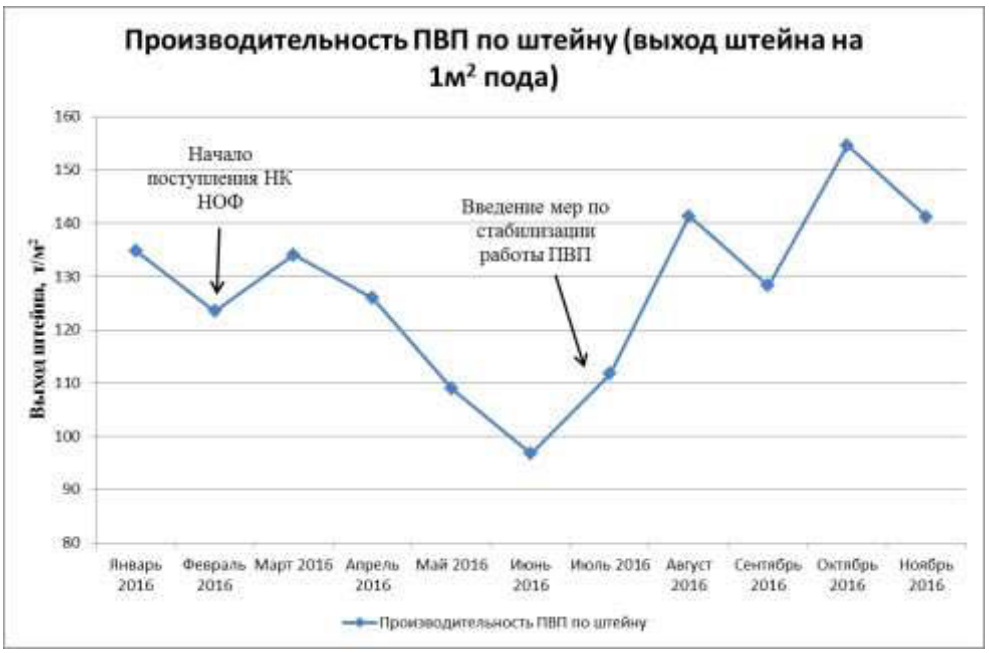


Рис. 5. Производительность ПВП по штейну
(выход штейна на 1 м^2 площади пода)
в 2016 году

Рис. 6. Производительность ПВП по шлаку
(выход шлака на 1 м^2 площади пода)
в 2016 году

Выводы

1. Проведенный в 2016 году мониторинг работы печей ПВП показал, что в условиях поступления низкоэнергетического сырья в печах неизбежно образуются настыли. Местом локализации настылей является шлаковый торец печи. Также отмечено образование настыли в переходнике аптейк – котел-утилизатор на ПВП-2.

2. Основной фазой настыли является треворит, также присутствуют силикаты ряда оливинов (фаялит).

3. Для борьбы с настылями предложено:

- повысить содержание серы в поступающих на плавку концентратах;
- обеспечить работу печей на получение штейнов с содержанием суммы цветных металлов на уровне 46-50 %;
- поддерживать среднечасовую загрузку шихты на уровне не ниже 180 т/час;
- производить загрузку чугуна в район нахождения настыли;
- установить бункер с системой загрузки в ПВП дополнительного топлива (угля) для восполнения недостатка тепла в печи;
- рассмотреть возможность подогрева кислородно-воздушной смеси (КВС).

4. Принято решение при следующем ремонте ПВП-2 провести модернизацию печи по аналогии с ПВП-1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анализ НТП ЦИСП по настылеобразованию в ПВП НМЗ: Аналитическая записка № 06/20/2016 / Центр инженерного сопровождения производства (ЦИСП) – Норильск, 2016. – 8 с.
2. Мониторинг работы пирометаллургического передела НМЗ в условиях закрытия Никелевого завода: Акт ЛИСП НМЗ-34-2016 / Центр инженерного сопровождения производства (ЦИСП) – Норильск, 2016.–28 с.
3. Анализ настыли из переходника аптейк – котел-утилизатор на ПВП-2, пылей котла-утилизатора, электрофильтров: Справка ЛИСП НМЗ-7-ЛИСП ТССК-6-2017/ Центр инженерного сопровождения производства (ЦИСП) – Норильск, 2017. –14 с.
4. Обоснование необходимости реконструкции ПВП-1 с применением современных технических решений для переработки перспективной шихты в условиях закрытия Никелевого завода: Аналитическая записка№06/14/2014/ Центр инженерного сопровождения производства (ЦИСП) – Норильск, 2014. – 7 с.
5. Инженерное сопровождение разогрева и запуска в эксплуатацию ПВП-1 после реконструкции: АктЛИСП НМЗ-5-2016 / Центр инженерного сопровождения производства (ЦИСП) – Норильск, 2016. – 39 с.
6. Определение оптимальных параметров (режимов) переработки концентрата ТОФ на НМЗ: Аналитическая записка№06/17/2016/ Центр инженерного сопровождения производства (ЦИСП) – Норильск, 2016. – 10 с.

FLASH SMELTING FURNACE OPERATION USING LOW HEAT VALUE FEED IN POLAR DIVISION OF PJSC MMC NORILSK NICKEL

S.G. Anapolskaya, R.A. Marchuk, A.F. Petrov, A.I. Yuryev

Polar Division of PJSC MMC Norilsk Nickel, Norilsk, Russia

Since 1981 two flash smelting furnaces (FSF) have been in operation at Polar Division of PJSC MMC Norilsk Nickel. FSF is used for autogenous processing of non-ferrous metal concentrate of min. 32% sulfide sulfur content.

Recently a trend towards decrease of sulfide non-ferrous metal content and increase of non-metallic fraction in the feed has been observed. Non-metallic material comprises refractory compounds including magnetite.

In 2016, the issue of the feed low heat value became more urgent due to switch from the high-energy Ni-pyrrhotite concentrate from Talnakh Concentrator (TOF) to the mixture of 3 concentrates: TOF Ni-pyrrhotite concentrate; total amount of Ni-concentrate from Norilsk Concentrator (NOF) used to be processed at Nickel Smelter before its shutdown; and stale pyrrhotite concentrate from Kayerkan Coal Quarry. In 2016, sulfide sulfur content of the concentrates was 30.31%, 18.67% and 25.63% respectively.

Fig.1 shows the dynamics of sulfur content in thickened Ni-sulfide concentrate (TNSC) in 2015-2016.

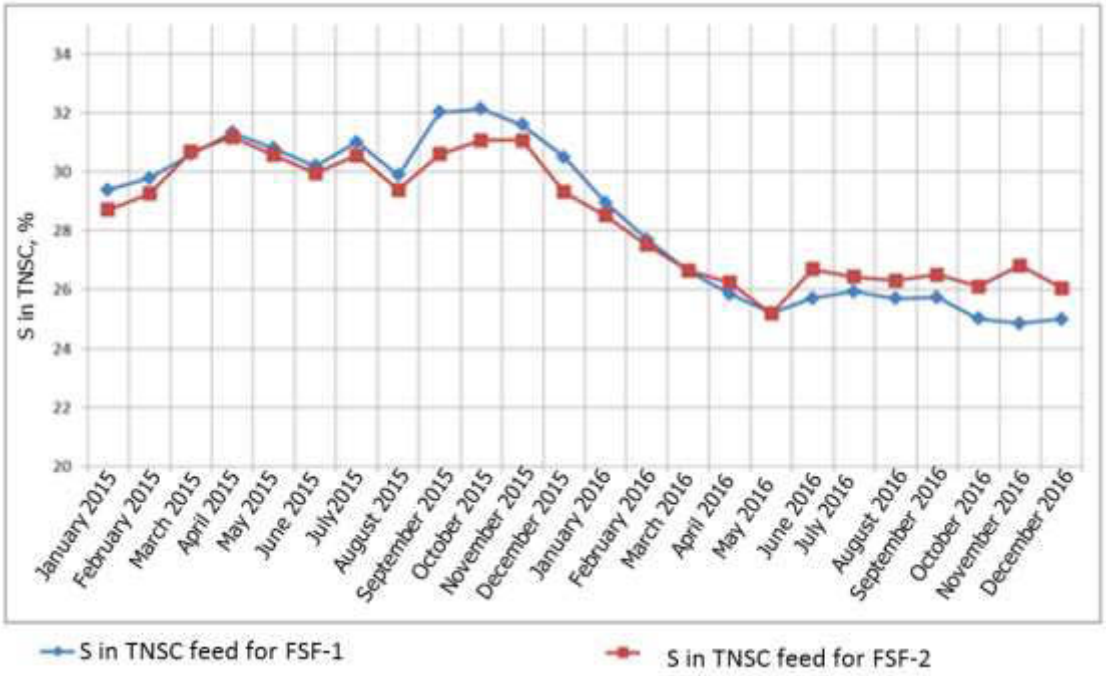


Fig.1. Dynamics of sulfur content in TNSC in 2015-2016

Decrease of the feed heat value is known to reduce heat of exothermic reactions, which is detrimental to furnace thermal conditions and causes build-up formation in furnaces [1].

In September–November 2015, in the course of scheduled maintenance FSF-1 was modernized with regard to the mentioned dynamics. Modernization included the following:

- a charge sprayer with a tyuer to supply natural gas into the center of the reaction shaft and with annular oxygen injection was installed;
- the settler roof was furnished with oxygen-fuel burners;
- cooling elements of the new type were installed.

FSF-1 modernization allowed to process feed with lower sulfide sulfur content compared with FSF-2.

In 2014, FSF-2 underwent conventional overhaul without any modernization. Sulfur content of concentrate mixture was 24-25% as it was expected in the intermediate period before design sulfur values of 33.66% were achieved at TOF. Therefore, FSF experienced build-ups formation.

FSF operation monitoring in 2016 [2] showed that FSF-1 build-up was localized in the furnace slag end (Fig.2). Formation of build-up was caused mostly by the lack of heat in the furnace due to low sulfur content in the feed as well as by forced furnace operation to produce matte with high non-ferrous metal content. To maintain heat balance the nitrogen ballast of oxygen-air mixture was decreased resulting in the production of high-grade matte. Therefore, oxygen enrichment of the blast and oxygen/charge ratio were increased.

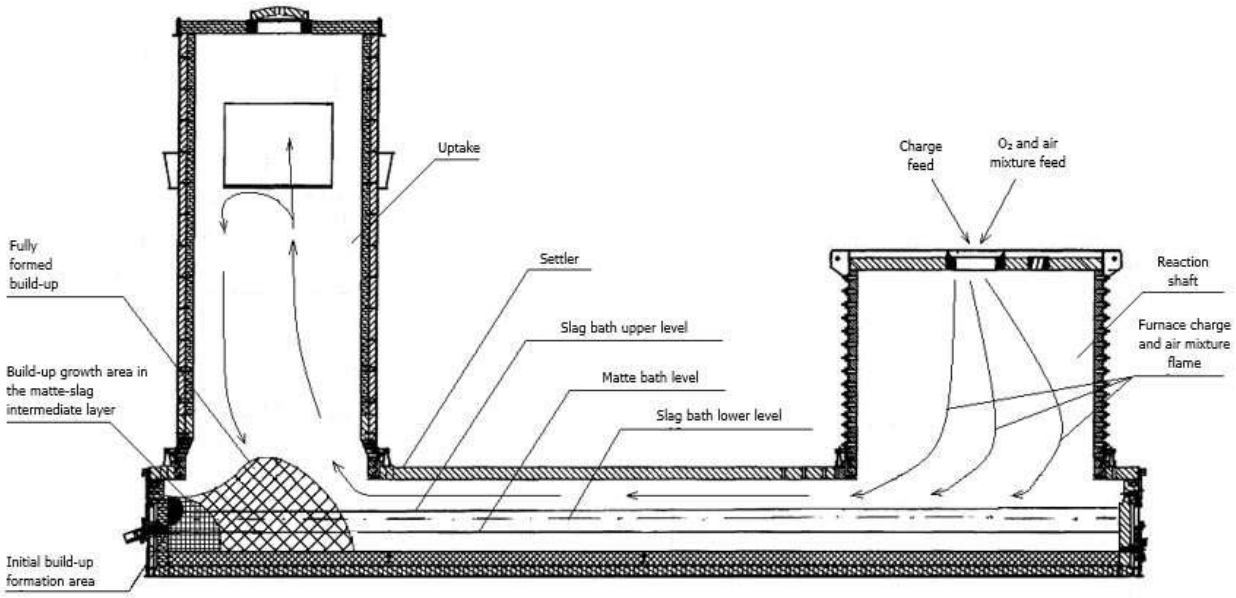


Fig.2. Vertical section of the flash smelting furnace with the areas of build-up formation (Nadezhda Metallurgical Plant)

FSF-2 experienced worse build-up formation with blocking of the slag tap-holes and the uptake – waste heat boiler (WHB) junction (November-December 2016). This was due to the fact, that FSF-2 was not retrofitted like FSF-1.

Fig. 3 presents build-up formation in the area of the uptake shaft - WHB junction. General view of the build-up is shown on Fig.4 (microscopy image was taken with ZEISS Axio Scope.A1 Polarized Light Microscope). The main build-up phase is trevorite with olivine series silicates (fayalite) being also detected.

The primary causes for build-up formation in FSF-2 slag end were similar to those of FSF-1. In November-December 2016, build-up and feed samples as well as FSF operational parameters were analyzed to identify the build-up formation causes. It was observed that the particle size of feed to Nadezhda Metallurgical Plant (NMZ) decreased. Such reduction in the feed particle size was due to increased share of fine material from NMZ concentrate storage (87-90% of -0.045 mm) in TNSC. It should be mentioned that in the given period TOF Ni-pyrrhotite concentrate had the finest particle size. Sieve analysis showed 88.4-94.9% of <0.045 mm compared with 69.8-90.6% of -0.045 mm in January-February 2017 [3].

Fig. 3. Uptake shaft - waste heat boiler junction, December 2016
(from the WHB inspection window)

Fig. 4. General view (x50 magnification) of the uptake build-up sample: 1 – trevorite; 2 – Ca and Fe aluminosilicate; 3 – silicate

Moreover, unsteady operation of the feeding line and activities to diminish the slag end build-up contributed to dust entrainment. FSF operated with high bath level to minimize build-up leading in reduction of cross-section area for gas to flow. It caused increase in gas flow velocity and subsequently in entrainment of the furnace dust that settled in the uptake shaft – WHB junction forming build-up. The extra cause for build-up in this area could be high copper content in TNSC. This was confirmed by build-up samples analysis performed by Center for Production Engineering Support (TsISP) which showed 6.7% Cu and average 0.67% S in the build-up samples in the period of its excessive formation (~50% of junction area was blocked). Ni and Cu content of the matte was 55-62%. The maximum Cu content in TNSC was 5.5%. In the periods of less intensive build-up formation in the junction area Cu content in the build-up sample was 1.4%. Sulfur content of the samples was 4.7%. Copper and nickel content of matte lies within the range of 44-56%. Copper content of TNSC was 3.1%.

The studies showed that the main reasons of intensive build-up formation near the uptake-WHB junction in December were most likely the following:

- higher copper content in the feed leading to more oxidized compounds in FSF dust;
- production of high-grade matte in FSF causing overoxidation of the furnace feed and increase of iron, nickel, copper refractory oxides content in FSF dust;
- fine concentrate processing [3].

In view of the above, it was determined that min. 28.0% sulfide sulfur in the feed is required to stabilize FSF-2 operation [4]. In accordance with Outotec (Finland) the minimum sulfur content in TNSC for FSF-1 should be 27.1% [5]. Considering that the build-up situation at FSF-2 gets more unfavorable, it was decided to redistribute the concentrates in order to maintain FSF-2 TNSC sulfur content within the range of 26-28%. At the given concentrates quality such distribution allowed to keep FSF-1 TNSC sulfur content at level of 24 - 26% [6]. It was also decided to redirect some of the stale pyrrhotite concentrate of Kayerkan Coal Quarry from the NMZ hydrometallurgical stream to FSF to increase TNSC sulfur content. Furthermore, TsISP of Polar Division developed the recommendations for FSF stable operation preventing build-ups:

- to ensure FSF production of matte containing 46-50% of non-ferrous metals;
- to maintain minimum average feed rate 180 t/hour;
- to feed cast iron near build-up;
- to equip FSF with a hopper with feeding system for auxiliary fuel (coal) to make up for heat shortage in the furnace (not implemented);
- to consider the possibility of oxygen-air mixture heating (not implemented).

The above actions provided stable furnaces operation. This is well illustrated by the furnaces matte and slag output (see Figs. 5, 6). Low heat value material feeding led to considerable decrease of matte and slag amounts (lower productivity) due to the tapping restrictions in the presence of build-up. The activities to stabilize the furnace operation resulted in diminishing of build-up and improvement of tapping that allowed to restore the smelting products output.

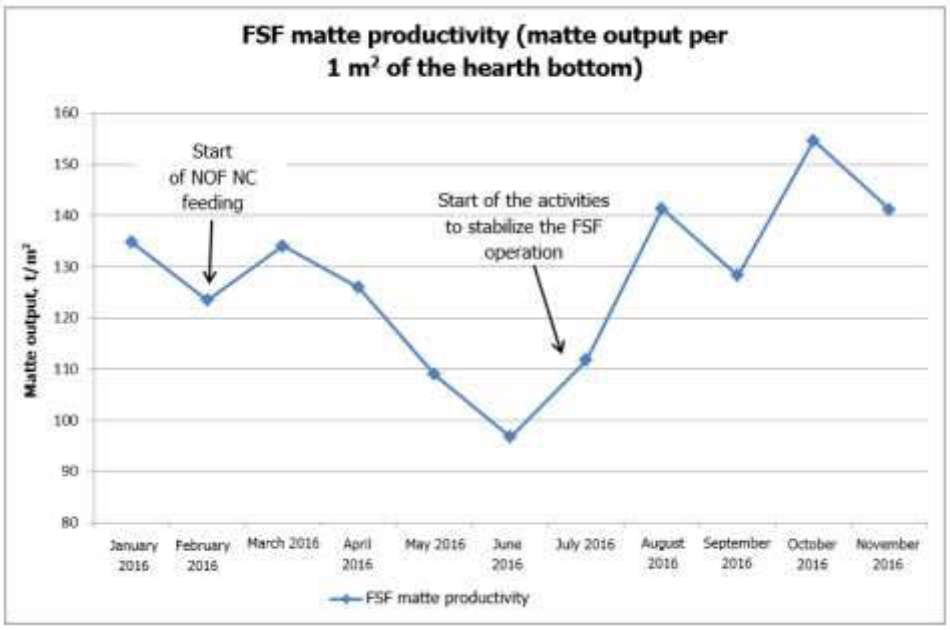


Fig. 5. FSF matte productivity (matte output per 1 m^2 of the hearth bottom) in 2016

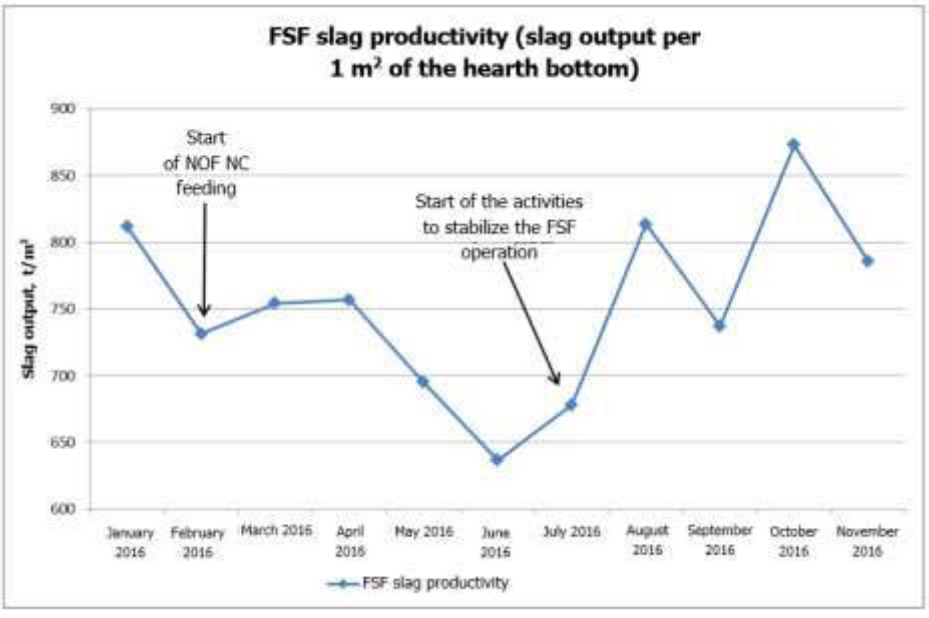


Fig. 6. FSF slag productivity (slag output per 1 m^2 of the hearth bottom) in 2016

Despite the above issues FSF operation practice in 2016 showed potential to process the total volume of low heat value concentrates. FSF-1 modernization permitted higher efficiency in processing of low heat value concentrates, therefore it is recommended to retrofit FSF-2 similarly to FSF-1.

Conclusions

1. FSF operation monitoring in 2016 showed that feeding of low heat value material inevitably leads to build-up formation in the furnaces. Build-ups are located at the slag end of the furnace. Build-up formation was also detected at the uptake - waste heat boiler junction at FSF-2.

2. The main build-up phase is trevorite with olivine series silicates (fayalite) also being present.

3. The following measures against build-up formation are proposed:

- to increase the feed concentrates sulfur content;
- to ensure FSF production of matte containing 46-50% of non-ferrous metals;
- to maintain minimum average feed rate 180 t/hour;
- to feed cast iron near build-up;
- to equip FSF with a hopper with feeding system for auxiliary fuel (coal) to make up for heat shortage in the furnace;
- to consider the possibility of oxygen-air mixture heating.

4. A decision was made to modernize FSF-2 similarly to FSF-1 during next FSF-2 overhaul.

REFERENCES

1. Analysis of TsISP documents concerning NMZ FSF build-ups formation: Research note # 06/20/2016 / Center for Production Engineering Support (TsISP) – Norilsk, 2016. – 8 pp.
2. NMZ pyrometallurgical stream operation monitoring in the context of Nickel Plant shutdown: Laboratory for Production Engineering Support (LISP) Protocol НМЗ-34-2016 / Center for Production Engineering Support (TsISP) – Norilsk, 2016. – 28 pp.
3. Analysis of build-up from the uptake and waste heat boiler junction at FSF-2, waste heat boiler and electrostatic precipitator dusts: LISP Reference НМЗ-7-ЛИСП ТССК-6-2017/ Center for Production Engineering Support (TsISP) – Norilsk, 2017. – 14 pp.
4. Arguments to support FSF-1 overhaul and implementation of modern technical solutions for processing of the expected furnace charge after Nickel Plant shutdown: Research note # 06/14/2014/ Center for Production Engineering Support (TsISP) – Norilsk, 2014. – 7 pp.
5. Engineering support of FSF-1 run-up and commissioning after the overhaul: LISP Protocol НМЗ-5-2016 / Center for Production Engineering Support (TsISP) – Norilsk, 2016. – 39 pp.
6. Defining optimal parameters of TOF concentrate processing on NMZ: Research note # 06/17/2016/ Center for Production Engineering Support (TsISP) – Norilsk, 2016. – 10 pp.
7. Modernization of the Nadezhda No. 1 Flash Smelting Furnace line in Norilsk, Russia. Kari Pienimäki. Outotec Newsletter Issue 02.10.2016 – 1-3 pp.

ПРОБЛЕМНЫЕ ВОПРОСЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СГУЩЕНИЯ

А.В. Бауман

ГОРМАШЭКСПОРТ, г. Новосибирск, Россия

Статистический анализ результатов технологических аудитов более сотни модернизированных и вновь вводимых в эксплуатацию обогатительных фабрик, проведенных нами за последние пятнадцать лет, показал, что более чем в двух третях случаев проблемы ввода фабрик в эксплуатацию связаны с просчетами в проектировании и организации схем сгущения и водооборота.

Причины просчетов можно разделить на два типа – организационные и технологические. Организационные просчеты связаны, как с обострившейся в отрасли в последние десятилетия кадровой проблемой, так и с отсутствием общепринятых нормативных документов по комплексному проектированию схем сгущения и водооборота. Просчеты технологические, как показывает практика, занимают не меньшую долю в формировании причин последующей неработоспособности схем сгущения и фабрик в целом.

В качестве основных причин технологических просчетов в проектировании можно назвать: несоответствие реальных характеристик сырья проектным, низкое качество предварительных исследований на стадии моделирования процессов седиментации, ошибки проектирования, неверно подобранное оборудование для схем сгущения и водооборота.

На сегодняшний день выявлен ряд проблем, связанных с лабораторными исследованиями процесса седиментации и, прежде всего, с интерпретацией кривых осаждения, полученных на стадии лабораторной отработки процесса сгущения [1]. Методика определения кинетики процесса разделения систем жидкое–твердое за последние несколько десятков лет не претерпела существенных изменений и подробно описана в лабораторных практикумах [2].

Экспериментально полученные данные о процессе представляют обычно в виде кривых осаждения, представляющих собой графическую зависимость изменения высоты осветленного слоя от продолжительности осаждения, рисунок 1.

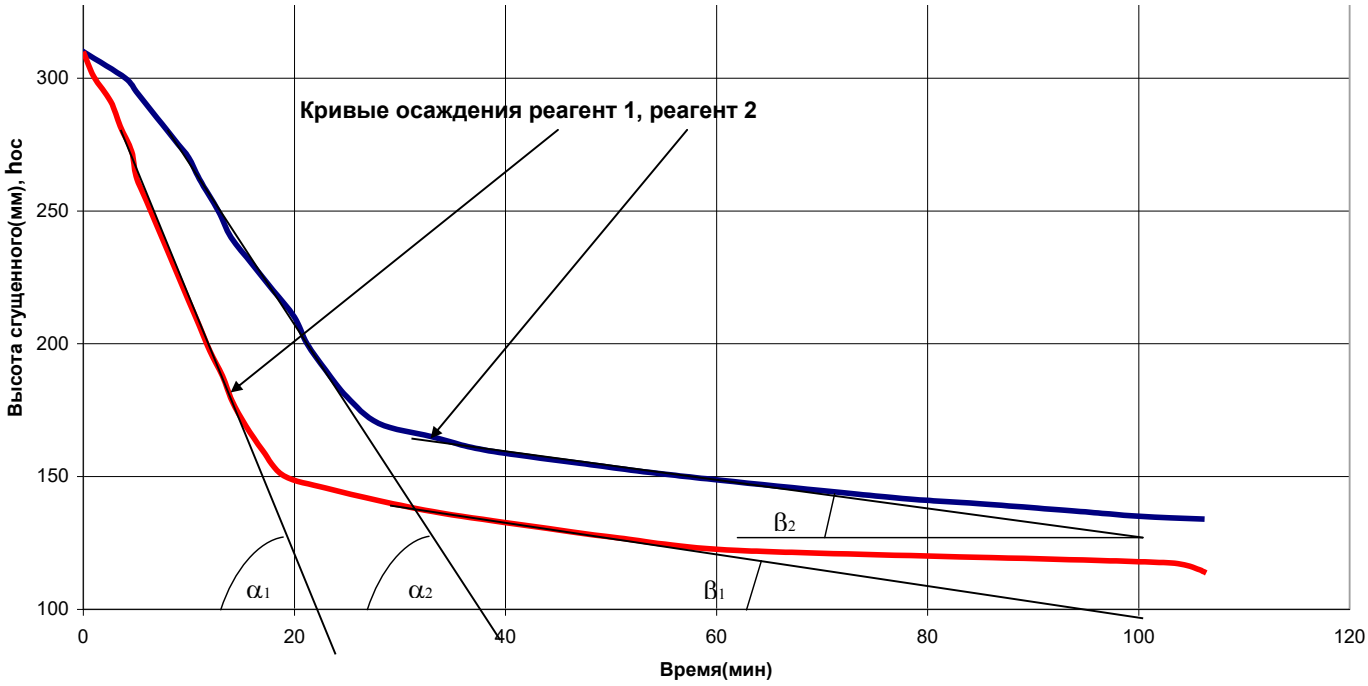


Рис. 1. Типичный вид кривых осаждения

Кривые осаждения дают информацию о процессе, необходимую для проектирования или выбора сгустителя. Тангенсы углов наклона α_1, α_2 левых частей ветви кривых характеризуют **скорость осветления суспензии**, которая определяет необходимую площадь зеркала слива сгустителя. Тангенсы углов наклона β_1, β_2 правых частей ветви кривых характеризуют **скорость сгущения твердой фазы** суспензии, которая определяет необходимый объем запаса шлама в аппарате и время выдержки шлама до необходимой плотности.

До конца 70-х годов прошлого столетия процесс сгущения представлялся вполне инерционным и статичным, что не могло не отразиться на методиках использования результатов лабораторных исследований для последующих расчетов сгустителей. При средних скоростях осветления 0,1-1,0 м/ч скорости уплотнения осадка находились в диапазоне 0,05-0,5 м/ч и для расчетов отдельных параметров сгустителя, в частности его объема, скорость уплотнения осадка в принципе могла не приниматься и не принималась во внимание. Применение флокулянтов в процессах сгущения позволило существенно увеличить скорости осветления. На сегодняшний день не возникает проблем достижения и поддержания скоростей осветления при сгущении даже очень «трудных» глиносодержащих пульп на уровне 3-10 м/ч. Между тем, увеличивая на порядок скорости осветления, флокулянты слабо влияют на скорость уплотнения осадка. Скорость уплотнения твердой фазы остается практически неизменной.

Именно поэтому, при значительном уменьшении зеркала слива, мы вынуждены увеличивать высоту цилиндрической обечайки радиальных сгустителей, либо объем чана у тонкослойных сгустителей, для обеспечения возможности получения уплотненного шлама. Кроме того, значительные различия в скорости осветления жидкой фазы и скорости уплотнения твердого заставляют нас рассматривать эти процессы, как принципиально различные и характеризующиеся различными критериями гидродинамического подобия. Так, в частности, при высоких скоростях осветления становится ощутимым масштаб возмущений, вызванных стесненным объемом пульпы в лабораторных цилиндрах, что вносит существенные погрешности в дальнейшие расчеты процесса.

Для процессов сгущения важную роль играет способность пульп при определенных условиях образовывать агрегативно и седиментационно устойчивые системы.

Необходимо учитывать, что значительная часть трудно осаждающихся твердых частиц в таких системах может находиться в коллоидном состоянии. Агрегативная устойчивость каждой из этих частиц обеспечивается электрическими зарядами на ее поверхности. Они препятствуют слипанию заряженных частиц с образованием более крупных агрегатов и их последующему осаждению. От величины заряда коллоидной частицы зависит расстояние, на которое коллоидные частицы могут приближаться друг к другу. Агрегативная и седиментационная устойчивость обуславливаются совокупностью большого количества факторов: физико-химическими свойствами твердой и жидкой фазы суспензии, степенью дисперсности материала, удельной площадью поверхности частиц и т.п. Для определения характеристики коллоидной системы требуется знание природы коллоидных частиц и величины их заряда.

В условиях, когда большинство факторов по умолчанию определяются постановкой технологической задачи (природа материала, гранулометрический состав твердой фазы, свойства жидкой фазы и т.д.), фактически остаются только два параметра, воздействуя на которые мы можем изменять седиментационные свойства системы.

Первым параметром является содержание твердой фазы в пульпе. При достижении определенной концентрации твердых частиц в пульпе, суспензия становится агрегативно устойчивой и плохо разделяется даже при введении больших дозировок флокулянта. Связано это, возможно, с нарастанием удельного объемного заряда частиц твердой фазы в суспензии.

Важным моментом на лабораторном этапе при проведении предварительных исследований процесса сгущения в этой связи является определение кинетики изменения агрегативной устойчивости системы при изменении концентрации в ней твердой фазы с получением кривой седиментационной устойчивости системы, рисунок 2.

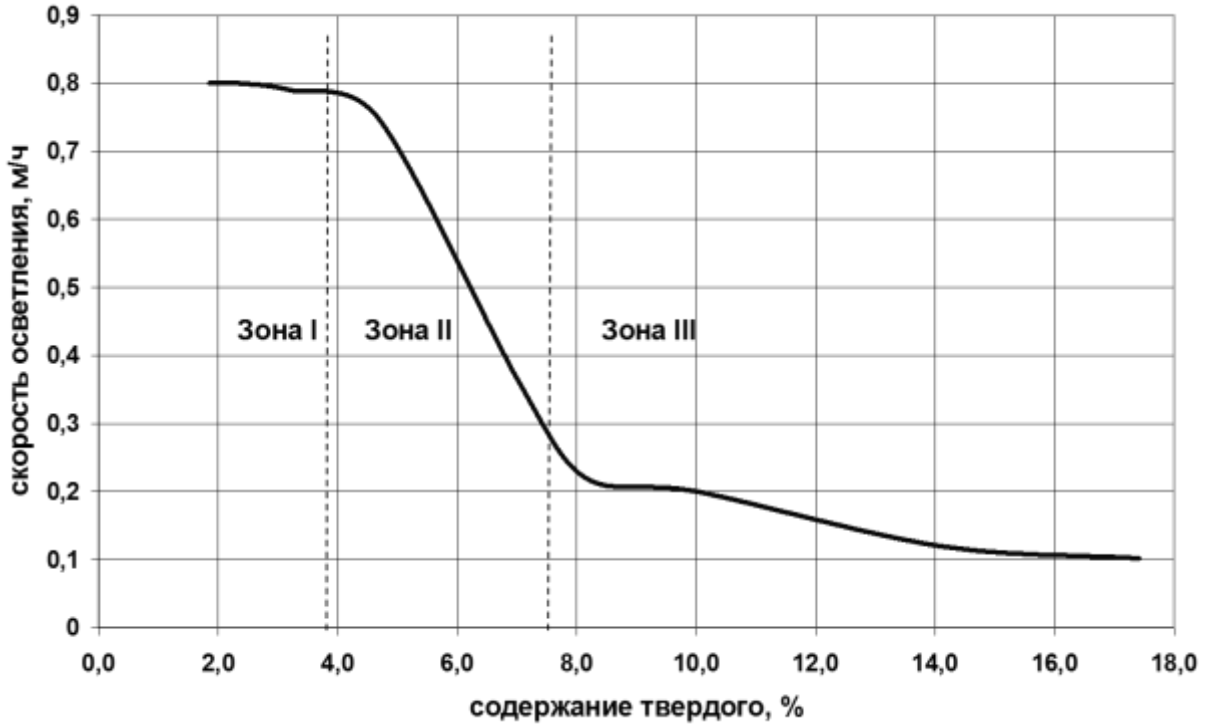


Рис. 2. Кривая седиментационной устойчивости хвостовой пульпы ЗИФ (состав: кварц 62%, серицит 23%, гидрослюды 9% , карбонаты 3%, другие 3%)

На кривой можно выделить три характерные области. I – зона свободного осаждения, II – зона стесненного осаждения с нарастанием агрегативной устойчивости системы, III – зона агрегативной и седиментационной устойчивости. Для каждого сгущаемого продукта существует своя оптимальная плотность суспензии, при которой процесс сгущения происходит наиболее эффективно. Технологически оптимальное содержание твердой фазы в пульпе следует назначать из диапазона зоны II. Если фактическая плотность суспензии для данного материала ниже оптимальной, то перед сгустителем часть жидкой фазы необходимо удалить. Если фактическая плотность суспензии выше оптимальной, то перед сгущением добавляют или возвращают часть слива для разбавления питания [3].

Второй фактор возможного воздействия на процесс сгущения – температура пульпы. С понижением температуры седиментационная устойчивость системы возрастает, рисунок 3. Связано это не только с увеличением динамической вязкости жидкой фазы и снижением скорости свободного осаждения частиц, но и со снижением свободной энергии системы. Учитывая, что коагуляция - процесс, который, в соответствии с законами термодинамики, является следствием стремления системы перейти в состояние с более низкой свободной энергией, повышение температуры суспензии, при соответствующей экономической целесообразности, позволяет значительно интенсифицировать процессы осветления и сгущения.

Исследования агрегативной и седиментационной устойчивости пульпы в дополнение к стандартным методам лабораторных исследований процессов осветления и сгущения позволяют во многих случаях избежать технологических просчетов в разработке водно-шламовых схем сгущения и водооборота при проектировании новых и модернизации существующих обогатительных фабрик.

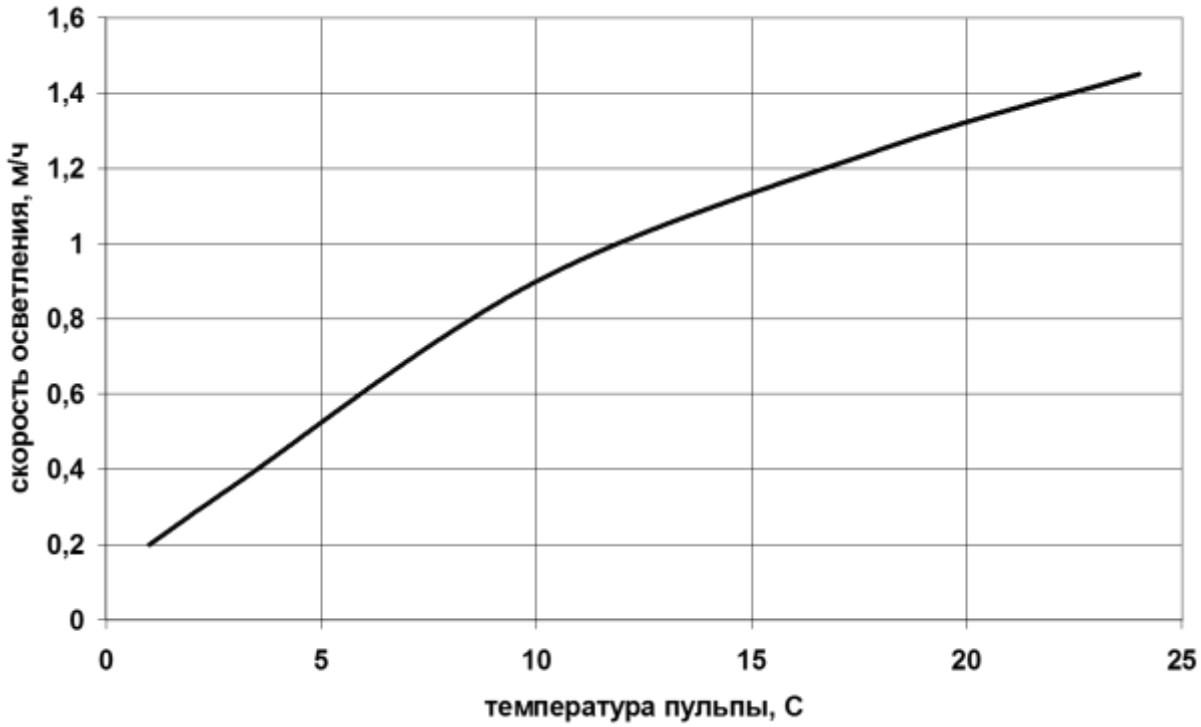


Рис. 3. Изменение скорости осветления хвостовой пульпы алмазодобывающей фабрики (состав: кимберлиты 89%, карбонаты 10%, кальцит 1%) от температуры

ЛИТЕРАТУРА

1. Бауман А.В Проблемные вопросы проектирования схем сгущения и водооборота обогатительных фабрик. // Обогащение руд. 2016. №3. С. 58-62.
2. Практикум по обогащению полезных ископаемых: Учеб. пособие для вузов/ Под ред. Н.Г. Бедраня.– М.:Недра, 1991.–526 с.:ил.
3. // Обогащение руд. - 2013. - № 1. - С. 44-49.

CHALLENGING ISSUES OF SIMULATION OF THICKENING

A.V. Bauman

Gormashexport, Novosibirsk, Russia

Statistical analysis of technological audits of more than one hundred upgraded and re-commissioned processing facilities in the last fifteen years demonstrated that at least in two thirds of events the issues of commissioning are related with defective design and arrangement of circuits of thickening and water recirculation.

The reasons of defective designs can be subdivided into organizational and technological. Organizational defects are related both with increasing personnel issue and with the absence of common regulations for complex design of thickening and water circulation circuits. Technological defects, as shown in practice, occupy at least the same portion of reasons leading to subsequent inoperability of thickening circuits and facilities in general.

The main reasons of defective designs can include mismatching between actual properties of raw stock and designed properties, low quality of preliminary studies at the stage of sedimentation simulation, design errors, incorrectly selected equipment for thickening circuits and water circulation.

Currently a set of issues is highlighted, which are related with laboratory studies of sedimentation and, before all, with interpretation of sedimentation curves obtained at the laboratory stage of analysis of thickening [1]. Determination procedure of liquid–solid separation kinetics was not sufficiently modified in recent decades, it is described in details elsewhere [2].

Experimental data on the process are usually presented in the form of sedimentation curves, which describes visually the height of clarified layer as a function of sedimentation duration, Fig. 1.

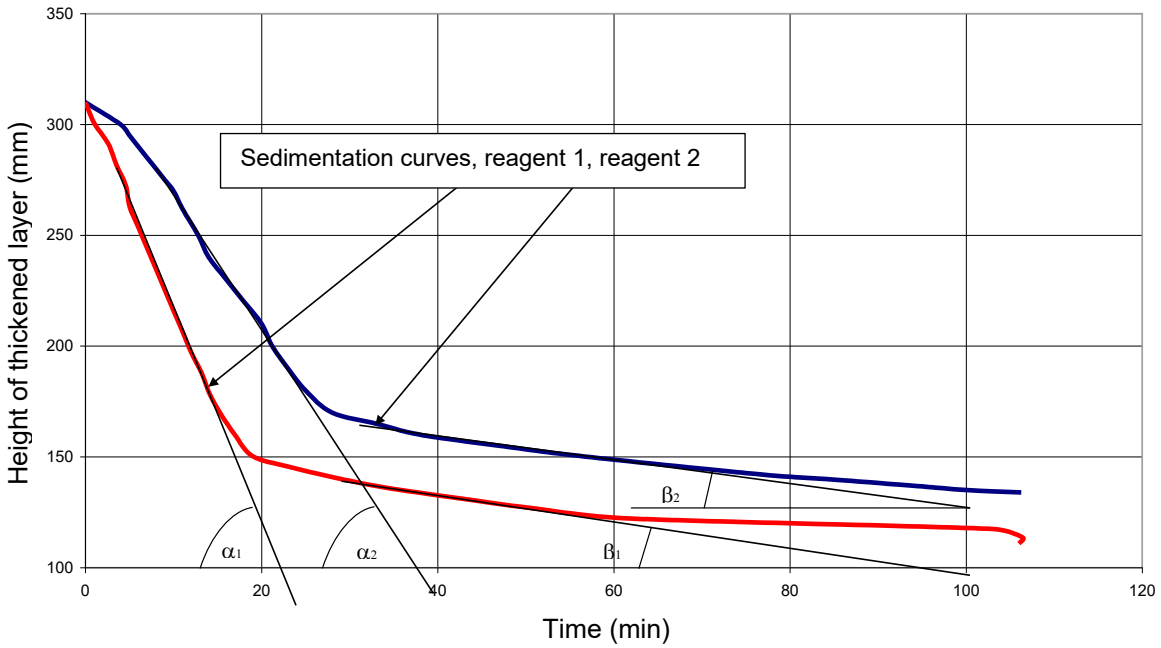


Fig. 1. Typical sedimentation curves.

Sedimentation curves provide process information required for designing or selection of thickener. Tangents of slope angles α_1, α_2 of the left hand branches of the curves characterize **the slurry clarification rate**, which determines the required surface area of thickener overflow. Tangents of slope angles β_1, β_2 of the right hand branch of the curves characterize **the thickening rate of solid phase** of slurry, which determines the required amount of slurry reserve in apparatus and slurry holding time to required density.

Up to the late 1970-s the thickening was considered as quite inertial and static process, which obviously influenced procedures of application of laboratory studies to subsequent development of thickeners. At moderate clarification rates of 0.1–1.0 m/h the rates of sediment compaction were in the range of 0.05–0.5 m/h; thus, it was possible not to take into account the rate of sediment compaction for analysis of certain thickener variables, for instance, its volume, and, indeed, it was not accounted for. Application of flocculants for thickening made it possible to increase significantly clarification rate. At present it is not difficult to achieve and maintain clarification rates upon thickening of even very "complex" clay containing slurries at the level of 3-10 m/h. Meanwhile, increasing the clarification rate by an order of magnitude, flocculants influence weakly on the rate of sediment compaction. The compaction rate of solid phase remains nearly the same.

Thus, at significant decrease in overflow surface area we are forced to increase either the height of cylindrical shell of radial thickeners, or vessel volume of thin layer thickeners in order to obtain compacted slurry. In addition, significant differences in clarification rate of liquid phase and compaction rate of solids makes it necessary to consider these processes as cardinally different and characterized by various criteria of hydrodynamic similarity. Thus, in particular, at high clarification rates the range of perturbations, caused by restricted slurry bulk in laboratory cylinders, becomes significant, which adds noticeable errors to subsequent calculations.

Important role for thickening is played by capability of slurries to form aggregative and sedimentation stable systems under certain conditions.

It is necessary to take into account that significant portion of hard settling particles in such systems can be in colloidal state. Aggregative stability of each of these particles is supported by electrical charges on its surface. They prevent adhesion of charged particles with generation of coarser aggregates and their subsequent sedimentation. The charge of colloidal particle influences on the distance of approaching of colloidal particles to each other. Aggregative and sedimentation stabilities are stipulated by a set of numerous factors: physicochemical properties of solid and liquid phases of slurry, material dispersity degree, specific surface area of particles and so on. In order to determine properties of colloidal system it required to know the essence of colloidal particles and their charges.

When most factors are determined by default by specification of engineering task (essence of material, solid particle size distribution, properties of liquid phase, and so on), only two parameters remain, influencing on which we can modify sedimentation properties of system.

The first parameter is content of solid phase in slurry. After achievement of certain concentration of solid particles in slurry, it becomes aggregative stable and is hardly seprated even at high flocculant content. This can be, probably, attributed to increase in specific volumetric charge of solid particles in slurry.

An important issue at laboratory stage of preliminary studies of thickening is determination of modification kinetics of aggregative stability of system upon variation of concentration of solid phase with obtaining of sedimentation stability curve, Fig. 2.

Three characteristic zones can be highlighted on the curve. I – zone of free sedimentation, II – zone of restricted sedimentation with increase in aggregative stability of the system, III – zone of aggregative and sedimentation stability. Each thickened product is characterized by its optimum slurry density, at which thickening is the most efficient. Technologically optimum content of solid phase in slurry should be selected from zone II. If actual slurry density for this material is below optimum, then it is required to remove a portion of liquid phase. If actual slurry density is above optimum, then prior to thickening a portion of overflow is added or recycled for dilution of feed [3].

The second factor of possible impact on thickening is the slurry temperature. With decrease in temperature sedimentation stability of the system increases, Fig. 3. This is related not only with increase in dynamic viscosity of liquid phase and decrease in the rate of free sedimentation of particles but also with decrease in free energy of the system. Taking into account that coagulation is a process, which according to thermodynamic laws is a consequence of system tendency to transfer into state with lower free energy, the increase in slurry temperature in combination with existing economic reasonability makes it possible to intensify significantly clarification and thickening.

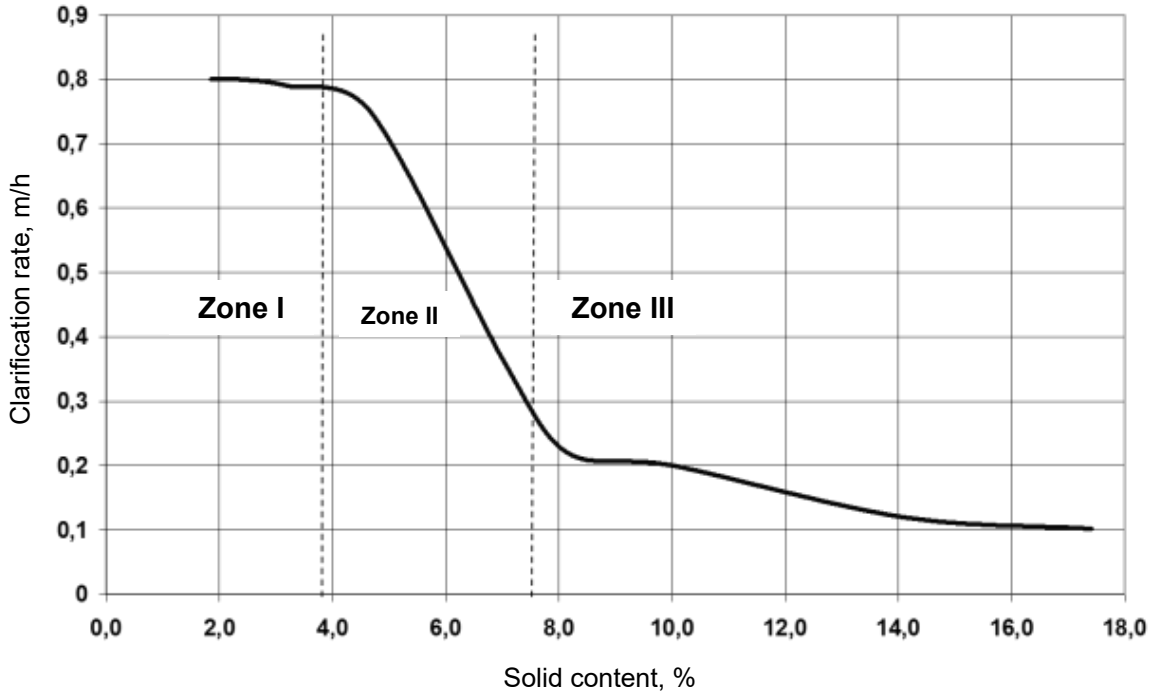


Fig. 2. Sedimentation stability of tail slurry of gold beneficiation plant (composition: quartz 62%, sercite 23%, hydrous mica 9% , carbonates 3%, others 3%)

Analysis of aggregative and sedimentation stability of slurry in addition to conventional procedures of laboratory studies of clarification and thickening quite often makes it possible to avoid defective designs upon development of water–slurry thickening circuits and water circulation for new and upgraded beneficiation facilities.

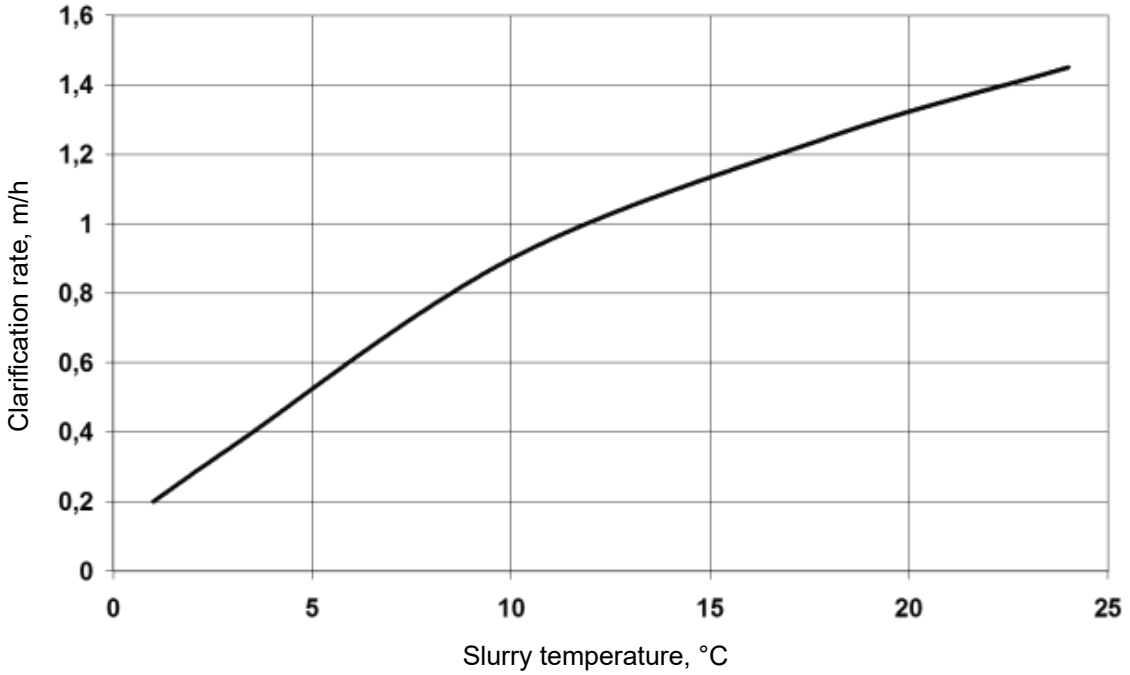


Fig. 3. Clarification rate of tail slurry of diamond treatment plant (composition: kimberlite 89%, carbonates 10%, calcite 1%) as a function of temperature.

REFERENCES

1. Bauman A. V. Problemnye voprosy proektirovaniya skhem sgushcheniya i vodooborota obogatitel`nykh fabrik (Problematic design issues of thickening and water recirculation) . // Obogashch. Rud. 2016. No. 3. PP. 58-62.
2. Praktikum po obogashcheniyu poleznykh iskopaemykh (Practical course on enrichment of mineral resources): Guidebook for higher schools / Ed. by N. G. Bedran'.– (Nedra, Moscow, 1991).
3, Bauman A. V. O modernizatsii otechestvennykh radial`nykh sgustitelei. (On modernization of Russian radial thickeners) // Obogashch. Rud. - 2013. - No. 1. - PP. 44-49.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ СУЛЬФИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В.С. Чекушин[1], Н.В. Олейникова [2], А.В. Донцов [2]

[1] ИрГУПС, г. Красноярск, Россия

[2] Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

Процесс переработки обогащенных никелевых продуктов, например, сульфидных концентратов разделения файнштейна (НКРФ), представлен переделами стадиального окислительного обжига с попутным извлечением меди и сопутствующих элементов, а также восстановительных обжига и плавки. В целом, технология характеризуется существенными совокупными затратами, растянутостью во времени, значительными механическими потерями металла [1].

Альтернативой существующему может явиться разработанный в последние годы процесс восстановления никеля непосредственно из сульфидных соединений собственной сульфидной серой в щелочной среде при температуре ~700 °С, обеспечивающий глубокую металлизацию никеля [2, 3]. Восстановление рассматривается с позиций не исследованного ранее представления о формировании короткозамкнутой электрохимической системы в условиях ковалентного взаимодействия, характеризующегося донорно-акцепторным перераспределением электронов с S^{2-} на Me^{z+}. В определенных условиях электронодонорная функция связи в системе Me^{-S} может завершаться восстановлением металла с окислением сульфидной серы до элементной, соответственно.

Одним из факторов, обеспечивающих осуществление процесса, является наличие среды, в которую погружено сульфидное соединение металла. Важнейшим свойством этой среды является эффективное взаимодействие с вновь образующейся элементной серой, в результате которого получаются качественно новые продукты. В этом случае могут проходить окислительные или восстановительные преобразования с накапливанием серы в степенях окисления S^{2+}…S^{6+} или S^{2-}, что достижимо с участием окислителей или восстановителей. Для упрощения системы можно использовать среду, обеспечивающую диспропорционирование S^0 с формированием, соответственно, восстановленной и окисленной форм. Такой уникальной средой для элементной серы является щелочь, например, NaOH.

В целом, получение металлической фазы непосредственно из сульфидных соединений сопровождается окислительно-восстановительным взаимодействием в условиях внутреннего электролиза и диспропорционирования образовавшейся элементной серы в щелочной среде:

$$Ni_3S_2 \leftrightarrow 3Ni^0 + 2S^0 \quad (1)$$

$$4S^0 + 8NaOH \rightarrow 3Na_2S + Na_2SO_4 + 4H_2O \quad (2)$$

Суммарная реакция

$$2Ni_3S_2 + 8NaOH \rightarrow 6Ni^0 + 3Na_2S + Na_2SO_4 + H_2O \quad (3)$$

Термодинамическими исследованиями установлена возможность получения металлического никеля из сульфидных соединений начиная с температуры 520 °С [2]. Экспериментально подтверждено, что процесс восстановления развивается в интервале температур 450-700 °С с участием сульфидов различного состава в последовательности: $Ni_3S_2 \rightarrow NiS \rightarrow NiS_2$. Некоторое активирующее влияние оказывает вводимый в твердожидкую систему технический кислород [3].

В рамках приведенной схемы диспропорционирования элементной серы (2), химические потери щелочи должны составить (вследствие реализации мольного отношения NaOH :S = 2), 2,5 вес. ед. NaOH на 1 вес. ед. серы, и, соответственно, в пересчете на 100 вес. ед. никелевого концентрата, ~ 62-64 вес. ед. щелочи. Указанный расход NaOH зависит от продолжительности

контакта концентрата с реагентом, что позволяет предположить об изменяющемся во времени химизме. Сделано предположение, что восстановительный процесс сопровождается диспропорционированием через образование полисульфидных соединений $Na_2S \cdot S_n$ [4].

Установлено, что при температуре 700 °С восстановительные процессы с участием технического кислорода отличаются скоротечностью и завершаются через 10-12 мин перемешивания сульфидного материала в расплаве щелочи при весовом отношении щелочь : концентрат (α), равном 3. Уменьшение указанного отношения связанос закономерным снижением эффективности металлизации, что обусловлено возрастанием вязкости твердожидкой системы. В условиях α = 3 и температуре 700 °С, при практически полной металлизации никеля, в щелочном расплаве происходят снижение содержания NaOH и накапливание в плаве сульфидов и сульфатов(Na_2S и Na_2SO_4). Из расчета участия в восстановительном процессе 100 вес. ед. НКРФ, содержащего 26 % сульфидной серы, и 300 вес. ед. NaOH, получают, (вес. ед.): 235 – NaOH, 47,5 – Na_2S и 28,84 Na_2SO_4 (20,2 % Na_2S и 12,3 % Na_2SO_4).

С учетом сказанного, целью дальнейших исследований восстановления никеля из сульфидных соединений в щелочной среде является снижение химических потерь щелочи, а также уменьшение количества данного реагента, непосредственно участвующего в процессе. Основные пути решения поставленной задачи связаны с изменением химизма диспропорционирования серы:

– через накапливание в щелочном плаве в качестве одного из серосодержащих продуктов, соединений, содержащих (S^{6+}, S^{4+}, S^{3+} и S^{2+}), координированных кислородными анионами;
– через накапливание в щелочной среде полисульфидных соединений с различной степенью полимеризации.

Оценку термодинамической вероятности протекания процессов окисления и полимеризации, выполняли с привлечением банка данных, сконцентрированных в [5-8] по разработанной программе [9]. Как следует из табл. 1 (уравнения (4)–(8)), диспропорционирование получаемой элементной серы с образованием соединений с различной степенью окисления серы, свидетельствует о вероятности исследуемых процессов при соответствующем уменьшении удельного расхода щелочи от 2,0 до 1,81 г-моль/г-атом серы.

Таблица 1.

ΔG реакций диспропорционирования серы в щелочной среде

№	Реакция	ΔG, кДж/г-атом S при температуре, °С:									
		0	100	200	300	400	500	600	700	800	900
4	$S+1,5NaOH=0,5Na_2S+0,25Na_2S_2O_3+0,75H_2O$	-40,6	-48,5	-54,5	-59,1	-62,7	-65,4	-67,5	-69,1	-70,2	-71,0
5	$S+1,6NaOH=0,6Na_2S+0,2Na_2S_2O_4+0,8H_2O$	-19,1	-28,2	-34,5	-38,6	-41,0	-42,2	-42,2	-41,3	-39,7	-37,4
6	$S+2NaOH=0,67Na_2S+0,33Na_2SO_3+H_2O$	-48,9	-60,2	-69,2	-76,4	-82,4	-87,5	-91,8	-95,5	-98,7	-101,7
7	$S+2NaOH=0,75Na_2S+0,25Na_2SO_4+H_2O$	-60,6	-71,6	-80,3	-87,6	-94,1	-99,7	-104,6	-109,1	-113,1	-117,1
8	$S+1,8NaOH=0,78Na_2S+0,11Na_2S_2O_2+0,9H_2O$	7,2	-3,7	-11,9	-18,1	-22,6	-25,9	-28,2	-29,5	-30,2	-30,3

В щелочных средах удержание серы в низших степенях окисления представляется сложной задачей, так как термодинамическая стабильность присуща ионам серы в высших степенях окисления (S^{6+} и S^{4+}). Подтверждением сказанному могут служить величины стандартных потенциалов окисления серы:$\varphi^0_{SO_3^{2-}/SO_4^{2-}} = -0{,}98$ В; $\varphi^0_{S_2O_3^{2-}/SO_4^{2-}} = -0{,}76$ В$\varphi^0_{S_2O_3^{2-}/SO_3^{2-}} = -0{,}58$ В [10]. При этом возникает проблема, связанная с определением условий накапливания серосодержащих соединений ($S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} и др.) в щелочной среде.

Альтернативой сказанному является полимеризация элементной серы с присоединением к сульфидной сере. Результаты термодинамических исследований образования полисульфидов

приведены в табл. 2 (уравнения (9)–(12)) и свидетельствуют о вероятности накопления соединений $Na_2S \cdot S_n$ (n=1÷4). Как правило, с ростом температуры от 0 до 900 °С, устойчивость полимеров снижается.

Таблица 2.

ΔG реакций образования полисульфидов натрия

№	Реакция	ΔG, кДж/г-атом S при температуре, °С:									
		0	100	200	300	400	500	600	700	800	900
11	$Na_2S + S = Na_2S_2$	-24,14	-22,97	-21,02	-18,64	-16,12	-14,12	-14,16	-14,22	-14,24	-14,12
12	$Na_2S + 2S = Na_2S_3$	-50,49	-44,58	-37,39	-29,43	-22,68	-17,61	-12,59	-7,56	-2,49	2,74
9	$Na_2S + 3S = Na_2S_4$	-38,34	-35,81	-31,5	-26,09	-23,3	-20,56	-17,85	-15,13	-12,37	-9,45
10	$Na_2S + 4S = Na_2S_5$	-102,1	-104,1	-98,91	-88,26	-73,62	-55,71	-35	-11,77	13,77	41,52

Таблица 3.

ΔG реакций диспропорционирования серы в щелочной среде с образованием полисульфидов натрия

№	Реакция	ΔG, кДж/г-атом S									
		0	100	200	300	400	500	600	700	800	900
13	$S+2NaOH=0,75Na_2S+0,25Na_2SO_4+H_2O$	-60,6	-71,6	-80,3	-87,6	-94,1	-99,1	-104,6	-109,1	-113,1	-117,1
14	$S+1,14NaOH=0,43Na_2S_2+0,14Na_2SO_4+0,57H_2O$	-38,5	-45,8	-51,0	-55,2	-56,6	-57,6	-59,0	-60,2	-61,1	-61,9
15	$S+0,8NaOH=0,3Na_2S_3+0,1Na_2SO_4+0,4H_2O$	-34,8	-38,5	-40,6	-41,8	-41,6	-41,3	-40,8	-40,1	-39,2	-38,2
16	$S+0,64NaOH=0,24Na_2S_4+0,08Na_2SO_4+0,32H_2O$	-24,9	-28,7	-31,0	-32,6	-33,4	-33,7	-33,9	-33,9	-33,7	-33,5
17	$S+0,5NaOH=0,19Na_2S_5+0,06Na_2SO_4+0,25H_2O$	-31,2	-34,9	-36,6	-36,8	-35,2	-32,7	-29,4	-25,6	-21,2	-16,5

Термодинамические исследования диспропорционирования элементной серы в щелочной среде с накапливанием полисульфидных соединений свидетельствуют о том, что вероятность протекания реакций полимеризации не одинакова в ассоциациях с различным числом атомов элементной серы (n). Рост температуры системы не способствует формированию ассоциаций. Вероятность образования полисульфидов различного состава представляется последовательностью $Na_2S_5 > Na_2S_3 > Na_2S_4 > Na_2S_2$ (табл. 3).

В соответствии с предполагаемым химизмом реакций (13)–(17), имеет место закономерное снижение химического расходования щелочи по мере роста степени полимеризации. При этом, величина удельного расхода реагента на 1 г-атом серы снижается с 2 до 0,5 г-моль (с 2,5 до 0,625 г/г) с возрастанием количества атомов присоединенной к сульфид-иону элементной серы от 0 до 5.

Целью экспериментальных исследований являлось определение влияния температуры и продолжительности контакта сульфидного материала со щелочью на величину расхода реагента в восстановительном процессе.

Опыты проводили на НКРФ, элементный состав которого, %: 70,07 Ni; 1,17 Cu; 0,51 Co; 1,84 Fe; 26,3 S. Фазовый состав, %: Ni_3S_2 (хизлевудит) – 90,9; $Ni_{4,5}Fe_{4,5}S_8$ (пентландит) – 1,88; Ni (металлический) – 2,76; Cu_2S (халькозин) – 1,25; $CuFeS_2$ (халькопирит) – 0,5; CoS_2 (дисульфид кобальта) – 1,07 (рис. 1). Использовались методика и оборудование, приведенные в работах [3, 4, 9]. Для контроля температурного режима применяли термопару ХА и авторегулятор Минитерм 400.31 (погрешность измерения сигнала ±0,3 %, разрешаюшая способность измерения сигнала не хуже 0,25 °С). Элементный анализ состава осадков проводили рентгеноспектральным методом на рентгенофлоуресцентном спектрометре последовательного действия VRA-30, фазовый состав твердых продуктов – на спектрометре ShimadzuXRD–6000.Содержание щелочи определяли титрованием водных растворов выщелачивания плавов [11], серы в степенях окисления S^{6+} – осаждением сульфатов бария по методике, приведенной в [12]. Общее количество серы в плаве определяли осаждением сульфата бария из водного раствора после предварительной окислительной обработки гипохлоритом по методике, приведенной в [9, 11].

Основанием для обсуждения реальных превращений с участием никелевого концентрата служат результаты рентгенофазового анализа твердых продуктов, полученных в условиях изменения температуры и продолжительности контакта фаз «концентрат – расплав каустической соды». В интервале температур 350–700 °С, когда количество участвующей в реакциях восстановления никеля щелочи составляло 300 % от массы исходного концентрата и скорости вращения лопастной мешалки 100 об/мин, получали твердые продукты, фазовые составы которых подверглись существенным превращениям. Рентгенограммы представлены на рис. 2–6.

Никельсодержащие соединения, входящие в состав твердых продуктов, представлены металлическим никелем, оксидом (NiO), ферроникелевым сплавом ($FeNi_3$), и, наконец, сульфидом (Ni_3S_2). Сделано предположение, что кислородные соединения никеля, так же, как и ферроникель, являются вторичными продуктами взаимодействия с участием металлического никеля. С учетом данного обстоятельства, определяли количество никеля, присутствующего во вновь образующихся продуктах.

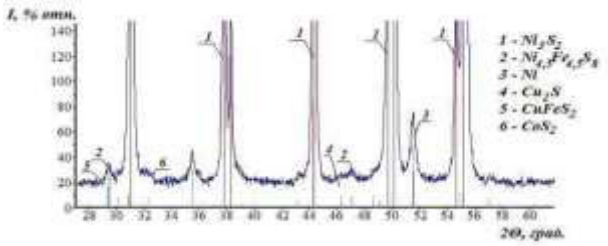


Рис. 1. Фрагмент рентгенограммы исходного никелевого концентрата разделения файнштейна, %: Ni_3S_2 – 90,9; $Ni_{4,5}Fe_{4,5}S_8$ – 1,88; Ni – 2,76; Cu_2S – 1,25; $CuFeS_2$ – 0,5; CoS_2 – 1,07

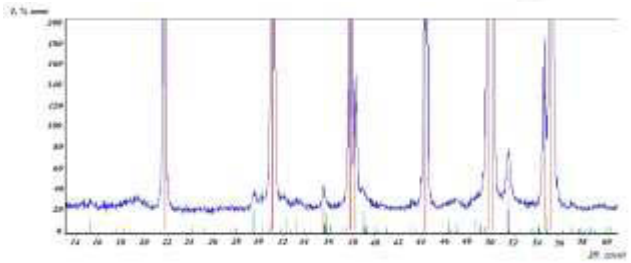


Рис. 2. Фрагмент рентгенограммы кека, полученного при контакте сульфидного никелевого концентрата со щелочью при температуре 350 °С и продолжительности 40 мин., %: N_3S_2 – 89,6; $Ni_{4,5}Fe_{4,5}S_8$ – 1,2; Cu_2S – 1,23; CoS_2 – 1,23; $CuFeS_2$ – 0,45; Fe_3O_4 – 0,98; $FeNi_3$ – 3,28; Fe_2O_3 – 0,74; CuO – 1,17

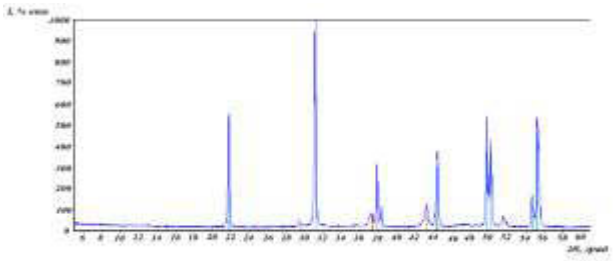


Рис. 3. Фрагмент рентгенограммы кека, полученного при контакте сульфидного никелевого концентрата со щелочью при температуре 400 °С и продолжительности 40 мин., %: N_3S_2 – 75,4; NiO – 5,98; $CuFeS_2$ – 1,01; Fe_3O_4 – 0,5; $FeNi_3$ – 17

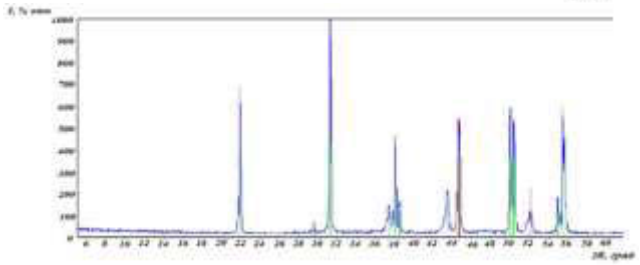


Рис. 4. Фрагмент рентгенограммы кека, полученного при контакте сульфидного никелевого концентрата со щелочью при температуре 450 °С и продолжительности 40 мин., %: Ni – 14,1; N_3S_2 – 70,6; NiO – 7,38; $CuFeS_2$ – 1,02; Fe_3O_4 – 0,37; $FeNi_3$ – 6,41

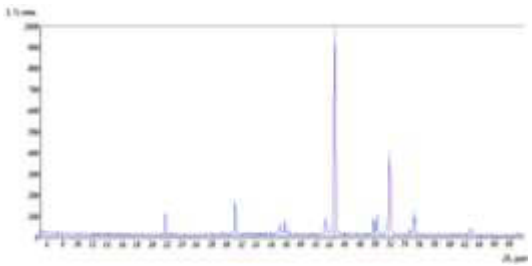


Рис. 5. Фрагмент рентгенограммы кека, полученного при контакте сульфидного никелевого концентрата со щелочью при температуре 500°С и продолжительности 20 мин., %: Ni – 63,3; N_3S_2 – 27,4; NiO – 7,95; $CuFeS_2$ – 1,31

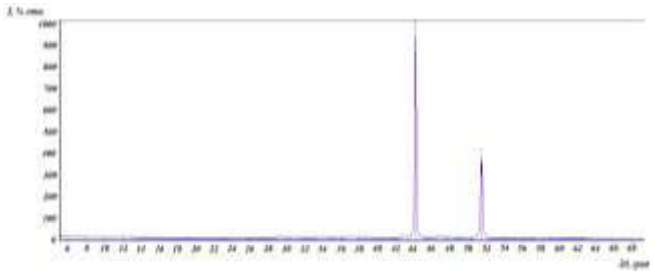


Рис. 6. Фрагмент рентгенограммы кека, полученного при контакте сульфидного никелевого концентрата со щелочью при температуре 550°С и продолжительности 12 мин., %:
Ni – 92,1; N_3S_2 – 2,74; NiO – 1,44;
$CuFeS_2$ – 0,89; $FeNi_3$ – 2,74

В соответствии с рис. 2, при температуре контакта концентрата со щелочью 350 °С, имеет место незначительное разложение хизлевудита (1,5–2 %) при сохранении в продукте пентландита. При этом в осадке присутствует до 3,5 % ферроникелевого сплава ($FeNi_3$).

В условиях температуры 400 °С самостоятельная фаза металлического никеля также практически отсутствует. Существенно возрастает содержание в твердом продукте закиси никеля (6–7,5 %), а также почти в 2 раза увеличивается содержание ферроникеля. Практически исчезает фаза пентландита (рис. 3).

В зависимости от продолжительности контакта фаз 40 мин при температуре 450 °С, имеет место закономерное возрастание в твердом продукте металлического никеля, достигающее 14 %. Содержание ферроникеля составляет 6,4 % (рис. 4).

Повышение температуры до 500 °С (рис. 5) привело к качественному изменению динамики накопления продуктов разложения сульфида никеля (Ni_3S_2). За 20 мин контакта фаз содержание металлического никеля в твердом продукте возрастает до 63 % при содержании закиси никеля 8 % и отсутствии металлического сплава.

Дальнейшее повышение температуры до 550 °С обеспечило получение осадков с содержанием металлического никеля 92 %. В целом, повышение температуры до 550 °С(рис. 5) приводит к существенному сокращению продолжительности взаимодействия фаз (уже через 12 мин контакта содержание NiO уменьшается до 1,44 %; $FeNi_3$ – до 2,7 %).

При температуре 700 °С и продолжительности обработки механической смеси в течение 5 мин, содержание металлического никеля достигает 90 %. Дальнейшее перемешивание вновь образующихся фаз связано с некоторым снижением содержания фазы металлического никеля, что позволяет предположить о протекании обратных процессов сульфидирования металла. Кроме указанного, в условиях повышенных температур имеет место накопление новой металлической фазы – сплава никеля с медью ($Ni_{80}Cu_{20}$ и $Ni_{85}Cu_{15}$). Первое соединение образуется при температуре 700 °С через 5 мин контакта фаз. Через 30 мин контакта происходит превращение первого сплава во второй, отличающийся некоторым изменением соотношения металлов.

В сложившейся ситуации химизм процесса, сопровождающего восстановление никеля, может быть отслежен с учетом следующих факторов:

– химических потерь NaOH (с учетом количества металла, участвующего в превращениях);
– количества сульфатной общей серы, накапливаемой в плаве;
– выходов твердых продуктов окислительно-восстановительных реакций.

В табл. 4, в соответствии с уравнениями (13)–(17),приведены результаты теоретических расчетов расходования щелочи и накапливания разновалентной серы в плаве, а также удельные показатели расхода NaOH на единицу массы серы, участвующей в диспропорционировании, единицу массы восстановленного никеля, а также отношения присутствующей в щелочном плаве общей серы к сере сульфатной. Обращено внимание на количество образующихся солей, в зависимости от химизма процесса.

Таблица 4.

Результаты теоретических расчетов расхода реагентов и количеств продуктов реакций при взаимодействии никелевого концентрата со щелочью в условиях образования полисульфидов (n от 0 до 4). В 100 г никелевого концентрата 66,67 г Ni и 24,2 г S

№ реакции	Расход NaOH, г	Соли, г					$\frac{\Sigma S}{S^{6+}}$	$\frac{NaOH}{Ni}$	$\frac{NaOH}{\Sigma S}$	Σсолей
		$Na_2S \cdot S_i$	S^{2-}	S^0	Na_2SO_4	S^{6+}				
13	62,5	45,7	19,32		27,8	6,26	4	0,93	2,5	73,5
14	35,74	36,86	10,7	10,7	15,8	3,56	7,02	0,53	1,43	52,6
15	25	33,3	7,5	15	11,06	2,49	10,04	0,37	1,0	44,36
16	19,2	31,4	5,77	17,31	8,53	1,92	13,02	0,28	0,77	39,9
17	15,64	30,2	4,6	18,4	6,95	1,57	15,92	0,23	0,62	37,15

Из табл. 4 следует, что по мере возрастания количества элементной серы, присоединяемой к сульфид-иону (от 0 до 4) закономерно снижается расход NaOH (примерно в 4 раза), участвующей в реакции диспропорционирования, с соответствующим снижением содержания сульфидной (в 4,2 раза) и сульфатной (в 4 раза) серы и возрастанием количества элементной серы в продуктах реакции (на 1 г S^{2-} – 4 гS^0). При этом удельный расход щелочи на 1 г восстановленного никеля снижается в 3,32 раза и, соответственно, отношение количества NaOH к количеству серы в растворе – в 4 раза. Количество солей, образующихся в процессе, снижается в 2 раза.

Проведена экспериментальная проверка сделанного ранее предположения о влиянии на степень полимеризации серы температуры восстановительного процесса[9]. В соответствии с результатами рентгенофазового анализа, в табл. 5 приведены составы продуктов, полученных после термообработки системы в интервале температур 350-700 °С при соответствующей продолжительности контакта. В целом, имеет место закономерное возрастание содержания металлического никеля в продукте при последовательном снижении содержания закиси никеля и незакономерное накапливание сплава ферроникеля. Указанное согласуется с соответствующим снижением содержания в продукте сульфида никеля, представленного хизлевудитом.

Таблица 5.

Фазовый состав продуктов восстановления никеля (40 г НКРФ, содержащего 26,67 г Ni и 9,69 г S)

Т, °С	τ, мин	Содержание в твердой фазе											
		Ni		NiO			$FeNi_3$			Ni_3S_2			
		%	г	%	г	г*	%	г	г*	%	г	г*	г**
350	40						3,28	1,21	0,93	89,6	33,2	24,3	8,89
400	40			5,98	2,16	1,7	17	6,12	4,64	75,4	27,1	19,9	7,22
	60	0,67	0,23	7,38	2,59	2,03	10,9	3,81	2,89	79,6	27,9	20,5	7,4
450	20	13,7	5,01	4,52	1,65	1,3	4,05	1,7	1,3	74,4	27,2	20	7,25
	60	28,2	9,73	7,53	2,6	2,04	6,93	2,39	1,81	55,7	19,2	14,1	5,11
	150	48,1	15,7	6,79	2,2	1,73	5,72	1,86	1,41	37,2	12,2	8,89	3,23
500	20	63,3	19,6	7,95	2,46	1,93				27,4	8,43	6,23	2,26
	30	85,8	25	4,04	1,18	0,93				6,96	2,04	1,5	0,54
550	10	84,8	24,6	1,37	0,38	0,3	8,37	2,43	1,84	2,88	0,67	0,49	0,18
	20	94,3	26,12	1,48	0,41	0,32				2,43	0,67	0,49	0,18
650	5	90,4	25,3	1,22	0,37	0,29	2,96	0,83	0,63	1,71	0,47	0,34	0,12
	10	88,8	25,45	2,0	0,57	0,45	2,9	0,83	0,63	2,4	0,69	0,46	0,17
	15	89,8	26,1	2,63	0,75	0,6	2,94	0,84	0,64	0,97	0,28	0,21	0,075
700	5	87,7	25,7	4,71	1,38	1,09	1,24	0,36	0,27	2,44	0,11	0,52	0,19
	10	94,2	26,3	-	-	-	2,89	0,81	0,61	-	-	-	-

Таблица 6.

Экспериментальные данные об изменениях вещественного состава нерастворимой и солевой составляющих щелочного плава (40 г НКРФ, содержащего 26,67 г Ni и 9,69 г S)

T, °C	τ, мин	$m_{н.о.}$, г	ΔNaOH, г	ΣNi, г	S_p, г	$\frac{\Delta NaOH}{\Sigma Ni}$	$\frac{\Delta NaOH}{S_p}$	S^{6+}, г	$\frac{S_p}{S^{6+}}$
350	40	37	0,28	0,93	0,42	0,29	0,64	0,05	13,1
400	40	36	1,5	4,64	2,14	0,32	0,7	0,16	13,2
	60	35	1,65	5,51	2,35	0,32	0,7	0,18	13,1
450	20	36,6	2,3	7,6	2,92	0,32	0,78	0,24	12,3
	60	34,5	4	13,6	4,78	0,31	0,88	0,38	12,5
	150	32,6	5,4	18,8	6,45	0,29	0,85	0,5	12,9
500	20	31	7,75	21,5	7,63	0,36	1,02	0,74	10,3
	30	29,1	9,6	25,93	9,25	0,37	1,04	0,9	10,3
550	10	29	9,9	26,74	9,81	0,47	1,17	1,08	9,08
	20	27,7	9,7	26,41	9,9	0,42	1,14	1,05	9,43
650	5	27,8	17,8	26,2	9,45	0,71	1,88	1,85	5,1
	10	28,5	18,5	26,5	9,6	0,7	1,95	1,82	5,21
	15	29	20	26,67	9,65	0,75	2,07	1,93	5,0
700	5	29,3	24	26,15	9,66	0,918	2,48	2,34	4,13
	10	27,9	24,2	26,67	9,73	0,91	2,49	2,4	4,05

В табл. 6 приведены массы нерастворимых осадков ($m_{H.O}$, г) образующихся в результате окислительно-восстановительных взаимодействий с участием сульфидов никелевого концентрата, количества химически израсходованной щелочи (ΔNaOH, г), а также количества никеля, участвующего в превращениях (ΣNi, г) и количества общей и сульфатной серы, накапливаемой в щелочном плаве (S_p и S^{6+}).

Полученные экспериментальные данные позволили определить в каждом опыте величины удельных расходов щелочи, отнесенные к единице массы общей серы, накапливающейся в плаве ($\Delta NaOH/S_p$), и к единице массы никеля, участвующего в преобразовании ($\Delta NaOH/\Sigma Ni$), а также определить среднее количество серы, отнесенное к количеству серы сульфатной, позволяющее определить количество элементной серы в полисульфиде.

Зависимости удельных расходов щелочи на единицу массы никеля, участвующего в превращениях и единицу массы серы, накапливаемой в плаве, от температуры приведены на рис. 7 и 8. Существует аналогия в характеристиках изменений. В температурном интервале 350-700 °C удельный расход NaOH на единицу массы никеля изменяется от 0,29 до 0,91 г/г. Зависимость характеризуется наличием пологого (350-500 °C) и круто восходящего (500-700 °C) участков кривых.

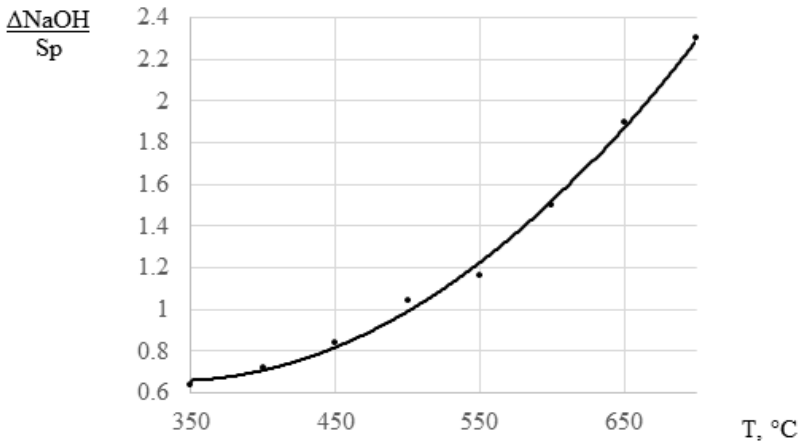


Рис. 7. Зависимость удельного расхода щелочи на единицу массы серы в плаве от температуры

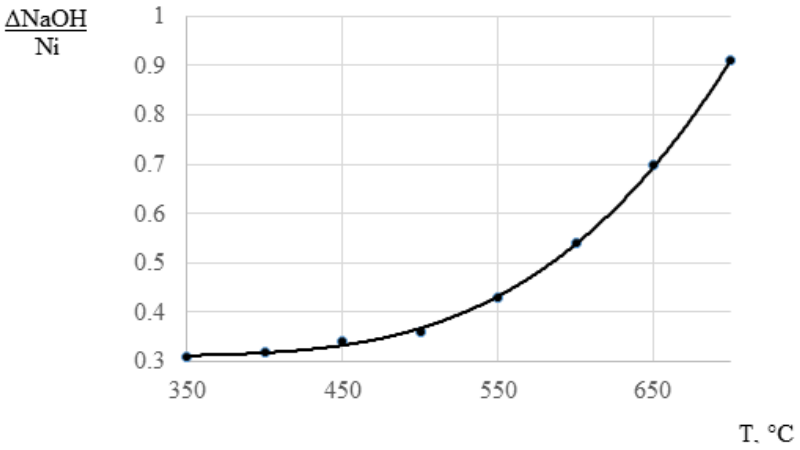


Рис. 8. Зависимости удельного расхода щелочи на единицу массы восстановленного никеля в продуктах превращения от температуры

В указанном температурном интервале величина отношения $\Delta NaOH/S_p$ изменяется от 0,64 до 2,48, что не выходит за рамки теоретических расчетов (табл. 4). Удельный расход щелочи, отнесенный к количеству общей серы в плаве, в зависимости от температуры, описывается аналогичной кривой (рис. 7). Условно пологий участок имеет место для интервала температур 350-500 °С, и переходит в круто возрастающий в интервале 500-700 °С.

Экспериментальные данные, прежде всего, связанные с химическими потерями щелочи при осуществлении окислительно-восстановительных реакций с участием сульфидов никеля, можно интерпретировать как сопровождающиеся образованием полисульфидных соединений, в которых в качестве центра ассоциации выступает сульфид-ион, присоединяющий к себе некоторое количество атомов элементной серы. Это вполне устойчивые соединения, но их существование определяется температурой системы, в которой они формируются и существуют.

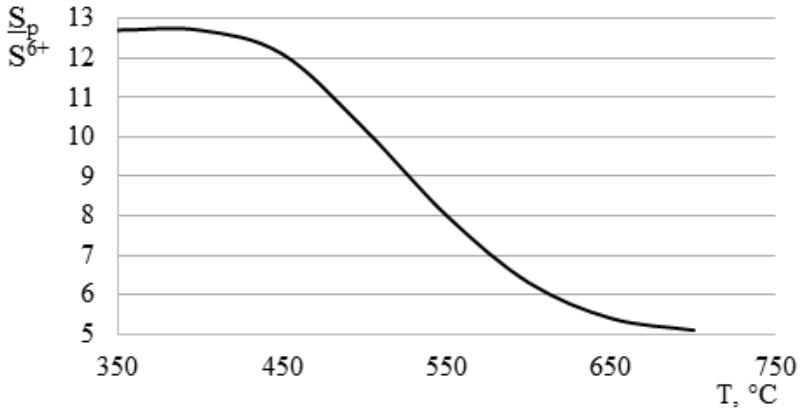


Рис. 9. Зависимость содержания серы в полисульфиде от температуры

На основании исследований химизма ассимиляции серы в щелочном плаве, пришли к выводу, что количество сульфатной серы, накапливающейся в плаве, является количественным показателем степени полимеризации. Чем больше атомов серы присоединяется к сульфид-иону, тем меньше содержание S^{6+} в плаве. В качестве количественного определителя ассоциированных частиц серы было взято отношение общей серы в плаве к количеству сульфатной серы. На рис. 9 приведена зависимость данного отношения от температуры, из которой следует, что по мере снижения температуры системы с 700 до 350 °С, наблюдается закономерное увеличение степени полимеризации. В интервале температур 350-450 °С в щелочном плаве накапливается

преимущественно Na_2S_4. В условиях температур 500-550 °С в плаве присутствуют соединения Na_2S_3 (500 °С), а также полисульфидные смеси Na_2S_3 и Na_2S_2 с преимущественной концентрацией Na_2S_3. В области температуры 650 °С в плаве сосуществуют Na_2S_2 и Na_2S с преимущественным содержанием Na_2S. Для температуры 700 °С характерно существование в щелочном плаве моносульфида. Такое представление о серопродуктах, накапливаемых в щелочном плаве, не противоречит экспериментальным данным о химических потерях гидроксида натрия.

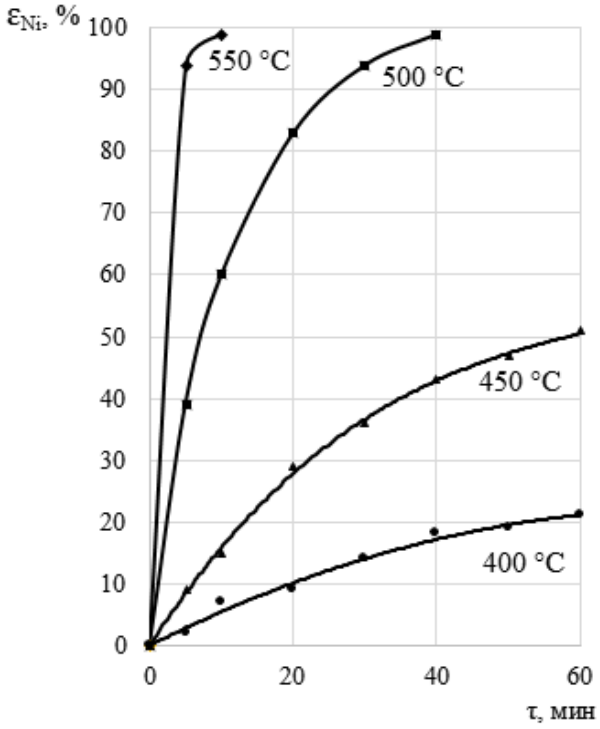


Рис. 10. Зависимости степени окислительно-восстановительных превращений сульфида никеля от продолжительности контакта фаз

С учетом приведенных выше сведений о изменяющемся составе продуктов диспропорционирования элементной серы в зависимости от температуры, вид динамических кривых восстановления никеля из сульфидов приведен на рис. 10, из которого следует, что скорость процесса металлизации никеля, по-видимому, зависит от степени полимеризации сульфидного компонента в плаве. Рост количества атомов серы, присоединяемых к сульфид-иону, снижает скорость восстановления никеля, что подтверждается характером динамических кривых, полученных для температур 400, 450, 500 и 550 °С, когда в щелочном плаве присутствуют соединения Na_2S_4, Na_2S_3 и Na_2S_2, в том числе, в различных концентрационных соотношениях. Соответственно, скорость процесса существенно возрастает по мере уменьшения количества присоединенных к сульфид-иону атомов элементной серы.

С повышением температуры с 400 до 450 °С, скорость процесса увеличивается примерно в 3 раза, с 400 до 500 °С – в 16 раз, с 400 до 550°С – в 20 раз. Скорость восстановления никеля с накапливанием моносульфида еще более значительна. Из приведенных данных следует, что ведение восстановления при температуре 550 °С обеспечивает глубокое восстановление никеля через 10-15 мин перемешивания фаз. При температуре 500 °С аналогичное превращение завершается через 50-55 мин.

Таким образом, важнейшим фактором, обеспечивающим оптимизацию восстановления никеля из сульфидных соединений, является снижение температуры восстановительного процесса.

Выводы

1. Известные данные о прямом восстановлении никеля из соответствующих сульфидов в щелочных средах, характеризуются повышенными химическими потерями щелочи, достигающими 2,5 г на 1 г серы, участвующей в восстановительном процессе и 0,9-1 г на грамм восстанавливаемого металла.

2. Одним из путей снижения химических потерь NaOH является реализация диспропорционирования с накапливанием полисульфидных соединений $Na_2S \cdot S_n$, которое может быть реализовано в условиях пониженных температур восстановительного процесса (500-550 °С).

3. Ведение восстановления при 550 °С обеспечивает накапливание в щелочном плаве соединений Na_2S_3 и, соответственно, снижение химических потерь щелочи.

4. Образование полисульфидной серы способствует существенному снижению содержания солей в щелочном плаве и, соответственно, снижению в 2,5 раза расхода щелочи, вовлекаемой в процесс.

ЛИТЕРАТУРА

1. Резник, И.Д. Никель [Текст]: В 3 томах. Т. 3. / И.Д. Резник, Г.П. Ермаков, Я.М. Шнеерсон. – М.: ООО «Наука и технологии», 2003. — 608. с.
2. Чекушин, В.С. Термодинамика восстановления никеля и кобальта из кислородных и сульфидных соединений / В.С. Чекушин, Н.В. Олейникова // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. – 2008. – № 1. – С. 58–67.
3. Чекушин В.С., Восстановительные процессы в системе никелевый концентрат разделения файнштейна – каустическая сода / В.С. Чекушин, Н.В. Олейникова, А.В. Донцов, П.С. Дубинин // Технология металлов. – 2008. – № 10. – С. 2–7.
4. Chekushin, V.S. Reduction of nickel from sulfides of the concentrate of the bessemer matte separation / V.S. Chekushin, N.V. Oleinikova, A.V. Dontsov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2010. - Vol. 51. - № 1. - p. 32-38
5. Наумов, Г.Б. Справочник термодинамических величин (для геологов) [Текст]/ Г.Б. Наумов, Б.Н. Рыженко, И.Л. Ходаковский. - М.: Атомиздат, 1971. – 237 с.
6. Карапетьянц, М.Х. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ [Текст] / М.Х. Карапетьянц, М.Л. Карапетьянц. - М.: Химия, 1968. – 470 с.
7. Мищенко, К.П. Краткий справочник физико-химических величин [Текст] / К.П. Мищенко, А.А. Равдель. - Л.: Химия, 1974. – 340 с.
8. Справочник химика [Текст]: в 5 т. Т. 1./ Под общ. ред. Б.П. Никольского. - Л.-М.: ГХИ, 1963. – 987 с.
9. Чекушин, В.С. Щелочная плавка в процессах восстановления и экстракции тяжелых цветных металлов [Текст] / В.С. Чекушин, Н.В. Олейникова. ISBN 978-5-903-293. – Красноярск: ООО «Поликом», 2011. – 332 с.
10. Дей, К. Теоретическая неорганическая химия [Текст] / К. Дей, Д. Селбин. – М.: Химия, 1969. – 432 с.
11. Суворовская, Н.А. Технический анализ в цветной металлургии [Текст] / Н.А. Суворовская, В.И. Титов, В.М. Бродская и др. – М.: Металлургиздат, 1957. – 567 с.
12. Шарло, Г. Методы аналитической химии [Текст]. В 2-х частях. Часть вторая. Количественный анализ неорганических соединений / Г. Шарло, изд. 2-е исправленное. – М.: Химия, 1969. – с. 669-1204.

LOW-TEMPERATURE REDUCTION OF NICKEL FROM SULFIDE COMPOUNDS

V.S. Chekushin[1], N. V. Oleinikova [2], A.V. Dontsov [2]

[1] Krasnoyarsk Institute of Railway Engineers, Krasnoyarsk, Russia
[2] Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

Feasibility of decreasing chemical loss of alkali in reduction of nickel directly from sulfide compounds entering nickel concentrate from nickel matte separation (NCMS). Disproportionation reaction of element sulfur in alkaline medium at temperatures 350–650 °C has been proved to be attended by polymerization of sulfide and element sulfur to produce Na_2S_n compound (where n=1÷3). This phenomenon facilitates decrease of alkaline consumption about 2.2–2.6 times.

Processing of enriched nickel products, e.g. sulfide concentrates from nickel matte separation (NCMS) is presented by conversions of stage oxidizing roasting attended by extraction of copper and accompanying elements, and by reducing roasting and melting. On the whole the process is specified by considerable aggregate costs, time length, considerable mechanical loss of metal [1].

Recently developed process of nickel reduction directly from sulfide compounds by native sulfide sulfur in alkaline medium at temperature ~700 °C providing for deep metallization of nickel [2, 3] maybe an alternative to the existing technology. Reduction is considered from the standpoint of earlier understudied notion about formation of a short-circuit electrochemical system under conditions of covalent interaction specified by donor-accepter redistribution of electrons with S^{2-} to Me^{z+}. Under certain conditions the electric donor connection function in Me–S system can be completed by reduction of metal and oxidation of sulfide sulfur to the element one, respectively.

Among the factors providing for the implementation of the process is presence of medium into which the sulfide compound of the metal is immersed. Crucial feature of this medium is efficient interaction with newly formed element sulfur resulting in production of qualitatively new products. In this case oxidizing or reducing transformations can run to build up sulfur at oxidation rates S^{2+}…S^{6+} or S^{2-}, which is attainable with participation of oxidizers or reducers. To simplify the system it is possible to use a medium providing for disproportionation of S^0 and formation of reduced and oxidized forms, respectively. This unique medium for the element sulfur is alkali, e.g. NaOH.

On the whole production o metallic phase directly from sulfide compounds is attended by oxidation-reduction interaction under conditions of internal electrolysis and disproportionation of element sulfur formed in the alkaline medium:

$$Ni_3S_2 \leftrightarrow 3Ni^0 + 2S^0 \quad (1)$$

$$4S^0 + 8NaOH \rightarrow 3Na_2S + Na_2SO_4 + 4H_2O \quad (2)$$

Lumped reaction:

$$2Ni_3S_2 + 8NaOH \rightarrow 6Ni^0 + 3Na_2S + Na_2SO_4 + H_2O \quad (3)$$

Thermodynamic studies found that to produce nickel from sulfide compounds is possible starting with temperature 520 °C [2]. The reduction process has been experimentally proved to develop in temperature range 450-700 °C with participation of sulfides of different composition in the following succession: $Ni_3S_2 \rightarrow NiS \rightarrow NiS_2$. Industrial oxygen added into the solid-liquid system has some intensifying effect [].

Within the framework of the given element sulfur disproportionation scheme (2) the alkali should chemically lose (because of molar ratio NaOH :S = 2) 2.5 weight units of NaOH per 1 weight unit of sulfur and, accordingly, on the basis of 100 weight units of nickel concentrate, ~ 62-64 weight units of alkali. The said consumption of NaOH depends on the time the concentrate reacts with the

reactant suggestive of time-variable chemical activity. It is assumed that the reduction process is attended by disproportionation through formation of polysulfide compounds $Na_2S \cdot S_n$ [4].

It was found that at temperature 700 °C the reduction processes involving industrial oxygen are specified by short time and are completed after 10-12 minutes of stirring the sulfide material in alkali melt with alkali:concentrate weight ratio (α) equal to 3. Decrease of the said ratio is associated with regular decrease of metallization efficiency due to increasing viscosity of solid-liquid system. Under conditions of α = 3 and temperature 700 °C with practically full metallization of nickel the alkali melt decreases NaOH content and builds up in the melt sulfides and sulfates (Na_2S and Na_2SO_4). On the basis of 100 weight units of NCMS comprising 26% за sulfide sulfur and 300 weight units of NaOH participating in the reduction process, there forms (weight units): NaOH – 235, Na_2S – 47.5 and Na_2SO_4 – 28.84 Na_2SO_4 (20.2 % of Na_2S and 12.3 % of Na_2SO_4).

The above considered the further studies of nickel reduction from sulfide compounds in alkali medium were aimed to decrease chemical loss of alkali and decrease the quantity of this reactant directly involved in the process. Main avenues of attack on the problem are associated with variation of chemical activity of sulfur disproportionation:

- through accumulating in the alkali melt as one of sulfur-containing products, compounds, containing (S^{6+}, S^{4+}, S^{3+} and S^{2+}), coordinated by oxygen anions;
- through accumulating in the alkali medium polysulfide compounds with different polymerization degree.

Thermodynamic probability of oxidation and polymerization process behavior was evaluated with the help of data bank concentrated in [5-8] by developed program [9]. From Table 1 it follows (equations (4)–(8)), that disproportionation of the produced element sulfur with formation of compounds with different degree of sulfur oxidation is indicative of the probability of the processes under study with corresponding decrease of specific consumption of alkali from 2.0 to 1.81 g-mol / g-atom of sulfur.

Table 1.

ΔG of sulfur disproportionation reactions in alkali medium

№	Reaction	ΔG, kJ/g-atom of S at temperature, °C:									
		0	100	200	300	400	500	600	700	800	900
4	$S+1.5NaOH=0.5Na_2S+0.25Na_2S_2O_3+0.75H_2O$	-40.6	-48.5	-54.5	-59.1	-62.7	-65.4	-67.5	-69.1	-70.2	-71.0
5	$S+1.6NaOH=0.6Na_2S+0.2Na_2S_2O_4+0.8H_2O$	-19.1	-28.2	-34.5	-38.6	-41.0	-42.2	-42.2	-41.3	-39.7	-37.4
6	$S+2NaOH=0.67Na_2S+0.33Na_2SO_3+H_2O$	-48.9	-60.2	-69.2	-76.4	-82.4	-87.5	-91.8	-95.5	-98.7	-101.7
7	$S+2NaOH=0.75Na_2S+0.25Na_2SO_4+H_2O$	-60.6	-71.6	-80.3	-87.6	-94.1	-99.7	-104.6	-109.1	-113.1	-117.1
8	$S+1.8NaOH=0.78Na_2S+0.11Na_2S_2O_8+0.9H_2O$	7.2	-3.7	-11.9	-18.1	-22.6	-25.9	-28.2	-29.5	-30.2	-30.3

In the alkali media retention of sulfur in the lower oxidation degrees is a difficult challenge, because thermodynamic stability is inherent to sulfur ions in the higher oxidation degrees (S^{6+} and S^{4+}). This is proved by the values of standard potentials of sulfur oxidation:$\varphi^0_{SO_3^{2-}/SO_4^{2-}} = -0{,}98$ В; $\varphi^0_{S_2O_3^{2-}/SO_4^{2-}} = -0{,}76$ В$\varphi^0_{S_2O_3^{2-}/SO_3^{2-}} = -0{,}58$ В [10]. This also involves a problem connected with defining conditions of sulfur-containing compounds ($S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} and other compounds) accumulation in the alkali medium.

Polymerization of element sulfur with attachment to the sulfide sulfur can be an alternative to the said above. Results of thermodynamic examination of polysulfide formation are shown in Table 2 (equations (9)–(12)) and are indicative of the probability of accumulation of $Na_2S \cdot S_n$ (n=1÷4) compounds. With temperature increase from 0 до 900 °C the polymers generally tend to decrease their stability.

Table 2.

ΔG of sodium polysulfide formation reactions

№	Reaction	ΔG, kJ/g-atom of S at temperature, °C:									
		0	100	200	300	400	500	600	700	800	900
11	$Na_2S + S = Na_2S_2$	-24.14	-22.97	-21.02	-18.64	-16.12	-14.12	-14.16	-14.22	-14.24	-14.12
12	$Na_2S + 2S = Na_2S_3$	-50.49	-44.58	-37.39	-29.43	-22.68	-17.61	-12.59	-7.56	-2.49	2.74
9	$Na_2S + 3S = Na_2S_4$	-38.34	-35.81	-31.5	-26.09	-23.3	-20.56	-17.85	-15.13	-12.37	-9.45
10	$Na_2S + 4S = Na_2S_5$	-102.1	-104.1	-98.91	-88.26	-73.62	-55.71	-35	-11.77	13.77	41.52

Table 3.

ΔG of sulfur disproportionation reactions in alkali medium with formation of sodium polysulfide

№	Reaction	ΔG, kJ/g-atom of S									
		0	100	200	300	400	500	600	700	800	900
13	$S+2NaOH=0.75Na_2S+0.25Na_2SO_4+H_2O$	-60.6	-71.6	-80.3	-87.6	-94.1	-99.1	-104.6	-109.1	-113.1	-117.1
14	$S+1.14NaOH=0.43Na_2S_2+0.14Na_2SO_4+0.57H_2O$	-38.5	-45.8	-51.0	-55.2	-56.6	-57.6	-59.0	-60.2	-61.1	-61.9
15	$S+0.8NaOH=0.3Na_2S_3+0.1Na_2SO_4+0.4H_2O$	-34.8	-38.5	-40.6	-41.8	-41.6	-41.3	-40.8	-40.1	-39.2	-38.2
16	$S+0.64NaOH=0.24Na_2S_4+0.08Na_2SO_4+0.32H_2O$	-24.9	-28.7	-31.0	-32.6	-33.4	-33.7	-33.9	-33.9	-33.7	-33.5
17	$S+0.5NaOH=0.19Na_2S_5+0.06Na_2SO_4+0.25H_2O$	-31.2	-34.9	-36.6	-36.8	-35.2	-32.7	-29.4	-25.6	-21.2	-16.5

Thermodynamic studies of element sulfur disproportionation in alkali medium to accumulate polysulfuide compounds indicate that the probability of polymerization reactions is not similar in associations with different number of element sulfur atoms (n). Increase of system temperature does not promote formation of associations. The probability of forming polysulfides of different composition is represented by succession $Na_2S_5 > Na_2S_5 > Na_2S_4 > Na_2S_2$ (Table 3).

In accordance with assumed chemical activity of reactions (13)–(17), chemical consumption of alkali regularly decreases with increase of polymerization degree. Specific consumption of reactant per 1 g-atom of sulfur decreases, at this, from 2 to 0.5 g-mol (from 2.5 to 0.625 g/g) as the quantity of sulfur atoms attached to sulfide ion increases from 0 to 5.

The aim of experimental studies was to define effect of temperature and duration of contact between the sulfide material and the alkali on reactant consumption in the reduction process.

Experiments were performed on NCMS with the following element composition, %: 70.07 of Ni; 1.17 of Cu; 0.51 of Co; 1.84 of Fe; 26.3 of S. Phase composition, %: Ni_3S_2 (Heazlewoodite) – 90.9; $Ni_{4.5}Fe_{4.5}S_8$ (pentlandite) – 1.88; Ni (metallic) – 2.76; Cu_2S (chalcocite) – 1.25; $CuFeS_2$ (chalcopyrite) – 0.5; CoS_2 (cobalt disulfide) – 1.07 (Fig. 1). Methods and equipment used are described in [3, 4, 9]. Temperature conditions were monitored with XA thermocouple and Minitherm 400.31 automatic controller (signal measurement error ±0.3 %, signal measurement resolution not less than 0.25 °C). Element analysis of sediment composition was carried out by electron microprobe method with VRA-30 wavelength dispersive X-ray fluorescence sequential spectrometer, phase composition of solid products was analyzed with ShimadzuXRD–6000 spectrometer. Alkali content was measured by titration of aquatic solutions of melt leaching [11], of sulfur in S^{6+} oxidation degrees – by precipitation of barium sulfates according to the methods described in [12]. Total amount of sulfur in the melt was defined by precipitation of barium sulfate from aquatic solution after pretreatment with hypochlorite according to the method described in [9, 11].

The grounds to discuss real transformation involving the nickel concentrate are results of X-ray phase analysis of solid products produced under conditions of variable temperature and duration of "concentrate – caustic soda melt" contact. In the temperature range of 350-700 °C, when alkali involved in nickel reduction reactions amounted to 300 % of the initial concentrate mass and rotation

speed of the stirrer 100 rpm, the composition solid products produced had been subject to considerable transformations. X-ray diffraction patterns are presented in Fig. 2–6.

Nickel-containing compounds comprised in solid products are represented by metallic nickel, oxide (NiO), ferronickel alloy ($FeNi_3$), and, finally by sulfide (Ni_3S_2). It was assumed that the oxygen compounds of nickel, as well as ferronickel, are secondary products of interaction involving metallic nickel. The amount of nickel present in the newly formed products was evaluated with account of this fact.

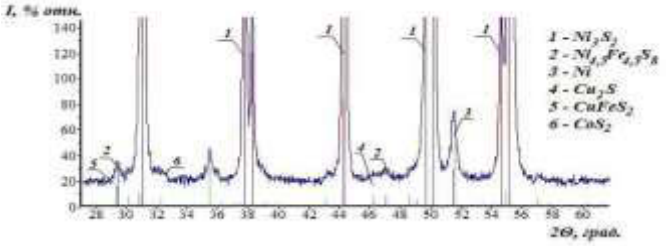


Fig. 1. A fragment of X-ray diffraction pattern of initial nickel concentrate of nickel matter separation, %: Ni_3S_2 – 90.9; $Ni_{4.5}Fe_{4.5}S_8$ – 1.88; Ni – 2.76; Cu_2S – 1.25; $CuFeS_2$ – 0.5; CoS_2 – 1.07

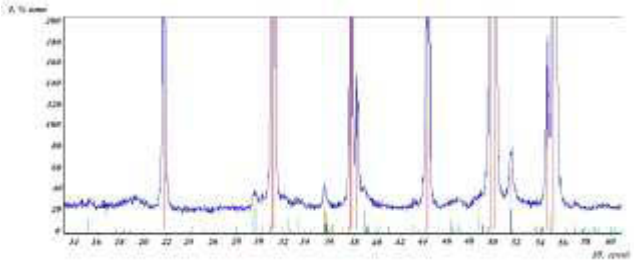


Fig. 2. A fragment of X-ray diffraction pattern of cake produced in contact of sulfide nickel concentrate with alkali at temperature 350 °C and duration 40 min. %: N_3S_2 – 89.6; $Ni_{4.5}Fe_{4.5}S_8$ – 1.2; Cu_2S – 1.23; CoS_2 – 1.23; $CuFeS_2$ – 0.45; Fe_3O_4 – 0.98; $FeNi_3$ – 3.28; Fe_2O_3 – 0.74; CuO – 1.17

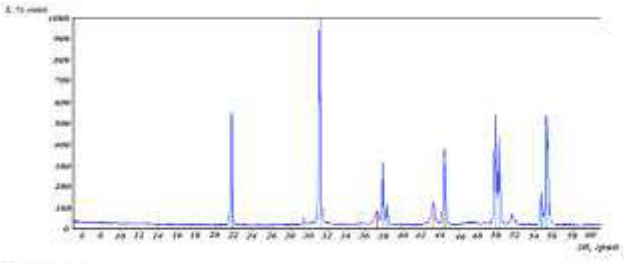


Fig. 3. A fragment of X-ray diffraction pattern of cake produced in contact of sulfide nickel concentrate with alkali at temperature 400 °C and duration 40 min. %: Ni_3S_2 – 75.4; NiO – 5.98; $CuFeS_2$ – 1.01; Fe_3O_4 – 0.5; $FeNi_3$ – 17

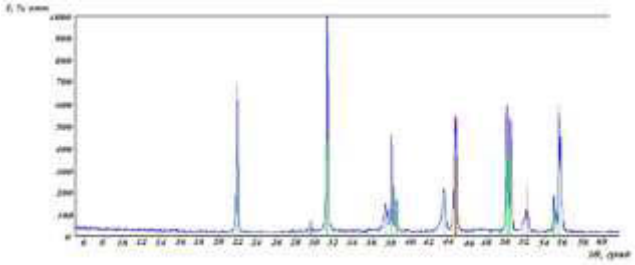


Fig. 4. A fragment of X-ray diffraction pattern of cake produced in contact of sulfide nickel concentrate with alkali at temperature 450 °C and duration 40 min. %: Ni – 14.1; Ni_3S_2 – 70.6; NiO – 7.38; $CuFeS_2$ – 1.02; Fe_3O_4 – 0.37; $FeNi_3$ – 6.41

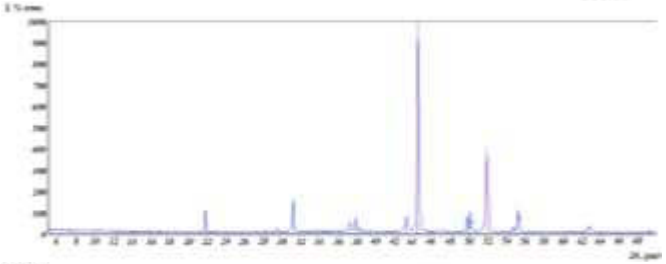


Fig. 5. A fragment of X-ray diffraction pattern of cake produced in contact of sulfide nickel concentrate with alkali at temperature 500°C and duration 20 min. %: Ni – 63.3; Ni_3S_2 – 27.4; NiO – 7.95; $CuFeS_2$ – 1.31

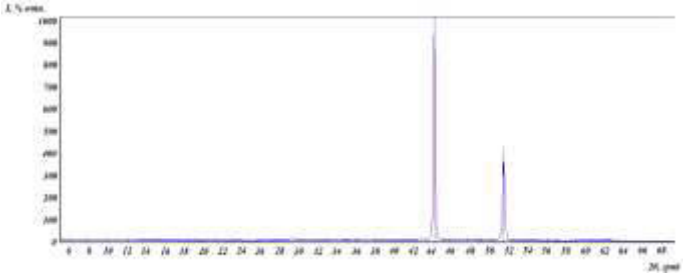


Fig. 6. A fragment of X-ray diffraction pattern of cake produced in contact of sulfide nickel concentrate with alkali at temperature 550°C and duration 12 min. %: Ni – 92.1; Ni_3S_2 – 2.74; NiO – 1.44; $CuFeS_2$ – 0.89; $FeNi_3$ – 2.74

As seen from Fig. 2 at the temperature of contact of the concentrate with alkali 350 °C, Heazlewoodite slightly decomposes (1.5–2 %) retaining pentlandite in the product. Up to 3.5% of ferronickel alloy ($FeNi_3$) is present in the sediment, at this.

At temperature 400 °C self-sustained phase of metallic nickel is also practically absent. The content of nickel monoxide in the solid product increases substantially (6–7.5 %), ferronickel content almost doubles. Pentlandite phase practically vanishes (Fig. 3).

Depending on the duration of contact of the phases 40 min at temperature 450 °C metallic nickel in the solid product increases up to 14 %. Ferronickel content is 6.4 % (Fig. 4).

Increase of temperature to 500 °C (Fig. 5) resulted in qualitative changes in the accumulation dynamics of nickel sulfide (Ni_3S_2) decomposition products. In 20 minutes of the phase contact metallic nickel in the solid product increases its content to 63 % with nickel monoxide content 8 % and no metallic alloy.

Further increase of temperature to 550 °C resulted in precipitation with metallic nickel content 92 %. On the whole, increase of temperature to 550°C (Fig. 5) substantially decreases phase interaction time (as soon as after 12 minutes of contact NiO content decreases to 1.44 %; $FeNi_3$ – to 2.7 %).

At temperature 700 °C and duration of treatment of the mechanical mixture for 5 minutes metallic nickel increases its content to 90 %. Further stirring of newly produced phases is associated with a certain decrease of the metallic nickel phase; this prompts suggestion about reverse sulfidation of the metal. In addition to the above said under conditions of elevated temperatures a new metallic phase – nickel and copper alloy ($Ni_{80}Cu_{20}$ and $Ni_{85}Cu_{15}$) builds up. The former compound forms at temperature 700 °C after 5 minutes of contact of phases. After 30 minutes of the contact the former alloy transforms into the latter distinct by come changes in the metal ratio.

In this context the chemical activity of the process attended by nickel reduction can be traced with account of the following factors:

- chemical loss of NaOH (with account of the quantity of metal involved in transformations);
- quantity of sulfate total sulfur accumulating in the melt;
- yields of solid products of redox reactions.

In compliance with equations (13)–(17) Table 4 presents results of theoretical calculations of alkali consumption and accumulation of aliovalent sulfur in the melt, and specific consumption of NaOH per unit of sulfur mass involved in disproportionation, mass unit of reduced nickel, and the ratio of total sulfur present in the alkali melt to the sulfate sulfur. Attention is paid to the amount of salts formed depending on the chemical activity of te process.

Table 4.

Results of theoretical calculus of reactants' consumption and quantity of reaction products in interaction of nickel concentrate with alkali under conditions of polysulfide formation (n from 0 to 4). In 100 g of nickel concentrate – 66.67 g of Ni and 24.2 g of S

Reaction #	NaOH consumption, g	Salts, g					$\frac{\Sigma S}{S^{6+}}$	$\frac{NaOH}{Ni}$	$\frac{NaOH}{\Sigma S}$	Σsalts
		$Na_2S \cdot S_i$	S^{2-}	S^0	Na_2SO_4	S^{6+}				
13	62.5	45.7	19.32		27.8	6.26	4	0.93	2.5	73.5
14	35.74	36.86	10.7	10.7	15.8	3.56	7.02	0.53	1.43	52.6
15	25	33.3	7.5	15	11.06	2.49	10.04	0.37	1.0	44.36
16	19.2	31.4	5.77	17.31	8.53	1.92	13.02	0.28	0.77	39.9
17	15.64	30.2	4.6	18.4	6.95	1.57	15.92	0.23	0.62	37.15

From Table 4 it follows that as the quantity of element sulfur attached to sulfide ion increases (from 0 to 4) consumption of NaOH participating in disproportionation reaction regularly decreases (about 4 times), with corresponding decrease of the content of sulfide (4.2 times) and sulfate (4 times) sulfur and increase of the quantity of element sulfur in the reaction products (per 1 g of S^{2-} – 4 g of S^0). Specific consumption of alkali per 1 g of reduced nickel decreases 3.32 times and, respectively the ratio of NaOH amount to the amount of sulfur in the solution–4 times. The amount of salts forming in the process decreases two times.

The earlier made assumption about the effect of the temperature of reduction process [9] on polymerization degree of the sulfur was validated experimentally. According to X-ray phase analysis Table 5 presents compositions of products obtained by thermal treatment of the system in the temperature range of 350-700 °C with corresponding contact time. On the whole, metallic nickel regularly increases its content in the product in successive decrease of nickel monoxide content and ferronickel alloy irregularly accumulates. The said is in good agreement with corresponding decrease of nickel sulfide (represented by Heazlewoodite) in the product.

Table 5.

Phase composition of reduced nickel products (40 g of NCMS containing 26.67 g of Ni and 9.69 g of S)

T, °C	τ, min	Solid phase content											
		Ni		NiO			$FeNi_3$			Ni_3S_2			
		%	g	%	g	g*	%	g	g*	%	g	g*	g**
350	40						3.28	1.21	0.93	89.6	33.2	24.3	8.89
400	40			5.98	2.16	1.7	17	6.12	4.64	75.4	27.1	19.9	7.22
	60	0.67	0.23	7.38	2.59	2.03	10.9	3.81	2.89	79.6	27.9	20.5	7.4
450	20	13.7	5.01	4.52	1.65	1.3	4.05	1.7	1.3	74.4	27.2	20	7.25
	60	28.2	9.73	7.53	2.6	2.04	6.93	2.39	1.81	55.7	19.2	14.1	5.11
	150	48.1	15.7	6.79	2.2	1.73	5.72	1.86	1.41	37.2	12.2	8.89	3.23
500	20	63.3	19.6	7.95	2.46	1.93				27.4	8.43	6.23	2.26
	30	85.8	25	4.04	1.18	0.93				6.96	2.04	1.5	0.54
550	10	84.8	24.6	1.37	0.38	0.3	8.37	2.43	1.84	2.88	0.67	0.49	0.18
	20	94.3	26.12	1.48	0.41	0.32				2.43	0.67	0.49	0.18
650	5	90.4	25.3	1.22	0.37	0.29	2.96	0.83	0.63	1.71	0.47	0.34	0.12
	10	88.8	25.45	2.0	0.57	0.45	2.9	0.83	0.63	2.4	0.69	0.46	0.17
	15	89.8	26.1	2.63	0.75	0.6	2.94	0.84	0.64	0.97	0.28	0.21	0.075
700	5	87.7	25.7	4.71	1.38	1.09	1.24	0.36	0.27	2.44	0.11	0.52	0.19
	10	94.2	26.3	-	-	-	2.89	0.81	0.61	-	-	-	-

Table 6.

Experimental data on variation of material composition of insoluble constituents of the alkali melt (40 g of NCMS containing 26.67 g of Ni and 9.69 g of S)

T, °C	τ, min	$m_{i.s.}$, g	ΔNaOH, g	ΣNi, g	S_p, g	$\frac{\Delta NaOH}{\Sigma Ni}$	$\frac{\Delta NaOH}{S_p}$	S^{6+}, g	$\frac{S_p}{S^{6+}}$
350	40	37	0.28	0.93	0.42	0.29	0.64	0.05	13.1
400	40	36	1.5	4.64	2.14	0.32	0.7	0.16	13.2
	60	35	1.65	5.51	2.35	0.32	0.7	0.18	13.1
450	20	36.6	2.3	7.6	2.92	0.32	0.78	0.24	12.3
	60	34.5	4	13.6	4.78	0.31	0.88	0.38	12.5
	150	32.6	5.4	18.8	6.45	0.29	0.85	0.5	12.9
500	20	31	7.75	21.5	7.63	0.36	1.02	0.74	10.3
	30	29.1	9.6	25.93	9.25	0.37	1.04	0.9	10.3
550	10	29	9.9	26.74	9.81	0.47	1.17	1.08	9.08
	20	27.7	9.7	26.41	9.9	0.42	1.14	1.05	9.43
650	5	27.8	17.8	26.2	9.45	0.71	1.88	1.85	5.1
	10	28.5	18.5	26.5	9.6	0.7	1.95	1.82	5.21
	15	29	20	26.67	9.65	0.75	2.07	1.93	5.0
700	5	29.3	24	26.15	9.66	0.918	2.48	2.34	4.13
	10	27.9	24.2	26.67	9.73	0.91	2.49	2.4	4.05

Table 6 shows masses of insoluble sediments ($m_{i.s}$, g) forming in redox interactions involving nickel concentrate sulfides, quantity of chemically used alkali (ΔNaOH, g), and the quantity of nickel involved in transformations (ΣNi, g) and quantities of total and sulfate sulfur building up in the alkali melt (S_p and S^{6+}).

The experimental data produced made possible to evaluate in each experiment specific consumption of alkali with respect to one unit of total sulfur accumulating in the melt ($\Delta NaOH/S_p$) and to the unit of nickel mass participating in the transformation ($\Delta NaOH/\Sigma Ni$), and evaluate average amount of sulfur reduced to the quantity of sulfate sulfur making possible to evaluate the quantity of element sulfur in the polysulfide.

Specific consumption of alkali per nickel mass unit participating in the transformations and unit of sulfur mass accumulating in the melt vs. temperature are given in Fig. 7 and 8. Characteristics of variations are observed to have an analogy. In the temperature range of 350-700 °C specific consumption of NaOH per nickel mass unit varies from 0.29 to 0.91 g/g. This dependence is specified by flattened (350-500 °C) and steep (500-700 °C) parts of the curves.

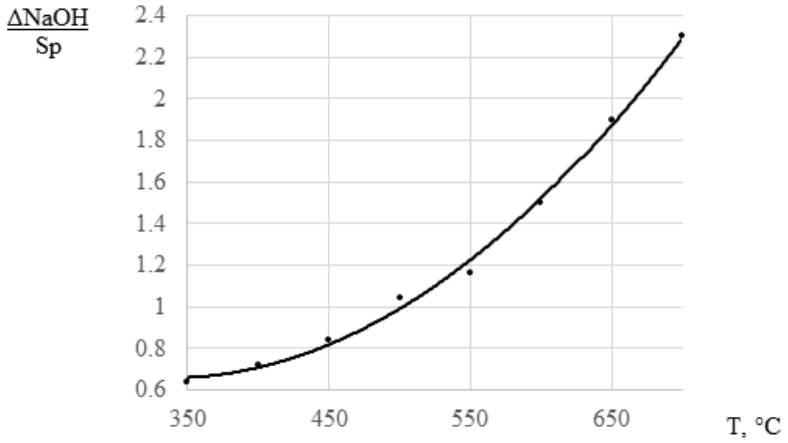


Fig. 7. Specific consumption of alkali per sulfur mass unit in the melt vs. temperature

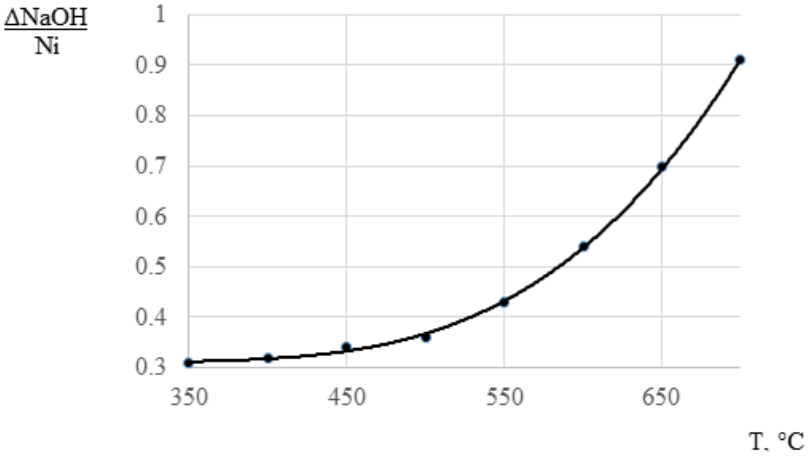


Fig. 8. Specific consumption of alkali per reduced nickel mass unit in the products vs. temperature

In this temperature range $\Delta NaOH/S_p$ ratio varies from 0.64 to 2.48, which is not beyond the boundaries of theoretical calculus (Table 4). Depending on the temperature specific consumption of alkali with respect to the quantity of total sulfur in the melt is described by an analogous curve (Fig. 7). Conditionally flattened part is observed in temperature range 350-500 °C, and goes steep in range 500-700 °C.

The experimental data, first of all associated with chemical loss of alkali in redox reaction involving nickel sulfides can be interpreted as accompanied by firnatuib if oikysulfide compounds in which sulfide ion attaching a certain quantity of element sulfur atoms acts as the center of association. These are quite stable compounds, but their existence is determined by the temperature of the system in which they form and exist.

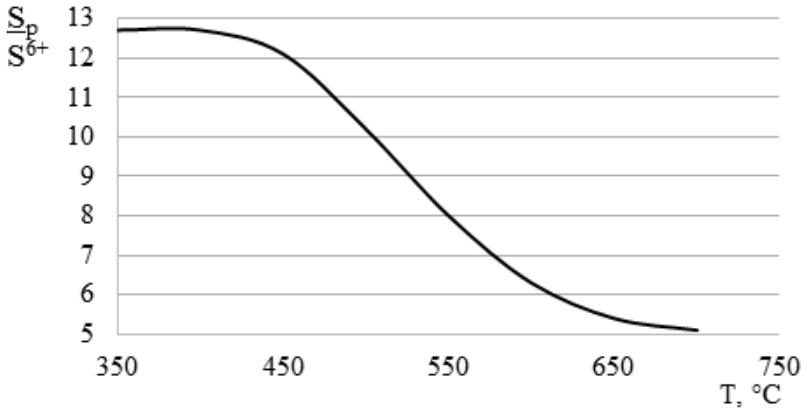


Fig. 9. Sulfur content in polysulfide vs. temperature

Studies of chemical activity of sulfur assimilation in the alkali melt made possible to conclude that the quantity of sulfate sulfur accumulating in the melt is a quantitative indicator of the polymerization degree. The more atoms are attached to the sulfide ion the less is S^{6+} content in the melt. For quantitative determinant of associated particles of sulfur we used the ratio of total sulfur in the melt to the quantity of sulfate sulfur. Fig. 9 shows dependence of this ratio on temperature, it follows that as the temperature of the system decreases from 700 до 350 °C the degree of polymerization regularly increases. In temperature range 350-450 °C the alkali melt accumulated predominantly Na_2S_4. Under conditions of temperatures 500-550 °C present in the melt are Na_2S_3 compounds (500 °C), and polysulfide mixtures Na_2S_3 and Na_2S_2 with predominant concentration of Na_2S_3. Around 650 °C coexisting in the melt are Na_2S_2 and Na_2S Na_2S content prevailing. For the temperature of 700 °C specific is existence of monosulfide in the melt. This understanding of sulfur products accumulating in the alkali melt does not disagree with experimental data on chemical loss of sodium hydroxide.

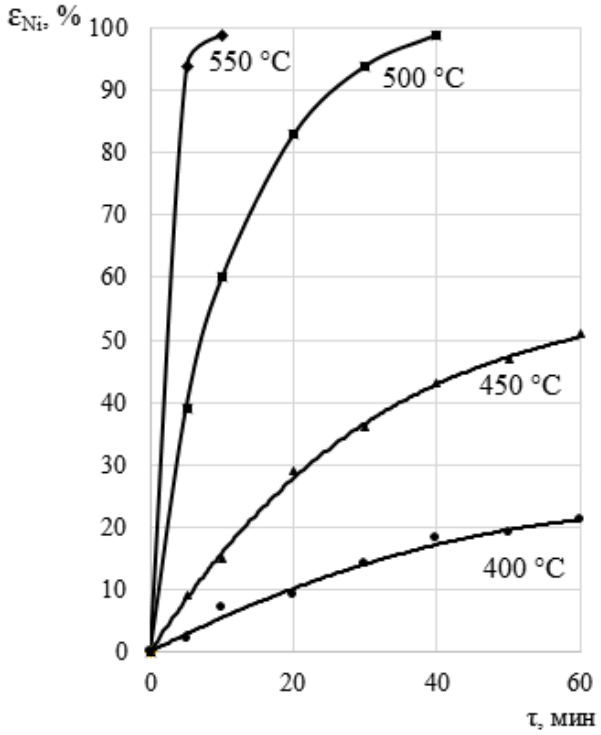


Fig. 10. Degree of reduction-oxidation transformations of nickel sulfide vs. phase contact duration

With account of the above data on variable composition of the products of element sulfur disproportionation depending on temperature the form of dynamic curves for nickel reduction from sulfides is given in Fig. 10. From the figure it follows that nickel metallization rate seems to depend on the degree of polymerization of the sulfide constituent in the melt. The quantity of sulfur atoms attached to the sulfide ion decreases nickel reduction rate, which is proved by the nature of dynamic curves obtained for temperatures 400, 450, 500 and 550 °C, when alkali melt has Na_2S_4, Na_2S_3 and Na_2S_2 compounds in different concentration ratios. The rate of the process, accordingly, increases as the quantity of element sulfur atoms attached to the sulfide ion decreases.

As the temperature increases from 400 to 450 °C, the rate of the process increases approximately 3 times, from 400 to 500 °C – 16 times, from 400 to 550°C – 20 times. The rate of nickel reduction with monosulfide accumulation is even more considerable. From the data presented it follows that reduction at temperature 550 °C ensures deep reduction of nickel after 10–15 minutes of stirring the phases. At temperature 500 °C analogous transformation is complete after 50-55 minutes.

So, decrease of the temperature of reduction process is the most important factor providing for optimization of nickel reduction from sulfide compounds.

Conclusions

1. Reported data on direct reduction of nickel from corresponding sulfides in alkali media are specified by elevated chemical loss of alkali amounting up to 2.5 g per 1 g of sulfur participating in the reduction process and 0.9–1 g per one gram of the metal to be reduced.

2. One of the ways to decrease chemical loss of NaOH is disproportionation with accumulation of polysulfide compounds $Na_2S \cdot S_n$, which can be realized under conditions of decreased temperatures of the reduction process (500-550 °C).

3. Implementation of reduction at 550 °C provides for accumulation of Na_2S_3 compounds in the alkali melt and, accordingly, decrease of chemical loss of alkali.

4. Formation of polysulfide sulfur facilitates considerable decrease of salt content in the alkali melt and, accordingly, decrease of alkali involved in the process 2.5 times.

REFERENCES

1. Reznik, I.D. Nickel [Text]: In 3 volumes. V. 3. / I.D. Reznik, G.P. Yermakov, Ya.M. Scheerson. – M.: OOO «Nauka I tkhnologii», 2003. — 608. p.
2. Chekushin V.S. Thermodynamics of nickel and cobalt reduction from oxygen and sulfide compounds / V.S. Chekushin, N.V. Oleinikova // Zhurnal Sibirskogo Federalnogo universiteta. Tekhnia I tekhnologg. – 2008. – № 1. – P. 58–67.
3. Chekushin V.S., Reduction processes in nickel concentrate of nickel matte separation-caustic soda system / V.S. Chekushin, N.V. Oleinikova, A.V. Dontsov, P.S. Dubiin // Tekhnologiya metallov. – 2008. – № 10. – P. 2–7.
4. Chekushin, V.S. Reduction of nickel from sulfides of the concentrate of the bessemer matte separation / V.S. Chekushin, N.V. Oleinikova, A.V. Dontsov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2010. - Vol. 51. - № 1. - p. 32-38
5. Naumov, G.B. Handbook of thermodynamic values (for geologists) [Text]/ G.B. Naumov, B.N. Ryzhenko, I. L. Khodakovsky. - M.: Atomizdat, 1971. – 237 p.
6. Karapetyants M.Kh. Basic thermorynamic constants of inorganic and organic substances [Text] / M.Kh. Karapetyants M.L. Karapetyants. - M.: Khimiya, 1968. – 470 p.
7. Mishchenko K.P. Brief handbook of physical-chemical values [Text] / K.P. Mishchenko, A.A. Ravdel. - Л.: Khimiya, 1974. – 340 p.
8. Chemist's handbook [Text]: в 5 т. T. 1./ Ed. B.P Nikolsky. - L.-M.: GKhI, 1963. – 987 p.
9. Chekushin V.S. Alkali melting in reduction and extraction of heavy non-ferrous metals [Text] / V.S. Chekushin, N.V. Oleinikova. ISBN 978-5-903-293. – Krasnoyarsk: OOO «Polycom», 2011. – 332 p.
10. Day, K. Theoretical inorganic chemistry [Text] / K. Day, D.Selbin. – M.: Khimiya, 1969. – 432 p.
11. Suvorovskaya N.A. Engineering analysis in non-ferrous metallurgy [Текст] / N.A.Suvorovskaya, V.I. Titov, V.M. Brodskaya et al. – M.: Metallurgizdat, 1957. – 567 p.
12. Charlot, G. Methods of analytical chemistry [Text]. Two parts. Part two. Quantitative analysis of inorganic compounds / G. Charlot, 2-тв revised edition. – M.: Khimiya, 1969. – p. 669-1204.

ПЕРЕРАБОТКА СУЛЬФИДНОГО МЕДНОГО КОНЦЕНТРАТА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ОБЖИГОМ С ХЛОРИДОМ НАТРИЯ И ПОСЛЕДУЮЩИМ ДВУХСТАДИЙНЫМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕМ ОГАРКА

П.В.Александров, А.С.Медведев, В.А Имидеев

ООО «БАСФ», Москва, Россия

Переработка сульфидного медного концентрата характеризуется большой энергоемкостью. Выделяют два основных направления переработки такого сырья: пирометаллургические способы или гидрометаллургическое окисление в автоклаве. Безавтоклавное окисление сульфидных концентратов не получило широкого распространения поскольку не позволяет обеспечить высокое извлечение меди и других ценных металлов в раствор и требует большого количества окислителя – пероксида водорода, озона или их смеси.

В качестве альтернативы вышеуказанных технологий возможно применение комбинированного метода переработки сульфидного медного концентрата, включающего предварительную пирометаллургическую подготовку – низкотемпературный (до 450 °С) обжиг с хлоридом натрия с целью полной деструкции сульфидов, и последующую гидрометаллургическую переработку огарка. Одним из преимуществ такого подхода является образование в ходе обжига Na_2SO_4, что позволяет исключить или существенно сократить выделение SO_2. Другими преимуществами являются: сокращение энергозатрат за счет проведения обжига при сравнительно низких температурах, а также образование водорастворимых соединений меди, что упрощает передел выщелачивания получаемого огарка и сокращает расход выщелачивающих реагентов.

Целью данной работы было опробовать вышеуказанный метод по отношению к Удоканскому медному концентрату с содержанием меди 24,5%.

В ходе работы при помощи рентгенофазового анализа (РФА) и электронно-сканирующей микроскопии (SEM) идентифицированы медьсодержащие продукты взаимодействия концентрата с хлоридом натрия. Показано, что в огарке медь находится в составе преимущественно хлоридов и, в меньшей степени, оксидов. В ходе водного выщелачивания хлориды частично растворяются, а частично гидролизуются с образованием гидроксида меди. При сернокислотном выщелачивании на второй стадии оксиды и гидроксиды меди растворяются с переводом всей меди в раствор.

В результате исследований для Удоканского медного концентрата установлены оптимальные условия обжига: температура 400-450 °С, продолжительность – 60-90 минут, расход NaCl – 25-50% от массы концентрата. Показано, что извлечение меди при водном выщелачивании огарков составляет 40-60%, а сернокислотное выщелачивание кеков водного выщелачивания позволяет достигать суммарного извлечение меди в растворе на уровне 97-99%.

PROCESSING OF SULFIDE COPPER CONCENTRATE BY LOW-TEMPERATURE ROASTING WITH SODIUM CHLORIDE AND SUBSEQUENT TWO-STAGE LEACHING OF CALCINE

P.V. Alexandrov, A.S. Medvedev, V.A. Imideev

BASF LLC, Moscow, Russia

Processing of sulphide copper concentrate is characterised by high specific power consumption. There are two main ways for processing such raw materials: pyrometallurgical methods or oxidation pressure leaching in an autoclave. Atmospheric pressure leaching of sulfide raw materials is not widely used due to low copper (and other metals) recovery and high consumption of oxidation reagents (hydrogen peroxide, ozone or mixture of both).

As an alternative to the processes listed above, a combined method for the processing of sulfide copper concentrate can be used. It involves preliminary pyrometallurgical preparation – low-temperature roasting (below 450°C) with sodium chloride for the purpose of complete of sulfides transformation and subsequent hydrometallurgical processing of the product. One of the major advantages of this process is the formation of Na_2SO_4 during roasting which enables the elimination or significant reduction of SO_2 emissions. Other advantages are reduction of energy consumption by conducting roasting at relatively low temperatures, the formation of water-soluble compounds of copper, which simplifies the process of leaching of calcine and reduces the consumption of the leaching reagents.

The purpose of this work was to test the above method applied to Udokan copper concentrate with a copper content of 24.5%.

During the work, copper-containing products of interaction of the concentrate with sodium chloride were identified using X-ray phase analysis (XRD) and electron-scanning microscopy (SEM). It is shown that copper is present in the cinder in composition of predominantly chlorides and, to a lesser extent, oxides. During the process of aqueous leaching, the chlorides partially dissolve, and partially hydrolyse to form copper hydroxide. And with sulfuric acid leaching in the second stage, the oxides and hydroxides of copper dissolve with the transfer of all copper into the solution.

During investigations for Udokan copper concentrate optimal roasting conditions were established: temperature is 400-450 °C, duration – 60-90 minutes, consumption of NaCl – 25-50% of the mass of the concentrate. It is shown that copper recovery during water leaching of cinder is 40-60%, and the sulfuric acid leaching of water leaching cakes allows to achieve a total recovery of copper in the solution at the level of 97-99%.

РЕКОНСТРУКЦИЯ УЧАСТКА ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРЫ ИЗ ГАЗОВ ПЕЧЕЙ ВАНЮКОВА ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ ЗАПОЛЯРНОГО ФИЛИАЛА ПАО «ГМК «НОРИЛЬСКИЙ НИКЕЛЬ»

Ю.В. Васильев, Д.В. Румянцев, Л.Б. Цымбулов

ООО «Институт Гипроникель», г. Санкт-Петербург, Россия

Решение проблемы утилизации серосодержащих газов металлургических агрегатов с целью снижения вредных выбросов в атмосферу является одной из основных задач ПАО «ГМК «Норильский Никель». Для выполнения данной задачи ПАО «ГМК «Норильский Никель» осуществляет целый комплекс работ, включающий в себя в первую очередь отказ от периодических процессов (конвертирование) с переходом на современные автогенные процессы с последующей утилизацией серосодержащих газов, с получением как элементной серы, так и серной кислоты.

На сегодняшний день на Медном заводе ЗФ ПАО «ГМК «Норильский Никель» более 20 лет успешно эксплуатируется единственная действующая технологическая линия по получению элементной серы из металлургических газов печей Ванюкова (ПВ). Данная линия обеспечивает переработку порядка 30000 нм^3/час сернистого газа – промытого газа ПВ при извлечении серы порядка 80% (фактически – 65-70%), что никак не удовлетворяет нынешним и, тем более, перспективным требованиям на утилизацию отходящих газов ПВ. При этом действующая «метановая» технология получения серы в УПС МЗ характеризуется значительным удельным расходом природного газа на тонну получаемой серы (~1000 нм^3/т), определяющим основную статью эксплуатационных расходов.

На основании ранее выполненных в ООО «Институт Гипроникель» исследований и с учётом опыта эксплуатации линии производства элементной серы был разработан проект реконструкции УПЭС, включающий в себя строительство новой линии производства элементной серы и реконструкцию существующей линии с целью полной утилизации всего объёма отходящих газов печей Ванюкова (до 77 т. нм^3/час) со сквозным коэффициентом извлечения серы не ниже 90%.

Проект реконструкции участка производства элементной серы не ограничивался только серным производством и включал в себя ряд дополнительных и вспомогательных систем, таких как:

- дополнительная газоочистка отходящих газов ПВ от пыли с одновременным снижением их температуры и влагосодержания;
- технические решения по утилизации образующегося на УПЭС пара с получением захоложенной воды для комплекса газоочистки;
- замкнутая система водооборота для проектируемого производства;
- ряд вспомогательных систем – очистка сточных вод, азотно-воздушная станция и т.д.

При разработке проекта реконструкции УПЭС существенное внимание уделялось расчёту таких агрегатов, как восстановительный реактор, каталитический конвертер (аппарат горячего катализа), котлы-конденсаторы элементной серы, печь дожига. Пересчет данных агрегатов по сравнению с существующими связан в первую очередь с увеличенным объёмом технологического газа, а также с необходимостью обеспечить степень извлечения серы не ниже 90%. Учитывая ограниченный объём доклада, рассмотрим только основные аппараты реконструируемого производства: восстановительный реактор, каталитический конвертер и печь дожига.

На рис. 1 приведена последовательность технологических стадий переработки сернистого газа ПВ на реконструируемом УПЭС МЗ.

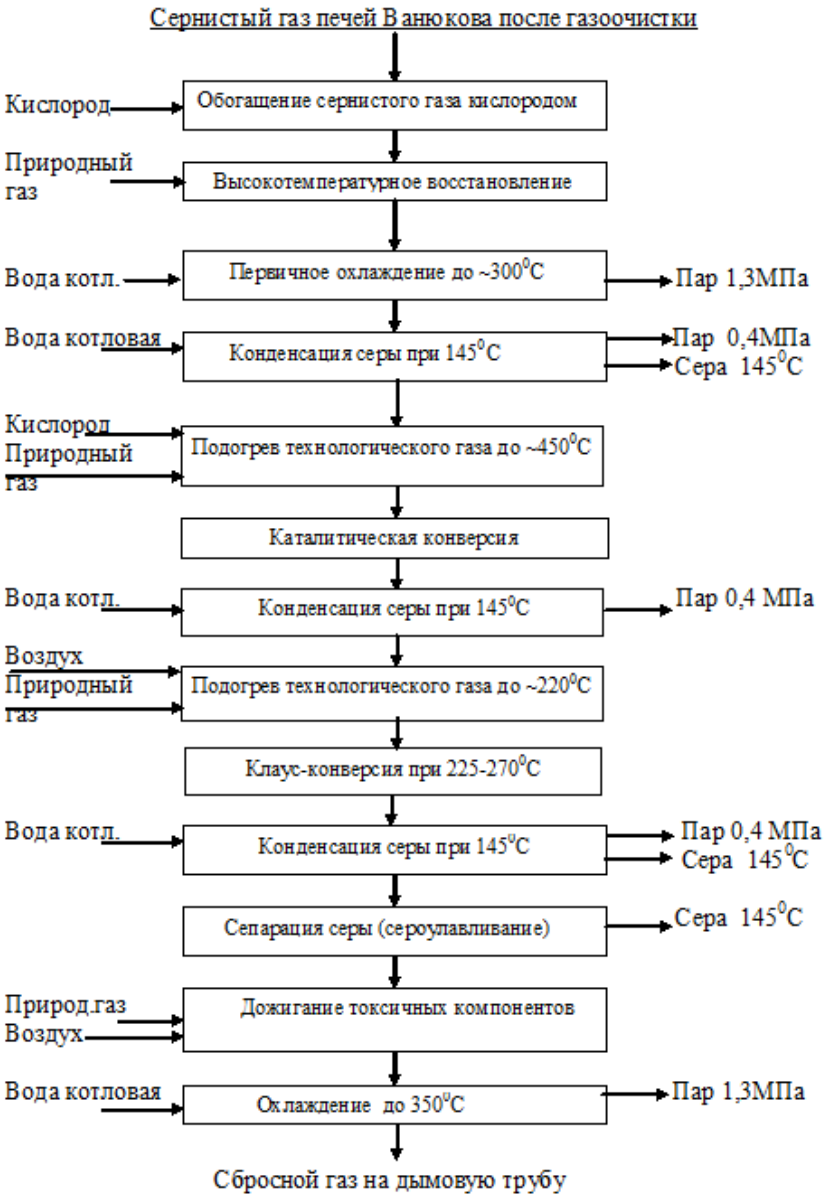


Рис. 1. Последовательность технологических стадий переработки газа в УПЭС МЗ

Обогащение концентрированного сернистого газа кислородом до концентрации $[O_2]\approx13\%$ объёмн. необходимо для достижения заданной температуры реакционной зоны – (1200-1250) °С – и осуществляется за счёт подачи технического кислорода (95% O_2; 5% N_2+Ar) через смеситель, врезанный после нагнетателя. Температура сернистого газа за счёт компрессии нагнетателем повышается, достигая 45-60 °С. Технологический газ после смешивания с техническим кислородом имеет характеристики, представленные в таблице 1.

Восстановительный реактор

После подачи кислорода технологический газ поступает в восстановительный реактор, где осуществляется восстановление кислородсодержащего сернистого газа метаном по взрывобезопасной технологии [1, 2], используемой в УПЭС МЗ ЗФ ПАО «ГМК «Норильский Никель» с 1996 г. Эта технология, основанная на различиях в скорости реакций окисления метана кислородом и диоксидом серы [3], предполагает раздельную подачу топливного природного газа и восстановителя на двух последовательных стадиях восстановления в гомогенном реакторе.

Таблица 1.

Состав сернистого газа на входе в восстановительный реактор (для одной линии производства элементной серы)

Компоненты газа:	Размерность величины	Значение
Диоксид серы (SO_2)	% объёмн.	31-37
Кислород (O_2)	% объёмн.	~13
Двуокись углерода (CO_2)	% объёмн.	4-11
Водяной пар (H_2O)	% объёмн.	~3,8
Азот (N_2)	% объёмн.	~39
Аргон (Ar)	% объёмн.	3,5
Общий расход	т. $нм^3$/час	35-40
Температура	°C	45-60

Сначала топливный природный газ в топочной камере (форкамере) реактора взаимодействует с кислородом технологического газа по реакции:

$$2O_2 + CH_4 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \quad (1)$$

значительный экзотермический эффект которой обеспечивает разогрев газовой смеси до температуры 1150-1250 °C. При такой температуре присутствующий в исходном сернистом газе в следовых содержаниях триоксид серы полностью разлагается:

$$SO_3 \rightarrow SO_2 + 1/2O_2 \quad (2)$$

После этого в сернистый газ, лишённый кислорода и триоксида серы, вводят восстановитель, подаваемый в соответствии со стехиометрией целевого процесса получения серы:

$$2SO_2 + CH_4 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O + 2/nS_n \quad (3)$$

При восстановлении сначала происходит пиролиз метана, продукты конверсии которого (C, CO и H_2) взаимодействуют в горячей зоне реактора с диоксидом серы. Вторичного образования триоксида серы по обратной реакции (2) не происходит благодаря отсутствию свободного молекулярного кислорода, мгновенно взаимодействующего в условиях восстановительной среды с продуктами конверсии метана.

Критические, минимально допустимые размеры топочной камеры для разогрева сернистого газа и его деоксигенации можно оценить из результатов лабораторных экспериментов, выполненных в институте «Гинцветмет» [4, 5] (рис. 2.).

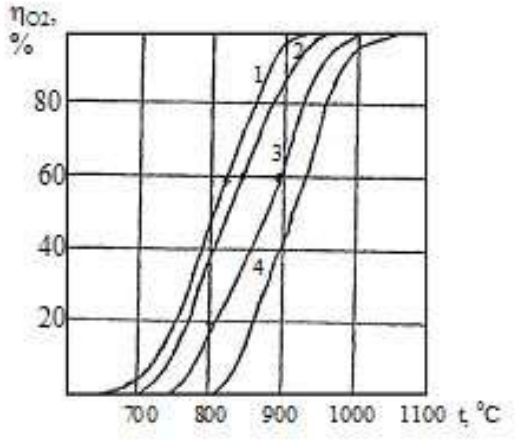


Рис. 2. Температурные зависимости степени деоксигенации при значениях объёмной скорости: 1 – 250 $ч^{-1}$, 2 – 500 $ч^{-1}$, 3 – 1000 $ч^{-1}$, 4 – 4000 $ч^{-1}$.
Начальные концентрации: [SO_2] = 25%, [O_2] = 12% [4, 5].

Как видно из рис. 2, уже при температуре 1000-1100 °С кислород полностью реагирует с метаном даже при объёмной скорости 1500-2000 час$^{-1}$. Поскольку температура воспламенения метана на воздухе составляет 550 °С, из приведённых на рис. 2 зависимостей следует, что SO_2 в газовой смеси играет роль флегматизатора реакции (1) окисления метана кислородом. Тем не менее, даже на максимальной из достигнутых объёмной скорости – $W_{max} = 4000$ час$^{-1}$ – в лабораторных экспериментах [4] при температуре 1100 °С обеспечивалось полное использование (связывание) кислорода.

Экстраполяция экспериментальных данных (рис 2) в диапазон рабочих температур восстановления – (1150÷1250) °С – показывает возможность достижения глубокой деоксигенации даже при значениях объёмной скорости до 6000-8000 час$^{-1}$. Практика многолетней эксплуатации топочных камер восстановительных реакторов в УПЭС МЗ, тиражированных без каких либо изменений, подтверждает, что форкамера объёмом около 6 м^3 при средней температуре 1180 °С и расходе сернистого газа 36000 нм^3/час, т.е. при W ≈ 6000 час$^{-1}$, обеспечивает деоксигенацию до взрывобезопасного уровня эксплуатации восстановительного реактора [7].

Однако процесс собственно восстановления диоксида серы, наблюдаемый в отсутствие окислителя, т.е. после полной деоксигенации сернистого газа, протекает гораздо медленнее реакции выжигания кислорода (1), что заметно увеличивает минимально необходимый объём реакционной камеры, сравнительно с топочной камерой восстановительного реактора.

Исследования кинетических закономерностей получения элементной серы в системе SO_2-O_2-CH_4-N_2 в лабораторном проточном реакторе с хроматографическим контролем состава продуктов (SO_2, H_2S, COS, CO, CO_2, H_2, CH_4) показали, что при W~1000 час$^{-1}$ изменение температуры в диапазоне 1473÷1773 °К практически не влияет на скорость процесса восстановления, свидетельствуя о наступлении динамического равновесия [8]. Тем самым лабораторные исследования подтвердили результаты испытаний в реакторе объёмом 1÷3 м^3 [9] полупромышленной (с расходом сернистого газа до ~1000 нм^3/час) установки получения серы Рязанского опытно-экспериментального металлургического завода (РОЭМЗ) Гинцветмета, согласно которым кинетические ограничения процесса восстановления наблюдаются при снижении температуры ниже ≤1250 °С и превышении W≥1000 час$^{-1}$ [10]. Эти значения и определяют необходимые критические параметры процесса восстановления в реакционной зоне (камере) восстановительного реактора: при температуре ~1250 °С объём реакционной камеры должен обеспечивать значение объёмной скорости: W≤ 1000 час$^{-1}$, - соответствующее времени пребывания: $\tau \geq 0{,}62$ сек.

Указанные предельные значения кинетических параметров (W≤ 1000 час$^{-1}$; $\tau \geq 0{,}6$ сек) гомогенного восстановления, обеспечивающие максимальную конверсию сернистого газа в серу, близкую к равновесной [9,10], тем не менее, не дают приближения к равновесному выходу всех продуктов восстановления [3]. Как показали в работе [11], единственным первичным продуктом восстановления диоксида серы метаном является сероуглерод, кинетика распада которого определяет выход всех остальных продуктов [12].

Эмпирические зависимости выхода основных серосодержащих компонентов (Y_i) от эффективной длительности восстановления τ при проектном избытке природного газа K_r, определяемом исходным соотношением восстановителя и окислительных компонентов в системе: $K_r \equiv 2[CH_4]/([O_2]+[SO_2])=1{,}2$, – приведены на рис. 3. Масштаб использованной здесь временной шкалы соответствует условиям ведения процесса при 900 °С в изотермическом лабораторном реакторе идеального смешения [11,12]. Здесь же для значений кинетического фактора τ, соответствующих разным длительностям реагирования, точками показаны осреднённые результаты обследований проточных промышленных реакторов УПЭС МЗ, работавших при температуре 1200÷1250 °С и объёмной скорости W=(1000÷1200) час$^{-1}$. Вертикальными и горизонтальными отрезками на рисунке показана величина дисперсии (среднеквадратичного отклонения средних значений Y_i) и их привязки по $[SO_2]$ как кинетическому фактору τ.

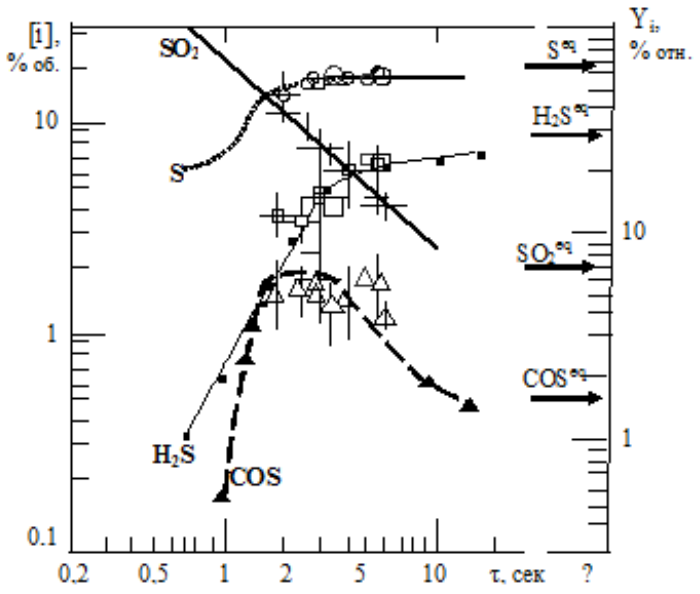


Рис. 3. Абсолютные концентрации [i] и относительный выход Y_i серосодержащих продуктов в зависимости от эффективной длительности восстановления сернистого газа с исходной концентрацией: $[SO_2]_0$=37 %, при: K_r = 1,2; 900 °C, - по [13].

Качественное и количественное совпадение данных промышленных обследований и лабораторных исследований подтверждает полную адекватность кинетической модели [12] процесса восстановления диоксида серы метаном и позволяет использовать данную методику для определения выхода компонентов газа после восстановительного реактора.

Итак, проект гомогенного реактора, в котором реализуется первая стадия переработки кислородсодержащего сернистого газа – процесс термического восстановления – должен удовлетворять следующим условиям:

Размеры топочной камеры (форкамеры) при рабочей температуре (≥1200 °C) должны обеспечивать время пребывания газовой смеси ≥ 0,17 сек, т.е. ограничение объёмной скорости: W≤4000 час$^{-1}$, - при условии ограничения линейной скорости потока: ≤3 м/сек для предотвращения срыва пламени.

Размеры реакционной камеры при рабочей температуре восстановления (~1250°C) должны обеспечивать время пребывания газовой смеси ≥0,62 сек, т.е. ограничение объёмной скорости: W≤1000 час$^{-1}$, – что при избытке восстановителя: K_{CH4} ≈ 1,10÷1,25, – определяет выходы серосодержащих продуктов восстановления.

После восстановительного реактора, технологический газ с температурой 1250-1280 °C охлаждается в трубном пространстве котла-утилизатора КУ-1, представляющего собой два параллельно включённых котла типа Г-710 [10] до температуры ~330°C, после чего поступает в котёл-конденсатор КУ-2, где извлекается порядка 40% элементной серы.

Расчёт параметров котлов-конденсаторов для проектируемого производства представляет собой отдельную задачу, рассмотрение которой не укладывается в ограниченный объем данной статьи.

После КУ-2 восстановленный газ, лишённой части элементной серы, поступает в газоподогреватель (ГП-1). В газоподогревателе, за счёт сжигания в топочной камере природного газа в среде технического кислорода, температура восстановленного газа увеличивается до начальной температуры «зажигания» процесса каталитической конверсии, начинающегося, при использовании соответствующего катализатора, уже при 300°C [11].

Каталитический конвертер (аппарат горячего катализа)

Разогретый технологический газ после ГП-1 поступает в каталитический конвертер (аппарат горячего катализа). В каталитическом слое аппарата «горячего» катализа (АГК) при начальной температуре свыше 460 °С на катализаторе протекают реакции гидролиза, довосстановления SO_2 и гидрогенизации:

$$CS_2 + 2H_2O = 2H_2S + CO_2; \quad (5)$$

$$COS + H_2O = H_2S + CO_2\ , \quad (6)$$

$$2CS_2 + SO_2 = 2COS + 3/nS_n \quad (7)$$

$$2COS + SO_2 = 2CO_2 + 3/nS_n \quad (8)$$

$$2CO + SO_2 = 2CO_2 + 1/nS_n \quad (9)$$

$$2H_2 + SO_2 = 2H_2O + 1/nS_n\ , \quad (10)$$

$$H_2 + 1/nS_n = H_2S \quad (11)$$

При этом после стадии конверсии сернистого газа (при условии использования соответствующего катализатора) при: t_{cat}~500 °С; W~1500 $час^{-1}$; – обеспечивается выход [8]: – серы элементной: $Y_S \geq 60\%$; – сероводорода: $Y_{H2S} \geq 25\%$; – диоксида серы: $Y_{SO2} \leq 15\%$ отн.

Апробирование стадии каталитической конверсии проводили на пилотной установке ООО «Институт Гипроникель» [3, 14, 15].

Эмпирические зависимости выхода продуктов Y_i (K_r) от фактора восстановления иллюстрирует рис. 4, где полученные в экспериментах значения выхода целевых продуктов восстановления (сероводорода и элементной серы) и проскок диоксида серы показаны в зависимости от относительного избытка восстановителя. Состав исходной газовой смеси на входе в конвертор в соответствии с практикой работы МЗ оценивали т.н. «коэффициентом восстановления» K_r, определяемым:

$$K_r \equiv \frac{2F_{CH4}^{\ 0}}{([O_2]_1 + [SO_2]_1)\cdot F^1} = \frac{2F_{CH4}^{\ 0}}{F_{O_2}^{\ 0} + F_{SO_2}^{\ 0}}\ , \quad (12)$$

из расходов: $F_{CH_4}^{\ 0}$ – восстановителя (метана) и окисляющих компонентов (SO_2 и O_2) на входе в конвертор. Жирными символами на рис. 4 показаны средние на интервалах K_r значения выхода компонентов, а вертикальным отрезком – их дисперсия.

Практически полная конверсия сероорганики (CS_2 и COS) в испытаниях наблюдалась уже при температурах каталитического слоя $t_{cat} \geq 375$ °С, в то время как основная генерация сероводорода отмечена при более высоких значениях температуры [14]. Следовательно, в условиях избытка диоксида серы сероводород не является, как при переработке кислого газа, первичным продуктом реакций гидролиза сероорганики (5) и (6), эффективно протекающих при умеренных температурах: $t_{cat} \leq 380$ °С, а образуется в реакциях восстановления SO_2 (7)-(10), а также гидролиза и гидрогенизации серы (13), (11)-(19) – при более высоких температурах.

$$2H_2S + SO_2 = 2H_2O + {}^3/n\ S_n\ , \qquad n=1\text{-}8 \quad (13)$$

Поэтому с ростом температуры каталитической конверсии t_{cat} выход сероводорода после конвертора увеличивается, а проскок диоксида серы и водорода ещё далее снижается.

Анализ работы существующей линии в области температур 250÷400 °С показал, что значения коэффициентов конверсии сероводорода η_{H2S}, полученные в пилотных экспериментах и в конверторах УПЭС МЗ в пределах их статистического разброса совпадают, что подтверждает адекватность пилотных испытаний процесса каталитической конверсии в части генерации сероводорода при температурах свыше 350 °С. Совпадение результатов исследований на пилотной установке и результатов пассивного промышленного эксперимента позволяет

использовать полученные данные при промышленной реализации процесса конверсии восстановленного газа. При средней температуре t ≥ 450°C; W ~ 500 час$^{-1}$; $K_r \approx 1$, – каталитическая конверсия обеспечит выход: – серы элементной: $Y_S \geq 60$ % ; – сероводорода: $Y_{H2S} \geq 25$ %; – диоксида серы: $Y_{SO2} \leq 15$ % отн.

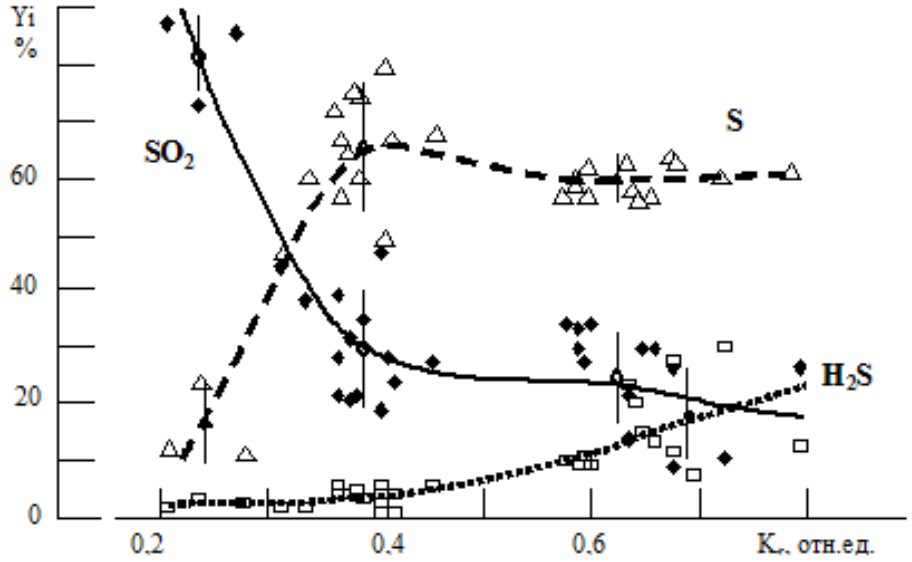


Рис. 4 Распределение серы после каталитической конверсии при: t_{cat}= 400-500°C; W=1500-1600 час$^{-1}$. Температура термического восстановления t ≥ 1050^{0}C [14]

Охлаждение довосстановленного газа осуществляется в сдвоенном котле-утилизаторе КУ-3 на базе котлов Г-1330, до температуры 145 °C что обеспечивает конденсацию 72-76% серы.

Весь газ, довосстановленный в АГК и охлаждённый до 145 °C в конденсаторе КУ-3, поступает в газоподогреватель ГП-2, где за счёт сжигания природного газа в среде воздуха достигается требуемая начальная температура на входе реактора Клауса около 230 °C.

Вторая стадия каталитической переработки восстановленного газа осуществляется в реакторе Клауса, где при средней температуре процесса 250÷265 °C и фиктивном времени контакта 1-2 сек. на алюмооксидном катализаторе реализуется реакция Клауса (13), протекающая при температурах ниже 240 °C термодинамически необратимо [16, 10], независимо от содержания элементной серы в газе. При этом концентрациях реагентов составляет: $CR \equiv [H_2S]/[SO_2] \approx 1{,}67$. При такой концентрации реагентов Клаус-конверсия сероводорода протекает на 80% [16]. (коэффициент Клаус-конверсии: $\eta_{H2S} = 80\%$). Экзотермический эффект процесса обеспечивает разогрев технологического газа на 50-67 °C, вследствие чего его температура на выходе реактора Клауса поднимается до 280-298°C.

Извлечение полученной серы осуществляется путём охлаждения технологического газа в конденсаторе КУ-4 от 280-298 °C до 145 °C.

Доулавливание тумана серы, проскочившего конденсатор КУ-4, осуществляется в сероуловителе до остаточных содержаний серы в технологическом газе ~5 г/нм^3. Вся сконденсированная в котлах-конденсаторах КУ-2, КУ-3, КУ-4 и уловленная в сероуловителе сера через серозатворы самотёком направляется в сборник серы, а хвостовой газ переработки нм^3/час с температурой 145-150 °C подаётся в печь дожига для нейтрализации горючих и токсичных компонентов.

Печь дожига

Ключевой вопрос проектирования печи дожига (ПД) заключается в определении минимально необходимого размера камеры дожигания.

Среди целевых реакций процесса дожигания, протекающих в ПД:

$$H_2S + 3/2O_2 \rightarrow H_2O + SO_2; \quad (14)$$

$$COS + 3/2O_2 \rightarrow CO_2 + SO_2; \quad (15)$$

$$CS_2 + 3O_2 \rightarrow CO_2 + 2SO_2; \quad (16)$$

$$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O; \quad (17)$$

$$S + O_2 \rightarrow SO_2; \quad (18)$$

$$CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2, \quad (19)$$

наиболее быстрыми являются реакции окисления серосодержащих газов, а наиболее медленно и долго протекает процесс окисления оксида углерода [6].

Это положение явно иллюстрирует на рис. 5 положение границ окисления сероводорода и оксида углерода, построенные по данным экспериментов в лабораторном проточном реакторе при объёмных скоростях потоков газа: W = 1000÷5000 час$^{-1}$, – и температур: 250÷950 °С.

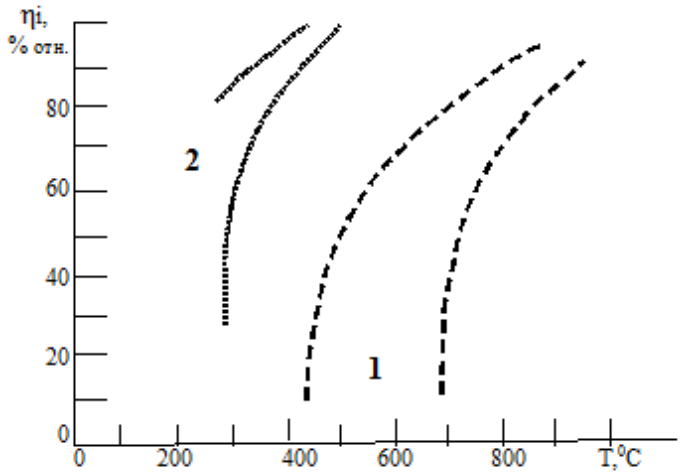


Рис. 5. Температурные зависимости окислительной конверсии оксида углерода (1), а также сероводорода и карбонилсульфида (2) в лабораторных экспериментах при W=1000÷5000 час$^{-1}$

Хоть показанное на рис. 5 положение границ кривых окисления оксида углерода (зона 1), а также сероводорода с карбонилсульфидом (зона 2), ввиду малого масштаба эксперимента достаточно условно, оно наглядно иллюстрирует необходимость проектирования в промышленной печи камеры дожигания достаточно больших размеров для полного окисления CO.

Согласно выводам работы [18], для полного сжигания сероводорода при температуре 750-900 °С необходимо время контакта 1,5-2 сек, что определяет значение объёмной скорости: W≤ 600 час$^{-1}$.

Полное окисление паров элементной серы в среде металлургического газа ([SO_2]+[CO_2]=18÷20% объёмн.) с содержанием кислорода [O_2]≥1 % объёмн., температурой: 700÷800 °С, – при расходе газа 2200÷2300 нм^3/час достигалось в камере объёмом 2 м^3 (τ = 0,9÷1,2 сек) [20], что соответствует объёмной скорости W~1100 час$^{-1}$.

Исходя из этого, а также результатов работы [21] для проектируемой печи дожигания отходящих газов технологической линии производства серы УПЭС МЗ целесообразно принять температуру дожигания 1000÷1100 °С при объёмных скоростях:

– в топочной камере $W \leq 4000$ час$^{-1}$ (время пребывания $\tau \geq 0{,}2$ сек);

– в камере дожигания $W \sim 1000$ час$^{-1}$ (время пребывания $\tau \geq 0{,}8$ сек).

Соблюдение приведённых выше температурных режимов и времени пребывания позволит обеспечить полное дожигание всех токсичных компонентов хвостового газа УПЭС. Для разогрева хвостового газа в топочную камеру печи дожига подаётся топливо (природный газа) и воздух. За счёт сжигания топлива производится разогрев технологического газа и его смешивание с воздухом и отдувочным газом из накопителей серы. Процесс окисления нейтрализуемых компонентов в камере дожига ПД протекает при температуре 1000÷1100 °С при минимально необходимых избытках кислорода. При этом за счёт окисления по реакциям (14)-(19) выделяется значительное количество реакционного тепла, что обеспечивает общую экономию топлива. Состав и расходные характеристики газа после печи дожига приведены в таблице 2.

Охлаждение хвостового газа осуществляется в двухсекционном (2 газотрубных укороченных котла Г-710) котле-утилизаторе КУ-5 до температуры не ниже 350 °С, исключающей конденсацию серной кислоты на контактирующих с газом поверхностях котла и газоходных трактов. После охлаждения сбросной газ дымососом подаётся на дымовую трубу.

Таблица 2

Характеристики сбросного газа на выходе печи дожига

Компоненты газа:	Размерность величины	Значение
Диоксид серы (SO_2)	% объёмн.	1,07-1,16
Кислород (O_2)	% объёмн.	~0,6,59
Двуокись углерода (CO_2)	% объёмн.	14-17
Водяной пар (H_2O)	% объёмн.	27-29
Азот (N_2)	% объёмн.	~54
Аргон (Ar)	% объёмн.	~1,3
Расход нормальный	т. нм^3/час	105-110
Температура	°С	100-1100

Выводы

Описанная в данной статье технология является развитием «метановой» технологии получения элементной серы из серосодержащих газов металлургических печей (в данном случае печей Ванюкова) обеспечивающая высокую степень извлечения серы. В отличии от существующей технологии разработанная технология удовлетворяет всем необходимым критериям по температуре процессов, времени пребывания, объёмным скоростям и за счёт введения дополнительной стадии катализа (каталитического восстановления) позволит обеспечить степень извлечения серы на уровне 90%, при переработке порядка 77 т. нм^3/час серосодержащего газа. Разработанная технология легла в основу Технологического регламента, на основании которого выполняется проект реконструкции участка производства элементной серы Медного завода ПАО «ГМК «Норильский Никель».

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент РФ №№ 2137705. Кл. МКИ С01В 17/04. Способ восстановления кислородсодержащего сернистого технологического газа природным газом/ Бурухин А.Н., Галанцев В.Н., Деревнин Б.Т., Козлов А.Н., Лебедев Б.А., Оружейников А.И., Платонов О.И./АО «НГМК» Заявл. 08.02.05. Опубл. 20.09.99, бюлл.26.

2. Патент РФ № 2137706. Кл. МКИ C01B 17/04. Реактор-генератор для гомогенного восстановления кислородсодержащего сернистого газа/ Бурухин А.Н., Галанцев В.Н., Деревнин Б.Т., Козлов А.Н., Лебедев Б.А., Оружейников А.И., Платонов О.И./АО «НГМК» Заявл. 08.02.05. Опубл. 20.09.99, бюлл.26.
3. Платонов О. Особенности технологии получения серы из металлургических газов (физико-химические основы и практика) – Saarbrűcken, Germany: Lambert Academic Publishing, 2012. – 444 с.
4. Ерёмин О.Г. Исследование и разработка эффективной технологии получения элементарной серы из отходящих газов автогенных процессов плавок металлургического сырья / Дисс. … докт. техн. наук. М.: 2005.– 301 с.
5. Ахмедов М.М., Гахраманова Е.Б., Агаев А.И. Термическое восстановление кислородсодержащего сернистого газа метаном //Химическая промышленность. – 2014. – Т. 91, № 6. – С. 291-293.
6. Семёнов Н.Н. Цепные реакции. – Ленинград: Госхимтехиздат. ЛО. – 1934. – 555 с.
7. Бурухин А.Н., Галанцев В.Н., Деревнин Б.Т., Платонов О.И., Северилов А.В. – Совершенствование высокотемпературного восстановления метаном сернистого газа автогенной плавки //Цветные металлы. – 1999. – № 2. – С. 26-29.
8. Шишкина Л.Д., Калнин Е.И. Влияние кислорода на кинетические закономерности метанового процесса получения серы // Цветные металлы. – 1981. – № 8. – С. 31-34.
9. Ковган П.А., Калнин Е.И., Ерёмин О.Г., Степанов В.Н., Шишкина Л.Д., Перевозчиков В.Б., Поляк В.Я. – Разработка реактора для получения элементарной серы //Цветная металлургия. – 1979, № 4. – С. 57-61.
10. Ушаков К.И., Ерёмин О.Г., Калнин Е.И., Садыков В.И., Ерёмина Г.А. – Переработка сернистых газов метановым способом с получением элементарной серы // Цветные металлы. – 1980. – № 2. – С. 34-37.
11. Арутюнов В.С., Басевич В.Я., Веденеев В.И., Соколов О.В., Ушаков В.А. – Кинетика восстановления диоксида серы. IV. Кинетика распада реагентов при взаимодействии диоксида серы с метаном//Кинетика и катализ. – 1991. Т. 32, № 5. – С. 1240-1243.
12. Арутюнов В.С., Басевич В.Я., Веденеев В.И., Соколов О.В. – Кинетика восстановления диоксида серы. V. Кинетика образования продуктов взаимодействия диоксида серы с метаном//Кинетика и катализ. – 1991. Т. 32, № 6. – С. 1295-1301.
13. Васильев Ю.В., Зотиков О.В., Платонов О.И., Цемехман Л.Ш. Достижения и проблемы промышленной технологии получения серы из металлургических сернистых газов//Цветные металлы. –2015. –№ 1.– С. 18-22.
14. Отчёт о научно-исследовательской работе по теме: «Разработка технологии получения элементной серы из металлургических газов с использованием водородсодержащего восстановителя» (Договор № 66-838н с ОАО «ГМК «Норильский никель» от 05.07.2005. Этап 5). Заключительный отчёт. Часть 1. Пилотные испытания процесса каталитического восстановления сернистого газа конверсированным природным газом./ ООО «Институт Гипроникель»; Руководитель О.И. Платонов. – СПб., 2006. – 65 с.
15. Патент РФ №.2221742, МПК C01B 17/04 – Способ получения элементной серы из отходящих газов, содержащих диоксид серы/ Васильев Ю.В, Носань Л.М., Попков Е.В., Рябко А.Г., Цемехман Л.Ш., Платонов О.И./ Заявл. 08.02.2002, Публ. 20.01.2004.
16. Грунвальд В.Р. Технология газовой серы. – М.: Химия, 1992. – 272 с.
17. Paskall H.G., Sames J.A. Incinerator Optimization / Sulphur Recovery Western Research. – 1996. – P. 42-46.
18. Изотова Н.С. Разработка технологии утилизации серосодержащих газов металлургического производства с использованием железомарганцевых комкреций / Дисс. … кандидата техн. наук. СПб.: 2012.– 124 с.

19. Klint B., Yu M. Sulphur plant tail gas incinerators in Alberta. Computer simulation for incinerator optimization (Project No C 504) /Sulphur Experts Inc., Western Research Calgary – Alberta, Canada. – 2005. – 38 p.
20. Пыжов В.С., Демихов В.Н., Осипов Б.В., Заборцев С.П. Окисление паров элементной серы в потоке металлургических газов // Цветная металлургия. – 1988. - № 10. – С. 34-36.
21. Шейко В.А., Исаков И.Г., Еньков Е.В., Беляков Б.П. Процесс термического обезвреживания оксида углерода в отбросных газах содового производства // Промышленная и санитарная очистка газов. – 1984. – № 1. – С. 20.

RECONSTRUCTION OF THE AREA OF ELEMENTAL SULFUR RECOVERY FROM VANIUKOV FURNACE GASES TO SOLVE ENVIRONMENTAL PROBLEMS AT MMC NORILSK NICKEL'S POLAR DIVISION

Yu.V. Vasiliev, D.V. Rumyantsev, L.B. Tsymbulov

Gipronickel Institute LLC, Saint Petersburg, Russia

Solving the problem of utilization of sulfur-containing gases of metallurgical units to reduce hazardous emissions into the atmosphere is one of the principal tasks of PJSC MMC Norilsk Nickel. To accomplish the task, PJSC MMC Norilsk Nickel performs a wide range of works, including primarily a refusal of batch operations (conversion) to turn to up-to-date autogenous processes followed by recovery of sulfur-containing gases to produce both elemental sulfur and sulfuric acid.

For more than 20 years, the Norilsk Nickel Polar Division's Copper Plant has successfully operated the only processing line for the production of elemental sulfur from Vanyukov furnace (VF) metallurgical gases. The line provides processing of about 30,000 Nm^3/h SO_2, i.e. washed VF gas with sulfur recovery of about 80% (in fact, 65-70%), which in no way meets the current and future requirements for utilization of VF off-gases. In addition, the existing "methane" sulfur recovery process at the plant features a high specific consumption of natural gas per ton of sulfur produced (~ 1000 Nm^3/t), being the main item of operating costs.

Based on the earlier studies carried out at Gipronickel Institute LLC and operating experience at the elemental sulfur production line, the reconstruction project for elemental sulfur recovery area (ESRA) was developed, comprising the construction of a new elemental sulfur production line and reconstruction of the existing line, aimed at the utilization of the entire volume of VF off-gases (up to 77,000 Nm^3/hour) with a throughout sulfur recovery factor of no less than 90%.

The elemental sulfur production line includes thermal methane (natural gas) reduction of oxygen-containing sulfur dioxide from Vanyukov furnaces by the following primary reaction:

$$2SO_2 + CH_4 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O + 2/nS_n$$

The reduced sulfur dioxide undergoes pre-cooling and enters the condenser boiler, where part of produced elemental sulfur is condensed; then, the gas passes to the catalytic conversion in two stages - high-temperature and classical Claus conversion followed by recovery of the formed elemental sulfur in condenser boilers. After the Claus conversion, the process gas is further purified from elemental sulfur in the sulfur collector and fed to the afterburner where toxic and combustible (CO; COS; H_2S; H_2; S_0) tail gas components are burnt up.

The throughout recovery of elemental sulfur is at least 90% when processing up to 77,000 Nm^3/h of VF gases containing 31-37% SO_2.

АПРОБАЦИЯ ВАКУУМ-ДИСТИЛЛЯЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАФИНИРОВАНИЯ ЧЕРНОВОГО СЕЛЕНА ПРИМЕНИТЕЛЬНО К УСЛОВИЯМ ТОО «КАЗАХМЫС СМЭЛТИНГ»

С.А. Требухов, А.В. Ниценко, Н.М. Бурабаева, А.А. Требухов, Ф.Х. Тулеутай

АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, Республика Казахстан

В работе приведены результаты лабораторных исследований и укрупнённых испытаний по вакуум-дистилляционному рафинированию селена, производимого на Балхашском медеплавильном заводе ТОО «Казахмыс Смелтинг» (г. Балхаш, Республика Казахстан). На основании полученных данных разработана безреагентная вакуумная технология и аппаратура для получения марочного селена в соответствии с ГОСТ 10298-79 [1] с содержанием основного компонента более 99,5 % и обогащенных драгметаллами остатков от вакуумной дистилляции. Показана технологическая схема, компоновка технологического оборудования, схема материальных потоков, приведена общая характеристика планируемого производства. Кроме того, строящийся производственный участок может перерабатывать как основной побочный продукт (черновой селен) драгметального цеха БМЗ, так и пыли рукавных фильтров аффинажного производства и шламы сернокислотного производства.

Введение

Селен используется в различных отраслях промышленности. Одними из основных рынков селена являются стекольная промышленность, производство красителей, удобрений и фармацевтических препаратов. За счёт своих фотоэлектрических свойств, позволяющих преобразовывать свет в электричество, а также изменения сопротивления под действием света, селен используется при производстве солнечных батарей. В металлургии селен применяют в качестве легирующей добавки для придания стали мелкозернистой структуры и улучшения механических свойств. Кроме того селен используется в качестве катализатора в химической промышленности. В 2016 году по данным Merchant Research & Consulting Ltd. [2] мировое потребление селена по областям промышленности было распределено следующим образом: металлургия – 36 %, производство стекла – 29 %, химическая промышленность и пигменты – 11%, электроника – 9%, другие (сельское хозяйство, фармацевтика и т.д.) – 15 %. Основное количество производимого в мире селена получают в виде побочного продукта при производстве меди, никеля и кобальта. В Республике Казахстан крупным производителем селена является ТОО «Корпорация Казахмыс», поставляющий на мировой рынок черновой селен, содержащий более 85 % основного компонента. Селен на Балхашском медеплавильном заводе (БМЗ) ТОО «Корпорация Казахмыс» извлекается в товарный продукт из отходящих газов печи Калдо при переработке медеэлектролитного шлама. Кроме того, селен можно извлекать из пылей рукавных фильтров аффинажного производства, в которых содержание селена, достигает до 40 %.

В связи с сложившимися сложными макроэкономическими условиями и существенным снижением цен на основную продукцию БМЗ (в настоящее время ТОО «Казахмыс Смелтинг») – катодную медь, руководством ТОО «Корпорация Казахмыс» принято решение о внедрении разработанной в АО «Институт металлургии и обогащения» вакуум-дистилляционной технологии рафинирования чернового селена с получением обогащённых драгметаллами остатков от дистилляции [3-5].

Характеристика исходного сырья

Драгметальный цех ТОО «Казахмыс Смэлтинг» перерабатывает медеэлектролитные шламы Жезказганского и Балхашского медеплавильных заводов с извлечением золота, серебра, селена и теллура. Технологический процесс предусматривает обезмеживание шлама и

плавке его в печи Калдо, основным продуктом которой является металл Доре, содержащий до 97 % серебра и более 2 % золота. Селен извлекается в черновой металл как побочный продукт основного производства из отходящих газов печи Калдо. Разделение же золота от серебра производится электролизом. Во время работы печи Калдо технологические газы попадают в систему Вентури, которая состоит из охладительной башни, скруббера Вентури и циклонного сепаратора. Все отходящие технологические газы проходят систему газоулавливания и очистки. Селен из шлама переходит в газовую фазу более чем на 99 %. В процессе газоулавливания в циркуляционном растворе осаждается не только пыль, но и растворяются некоторые газы, такие как диоксид селена и триоксид мышьяка, также происходит абсорбция некоторых хлоридов металлов. После всех ступеней улавливания и очистки технологических газов в циркуляционных баках образуется пульпа, которая содержит до 40-50 г/л твёрдого, до 20-50 г/л селена, 2-5 г/л хлора при значении pH от 0 до 1.

На первой стадии технологии получения селена из шлама выщелачиваются остатки водорастворимого селена. Для цементации растворённого серебра в раствор добавляют медный порошок. Добавка гидроксида натрия увеличивает pH суспензии до 8-9 для осаждения всех примесей в виде гидрооксидов. Процесс считается оконченным, если остаточное содержание меди и свинца не будет превышать 0,01 г/л. После этого осадок отделяется на фильтр-прессе без промывки и просушивается сжатым воздухом. Этот осадок называется шлам Вентури, он является оборотным продуктом и перерабатывается в печи Калдо.

Полученный фильтрат поступает в бак первой стадии осаждения селена, которая осуществляется при температуре 70 °С диоксидом серы в течении 6-10 часов до получения осадка с содержанием селена выше 95 %. Далее пульпа направляется на фильтрацию на фильтр-пресс. Полученный таким образом селен является исходным материалом для получения марочного селена вакуум-дистилляционным методом.

Фильтрат, объединённый с промывной водой, поступает в бак второй стадии осаждения селена с целью глубокого извлечения остаточного селена. Коэффициент использования диоксида серы примерно 100 % при содержании селена до 1 г/л в растворе, при содержании селена 0,1 г/л коэффициент снижается до 10 %.

В технологических газах печи Калдо почти весь селен присутствует в форме SeO_2, но также содержится небольшое его количество и в форме SeO_3. Селен в этой форме диоксидом серы (SO_2) не осаждается. При малых концентрациях селена (IV) и для осаждения селена (VI) используют тиомочевину, которая задаётся в сухом виде до получения раствора с содержанием селена менее 0,02 г/л. Затем пульпа фильтруется на фильтр-прессе, осадок промывается небольшим количеством воды и просушивается сжатым воздухом. Этот осадок считается черновым селеном, он является оборотным продуктом и перерабатывается в печи Калдо.

Физико-химические свойства исходного сырья

Селен, получаемый в драгметальном цехе Балхашского медеплавильного завода ТОО «Казахмыс Смэлтинг» из шламов медеэлектролитического производства, представляет собой мелкодисперсный, влажный, окомковавшийся материал чёрного (тёмно-серого) цвета, без запаха, влажностью до 30 %. Насыпная плотность высушенного чернового селена без утряски составляет 1,7 т/м^3, с утряской – 2,12 т/м^3, угол естественного откоса равен 47°. В черновом селене содержатся следующие основные фазы: Se (Selenium); $AsSe_9Cu_{0,05}$ (Copper Arsenic Selenide); CSe_2 (Carbon Selenide).

Рентгено-флуоресцентным анализом в черновом селене определено следующее содержание основных компонентов, масс. %: Na – 0,986; Mg – 0,524; Al – 0,274; Cl – 1,577; Sb – 0,284; Te – 1,147; Se – 83,834. Содержание Si, P, K, Ca, Ni и As составляет от тысячных до сотых долей процента. Спектральный анализ исходного чернового селена выполнен на приборе «Спектрограф ДФС-13», результаты которого приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Результаты атомно-эмиссионного полуколичественного спектрального анализа исходного чернового селена ТОО «Казахмыс Смэлтинг», содержание компонентов, %

Fe*	Cu*	Pb*	Hg*	Te*	As*	Al*	Cd	Sb	Si
≥0,1	≥1	много	>0,01	<1	0,01	≤0,3	~0,003	≥0,3	~0,1
Mg	Mn	Sn	Ni	Bi	Cr	Ca	Ag	Tl	Na
~0,5	≤0,001	≤0,001	<0,003	≤0,3	≥0,001	≤0,01	инт.л.	≤0,001	≥0,1

* – гостируемые металлы по ГОСТ 10298-79.
– не обнаружены Zn, Ti, Co.
– Au ~ 5 г/т.

Описание технологического процесса и технологической схемы вакуум-дистилляционного рафинирования чернового селена

Предварительная стадия подготовки чернового селена к вакуумной дистилляции

В виду того, что в процессе нагрева селена в условиях сильной кислотности исходного материала компания печей (главным образом печи приёмной плавки) в значительной мере будет сокращена, исходный материал необходимо подвергать предварительной «отмывке» от остаточного содержания кислоты до нейтральной реакции.

Исследование с определением условий отмывки исходного материала проведено с двумя пробами селена влажностью 4,32 % (проба №1) и 27,35 % (проба №2). Отмывку производили дистиллированной водой в соотношении Ж : Т = 1 : 1. Навеску исходного материала массой 1,0 кг помещали в фарфоровый стакан, заливали водой и перемешивали в течении 10 минут. После чего, методом декантации сливали промывной раствор и операцию отмывки повторяли таким же образом ещё два раза. Результаты рентгено-флуоресцентного анализа исходного и отмытого материала и промывных растворов приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Результаты рентгено-флуоресцентного анализа промывных растворов и исходного и отмытого чернового селена (1 – проба селена №1; 2 – проба селена №2)

Элементы	1 пром. р-р №1	1 пром. р-р №2	1 пром. р-р №3	2 пром. р-р №1	2 пром. р-р №2	2 пром. р-р №3	1 исх. Se	1 отм. Se	2 исх. Se	2 отм. Se
O	–	–	–	–	–	–	4,881	1,496	13,375	12,036
Na	0,407	–	–	0,71	–	–	0,514	0,039	0,569	0,081
Mg	0,03	–	–	0,034	–	–	0,698	0,722	0,401	0,408
Al	0,012	–	–	0,003	0,027	0,002	0,254	0,325	0,143	0,163
Si	0,015	0,01	0,009	0,014		0,013	0,042	0,048	0,072	0,07
S	0,158	0,034	0,011	0,211	0,056	0,012	1,011	0,085	0,947	0,502
Cl	0,137	0,031	–	0,141	0,039	0,023	0,735	0,092	0,591	0,283
Ca	0,007	0,006	0,008	0,003	0,005	0,003	0,032	0,038	0,129	0,076
Fe	–	–	–	0,005	–	–	0,177	–	0,026	0,022
Ni	–	–	–	–	–	–	0,025	0,025	0,008	0,007
Cu	0,004	–	–	–	–	–	0,018	0,01	0,164	0,137
As	0,006	–	–	0,002	–	–	–	–	0,221	0,162
Se	0,097	0,018	0,005	0,088	0,025	0,009	89,448	96,718	62,518	70,469
Ag	–	–	–	–	–	–	0,16	0,247	0,246	0,389
Sb	–	–	–	–	–	–	0,147	–	0,967	0,597
Te	–	–	–	–	–	–	0,241	0,011	1,907	1,409
Pb	–	0,003	–	–	0,001	–	1,616	0,144	17,496	12,971
Be	–	–	–	–	–	–	–	–	0,22	0,218
H_2O	99,127	99,893	99,967	98,79	99,846	99,937	–	–	–	–

Результаты анализа, приведённые в таблице показали, что ряд элементов переходят в раствор на стадии «отмывки» исходного селена, при этом происходит удаление значительного количества примесных элементов (таких как натрий, сера, хлор, частично Te) и незначительное обогащение материала по основному компоненту. Во всех трёх видах промывных растворов ИКС анализом обнаружены полосы поглощения валентных ν (OH), деформационных δHOH, либрационных колебаний ν $_{L}H_2O$ молекул воды, группы $[SO_4]^{2-}$ и гидросульфат-иона – HSO_4^-. В процессе отмывки водородный показатель (pH) растворов менялся следующим образом: 3,90 – 1-ый промывной раствор); 4,51 – 2-ой промывной раствор; 5,01 – 3-ий промывной раствор.

Результаты анализов промывного раствора, полученного при отмывке материала в стационарном слое (без перемешивания) в соотношении Ж : К = 1 : 1 в течении 16 часов идентичны анализам, полученным при отмывке в условиях перемешивания в течении 10 минут.

В виду того, что молекулы кислоты в черновом селене находятся на поверхности зёрен и не вступают в химическое взаимодействие с материалом, то отмывка подразумевает механическое удаление путём растворения их в небольшом объёме воды и последующем смыве. Полученный таким образом «отмытый» селен освобождается от промывного раствора. В промышленном масштабе на производственном участке по рафинированию селена на БМЗ операцию отмывки предложено организовать в нутч-фильтрах с последующей сушкой материала в вакуумном сушильном шкафу.

Технологическая схема вакуум-дистилляционного рафинирования чернового селена. Общая технологическая схема участка по вакуум-дистилляционному рафинированию чернового селена приведена на рисунке 1.

Отмытый на участке предварительной подготовки от остаточного содержания кислоты селен направляется в одну из двух параллельно установленных печей приёмной плавки, работающих поочерёдно. Схема компоновки технологического оборудования вакуум-дистилляционной установки для рафинирования селена приведена на рисунке 2. Установка включает две печи приёмной плавки, работающих поочерёдно (1), испаритель (4) и конденсатор (6) вакуум-дистилляционного аппарата, соединённых между собой трубопроводом (5) и фильтр тонкой очистки (7). Оборудование размещается в отдельном помещении на рабочей площадке.

Загрузка исходного материала осуществляется в специальные загрузочные баки (2), которые одновременно выполняют функцию «ложного дна» в процессе зейгерования исходного материала в печи. После заполнения материалом загрузочного бака, последний, при помощи подъёмно-транспортного механизма помещается внутрь печи приёмной плавки (1). Процесс осуществляется при температуре 450-480 °C и атмосферном давлении. В таблице 3 приведен материальный баланс распределения селена по продуктам приёмной плавки исходного селена, влажностью 18,78 %, в печи приёмной плавки.

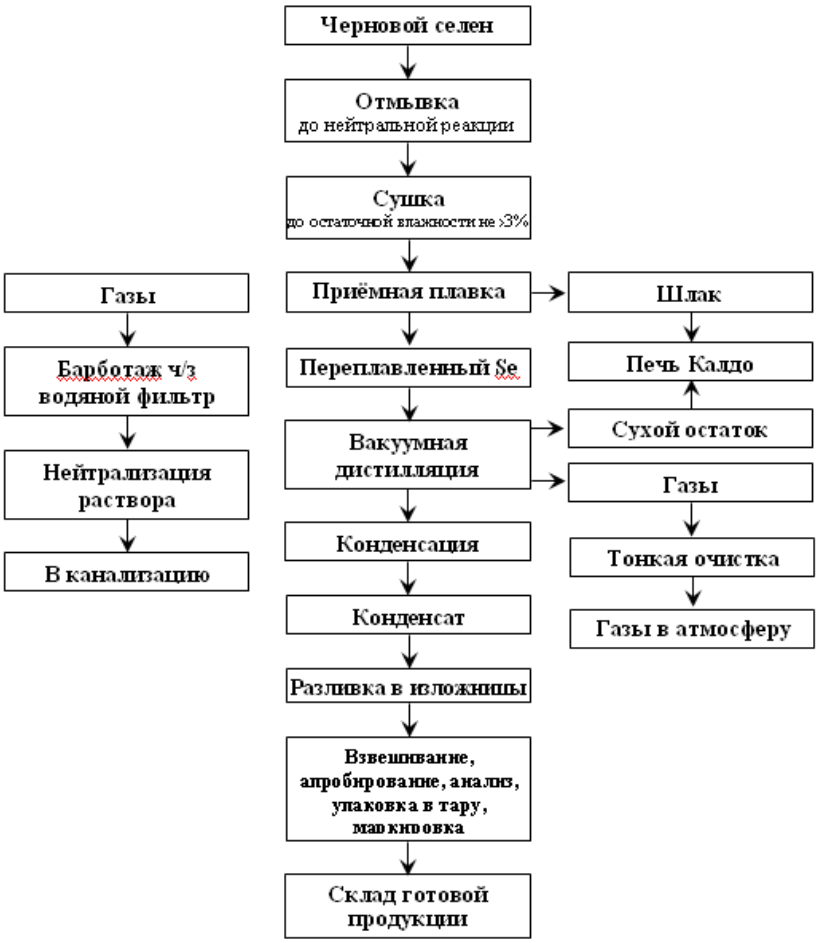


Рис. 1. Технологическая схема получения технического селена из чернового методом вакуумной дистилляции

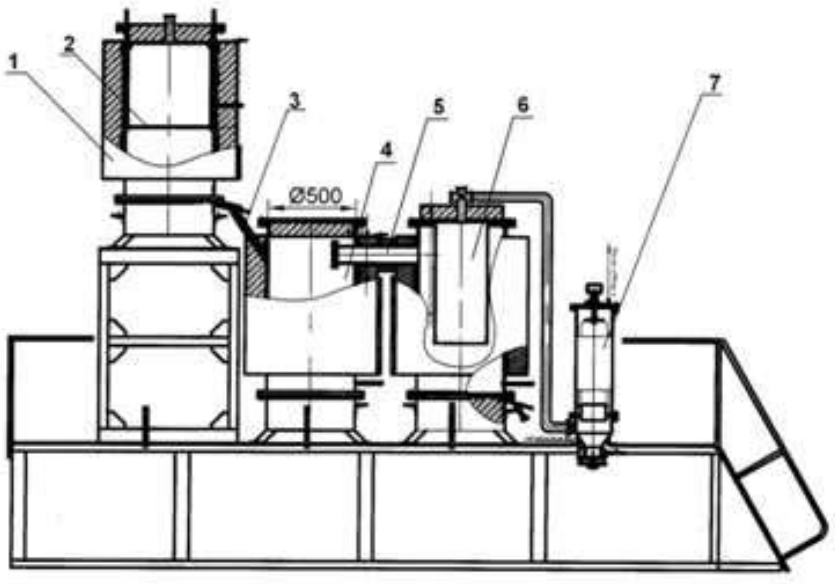


Рис. 2. Схема компоновки технологического вакуумного оборудования:
1 – печь приёмной плавки; 2 – «ложное дно» в печи; 3 – обогреваемый трубопровод;
4 – испаритель; 5 – паропровод; 6 – конденсатор; 7 – рукавный фильтр

Таблица 3.

Баланс распределения селена по продуктам приёмной плавки

Наименование продуктов	Масса, кг	Сухая масса, кг	Выход, %	Содержание Se		Распределение, %
				%	кг	
Загружено: Селен	342,55	278,22	100,00	82,4	229,25	100,00
Получено: Переплавленный селен	196,15	196,15	70,50	95,12	186,58	81,39
Шлак	52, 05	52, 05	18,70	63,95	33,29	18,61
Всего получено:	**248,2**	**248,2**	**89,21**	-	**219,87**	**95,9**
Невязка:	-30,02	-30,02	10,79	-	-9,38	-4,1

Получаемые в процессе приёмной плавки шлаки, обогащённые драгметаллами, достаточно легко механическим путём отделяются от стенок загрузочного бака (ложного дна), которые впоследствии направляются в голову процесса в печь Калдо. После окончания процесса расплав селена по обогреваемым трубопроводам (3) перепускается в вакуум-дистилляционный аппарат.

Процесс дистилляции селена проводится в вакуум-дистилляционном аппарате при температуре в испарителе 410-440 °С (4) и в конденсаторе – 200-220 °С (6) при давлении в системе 0,13-0,67 кПа.

При достижении заданной температуры происходит выдержка материала в вакууме (ориентировочно 6÷8 часов), при этом селен возгоняется, пары его фильтруются через специальный фильтр (5), установленный в паропроводе, соединяющем испаритель и конденсатор, и затем происходит его конденсация в зоне более низких температур.. Получаемый сконденсированный селен разливается в изложницы через обогреваемый игольчатый клапан на дне конденсатора. Газы в процессе дистилляции подвергаются санитарной очистке в рукавном фильтре (7) от тонкодисперстного селена, образующегося в результате объёмной конденсации его пара. Рукавный фильтр устанавливается после конденсатора непосредственно перед вакуумным насосом.

При непрерывном режиме работы оборудования в процессе вакуумной дистилляции происходит остывание печи приёмной плавки для загрузки следующей порции исходного селена, параллельно с этим происходит нагрев, плавление и фильтрация селена во второй печи приёмной плавки. После завершения процесса дистилляции и выпуска рафинированного селена происходит перепускание из печи приёмной плавки в испаритель вакуум-дистилляционного аппарата следующей порции расплавленного чернового селена. Процесс дистилляции повторяется.

Получаемый сухой остаток, содержащий благородные металлы, по мере накопления в донной части испарителя, удаляется промышленным пылесосом и направляется в печь Калдо для извлечения благородных металлов.

В результате проведения укрупнённых испытаний на переплавленном и отфильтрованном в печи приёмной плавке черновом селене, был составлен материальный баланс распределения селена по продуктам переработки в результате вакуумной дистилляции, приведённый в таблице 4.

Таблица 4.

Баланс распределения селена по продуктам при вакуумной дистилляции с использованием метода фильтрации паров

Наименование продукта	Масса, кг	Выход, %	Содержание		Распределение Se, %
			%	кг	
Загружено:					
Всего Se	196,15	100	95,123	186,584	100,0
Всего Ag*	–	–	0,059	0,1157	–
Всего Au**	–	–	0,0005	0,00098	–
Получено:					
Всего $Se_{раф.}$	186,06	94,85	99,633	185,379	99,354
Всего остатка	3,12	1,59	–	–	–
Всего Ag*	–	–	3,15	0,0983	–
Всего Au**	–	–	0,03	0,00094	–
Невязка, %:	–	-3,56	–	–	-0,646
кг:	-6,97	–	–	-1,205	–

*– содержание Ag определено методом азотнокислого выщелачивания с последующим осаждением Ag в виде хлорида (AgCl).

**– содержание Au определено количественно атомно-эмиссионным спектральным анализом.

Схема материальных потоков при рафинировании чернового селена.

Технологическая схема вакуум-дистиляционного рафинирования чернового селена предусматривает проведение целого ряда операций, в результате которых образуются твёрдые, жидкие и газообразные потоки.

Схема материальных потоков при рафинировании чернового селена приведена на рисунке 3.

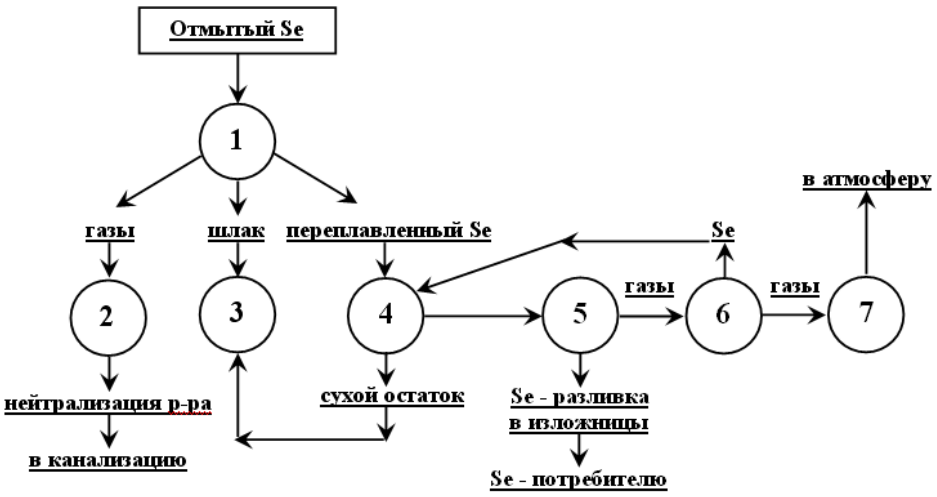


Рис. 3. Схема материальных потоков: 1 – печь приёмной плавки; 2 – барботёр; 3 – складируется и далее направляется в печь Калдо; 4 – вакуумный испаритель; 5 – вакуумный конденсатор; 6 – рукавный фильтр; 7 – узел санитарной очистки газов

Конечными продуктами вакуум-дистилляционного рафинирования селена являются марочный селен, направляемый потребителю в расфасованном виде в соответствии с требованиями последнего, технологические газы, сбрасываемые вакуумным насосом в атмосферу после их санитарной очистки стандартными методами до норм ПДК, жидкая фаза из барботера после разбавления и нейтрализации до норм ПДК, направляется в канализацию. Технология является безреагентной.

Общая характеристика производства

Производственный участок по получению марочного селена из чернового планируется к размещению на территории БМЗ в отдельном помещении и предназначен для переработки промпродукта (селена), получаемого в драгметальном цехе при переработке медеэлектролитных шламов в печи Калдо.

Производственный участок оснащается отделением предварительной подготовки исходного материала и отделением вакуум-дистилляционного рафинирования.

В отделении предварительной подготовки исходного материала (селена) производят отмывку селена от остаточного содержания кислоты в нём (до нейтральной реакции) и последующую сушку материала до остаточной влажности не более 3 %.

В отделении вакуум-дистилляционного рафинирования осуществляют зейгерование исходного отмытого материала и последующую вакуумную дистилляцию переплавленного селена с получением марочного металла в виде слитков. Отделение имеет дополнительные вспомогательные площади, оснащённые столами с водяным охлаждением рабочей поверхности и разделочными столами, предназначенными для охлаждения изложниц с расплавом рафинированного селена, последующей расфасовки и упаковки слитков готовой продукции.

Производственный участок также снабжён вспомогательными помещениями: комнатой для обслуживающего персонала (раздевалкой), отдельными складскими помещениями для хранения исходного сырья и готовой продукции, помещением для осуществления входного и выходного контроля.

Выводы

В работе приведены обобщенные данные, полученные в результате проведенных исследований в лаборатории вакуумных процессов АО «Институт металлургии и обогащения» с черновым селеном, производимым на Балхашском медеплавильном заводе ТОО «Казахмыс Смелтинг». Реализация разработанной технологии и аппаратуры на производственных площадях драгметального цеха медеплавильного завода позволит перерабатывать весь получаемый технический (черновой) селен с получением марочного металла, востребованного на всех мировых рынках металлов и дополнительно извлекать благородные металлы (Au и Ag), ранее теряемые с техническим селеном при продажах последнего.

ЛИТЕРАТУРА

1 ГОСТ 10298-79 Селен технический. Технические условия.

2. Обзор и перспективы мирового рынка селена: аналитическое исследование Merchant Research & Consulting Ltd. / Market Publishers Report & Database. - Январь. - 2017. - 96 с.

3. Пат. №12098 Республика Казахстан, МПК[7] C22B 9/04. Способ рафинирования легколетучих химических элементов вакуумной дистилляцией и аппарат для его осуществления / Храпунов В.Е., Кенжалиев Б.К., Исакова Р.А,, Володин В.Н., Челохсаев Л.С., Требухов С.А., Садвакасов Д.А.; заявитель и патентообладатель РГКП «Инст. мет. и обогащения». - №2000/1091.1; заявл. 06.10.00; опубл. 15.10.02, Бюл. №10.

4. Инн. пат. 27273 Республика Казахстан, МПК[7] C22B 9/04, C22B 61/00. Установка для рафинирования чернового селена / Храпунов В.Е., Требухов С.А., Абишева З.С., Марки И.А., Адылканова М.А.; заявитель и патентообладатель АО «Центр наук о земле, мет. и обогащения». - №2012/1248.1; заявл. 22.11.12; опубл. 15.08.13, Бюл. №8.

5. Инн. пат. 28695 Республика Казахстан, МПК[7] C22B 9/04, C22B 61/00. Способ извлечения селена из селенсодержащих продуктов / Храпунов В.Е., Требухов С.А., Марки И.А., Ниценко А.В., Адылканова М.А.; заявитель и патентообладатель АО «Центр наук о земле, мет. и обогащения». - №2013/0624.1; заявл. 06.05.13; опубл. 15.07.14, Бюл. №7.

APPROBATION OF VACUUM-DISTILLATION TECHNOLOGY OF REFINING CRUDE SELENIUM AS APPLIED FOR CONDITION OF LLP «KAZAKHMYS SMALTING LLP»

S. A. Trebukhov, A. V. Nitsenco, N. M. Burabaeva, A. A. Trebukhov, F. Kh. Tuleutai

«Institute of Metallurgy and Ore Benefication» JSC, Almaty, the Republic of Kazakhstan

The paper presents the results of laboratory studies and enlarged tests on vacuum distillation refining of crude selenium produced at the Balkhash copper smelting plant of Kazakhmys Smelting LLP (Balkhash, Republic of Kazakhstan). Crude selenium containing more than 80 % of the main component is produced in the Balkhash smelter as a by-product from the waste gases of the Kaldo furnace when processing copper electrolytic sludge. In addition to the main impurities in draft selenium, up to 5 g / t Au and up to 0.2 % Ag are contained.

On the basis of the data obtained, a reagentless vacuum technology and apparatus for producing brand selenium, corresponding to GOST 10298-79 with a main component content of more than 99.5 %, and vanadium-enriched residue from vacuum distillation, have been developed. Technological regulations for vacuum-distillation refining of crude selenium, working drawings for non-standardized vacuum equipment, and a task for designing a production site have been developed. To organize the production of refined selenium at the Balkhash copper smelting plant, a technological scheme and layout of the process equipment were compiled.

Under the project, the production site is equipped with a department for preliminary preparation of the raw material (rough selenium) and separation of vacuum distillation refining. In the pretreatment department, selenium is washed from the residual acid content to a neutral reaction and the material is subsequently dried to a residual moisture content of not more than 3 %. In the vacuum-distillation refining section, the initial washed material is initialized at atmospheric pressure in the smelting furnace and subsequent vacuum distillation of the remelted selenium in the distillation apparatus to obtain ingots of the brand metal. Residues from vacuum distillation containing noble metals are sent to the process head (into the Kaldo furnace) to produce the Dore alloy.

On the production site, it can be processed as a crude selenium produced by the precious shop of Kazakhmys Smelting LLP, as well as selenium-containing dusts of baghouse filters of refining production and sludge of sulfuric acid production.

УТИЛИЗАЦИЯ ГАЗОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ЖИДКОГО И ТВЕРДОГО УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ПРИ РАБОТЕ ПЕЧЕЙ ШЛАКОВОГО РАСПЛАВА

О.А. Власов, В.В. Мечев

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

В настоящее время для переработки твердых бытовых и промышленных отходов предлагается применять печи шлакового расплава являющимися продуктом Российского производства [1-4]. Печи работают с использованием дутья обогащенного кислородом до 40 %. Использование кислорода позволяет получить газы с повышенным содержанием в них диоксида углерода по сравнению с воздушным дутьем, что делает процесс получения жидкой и твердой двуокиси углерода более дешевым, чем по существующей технологии (сжигание природного газа на воздушном дутье). После конденсации влаги в газах будет содержаться до 30% двуокиси углерода. Газ после конденсации влаги и осушки вымораживанием поступает на станцию сжижения двуокиси углерода. Часть газа может быть направлена в теплицы. Как описано в патенте №2114962, диоксид углерода может быть использован для хранения продуктов, вещей, в лечебных целях и др. Таким образом, работа комплекса может быть организована без вредных выбросов в атмосферу. Тем не менее, на самой промплощадке в результате нарушений технологических инструкций могут иметь место местные выбросы в атмосферу цеха вредных паров и газов. Если рассмотреть классификацию химически активных веществ (Таблица 1) и групп агрессивных газов (Таблица 2), то можно говорить, что район выпуска расплава из печи можно отнести к классу 2 по возможному содержанию сероводорода и двуокиси серы. Оба эти газа относятся к группе агрессивных газов и по концентрации в районе сифона при неисправности местного отсоса от желоба относятся к группе газов С.

Таблица 1.

Классификация химически активных веществ, $см^3/м^3$

Вещества	Класс 1		Класс 2		Класс 3		Класс 4	
	Промышленно чистый воздух		Средний уровень Загрязнений		Сильное загрязнение		Специальный	
	Среднее	Пик	Среднее	Пик	Среднее	Пик	Среднее	Пик
H_2S	0,003	0,01	0,05	0,5	1,0	50	10	50
SO_2	0,01	0,03	0,1	0,3	5	15	5	15
CI_{2aq}	0,0005	0,001	0,005	0,05	0,05	0,3	0,05	0,3
Cl_2	0.002	0,01	0,02	0,1	0,2	1	0,2	1
HF	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	1	0,1	1
NH_3	1	5	10	50	50	250	50	250
NO_n	0,05	0,1	0,5	1	5	10	5	10

Таблица 2.

Классификация группы агрессивных газов

Группа газов	Наименование	Концентрация, мг/м³
A	CO_2	**до 2000**
	SO_2	**0,5**
	HF	**0,05**
	H_2S	**0,01**
	NO_n	0,1
	$C1_2$	**0,1**
	HC1	**0,05**
B	CO_2	**более 2000**
	SO_2	**0,5-10**
	HF	**0,05-5**
	H_2S	**0,01-5**
	NO_n	**0,1-1**
	$C1_2$	**0,1-1**
	HCl	**0,05-5**
C	SO,	**10-200**
	HF	**5-10**
	H_2S	**5-100**
	NO_n	**5-25**
	$C1_2$	**1-5**
	HC1	**5-10**
D	SO,	**Более 200**
	HF	**10**
	H_2S	**100**
	$C1_2$	**5**
	HC1	**10**

Из выше рассмотренных соединений все они улавливаются до концентраций ниже ПДК, о чем свидетельствуют данные опытно-промышленных испытаний состав отходящих газов переработки ТБО на опытно-промышленной установке [5, 6] приведен в таблице 3.

Таблица 3.

Данные опытно-промышленных испытаний по сжиганию ТБПО, проведенных в Рязани на печи со шлаковым расплавом

Компоненты	Данные эксперимента	пдк
Антрацен	$(0,5\text{-}3)\cdot10^{-14}$	$1\cdot10^{-11}$
Пирен	$(0,4\text{-}2)\cdot10^{-14}$	$3\cdot10^{-10}$
Бензопирен	$(0,1\text{-}3)\cdot10^{-15}$	$1\cdot10^{-6}$
Диоксид серы	$(2\text{-}5)\cdot10^{-2}$	0,5
Хлорид водорода	$(3,1\text{-}4,5)\cdot10^{-2}$	$5\cdot10^{-2}$
Фторид водорода	$(6\text{-}9)\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-2}$
Оксид азота	$(5\text{-}6,3)\cdot10^{-2}$	$8,5\cdot10^{-2}$
Диоксид азота	$(4\text{-}6)\cdot10^{-2}$	$8,5\cdot10^{-2}$

При оценке и регламентации работы комплекса использованы ГОСТы, ОСТы и РД (руководящие документы) бывшего Минхимпрома, Минцветмета, других ведомств. Использовались ГОСТы: 12.1.005-88, 12.1.084, 17.2.1.01-76, 17.2.3.01-86, 17.2.3.02-78, 17.2.4.02-81. ОСТы Минхимпрома по выбросам хлора, хлористого водорода, оксидов азота, выбросам

промышленных предприятий, общим санитарно-гигиеническим требованиям, санитарным правилам и др.: ОСТы-626-17.01-84, 626-17.03-84, 11001 630.4-81,48-307-87, 5430052-87, 11303-609-89 и др.

Практически любой уголь, руда, флюс содержат и качестве примесей галогены: хлор, фтор, бром. В некоторых технологиях эти элементы используются. При участии оксидов металлов, содержащихся в пылях, в материалах газоходов и пылеулавливающих устройств и оказывающих каталитическое действие, происходит образование хлоруглеводородов, в том числе и диоксинов. Для уничтожения этих соединений требуются высокие температуры и специальные меры для разрушения и предотвращения их повторного образования.

Опасность для окружающей среды представляют также и пары тяжелых цветных металлов. В ряде процессов расплавы обрабатываются при открытой ванне расплава, например, при огневом рафинировании меди, при сливе расплавов из конвертеров, электропечей и др. В цветной металлургии эти процессы еще не изучены в должной мере с точки зрения экологической опасности. Например, электроплавка считается экологически чистым процессом. В то же время, развитие токсикологии показало, что газы этих процессов особо опасны вследствие выбросов диоксинов и паров тяжелых металлов, микроколичества которых достаточно для оказания отрицательного влияния на развитие живых организмов. Из угля, электродной массы при нагревании, пиролизе, неполном сгорании выделяются различные токсичные соединения. При сравнительно низких температурах это могут быть эфиры, фенолы, спирты, аммиак, алкены, цианиды, роданиды, кислоты.

Карбоновые кислоты (хлорбензойные) плавятся при температуре 140-240 °С, гетероциклические соединения: бензофураны, тетрагидрофуран, кипят при температуре 173 ºС. В основном ароматические углеводороды выделяются при температуре 350-540°С, циклоалканы – при температуре > 400 ºС.

Таким образом, из данных таблиц видно, что, кроме создания условий в печи, препятствующих образованию диоксинов и их разрушению, действенный метод предотвращения их попадания в атмосферу – полная утилизация газов путем использования криогенной техники, что и предлагается в технологии переработки ТБПО. Процесс сжижения двуокиси углерода дешевый, т.к. CO2 сжижается при малых затратах энергии.

В таблице 3 приведены данные опытно-промышленных испытаний по сжиганию ТБПО, проведенных в Рязани на печи со шлаковым расплавом.

Одной из особенностей разработанной схемы очистки газов является их глубокое охлаждение до +5 – 0 °С, что позволяет глубоко очистить газы при конденсации влаги. При этом конденсируются и осаждаются как углеводороды, так и соединения металлов, металлы, даже такие, как ртуть (патент № 2067727).

В таблице 4 приведены для сравнения данные по переработке ТБПО разными способами. В таблице 5 представлены данные некоторых заводов Бельгии и Австрии (конец 1990-х начало 2000-х годов), оборудованных системами газоочистки.

При переработке ТБПО с использованием технического кислорода и конденсации влаги, оставшийся диоксид углерода подвергается криогенной обработке с получением «сухого» льда или сжиженного продукта. Естественно, при этом каких-либо выбросов нет. Не будет выбросов и при использовании CO2 для производства синтез-газа путем сухого реформинга по реакции:

$$CO2 + CH4 = 2C0 + 2H2$$

(Разработка института катализа Сибирского отделения РАН).

Таблица 4.

Сравнение выбросов вредных веществ с дымовыми газами в различных технологиях переработки ТБПО (по данным Института проблем химической физики РАН)

1 – установка газификации, 2-4 – колосниковые печи различных заводов.
Измерения были выполнены во время экспериментальной эксплуатации.

Источники данных	1	2	3	4
Размеры, м^2	7,8**	25,2*		1,8**
Производи тельность, тонн/ч	0,4	1,5	5,8	3,0
Мощность, МВт	1,0	3,8	17,4	7,3
Очистка дымовых газов	Без очистки	ESP	ESP, 2-х ступенчатый мокрый скруббер, рукавн. фильтр	ESP, 3-х ступенчатый мокрый скруббер, инжекция активир. угля
Пыль	150	89	2,2	1,2
CO	150	230	11,4	82
NO*	500	391	331	409/381
SO_2	250	179	20	33,5
HC1	300	265	0,24	2,5
HF	6,0	1,37	0,01	<0,1
_Hg	п.а.	0,19	< 0,065	0,01
Sb+As+Pb+Cr+Cu+Mn+ Ni+V+Sn	n.a.	п.а.	п.а.	п.а.
Pb+Zn		3,97	< 0,005	0,01
Cd+Te	п.а.	п.а.	п.а.	п.а.
Cd		0,1	< 0,002	<0,01
Диоксины	п.а.	п.а.	3,6, нг/нм^3	0,5, нг/нм^3

* – площадь колосниковой решетки,
** – площадь поперечного сечения реактора**.**

Таким образом, при переработке ТБПО, углей, автолома возможна организация экологически безопасных производств е использованием изложенных разработок.

Все вышеприведенные проекты, кроме печи со шлаковым расплавом, не предусматривают переработку лома от автотранспортных средств.

Таблица 5.

Средние значения выбросов [7], (гр / тонну отходов)

	12 бельгийских заводов	3 австрийских Завода
Пыль	165	7
HC1	70	4
HF	2,2	0,36
SO_2	129	24,8
NOx	2141	189
CO	126	101
TOC	19	-
Hg	0,048	0,1
Cd + Tl	0,095	-
Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn	1,737	-
Диоксины, фураны	$250 \cdot 10^{-9}$	$44{,}4 \cdot 10^{-9}$

Можно сделать некоторые выводы:

1. Технология и оборудование (печь с расплавом шлака) позволяют наряду с АТС перерабатывать ТБО и промотходы с использованием в качестве теплоносителя угля. Технология универсальна.
2. Технология переработки АТС экономична и при условии выполнения рекомендуемых параметров позволит получать ощутимый доход.
3. В режиме переработки АТС и угля выбросы в атмосферу по всем показателям ниже ПДК для тепловых электростанций на твердом топливе, а по пылевыбросам в десятки раз ниже.
4. В режиме переработки ТБПО при криогенной утилизации газов или утилизации с получением синтез-газа методом углекислотной конверсии природного газа выбросы исключаются полностью.
5. По капиталовложениям данный объект будет ниже, чем зарубежные технологии. Предусмотрены элементы развития, капвложения на которые будут в несколько раз ниже.
6. При привязке завода к конкретной территории техникоэкономические показатели должны быть скорректированы в зависимости от потребности в выпуске той или иной продукции.
7. Экономические показатели могут значительно возрасти, если будут установлены цены на переработку отходов, особенно токсичных, на уровне стран ЕЭС и США.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мечев В.В., Власов О.А. Переработка ТБО в печах со шлаковым расплавом. // ТБО. – 2014. - №2. – С. 20-25.
2. Мечев В.В., Власов О.А., Мечев П.В. Термическая переработка углей, бытовых и промышленных отходов с получением электроэнергии и товарных продуктов (Монография). М. - 2012. – 344 с. ISBN 978-5-4465-0011-6
3. Власов О.А., Мечев В.В., Мечев П.В. Теплофизическая оценка работы печи со шлаковым расплавом при переработке ТБО. 2015. – №11. // ТБО. – С. 19-21.
4. Власов О.А., Мечев В.В., Мечев П.В. Конструктивные особенности печи для переработки ТБО. 2016. - №1. // ТБО. – С. 26-29.
5. В.В. Мечев и др. Полупромышленная переработка бытовых отходов в печи Ванюкова. Цветная металлургия. – №1. – 1993. – С. 26.
6. В.В. Мечев. К вопросу получения горючих газов для металлургии, химии, теплоэнергетики. РАН. Металлы. – № 3. – 1994. – С. 3-13.
7. Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration. // European Commission. – August 2006.

UTILIZATION OF GASES TO PRODUCE LIQUID AND SOLID CARBON DIOXIDE IN THE OPERATION OF SLAG MELT FURNACES

O.A. Vlasov, V.V. Mechev

Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

Currently, for the processing of solid domestic and industrial waste, it is proposed to use slag melt furnaces as a product of Russian production [1-4]. Furnaces work with the use of a blast of oxygen-enriched up to 40%. The use of oxygen makes it possible to produce gases with an increased content of carbon dioxide in them compared to air blasting, which makes the process of obtaining liquid and solid carbon dioxide cheaper than the existing technology (burning of natural gas with air blasting). After condensation of moisture in the gases will contain up to 30% of carbon dioxide. The gas, after condensation of moisture and freeze-dried, enters the liquefaction station of carbon dioxide. Part of the gas can be sent to the greenhouses. As described in the patent No. 2144962, carbon dioxide can be used for storing products, things, for medicinal purposes, etc. Thus, the operation of the complex can be organized without harmful emissions into the atmosphere. Nevertheless, local emissions to the atmosphere of the shop of harmful fumes and gases can take place at the industrial site as a result of violations of technological instructions. If we consider the classification of reactive substances (Table 1) and groups of corrosive gases (Table 2), then it can be said that the area of melt discharge from the furnace can be classed as 2 in the possible content of hydrogen sulphide and sulfur dioxide. Both these gases belong to the group of corrosive gases and in the concentration in the area of the siphon, in case of failure of the local suction from the trough belong to the group of gases C.

Table 1.

Classification of reactive substances, cm^3 / m^3

Substances	Class 1		Class 2		Class 3		Class 4	
	Industrial air		Average level of Pollution		Severe pollution		Special	
	Average	Peak	Average	Peak	Average	Peak	Average	Peak
H_2S	0,003	0,01	0,05	0,5	1,0	50	10	50
SO_2	0,01	0,03	0,1	0,3	5	15	5	15
CI_2aq	0,0005	0,001	0,005	0,05	0,05	0,3	0,05	0,3
Cl_2	0.002	0,01	0,02	0,1	0,2	1	0,2	1
HF	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	1	0,1	1
NH_3	1	5	10	50	50	250	50	250
NO_n	0,05	0,1	0,5	1	5	10	5	10

Table 2.

Classification of aggressive gases

Group of gases Группа газов	Name	Concentration, mg /m^3
A	CO_2	**до 2000**
	SO_2	**0,5**
	HF	**0,05**
	H_2S	**0,01**
	NO_n	0,1
	$C1_2$	**0,1**
	HC1	**0,05**
B	CO_2	**более 2000**
	SO_2	**0,5-10**
	HF	**0,05-5**
	H_2S	**0,01-5**
	NO_n	**0,1-1**
	$C1_2$	**0,1-1**
	HC1	**0,05-5**
C	SO,	**10-200**
	HF	**5-10**
	H_2S	**5-100**
	NO_n	**5-25**
	$C1_2$	**1-5**
	HC1	**5-10**
D	SO,	**Более 200**
	HF	**10**
	H_2S	**100**
	$C1_2$	**5**
	HC1	**10**

From the above-mentioned compounds, all of them are captured to concentrations below the MPC, as evidenced by the data of pilot industrial tests, the composition of the waste gases of the MSW processing in the pilot plant [5, 6] is given in Table 3.

Table 3.

Data of the pilot TEST incineration tests, Held in Ryazan on a stove with a slag melt

Components pdk	Experimental data	MPC
Anthracene	$(0,5\text{-}3)\cdot10^{-14}$	$1\cdot10^{-11}$
Pyrene	$(0,4\text{-}2)\cdot10^{-14}$	$3\cdot10^{-10}$
Benzopyrene	$(0,1\text{-}3)\cdot10^{-15}$	$1\cdot10^{-6}$
Sulfur dioxide	$(2\text{-}5)\cdot10^{-2}$	0,5
Hydrogen chloride	$(3,1\text{-}4,5)\cdot10^{-2}$	$5\cdot10^{-2}$
Hydrogen fluoride	$(6\text{-}9)\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-2}$
Nitric oxide	$(5\text{-}6,3)\cdot10^{-2}$	$8,5\cdot10^{-2}$
Nitrogen dioxide	$(4\text{-}6)\cdot10^{-2}$	$8,5\cdot10^{-2}$

When assessing and regulating the operation of the complex, GOSTs, OSTs and RDs (guidance documents) of the former Minhimprom, the Ministry of Color and other departments were used. The following GOSTs were used: 12.1.005-88, 12.1.084, 17.2.1.01-76, 17.2.3.01-86, 17.2.3.02-78, 17.2.4.02-81. OST Minhimprom on the emissions of chlorine, hydrogen chloride, nitrogen oxides, emissions of industrial enterprises, general sanitary and hygienic requirements, sanitary rules, etc .: OST-626-17.01-84, 626-17.03-84, 11001 630.4-81.48-307 -87, 5430052-87, 11303-609-89, etc. Almost any coal, ore, flux contains and halogen: chlorine, fluorine, bromine as impurities. In some technologies, these elements are used. With the participation of metal oxides contained in dusts, in materials of gas ducts and dust collecting devices and having a catalytic effect, chlorohydrocarbons are formed, including dioxins. To destroy these compounds, high temperatures and special measures are required to destroy and prevent their re-formation. Danger to the environment is also a pair of heavy non-ferrous metals. In a number of processes, melts are processed with an open melt bath, for example, in the fire refining of copper, in the discharge of melts from converters, electric furnaces,

etc. In non-ferrous metallurgy, these processes have not yet been studied adequately in terms of environmental hazard. For example, electric smelting is considered an environmentally friendly process. At the same time, the development of toxicology has shown that the gases of these processes are especially dangerous due to dioxin and heavy metal vapor emissions, the micro-quantity of which is sufficient to adversely affect the development of living organisms. From coal, electrode mass, when heated, pyrolysis, incomplete combustion, various toxic compounds are released. At relatively low temperatures, it can be esters, phenols, alcohols, ammonia, alkenes, cyanides, thiocyanates, acids. Carbonic acids (chlorobenzoic) melt at a temperature of 140-240 °C, heterocyclic compounds: benzofurans, tetrahydrofuran, boil at a temperature of 173 °C. In general, aromatic hydrocarbons are released at a temperature of 350-540 °C, cycloalkanes – at a temperature> 400 ºC. Thus, it can be seen from these tables that besides the creation of conditions in the furnace, which prevent the formation of dioxins and their destruction, an effective method of preventing their entry into the atmosphere is the complete utilization of gases by using cryogenic technology, which is proposed in the technology of TBPO processing. The process of liquefying carbon dioxide is cheap, because CO_2 is liquefied at low energy costs. Table 3 shows the data of pilot tests of incineration of TBPE in Ryazan on a slag melt furnace. One of the features of the developed scheme of gas purification is their deep cooling to +5 - 0 °C, which allows deep purification of gases upon condensation of moisture. In this case, both hydrocarbons and metal compounds, metals, even such as mercury condense and settle (patent No. 2067727). Table 4 compares data on the processing of TBPO in various ways for comparison. Table 5 shows the data of some plants in Belgium and Austria (late 1990's early 2000's) equipped with gas cleaning systems. When processing TBPE with technical oxygen and condensation of moisture, the remaining carbon dioxide is cryogenic treated to produce "dry" ice or a liquefied product. Naturally, there are no emissions at all. There will not be any emissions if CO_2 is used to produce syngas by dry reforming by the reaction: $CO_2 + CH_4 = 2C0 + 2H_2$ (Development of the Institute of Catalysis of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences).

Table 4.

Comparison of emissions of harmful substances with flue gases in various technologies for the processing of TBPO (according to the Institute of Problems of Chemical Physics, RAS)

1 – gasification installation, 2-4 – grate furnaces of various plants
The measurements were performed during the experimental operation.

Data sources	1	2	3	4
Dimensions, m^2	7,8**	25,2*		1,8**
Productivity, t / h	0,4	1,5	5,8	3,0
Power, MW	1,0	3,8	17,4	7,3
Flue gas cleaning Dust	without cleaning	ESP	ESP, 2- step wet scrubber, bag filter	ESP, 3- step wet scrubber, injection of activator. Coal
Dust	150	89	2,2	1,2
CO	150	230	11,4	82
N0*	500	391	331	409/381
SO_2	250	179	20	33,5
HC1	300	265	0,24	2,5
HF	6,0	1,37	0,01	<0,1
_Hg	п.а.	0,19	< 0,065	0,01
Sb+As+Pb+Cr+Cu+Mn+Ni+V+Sn	n.a.	п.а.	п.а.	п.а.
Pb+Zn		3,97	< 0,005	0,01
Cd+Te	п.а.	п.а.	п.а.	п.а.
Cd		0,1	< 0,002	<0,01
Dioxins	п.а.	п.а.	3,6, ng/nm^3	0,5, ng/nm^3

*– the area of the grate,
** – the cross-sectional area of the reactor.

Thus, during the processing of TBPE, coals, and autoclaves, it is possible to organize environmentally safe production using the above developments. All the above projects, except for the furnace with slag melt, do not provide for the processing of scrap from vehicles.

Table 5.

Average emission values [7], (g / ton of waste)

	12 Belgian plants	3 Austrian factorie
Dust	165	7
HC1	70	4
HF	2,2	0,36
SO_2	129	24,8
NO_x	2141	189
CO	126	101
TOC	19	-
Hg	0,048	0,1
Cd + Tl	0,095	-
Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn	1,737	-
Dioxins, furans	$250 \cdot 10^{-9}$	$44{,}4 \cdot 10^{-9}$

We can draw some conclusions:

1. Technology and equipment (furnace with slag melt) allow, along with ATS, to process solid waste and waste products using coal as a heat carrier. The technology is universal.
2. The processing technology of automatic telephone exchanges is economical and, provided that the recommended parameters are met, it will yield tangible revenue.
3. In the regime of processing of ATS and coal, emissions to the atmosphere by all indicators are lower than the maximum permissible concentration for thermal power stations using solid fuels, and dust emissions are tens of times lower.
4. In the regime of processing of TBPO during cryogenic gas utilization or utilization with synthesis gas production by carbon dioxide conversion of natural gas, emissions are excluded completely.
5. On investment this facility will be lower than foreign technology. There are elements of development, capex for which will be several times lower. 6. When linking the plant to a specific area, technical and economic indicators should be adjusted depending on the need for the release of a particular product.
7. Economic indicators can significantly increase if prices for waste, especially toxic, at the level of EEC countries and the USA are set.

REFERENCES

1. Mechev V.V., Vlasov O.A. Processing of solid waste in furnaces with slag melt // ТБО. – 2014. - №2. - P. 20-25.
2. Mechev V.V., Vlasov O.A. , Mechev P.V. Thermal processing of coal, domestic and industrial waste with the production of electricity and marketable products. M. - 2012. - 344 p. ISBN 978-5-4465-0011-6
3. Mechev V.V., Vlasov O.A. , Mechev P.V. Thermophysical evaluation of the furnace operation with slag melt during MSW processing. 2015. - №11. // ТБО. - P. 19-21.
4. Mechev V.V., Vlasov O.A. , Mechev P.V. Design features of the furnace for MSW processing. 2016. - №1. // ТБО. - P. 26-29.
5. Mechev V.V. Semi-industrial processing of household waste in Vanyukov's furnace. Non-ferrous metallurgy. - №1. - 1993. - P. 26.
6. Mechev V.V. To the issue of obtaining combustible gases for metallurgy, chemistry, heat power engineering. RAS. Metals. - № 3. - 1994. - P. 3-13.
7. Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration. // European Commission. - August 2006.

ИЗУЧЕНИЕ ВЕРТИКАЛЬНОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ ОСАЖДЕНИЯ СОЛЕЙ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ИСПАРИТЕЛЬНОМ БАРЬЕРЕ

И. И. Вашлаев, А.Г. Михайлов, М.Ю. Харитонова, М.Л. Свиридова

Институт химии и химической технологии СО РАН г. Красноярск, Россия

Введение

Радикальное повышение эффективности освоения минеральных ресурсов в сочетании с экологической безопасностью может быть достигнуто на основе принципиально нового подхода извлечения полезных компонентов из недр со стадией селективного формирования зон концентрации полезных компонентов непосредственно в массиве с задействованием механизмов флюидных массообменных процессов как движущей силы преобразования и переноса рудного вещества [1]. Большая часть созданных природой месторождений и рудопроявлений полезных ископаемых обязана как раз флюидному массопереносу [2]. Инициирование направленного процесса вещественного и структурного преобразования массива включает «открытие» системы: создание в выбранном участке недр неравновесного состояния, при котором потенциальная энергия недр приводит в направленное движение гомеостатические механизмы среды [3]]. Изучению фильтрации водных растворов через горные техногенные объекты и изменения минералов, происходящие при этом, являются объектом изучения многих исследователей [4, 5]. Ранее нами была проведена работа по исследованию вертикальной зональности осаждения цветных металлов в массиве [6]в зависимости от концентрации растворов.

Описание экспериментов и обсуждение результатов

В продолжение ранее рассмотренной проблемы сделана попытка рассмотреть интенсификации процесса осаждения солей цветных металлов, в т.ч комплексных на испарительном барьере и распределение их в массиве по вертикали (зонам).С этой целью были созданы две лабораторные установки под номерами 7 и 8.(рис. 1 и рис.2) В качестве массива в обеих установках использовался песок крупностью –0,5+2,0 мм. В установку № 7 в нижнюю часть подавался 80 процентный (от максимальной растворимости) раствор сульфата меди ($CuSO_4$). Постоянный уровень подаваемого раствора поддерживался на основании принципа сосуда Мариотта. Для измерения температуры массива вставлен датчик температуры. Температура воздуха и ее влажность контролировались электронным прибором. Для изменения температуры массива периодически подавался горячий воздух на установку.

Рис. 1. Установка № 7.
Раствор $CuSo_4$ 80 % (160 г/л).
Песок -0,5+0,2

Рис. 2.Установка № 8.
Комплексный раствор

В течение всего эксперимента контролировались следующие параметры: расход раствора, продолжительность процесса, температура окружающего воздуха, температура массива, влажность окружающего воздуха, атмосферное давление. Продолжительность эксперимента составила 1558 часов, после чего произведен демонтаж установки и отобраны пробы для анализа. Материал высушивали естественным образом и подвергали вещественному и структурному анализу с целью оценки распределения осадков соли в объеме пористого тела, результаты которых приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Результаты анализа проб установки № 7

Зона отбора пробы	Масса пробы, г	Удельный вес зоны, %	Масса $CuSO_4$, г	Содержание $CuSO_4$, %
Корка	123,8	3,96	39,06	31,56
Верх	380,5	12,17	63,69	16,74
Середина	304,8	9,75	67,08	22,01
Низ	2317,5	74,12	551,43	23,79
Итого	**3126,6**	**100,00**	**721,27**	

Как видно из табл. 1, наибольшее содержание сульфата меди (31,56 %) соответствует корке барьера испарения в верхней части колонны. Проведенный рентгенофазовый анализ (рис. 3) также подтверждает данный вывод. Под коркой происходит снижение содержания с 31,56 %до 16,74 %. Далее происходит возрастание содержания к донной части колонны.

Для определения взаимосвязи скорости испарения от изучаемых параметров использован аппарат математической статистики. В результате применения множественной регрессии отобраны наиболее значимые факторы. Рассмотрены парные взаимосвязи скорости испарения от продолжительности процесса (рис. 4), влажности окружающего воздуха (рис. 5) температуры массива (рис. 6).

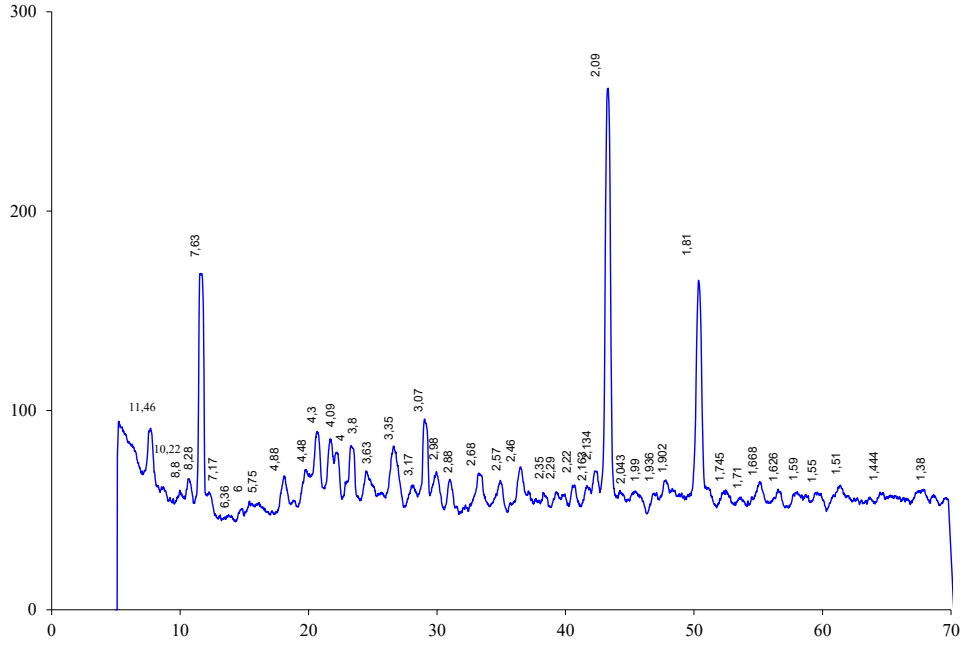


Рис. 3. Рентгено-фазовый анализ верхней корки (опыт № 7)

Одними из наиболее значимых факторов оказались продолжительность процесса и влажность окружающего воздуха (см. рис. 4, 6), что вполне закономерно. С течением времени происходит осаждение сульфата меди в массиве песка и соответственно закупориваются капилляры, по которым поднимается раствор, и в итоге уменьшается площадь сечения капилляров. Увеличение влажности снижает скорость испарения жидкости. Диапазон влажности воздуха составляет от 20 % до 49 %.

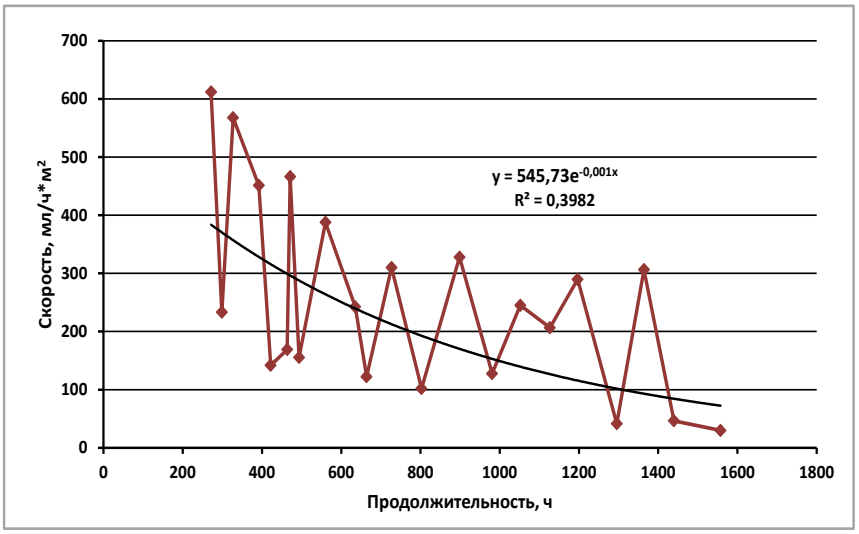


Рис. 4. Скорость испарения от продолжительности процесса

Что касается характера изменения скорости испарения от температуры массива, то здесь сказывается взаимная корреляция температуры массива, влажности окружающего воздуха (R = –0,62) и продолжительности процесса (R = –0,44.)

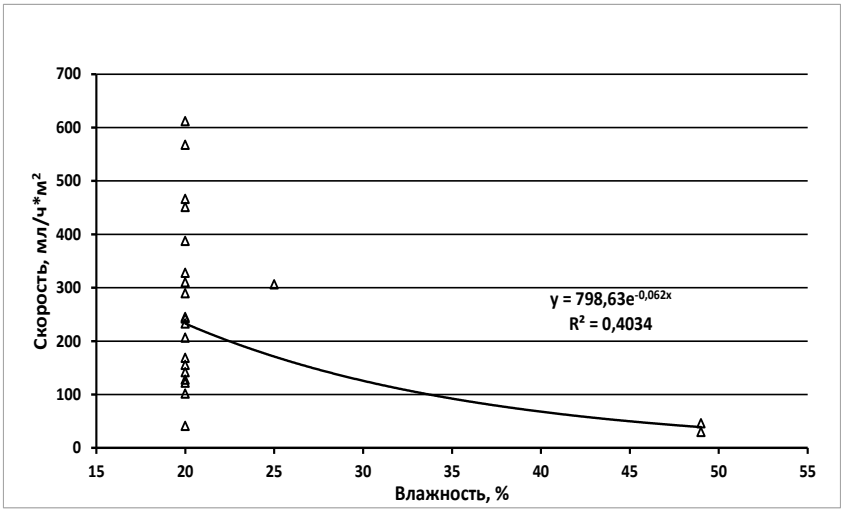


Рис. 5. Скорость испарения от влажности окружающего воздуха

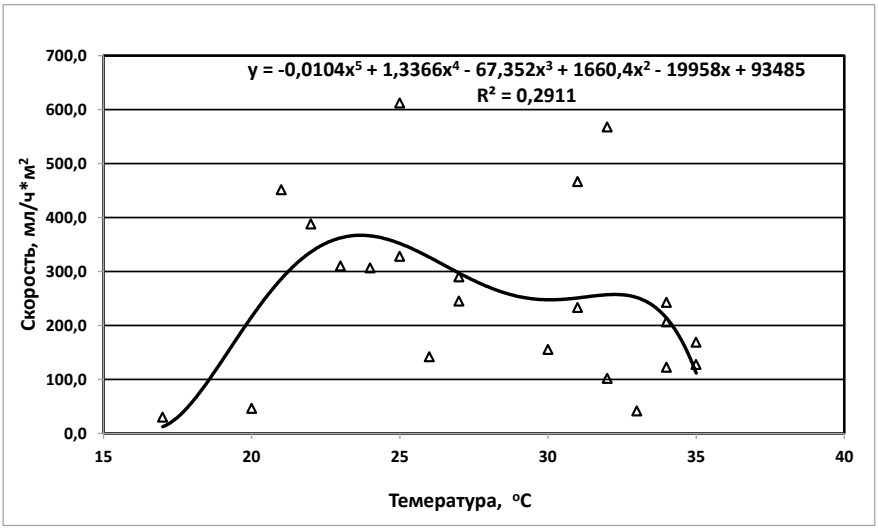


Рис. 6. Скорость испарения от температуры массива

Методом множественной регрессии получена зависимость скорости испарения (коэффициент множественной регрессии равен R = 0,74)

$$v = -39{,}9086 - 2{,}4847\,ln(T) - 0{,}1863 t_m - 0{,}9943 w + 28{,}4421\,ln\,w \quad , \qquad (1)$$

где T – продолжительность процесса, ч; t_m – температура массива, °С; w–влажность окружающего воздуха, %.

В опыте № 8 использовалась колонна с песком высотой 72 см. В качестве флюида применяли комплексный раствор из трех компонентов: $ZnSO_4$, $NiSO_4$, $Co(NO_3)_2$ в равных долях по объему. Исходные данные приведены в табл. 2. Продолжительность эксперимента составила 1672 часа, после чего произведен демонтаж установки и отобраны пробы для анализа. Материал проб растворяли в воде, затем проводился анализ методом масс-спектрометрии и далее производился расчет содержаний веществ, результаты которых приведены в табл. 3.

Таблица 2.

Исходные данные при проведении эксперимента

	$ZnSO_4$	$NiSO_4$	$Co(NO_3)_2$
Берем растворы одинаковой насыщенности (80%) от максимальной растворимости (100%)			
Максимальная растворимость, г/л	220	383	1024
Содержание при растворимости 80 % отмаксимальной, г/л	176,0	306,4	819,2
Содержание веществ в комплексном растворе, г/л	58,67	102,13	273,07
Концентрация отмах растворимости, %	26,7	26,7	26,7
Объем раствора, поданного в колонну, л	1,46		
Масса 1 моля вещества, г	161,4	154,7	182,9
В 1 моле $ZnSO_4$ вес ионов Zn составляет, %	40,52		
В 1 моле $NiSO_4$ вес ионов Ni составляет, %		37,94	
В 1 моле $Co(NO_3)_2$ вес ионов Co составляет, %			32,20
Концентрация ионов Zn в исходном комплексном растворе, г/л	23,8		
Концентрация ионов Ni в исходном растворе, г/л		38,8	
Концентрация ионов Co в исходном растворе, г/л			87,9
Поступило в колонну, г	85,65	149,11	398,68

Таблица 3.

Результаты анализа проб установки № 8

Диапазон массива, см	Масса пробы, г	Масса вещества по слоям, г			Содержание вещества от общего количества пробы, %			Содержание компонента в слое пробы, %		
		$ZnSO_4$	**$NiSO_4$**	**$Co(NO_3)_2$**	**$ZnSO_4$**	**$NiSO_4$**	**$Co(NO_3)_2$**	**$ZnSO_4$**	**$NiSO_4$**	**$Co(NO_3)_2$**
Корка, 69-72	67,97	4,17	9,41	25,72	6,95	9,02	9,21	6,13	13,85	37,84
Верх, 46-69	974,64	11,56	25,27	62,13	19,28	24,21	22,26	1,19	2,59	6,37
Середина, 23-46	1026,45	21,39	34,09	93,95	35,67	32,66	33,66	2,08	3,32	9,15
Низ, 0-23	993,83	22,85	35,61	97,29	38,11	34,11	34,86	2,30	3,58	9,79
Всего	3062,89	59,97	104,39	279,08	100,00	100,0	100,00			

Закономерности распределения веществ сохраняются и в данном эксперименте в сравнении с предыдущим: наибольшие значения концентрации веществ имеет слой корки по всем компонентам. Содержание веществ под коркой снижается в среднем в 5 раз, затем идет повышение в направлении донной части колонны. Статистическая обработка результатов эксперимента показала тот характер парных взаимосвязей, что и в предыдущем эксперименте № 7. Множественное уравнение регрессии имеет вид(коэффициент множественной регрессии равен R = 0,89)

$$v = 16,40754 - 5,49266\,ln(T) + 0,004483\,T + 0,02260\,P + 0,01908\,t \quad , \qquad (2)$$

где T – продолжительность процесса, ч; t – температура окружающего воздуха, °С; P– атмосферное давление, мм рт. ст.

Выводы

- Установлены основные факторы, влияющие на скорость испарения растворов, и получена их количественная взаимосвязь. Такими факторами являются продолжительность процесса, температура массива или окружающего воздуха и влажность воздуха.
- В испарительном барьере содержание цветных металлов в верхней корке превышает в среднем в 5 раз. Осаждение происходит по всей зоне аэрации с линейным снижением содержания от «зеркала» обводненности к поверхности массива. Такое распределение характерно как для комплексах растворов, так и для однородных.
- Повышение температуры окружающего воздуха и массива до 30-35 ^{o}C увеличивает скорость испарения 2,5–3,5 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пешков А. А. и др. Геотехнологическая подготовка месторождений полезных ископаемых. – М.: Наука, 2007. – 286 с.
2. Поспелов Г.Л. Парадоксы, геолого-геофизическая сущность и механизмы метасоматоза. – Новосибирск: Наука, 1973. – 355 с.
3. Макаров А.Б., Талалай А.Г. Техногенез и экология.- Екатеринбург: УГГГА, 1999. – С.4-41.
4. Зосин А.П., Приймак Т.И., Кошкина Л.Б. Экологические аспекты процессов геохимической трансформации минеральных отходов от переработки сульфидных медно-никелевых руд // Экологическая химия. – 2003. – 12(1). – С.33-40.
5. Чантурия В.А., Макаров Д.В., Макаров В.Н., Васильева Т.Н. Окисление нерудных и сульфидных минералов в модельных экспериментах и в реальных хвостохранилищах // Горный журнал.- 2000. – №4. – С.55-58.
6. Вашлаев И.И., Михайлов А.Г., Харитонова М.Ю., Свиридова М.Л.Исследование вертикальной зональности осаждения цветных металлов в зоне аэрации массива // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 6

STUDY OF VERTICAL ZONALITY OF SALTS OF NON-FERROUS METALS IN THE EVAPORATIVE BARRIER

I. I. Vashlaev, A. G. Mikhaylov, M. Yu. Kharitonova, M. L. Sviridova

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

Radical increase in efficiency of development of mineral resources in combination with ecological safety can be reached on the basis of essentially new approach of extraction of useful components from a subsoil with a stage of selective formation of zones of concentration of useful components directly in the massif with involvement of mechanisms of fluid mass-exchanged processes as driving force of transformation and transfer of ore substance. In development of work on detection of vertical zonality of sedimentation of non-ferrous metals in the massif depending on concentration of solutions two experiments are made.

Two laboratory installations at numbers as the massif in both installations have been created sand was used by fineness of -0,5+2,0 mm. In one of them in the lower part solution of sulfate of copper ($CuSO_4$) moved 80 percentage (from the maximum solubility). For measurement of temperature of the massif temperature sensor is inserted. Air temperature and its humidity were controlled by the electronic device. For change of temperature of the massif hot air on installation periodically moved.

During all experiment the following parameters were controlled: expenditure of solution, process duration, ambient air temperature, array temperature, humidity of air, atmospheric pressure. After dismantling tests for the analysis are selected. Material was dried up naturally and subjected to material and structural analysis for the purpose of an assessment of distribution of precipitates of salt in volume of a porous body. The largest content of sulfate of copper (31,56%) corresponds to the upper crust of a barrier of evaporation. Under a crust there is a lowering of contents with 31,56% to 16,74%. Further there is an increase of contents to a ground part of a column.

For determination of interrelation of speed of evaporation from the studied parameters the device of mathematical statistics is used. As a result of application of multiple regression the most significant factors are selected: process duration, temperature of air and massif, humidity.

In the second experience the column with sand 72 cm high was used. As a fluid applied complex solution from three components: $ZnSO_4$, $NiSO_4$, $Co(NO_3)_2$ in equal shares on volume. Regularities of distribution of substances remain also in this experiment in comparison with previous: the crust layer on all components has the greatest values of concentration of substances. Content of substances under a crust decreases on average by 5 times, then there is an increase in the direction of a ground part of a column.

As a result of the conducted research the major factors influencing the speed of evaporation of solutions are established and their quantitative interrelation is received. Such factors are the process duration, temperature of the massif or air and humidity of air.

In a vaporizing barrier the content of non-ferrous metals in the top crust exceeds on average by 5 times. Sedimentation happens on all zone of aeration to linear decrease in contents from water content "mirror" to the surface of the massif Such distribution is characteristic both for complexes of solutions, and of uniform.

Temperature increase of air and the massif from 20 ° C to 30-35 °C increases evaporation speed 2,5-3,5 times.

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗОВ ВЕЛЬЦПЕЧЕЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ РАБОТЫ РУКАВНЫХ ФИЛЬТРОВ

Л.А. Филянова Л.А., Н.М. Сухова

Филиал «РГП «НЦ КПМС РК», «ВНИИцветмет», г. Усть-Каменогорск, Казахстан

ВНИИцветметом проведена работа по выяснению влияния содержания влаги в технологических газах вельцпечи, а также в воздухе, подаваемом для снижения температуры этих газов, на работу рукавных фильтров ФРИ-1250. В этих фильтрах используются рукава, которые изготовлены из иглопробивного войлока на каркасе с односторонним каландрированием на основе полифенилсульфидного волокна немецкой фирмой BWF и длительное время устойчиво работают при температуре слабосернистых газов при температуре до 200 ^{0}С. При более высокой температуре происходит деструкция волокна, что приводит к изменению его цвета со светло-желтого до коричневого, потере эластичности и физико-механических характеристик. Температура технологических газов на входе в рукавные фильтры до организованного подсоса находится в интервале от 300 до 350 ^{0}С. Поэтому на предприятии для их охлаждения предусмотрен организованный подсос воздуха вентилятором с улицы или из помещения цеха. В образующихся технологических пылях вельцпечей перед входом в рукавные фильтры 85 % составляют частицы размером менее 6 мкм, которые проникают легко в развитую структуру иглопробивного материала и оседают в ней и в случае повышенной влажности газов во время регенерации рукавов практически не удаляются. Это будет способствовать росту гидравлического сопротивления фильтров и порывам рукавов.

Исследования были проведены в связи с преждевременным массовым выходом рукавов из строя. Их визуальный осмотр во время остановки фильтра показал, что значительная часть рукавов, стала твердой, легко ломалась, имела значительное количество пыли на всей поверхности материала, но изменения его цвета не произошло, что свидетельствовало о соблюдении температурного режима в фильтрах. При определении физико-механических характеристик вышедших из строя рукавов, было выяснено, что воздухопроницаемость материала снизилась со 104 дм^3/м^2*сек до 2-10 дм^3/м^2*сек, т.е. практически он стал воздухонепроницаем, а его стойкость к многократным изгибам не превышала 20 – 30 при исходной 60000-70000 циклов двойных изгибов и минимальном значении прочностных параметров. Это свидетельствовало о полной непригодности рукавов к дальнейшей эксплуатации.

Одной из причин этого нарушения, предположительно, могло быть попадание влаги с организованным подсосом на поверхность материала, особенно в зимний период времени. Во время проведения исследований по влиянию влажности газов и влаги, поступающей с организованным подсосом воздуха, на работу фильтров пылегазовые измерения осуществлялись на общем входе в фильтры до организованного подсоса воздуха и на выходе каждого из фильтров, а также измерялись параметры подсасываемого воздуха, такие как его относительная влажность, температура, барометрическое давление и наличие осадков. Всего было выполнено 30 измерений в течение всего года.

Полученные результаты усредненных данных по ежедневным измерениям приведены в таблице 1, а усредненные по периодам исследований в зависимости от погодных условий – в таблице 2.

Из данных таблицы 1, а также ежедневных измерений следует, что:

– В среднем за наблюдаемый период всего в фильтры поступало 3690,42 кг/час влаги, в т.ч. с газами из печи до организованного подсоса 3234,92 кг/час и 455 кг/час с воздухом, а всего на выходе трех фильтров количество влаги составило 3256 кг/час влаги, т.е. в фильтрах оставалось 433,72 кг/час. При этом содержание влаги в среднем на входе в фильтры до подсоса было равным 94,60 г/нм^3, в подсасываемом воздухе 7,73 г/нм^3 и на выходе фильтров от 33,50 г/нм^3 до 35,30 г/нм^3.

– При подаче организованного подсоса **с улицы** всего в фильтры поступало 3414,40 кг/час влаги, в т.ч. с газами из печи до организованного подсоса 3008,43 кг/час и 405,95 кг/час с воздухом, а всего на выходе трех фильтров количество влаги составило 2957,78 кг/час влаги, т.е. в фильтрах оставалось 456,60 кг/час. При этом содержание влаги в среднем на входе в фильтры до подсоса, было равным 86,68 г/нм^3, в подсасываемом воздухе 7,23 г/нм^3 и на выходе фильтров от 29,96 г/нм^3 до 32,20г/нм^3.

– При подаче организованного подсоса **из цеха** всего в фильтры поступало 4197,87 кг/час влаги, в т.ч. с газами из печи до организованного подсоса 3622,67 кг/час и 575 кг/час с воздухом, а всего на выходе трех фильтров количество влаги составило 3800,90 кг/час влаги, т.е. в фильтрах оставалось 396,97 кг/час. При этом содержание влаги в среднем на входе в фильтры до подсоса, было равным 112,00 г/нм^3, в подсасываемом воздухе 10,64 г/нм^3 и на выходе фильтров от 39,05 г/нм^3 до 43,30г/нм^3.

– Наибольшее количество влаги наблюдалось перед фильтрами в период длительных дождей в сентябре, что могло способствовать накоплению влаги в составных частях шихты, т.к. она готовится под открытым небом. В это время общая масса влаги составила 6102,73 кг/час, в т.ч. 5429,77 кг/час до организованного подсоса, т.е. непосредственно с газами от печи и 672,96 кг/час поступило с подсасываемым воздухом из помещения цеха. При этом в фильтрах осталось 229,98 кг/час влаги.

– Наименьшее количество влаги, остававшейся в трех работающих одновременно фильтрах, было отмечено в мае при организованном подсосе с улицы в ясную солнечную погоду с температурой воздуха + 15 – + 26 ^{0}C, а наибольшее – в декабре, также при организованном подсосе с улицы в ясную солнечную погоду, но с температурой воздуха -14 – -5^{0}C, которое соответственно было равно 14,22 кг/час и 897,03 кг/час.

– При подаче организованного подсоса с улицы в дождливую погоду в феврале и при максимально наблюдаемой температуре газов на выходе из печи +354^{0}C, а на выходе по фильтрам – в интервале от 160 ^{0}C до 174 ^{0}C, количество влаги, оставшейся в фильтрах, составило всего 331,12 кг/час. Для сравнения: в марте при минимальной температуре газов после печи, равной 299^{0}C и после фильтров – от 150 до 159 ^{0}C и также при подаче воздуха для охлаждения с улицы, но при температуре воздуха -15^{0}C, в фильтрах осталось 1842,80 кг/час влаги (!). Различие между значениями в 5,5 раз объясняется парциальным давлением водяных паров, которое в значительной мере зависит от температуры газов и воздуха.

– Относительная влажность газов до подсоса в среднем была равна 0,10% с интервалом от 0,03 % при температуре газов 350 ^{0}C в точке измерения до организованного подсоса до 0,14 % при температуре газов 296 ^{0}C. Относительная влажность газов на выходе фильтров находилась в интервале от 0,11 % при температуре 176^{0}C до 1,57% при температуре 134^{0}C.

Из усредненных данных по проведенным исследованиям в зависимости от периода измерений, которые отражены в таблице 2, следует, что:

– При подаче организованного подсоса воздуха с улицы в зимний период, т.е. температуре окружающего воздуха ниже 0 ^{0}C, было наибольшее было количество влаги, оставшейся в фильтрах с одновременным наименьшим количеством влаги на входе в фильтры в сочетании с самим низкими значениями содержания влаги в газах непосредственно от печи и в подсасываемом воздухе, а также содержания и количества влаги на выходе всех фильтров.

– Объем организованного подсоса воздуха в течение всего периода исследований был ниже, чем объем газов на выходе из печи в среднем в 1,6 раза, причем в зимний период времени года в среднем наиболее высоким был объем газов на выходе из печи одновременно с наиболее низким объемом организованного подсоса воздуха и общим объемом газов на выходе фильтров.

– В течение всего периода исследований количество влаги, поступающей с газами из печи, превышало количество влаги, поступающей с организованным подсосом воздуха, в среднем в 7,1 раза. Это соотношение при подаче организованного подсоса воздуха с улицы и температурой ниже 0 ^{0}C составило 39,3 раза, а при температуре выше 0^{0}C – 4,8 раза и в случае организованного подсоса вентилятором из цеха – 6,3 раза.

На основании проведенных исследований было **установлено**, что:

1. Значительная часть влаги в фильтры поступала с газами из печи, значительно возрастая в дни, когда идет дождь или снег. Причем соотношение количества влаги, поступающей из печи и количества влаги из организованного подсоса воздуха наиболее высокое в период его осуществления с улицы, составив в среднем 39,3 раз в зимний период и 4,8 раза при подсосе с улицы при температуре выше 0 ^{0}C. Указанное возможно связано с дополнительной влагой в шихте, т.к. она готовится под открытым небом в любое время года.
2. Изменение физико-механических свойств фильтровального материала связано с подачей воздуха для охлаждения газов в зимний период времени с улицы. Очевидно, горячие микрочастицы пыли становятся центрами конденсации влаги при встрече с потоком холодного воздуха, что приводит впоследствии к залипанию пор фильтровального материала, а при дальнейшем воздействии горячих газов происходит высыхание пыли, что приводит к образованию слоя пыли, который не удаляется при регенерации рукавов. Совместное воздействие влаги и слабокислой среды технологических газов вельцпечи способствует потере физико-механических характеристик фильтровального материала.
3. Наименьшее количество влаги и объем организованного подсоса воздуха наблюдались при подаче его с улицы в зимний период, но при этом в фильтрах оставалось в среднем наибольшее количество влаги, а на выходе фильтров, наоборот, было наименьшее количество влаги.
4. Относительная влажность газов до подсоса в среднем была равна 0,10% с интервалом от 0,03 % при температуре газов 350 ^{0}C в точке измерения до организованного подсоса до 0,14 % при температуре газов 296 ^{0}C.

По результатам проведенной работы ВНИИцветмет **рекомедует:**

1. Для снижения количества влаги в дни с минусовой температурой воздуха, осуществлять организованный подсос воздуха из помещения цеха, что позволит исключить осаждение влажной пыли на поверхности рукавов.
2. Поддерживать температуру газов после печи, т.е. перед организованным подсосом (в этом месте установлена термопара), близкую к 350^{0}C, а на выходе фильтров 160-175 ^{0}C, что позволит снизить конденсацию влаги внутри фильтров и сократить количество влаги, которая остается в фильтрах.
3. Для снижения влаги при подготовке шихты рекомендуется максимально снизить ее попадание в составные продукты, установив, например, местные навесы над складируемыми материалами.

Таблица 1

Результаты усредненных значений по ежедневным измерениям измерений влажности технологических газов и параметров организованного подсоса воздуха в рукавных фильтрах ФРИ-1250, УК МК

	Место отбора	Температура, ^{0}C	Объем газов, м^3/час (н.у.)	Содержание влаги, г/м^3 (н.у.)	Относительная влажность, %	Количество влаги, кг/час			Примечание
						в точке измерения	всего на входе*) и выходе фильтров	осталось в фильтрах	
Среднее за год									
1	до подсоса	304	33920	94,60	0,10	3234,92	3690,42	433,72	
	подсос	+ 7	53570	7,73	62,10	455,50			
	выход ф. № 1	166	35300	34,87	0,86	1220,30	3256,60		
	выход ф. № 2	152	32585	35,30	1,04	1125,65			
	выход ф. № 3	159	28715	33,50	0,82	950,95			
Среднее за год при подсосе с улицы									
2	до подсоса	343	34715	86,68	0,11	3008,43	3414,40	456,60	Подсос с улицы, температура воздуха от -15 до + 25 ^{0}C
	подсос	+ 4	55330	7,23	66,44	405,95			
	выход ф. № 1	166	34460	30,33	0,87	1100,20	2957,78		
	выход ф. № 2	154	35065	31,20	1,00	1000,63			
	выход ф. № 3	157	30525	29,96	0,85	856,95			
Среднее за год при подсосе из цеха									
3	до подсоса	342	31560	112,00	0,10	3622,67	4197,87	396,97	Подсос из цеха, температура воздуха от +11 до +18 ^{0}C
	подсос	13	48102	10,64	64,51	575,20			
	выход ф. № 1	165	36223	41,77	0,84	1500,96	3800,90		
	выход ф. № 2	147	28620	43,30	1,15	1310,16			
	выход ф. № 3	164	25730	39,05	0,73	1030,78			

*) сумма количества влаги в точке измерения до организованного подсоса и ее количество, приходящее с подсасываемым воздухом

Таблица 2

Усредненные данные по проведенным исследованиям в зависимости от периода измерений

Период измерения	Вход в рукавные фильтры								Всего на выходе фильтров			количество влаги, оставшейся в фильтрах, кг/час
	до организованного подсоса			подсос			всего на входе					
	объем газов, $м^3$/час (н.у.)	содержание влаги, г/$м^3$ (н.у.)	количество влаги, кг/час	объем воздуха, $м^3$/час (н.у.)	содержание влаги, г/$м^3$ (н.у.)	количество влаги, кг/час	объем газов, $м^3$/час (н.у.)	количество влаги, кг/час	объем газов, $нм^3$/час	содержание влаги, г/$нм^3$	количество влаги, кг/час	
Среднее за весь период исследований	33920	94,60	3234,92	53570	7,73	455,50	87490	3690,42	96600	34,55	3256,60	433,72
Среднее при подаче воздуха с улицы:												
– за весь период исследований	34715	86,68	3008,43	55330	7,23	405,95	90045	3414,40	100050	30,38	2957,78	456,60
– при температуре воздуха ниже 0^0C	36135	80,15	3040,05	40540	1,76	73,75	82675	3113,80	90535	27,45	2447,02	666,78
– при температуре воздуха выше 0^0C	27800	92,13	3126,55	58860	10,18	648,10	86660	3774,55	109110	33,50	3460,00	314,55
Среднее при подаче воздуха из цеха	31560	112,0	3622,67	48100	10,64	575,20	79660	4197,87	90575	41,37	3800,90	396,97

THE INFLUENCE OF HUMIDITY OF PROCESS GASES FROM WAELZ KILNS ON THE PERFORMANCE OF HOSE FILTERS

L.A. Filyanova, N.M. Sukhova

Affiliate of RSE «NE CPMRM RK» «VNIItsvetmet», Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

VNIItsvetmet conducted a research on determination of the influence of moisture content in process gases of Waelz kiln, and also in the air fed to decrease temperature of these gases, on the performance of hose filters FRI-1250.

The research was conducted due to the mass breakdown of hoses. One of the reasons, supposedly, could be ingress of moisture on the surface of the material, especially in winter period of time. During the research of the influence of gas humidity and moisture, entering with organized air leak, on filter operation, measurements were carried out at total input in filters before the organized air leak and at the output of each filter, and also parameters of entrained air were measured, such as its relative humidity, temperature, barometric pressure and presence of deposits.

Based on the conducted research there was **determined** that:

1. A considerable amount of moisture entered into filters with Waelz kiln's gases, increasing in rainy and snowy days. At that, the ratio of moisture amount, entering from the Waelz kiln, and moisture amount from organized air leak is the highest in the period of its implementation from the street, being in average 39.3 times in winter period and 4.8 times when leaking-in from the street at temperature being above 0^0C. The mentioned is probably connected with the additional moisture in charge, because it is prepared outdoor in any time of the year.

2. The change of physical and mechanical properties of filter material is connected with the air supply from the street for gas cooling in winter time. Obviously, the hot microparticles of dust become moisture condensation centers when they meet with the stream of cold air, which leads afterwards to filter materials' pores plugging, and on further influence of hot gases the dust drying is occurring, which leads to formation of dust layer, which is not removed during hose regeneration. The combined action of moisture and weak acid medium of process gases from Waelz kiln leads to the loss of physical and mechanical characteristics of filter material.

3. The least amount of moisture and the volume of organized air leak were observed during its supply from the street in the winter period, thereat on an average the most part of moisture stayed in filters and on the outputs from filters, conversely, there wes the least amount of moisture.

МЕТОД ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МОЛИБДЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Д.П. Хомоксонова, Е.С. Кашкак, И.Г. Антропова

Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия

Из всех молибденовых минералов промышленный интерес представляет сульфидный минерал – молибденит. Руды, представленные данным минералом, обогащаются путем селективной или коллективной флотации. В результате получаемый концентрат содержит до 95% молибденита. Существующие отечественные и зарубежные технологии переработки молибденовых концентратов и промпродуктов базируются на окислительном обжиге. Данный процесс имеет ряд недостатков: выделение в газовую фазу сернистого газа, частично молибдена в виде MoO_3 и более 50 % рения в виде Re_2O_7, что приводит к безвозвратным потерям стратегически важных редких металлов и создает экологические проблемы [1, 2].

В качестве альтернативы можно использовать метод, основанный на термохимическом разложении молибденового концентрата с доломитом $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ в качестве флюсующей добавки для полного преобразования MoS_2 с последующей гидрометаллургической обработкой огарка. Одним из основных преимуществ этого метода является связывание сернистого ангидрида в растворимую соль в процессе обжига, что позволяет исключить или значительно сократить выбросы SO_2. Для того чтобы определить механизм реакции, было проведено термодинамическое моделирование процесса термохимического разложения молибденита с доломитом в системе «MoS_2– $CaCO_3 \cdot MgCO_3$–O_2» с использованием программного комплекса «TERRA» [3]. В результате получены диаграммы равновесия для системы с различными молярными соотношениями в интервале температур 600–1200 К. Установлено, что для полного связывания одного моля сульфидного соединения молибдена в молибдат и сульфат магния и кальция, теоретически необходимое количество доломита составляет 1,5 моль и кислорода до 4,5 моль. Как видно из рисунка 1, образующиеся молибдат и сульфат магния и кальция устойчивы во всем изученном интервале температур.

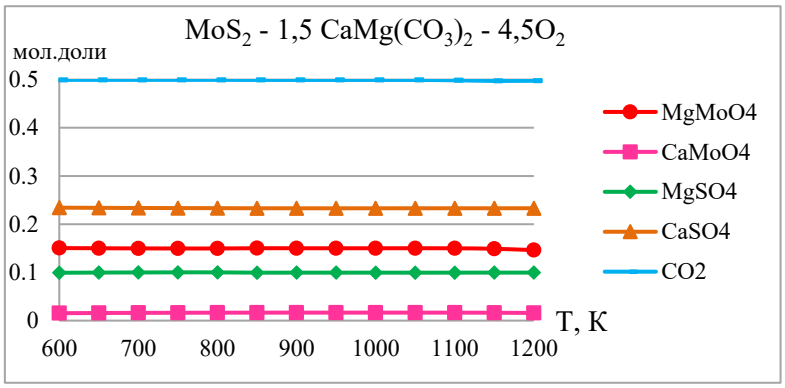


Рис. 1. Изменение фазового состава при взаимодействии молибденита с 1,5 моль $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ и 4,5 моль O_2

При недостаточном количестве доломита в системе оставался непрореагировавший оксид молибдена и сернистый ангидрид, что приведет на практике к потерям ценного компонента и выбросу токсичного газа в атмосферу. При недостаточном количестве кислорода на всем протяжении интервала температур (600-1200 К) наблюдался неразложившийся молибденит.

По результатам подсчета изобарно-изотермического потенциала по уравнению Темкина-Шварцмана [4] были получены значения изменения энергии Гиббса от температуры для реакций, которые предположительно протекают при взаимодействии молибденита с доломитом в окислительной среде (табл 1).

Таблица 1.

Результаты расчета значений свободной энергии Гиббса для реакций в зависимости от температуры

Предполагаемые реакции		ΔG^0_{298}, кДж/моль					
		673	773	873	973	1073	1173
1	$2MoS_2 + 3CaMg(CO_3)_2 + 9O_2 \rightarrow MgMoO_4 + CaMoO_4 + 2MgSO_4 + 2CaSO_4 + 6CO_2$	-2820,6	-772,5	-2725,6	-2679,7	-2634,9	-2591,1
2	$MoS_2 + 3{,}5O_2 \rightarrow MoO_3 + 2SO_2$	-884,9	-864,8	-844,8	-824,8	-804,9	-785,1
3	$MgCa(CO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + MgO + CO_2$	1,5	-17,0	-35,7	-54,5	-73,2	-91,8
4	$MgO + MoO_3 \rightarrow MgMoO_4$	-62,7	-64,7	-66,9	-69,5	-72,3	-75,4
5	$2MgO + 2SO_2 + O_2 \rightarrow 2MgSO_4$	-460,9	-404,9	-349,5	-294,5	-240,1	-186,3
6	$MgCO_3 + MoO_3 \rightarrow MgMoO_4 + CO_2$	-61,6	-80,7	-99,9	-119,1	-138,4	-157,7
7	$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$	104,8	58,8	43,7	28,9	14,2	-0,3
8	$CaCO_3 + MoO_3 \rightarrow CaMoO_4 + CO_2$	-93,7	-110,4	-127,2	-144,2	-161,3	-178,5
9	$CaO + MoO_3 \rightarrow CaMoO_4$	-167,7	-169,2	-171,1	-173,1	-175,5	-178,2
10	$2CaO + 2SO_2 + O_2 \rightarrow 2CaMoO_4$	-271,2	-232,0	-192,9	-154,0	-115,3	-76,9

Исследование процесса термохимического разложения молибденового концентрата с доломитом проводили на специально разработанной установке [5]. Установка состоит из трех основных узлов – компрессора, реактора и системы улавливания и очистки газов (рис 2). Реактор представляет собой кварцевую трубку диаметром 5 мм, в одной из части которой установлена форсунка, через которую в реактор поступает воздух. Другая часть реактора соединена с системой очистки газов.

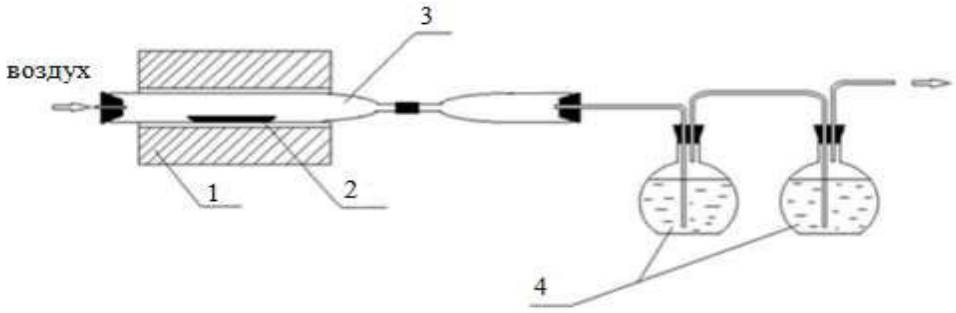


Рис. 2. Экспериментальная установка для окислительного обжига:
1) печь; 2) тигель; 3) реактор; 4) поглотители

Установлены оптимальные условия окислительного обжига молибденового концентрата в лабораторных условиях, при которых обеспечивается максимальный перевод молибденита в растворимые формы. При окислительном обжиге молибденового концентрата оптимальными условиями являются температура 1073 К; продолжительность обжига 60 минут; расход доломита 105 % от стехиометрически необходимого. Для наиболее полного разложения молибденита необходимо проводить обжиг при достаточном количестве кислорода. По данным рентгенофазового анализа огарков основными конечными продуктами взаимодействий являются молибдат и сульфат магния и кальция. Для подтверждения результатов был проведен анализ фотометрическим методом по определению содержания молибдена и серы в огарке. Степень улетучивания молибдена и серы составила 12,3 и 1,4 %, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта «Умник-2015» (проект №10227ГУ/2015) и конкурса «Академическая мобильность Фонда Михаила Прохорова».

ЛИТЕРАТУРА

1. Зеликман А.Н., Меерсон Г.А. Металлургия редких металлов // М.: Металлургия, 1973. 608 с.
2. Халезов Б.Д., Хорин Е.И., Ватолин Н.А., Зеленин Е.А. / Способ переработки сульфидных и смешанных молибденсодержащих концентратов/ патент на изобретение RUS 2536615 19.08.2013г.
3. Белов, Е.Г., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем // М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013. – 96 с.
4. Владимиров, Л.П. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций / Л.П. Владимиров. – М.: «Металлургия», 1970. – 528 с.
5. Molybdenum recovery from molybdenite concentrates by low-temperature roasting with sodium chloride / P.V. Aleksandrov, A.S. Medvedev, M.F. Milovanov, V.A. Imideev, S.A. Kotova, D.O. Moskovskikh // International Journal of Mineral Processing. – 2017. – V.161. – P. 13-20.

METHOD OF THERMOCHEMICAL DECOMPOSITION OF MOLYBDENITE CONCENTRATE

D.P. Khomoksonova, H.S. Kashkak, I.G. Antropova

Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Ulan-Ude, Russia

Of all the molybdenum minerals, the industrial interest is represented by the sulfide mineral-molybdenite. The ores represented by this mineral are enriched by selective or collective flotation. As a result, the resulting concentrate contains up to 95% molybdenite. Existing domestic and foreign technologies for processing of molybdenum concentrates and industrial products are based on oxidative roasting. This process has a number of disadvantages: the release of sulfur dioxide into the gas phase, partially of molybdenum in the form of MoO_3 and more than 50% of rhenium in the form of Re_2O_7, which leads to irreversible losses of strategically important rare metals and creates environmental problems [1, 2].

Alternatively, a method based on the thermochemical decomposition of molybdenum concentrate with dolomite $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ as a fluxing additive for the complete decomposition of MoS_2 with subsequent hydrometallurgical treatment of the cinder can be used. One of the main advantages of this method is the binding of sulfurous anhydride in a soluble salt during the firing process, which allows eliminating or significantly reducing SO_2 emissions. To determine the reaction mechanism, thermodynamic modeling of the process of thermochemical decomposition of molybdenite with dolomite in the "MoS_2-$CaCO_3 \cdot MgCO_3$-O_2" system was carried out using the "TERRA" software package [3]. As a result, equilibrium diagrams were obtained for a system with different molar ratios in the temperature range 600-1200 K. It was established that for the complete binding of one mole of a molybdenum sulphide compound in molybdate and sulfate magnesium and calcium , theoretically the required amount of dolomite 1.5 mole and oxygen up to 4.5 mol. As can be seen from Fig. 1, the molybdate and sulfate magnesium and calcium formed are stable throughout the entire temperature range studied.

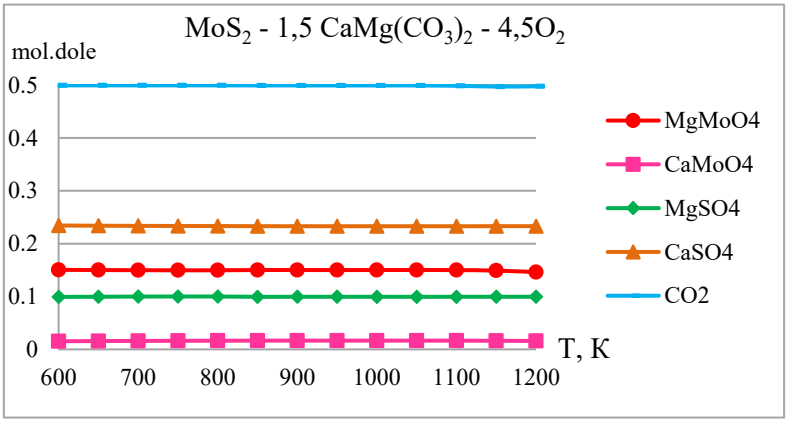


Fig. 1. A change in the phase composition at the interaction of molybdenite with 1.5 mole of $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ and 4.5 mole of O_2

With insufficient amount of dolomite, unreacted molybdenum oxide and sulfurous anhydride remained in the system, which in practice would lead to losses of the valuable component and the release of toxic gas into the atmosphere. With insufficient of oxygen throughout the temperature interval (600-1200 K), undecomposed molybdenite was observed.

Based on the calculation of the isobaric-isothermal potential using the Temkin-Shvartsman equation [4], the values of the change in Gibbs energy from temperature for the reactions that presumably occur during the interaction of molybdenite with dolomite in an oxidizing medium were obtained (Table 1).

Table 1.

The results of calculating the Gibbs free energy for the reactions depending on temperature

Предполагаемые реакции		ΔG^0_{298}, kJ/mol					
		673	773	873	973	1073	1173
1	$2MoS_2 + 3CaMg(CO_3)_2 + 9O_2 \rightarrow MgMoO_4 + CaMoO_4 + 2MgSO_4 + 2CaSO_4 + 6CO_2$	-2820,6	-772,5	-2725,6	-2679,7	-2634,9	-2591,1
2	$MoS_2 + 3,5O_2 \rightarrow MoO_3 + 2SO_2$	-884,9	-864,8	-844,8	-824,8	-804,9	-785,1
3	$MgCa(CO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + MgO + CO_2$	1,5	-17,0	-35,7	-54,5	-73,2	-91,8
4	$MgO + MoO_3 \rightarrow MgMoO_4$	-62,7	-64,7	-66,9	-69,5	-72,3	-75,4
5	$2MgO + 2SO_2 + O_2 \rightarrow 2MgSO_4$	-460,9	-404,9	-349,5	-294,5	-240,1	-186,3
6	$MgCO_3 + MoO_3 \rightarrow MgMoO_4 + CO_2$	-61,6	-80,7	-99,9	-119,1	-138,4	-157,7
7	$CaCO_3 \rightarrow CaO+CO_2$	104,8	58,8	43,7	28,9	14,2	-0,3
8	$CaCO_3 + MoO_3 \rightarrow CaMoO_4 + CO_2$	-93,7	-110,4	-127,2	-144,2	-161,3	-178,5
9	$CaO + MoO_3 \rightarrow CaMoO_4$	-167,7	-169,2	-171,1	-173,1	-175,5	-178,2
10	$2CaO + 2SO_2 + O_2 \rightarrow 2CaMoO_4$	-271,2	-232,0	-192,9	-154,0	-115,3	-76,9

Investigation of the process of thermochemical decomposition of molybdenum concentrate with dolomite was carried out on a specially developed unit [5]. The installation consists of three main units - a compressor, a reactor and a system for trapping and purifying gases (Fig. 2). The reactor is a quartz tube with a diameter of 5 mm, in one part of which is installed an injector through which air enters the reactor. The other part of the reactor is connected to a gas purification system.

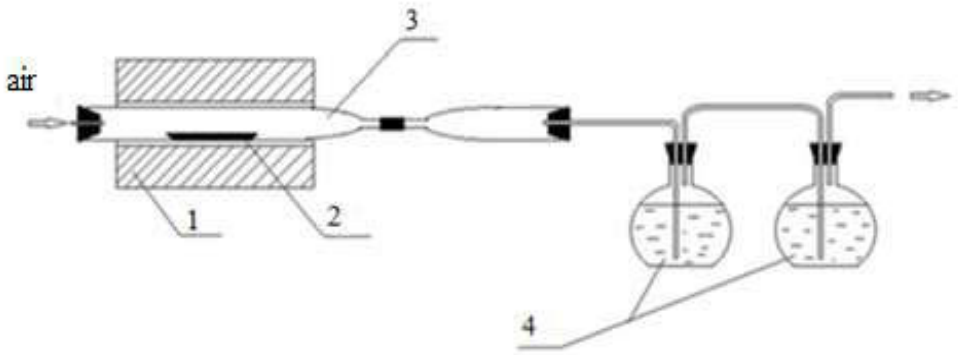


Fig. 2. Experimental installation for oxidative roasting:
furnace; 2) crucible; 3) reactor; 4) absorbers

Optimum conditions for oxidative roasting of molybdenum concentrate under laboratory conditions are established under which maximum conversion of molybdenite into soluble forms is ensured. When oxidative roasting the molybdenum concentrate, the optimal conditions are the temperature 1073 K; The time of roasting is 60 minutes; The consumption of dolomite is 105% of the stoichiometrically necessary. For the most complete decomposition of molybdenite, it is necessary to made roasting at sufficient oxygen. According to X-ray phase analysis of cinder, the main final products of interactions are molybdate and sulfate magnesium and calcium. To confirm the results, was used the photometric methodto determine the content of molybdenum and sulfur in the cinder. The degree of volatilization of molybdenum and sulfur was 12.3 and 1.4%, respectively.

The work was financially supported by the grant "Umnik 2015" (project # 10227U / 2015) and the contest "Academic Mobility of the Mikhail Prokhorov Foundation".

REFERENCES

1. Zelikman A.N., Meerson G.A. Metallurgy of Rare Metals // M.: Metallurgy, 1973. 608 p.
2. Khalezov B.D., Khorin E.I., Vatolin N.A., Zelenin E.A. / Method for processing of sulfide and mixed molybdenum-containing concentrates / patent for invention RUS 2536615 19.08.2013.
3. Belov E.G., Trussov B.G. Thermodynamic modeling of chemically reactive systems. // M.: MSTU. N.E. Bauman, 2013. - 96 p.
4. Vladimirov L.P. Thermodynamic calculations of the equilibrium of metallurgical reactions // M.: Metallurgy, 1970. - 528 p.
5. Molybdenum recovery from molybdenite concentrates by low-temperature roasting with sodium chloride / P.V. Aleksandrov, A.S. Medvedev, M.F. Milovanov, V.A. Imideev, S.A. Kotova, D.O. Moskovskikh // International Journal of Mineral Processing. – 2017. – V.161. – P. 13-20.

ПРОБЛЕМНЫЕ ВОПРОСЫ ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

PROBLEM ISSUES OF CHEMICAL METALLURGICAL PROCESSES

РАЗВИТИЕ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ОПЫТНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ ПО ОБОГАЩЕНИЮ РУДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ НОРИЛЬСКОГО ПРОМЫШЛЕННОГО РАЙОНА

А.И. Юрьев [1], *Л.С. Лесникова* [1], *В.И. Брагин* [2]

[1] ЗФ ПАО «ГМК «Норильский никель», г. Норильск, Россия

[2] Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

13 декабря 2016 года исполнилось 80 лет со дня основания за полярным кругом научно-исследовательской обогатительной станции (с 1939 г. – лаборатория). В следующем году 80-летний юбилей будет отмечать Горно-металлургический опытно исследовательский центр (ныне – Центр инженерного сопровождения производства (ЦИСП), в состав которого в 1971 г. вошла обогатительная лаборатория (НИОЛ). А еще через год отметит свое 70-летие Норильская обогатительная фабрика (ранее – Большая). За прошедшие десятилетия работы Норильского комбината затраченные усилия и вложенные средства в развитие научно-технического потенциала принесли колоссальный эффект. Специалистами ЦИСП разработаны технологии, на основе которых проектировались и вводились в эксплуатацию рудники, обогатительные фабрики, металлургические производства.

В Норильском рудном районе сосредоточены сульфидные медно-никелевые месторождения мирового значения: «Норильск I», «Норильск II», «Талнахское», «Октябрьское». Месторождения района расположены на северо-западной окраине Сибирской платформы, сложенной осадочными и вулканическими породами, возраст которых – от кембрия до антропогена, а общая мощность – до 6 000 метров. Большинство крупных месторождений расположено вдоль глубинного Норильско-Хатангского разлома, образуя Норильский и Талнахский рудные узлы. Сульфидные медно-никелевые руды связаны с нижними (придонными) частями интрузий габбро-долеритов и подстилающими их более древними породами. Здесь находятся рудные тела: крупные пологие пласты, линзы и жилы богатых сульфидных руд, залежи вкрапленных руд. Залегают они, как правило, на глубине от 150 до 1 500 метров от поверхности. Главные рудные минералы – никельсодержащие: пентландит, пирротин; медьсодержащие – халькопирит и кубанит.

Возможность обогащения руд Норильского промышленного района (НПР) методом флотации была определена на основе исследований на обогатимость, начатых институтом «Механобр» в 1926 г. и продолженных до 1935 г. специалистами «Гинзолото» и «Гинцветмет».

Со времени своего основания и до настоящего времени лаборатория обогащения осуществляет научно-исследовательскую деятельность, направленную на разработку и сопровождение при внедрении в производство новых современных и высокоэффективных технологий обогащения рудного и техногенного сырья на протяжении всего периода существования обогатительных фабрик Норильского промышленного района (НПР).

Норильская обогатительная фабрика (НОФ)

На основе проведенных НИОЛ исследований к началу проектирования Норильского комбината (1938 г.) был разработан технологический режим получения коллективного медно-никелевого концентрата. В военные и послевоенные годы были изучены на обогатимость все разновидности вкрапленных руд, определено влияние окисленности руд на технологические показатели обогащения. В этот же период под руководством С.С. Бочарникова, возглавлявшего НИОЛ с 1943 по 1948 гг., была разработана уникальная технология разделения коллективного концентрата на медный и никелевый без использования цианистого реагента, выдан регламент на проектирование. В результате в 1943 г. начато строительство Большой обогатительной фабрики (БОФ) по проекту на основе регламента. 5 ноября 1948 г. фабрика была запущена на комплексное опробование, законченное к 21 декабря. С тех пор 21 декабря 1948 г. считается датой запуска 1 очереди БОФ по переработке вкрапленных руд.

В 1960 г. было открыто Талнахское месторождение сульфидных медно-никелевых руд, а спустя еще пять лет – Октябрьское месторождение. На реконструированных площадях БОФ с 1966 г. на отдельной секции (2 очередь) перерабатываются руды Талнаха.

В настоящее время Норильская обогатительная фабрика перерабатывает шихту вкрапленных руд и шихту медистых руд по различным технологическим схемам. Переработка шихты медистых руд, рудным сырьем для которой служат медистые руды рудников «Комсомольский» и «Октябрьский» Талнахского рудного узла, проходит по схеме селективно-коллективной технологии с последовательным получением медного, никель-пирротинового концентратов и отвальных хвостов.

В шихту вкрапленных руд входят вкрапленные руды месторождений Норильск-1 (рудник «Заполярный»), Талнахского (рудник «Комсомольский» – шахты «Комсомольская» и «Маяк») и Октябрьского (рудник «Октябрьский»), которые перерабатываются по гравитационно-флотационно-гравитационной коллективно-селективной технологии. Данная технология предусматривает в начале процесса применение центробежных концентраторов «KNELSON-48» для выделения гравиоконцентрата (ГК), обогащенного металлами платиновой группы (МПГ). Хвосты гравиообогащения подвергаются флотационному обогащению с получением коллективного концентрата с последующей селекцией его на медный и никелевый концентраты и отвальных хвостов флотации, которые, в свою очередь, направляются для доизвлечения драгоценных металлов в хвостовой концентратор «KNELSON-48».

До 4 квартала 2012 года на НОФ осуществлялась переработка техногенного сырья – «лежалого» пирротинового концентрата (ЛПК). После выработки всего накопленного в пирротинхранилище материала принято решение о перепрофилировании освободившегося технологического оборудования для увеличения объема переработки шихты вкрапленных руд по существующей технологии – проект был успешно реализован в 2015 году и позволил увеличить мощность по переработке шихты вкрапленных руд в среднем на 1 млн. тонн в год. Реализация проекта проходила без остановки технологического процесса обогащения.

В настоящее время приоритетным направлением повышения показателей обогащения вкрапленных руд является повышение степени селективности разделения сульфидных и флотоактивных породных минералов на стадии получения коллективного концентрата. Особенно это актуально при обогащении вкрапленных руд, содержащих большое количество пустой породы. Поиски эффективного депрессора пустой породы для руд Норильска продолжались много лет. Такие реагенты депрессоры как лигносульфонаты, кремнефтористый натрий, декстрин, различные крахмалы, успешно внедренные на многих обогатительных предприятиях мира, для норильских вкрапленных руд оказались низкоэффективны. В настоящее время найден эффективный депрессор пустой породы – модифицированный эфир целлюлозы (МЭЦ). Промышленные испытания МЭЦ-2 на шихте вкрапленных руд показали, что прирост общего содержания сульфидных минералов в коллективном концентрате составил 2,0-4,5 % абс. [1]. В 2017 г. на НОФ проводятся ресурсные испытания аналог испытанного реагента МЭЦ-2 – депрессор «Полицелл-Д» (на основе модифицированного эфира полисахаридов), ожидаемый прирост показателей был достигнут.

Депрессор пустой породы также испытан в цикле обогащения шихты медистых руд на НОФ. Применение депрессора в операции основной никель-пирротиновой флотации шихты медистых руд, содержание пустой породы в исходной пульпе которой значительно и составляет ~80 %, оправдано и необходимо. Результаты ранее проведенных лабораторных флотационных опытов показали, что использование депрессора способствует снижению потерь с породными хвостами по никелю и меди на 3,00 и 1,99 % отн. соответственно при сохранении качества чернового никель-пирротинового концентрата [2].

Талнахская обогатительная фабрика

Талнахская обогатительная фабрика (ТОФ) начала свое развитие на базе Талнахского и Октябрьского месторождений сульфидных медноникелевых руд в 1981 г. Одновременно была создана научно-исследовательская обогатительная лаборатория, которая в 1984 г. выведена из состава фабрики как Талнахская лаборатория обогащения (ТЛО) ГМОИЦ.

Проектная мощность ТОФ по переработке медно-никелевых руд рудников «Октябрьский» и «Таймырский» в 1981 г. не превышала 3 млн.т. в год. С целью увеличения объемов перерабатываемого сырья ТОФ была неоднократно модернизирована и переоборудована: в 1995 г. в медном цикле флотации введены 24 камеры пневмо-механических флотомашин с объемом камер 16 м^3, в 1997 г. малоэффективный способ тяжелосредного обогащения руды заменен на новую технологию рудоподготовки, а уже в 2000 г. перевооруженная новым современным оборудованием: американскими дробильно-сортировочными установками фирмы «Nordberg» с грохотами; насосными и гидроциклонными установками фирмы «Warman» с системой автоматического управления фирмы «Dobersek», большеобъемными флотомашинами ОК-130 ТС финской фирмы «Outocumpu», а также современной системой автоматизации. Фабрика уже перерабатывает минерального сырья почти в 2,5 раза больше проектной мощности [3].

В 2001 г. на ТОФ на основе разработок ЦИСП был осуществлен переход от проектной прямой селективной схемы на селективно-коллективно-селективную (СКС – рисунок 1), что позволило повысить комплексность переработки сырья и вывести малоникелистый пирротин в самостоятельный продукт. Разработанная на основе многолетних исследований данная схема помимо повышения извлечения никеля на 3 % абс. в готовый никелевый концентрат без снижения его качества позволила вывести камерным продуктом коллективной никель-пирротиновой флотации практически весь объем пустой породы, содержащейся в исходной руде. Это позволило использовать получаемые породные хвосты для приготовления закладочных смесей для закладки выработанного пространства на рудниках. В 2005 г. СКС схема была дополнительно модернизирована, что повысило качество никелевого концентрата и уменьшило удельное количество серы, поступающей в составе никелевого концентрата на пирометаллургический передел (на 1 тонну никеля серы стало меньше на 0,2 тонны). С другой стороны, разработанная технология также позволяла получать никелевый концентрат с качеством на уровне базовой СКС-технологии, при этом извлечение целевого металла в концентрат возрастало на 3 %, стало возможным гибко регулировать технологический процесс и нивелировать влияние на него колебаний по содержанию ценных компонентов в поступающих в переработку руд и их усложнение минералогического состава [4].

Следующим этапом развития ТОФ является реализация проекта ЗАО «Механобр Инжиниринг» «Реконструкции и технического перевооружения ТОФ» (шифр ТОФ – РФ), который предусматривает увеличение мощности фабрики по переработке рудного сырья до 16,0 млн. В настоящее время реализованы два пусковых комплекса (ПК) из трех (рисунок 2):

– Опытно-промышленный запуск 1 ПК осуществлен в январе 2015 г., в рамках которого в измельчительно-флотационном цехе (ИФЦ) ТОФ установлены новые флотомашины ОК-100 ТС, производства фирмы «Outotec».
– Реализация 2 ПК с внедрением новой технологии, разработанной специалистами ЦИСП, начата с середины 2016 г. и продолжается по настоящее время. В целом, показатели обогащения, заложенные в проекте, были достигнуты в апреле 2017 года.

Новая технология основана на получении коллективного сульфидного концентрата с выводом практически всей части пустой породы в голове процесса. Полученный коллективный концентрат разделяют на медный, никель-пирротиновый и малоникелистый пирротин. Выделение малоникелистого пирротина в самостоятельный продукт открывает перспективные возможности – в настоящее время проводятся опытно-промышленные испытания по его переработке на основе автоклавно-окислительного выщелачивания.

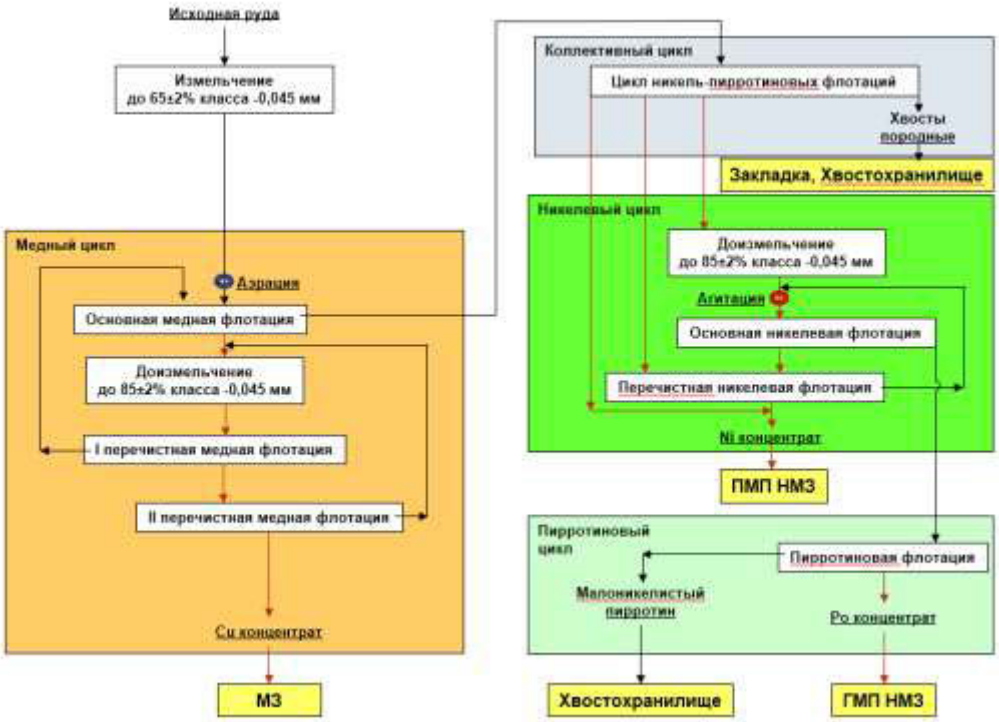


Рис. 1. СКС технология ТОФ

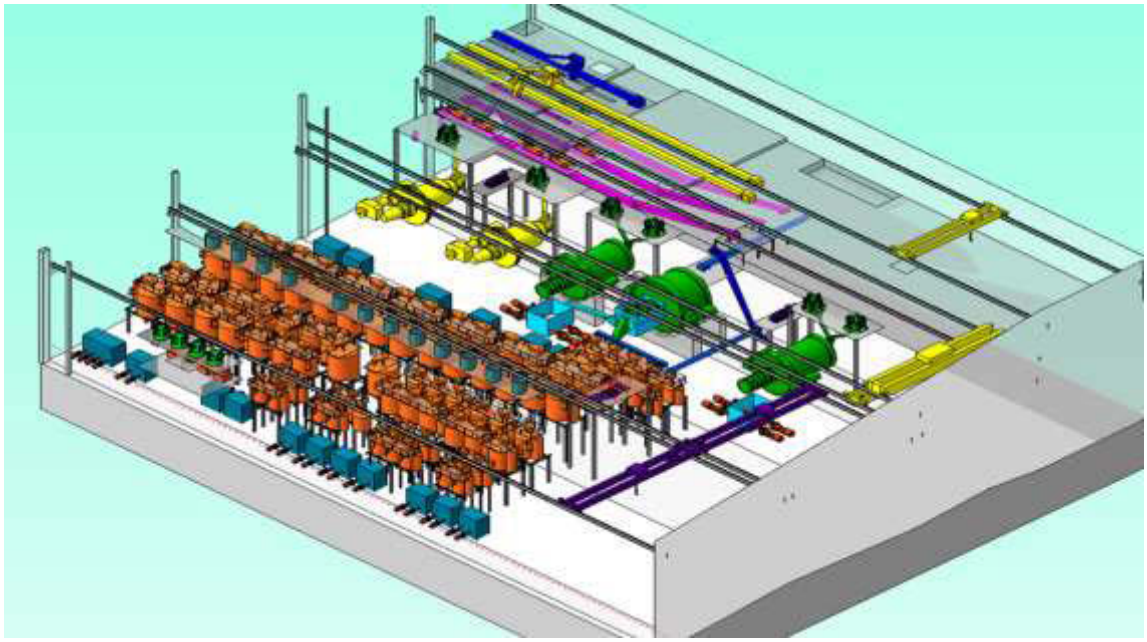


Рис. 2. Схема цепи аппаратов ТОФ 2 ПК

В целом технология 2ПК обеспечивает:

- выделение высококачественных медного и никелевого концентратов, при росте извлечения целевых металлов в них на ~ 12 и 2 % соответственно;
- сокращение выхода сульфидной массы, направляемой на металлургический передел, в среднем на 12 %, что в свою очередь позволило реализовать комплексный план по организации переработки на Надеждинском металлургическом заводе всего объема никельсодержащего сырья Норильского промышленного района и осуществить закрытие Никелевого завода.
- увеличение извлечения серы и пирротина в отвальные хвосты на 14 и 25 % соответственно;
- уменьшение удельного количества серы, поступающей в составе никелевого концентрата из руды на пирометаллургический передел, с 3,42 до 2,83 т на 1 т никеля.

После реализации 3-го ПК годовая производительность ТОФ будет увеличена еще на ~40% за счет переработки медистых и вкрапленных руд рудников Талнаха, направляемых в настоящее время на НОФ.

Лаборатория инженерного сопровождения производства ОФ

Развитие лаборатории обогащения также не стоит на месте. За последние несколько лет лаборатория была дооснащена современным лабораторным оборудованием:

- лабораторный модуль BOYD CRUSHER-RSD COMBO, предназначен для сухого мелкого дробления с одновременным сокращением технологических проб руд и вмещающих пород в периодическом режиме.
- машины флотационные лабораторные TYP FM1000 Laarmann Group B.V.;
- машины флотационные лабораторные Denver D-12;
- современные pH-метры лабораторные S-40K и портативные переносные FG-2 фирмы «Меттлер Толедо»;
- универсальные глубинные пробоотборники TIJKELKAMP, позволяющие безопасно, с высокой степенью представительности, отбирать продукты обогащения с технологического процесса.

Персонал лаборатории регулярно участвует в выставках, конгрессах, проходит курсы повышения квалификации. Несомненно, без изучения современной научно-технической литературы невозможно продвижение вперед, поэтому инженерно-технический состав также постоянно занимается саморазвитием, тем более, что после присоединения к ЦИСП Научно-технической библиотеки в прошлом году, это стало необычайно легко.

Накопленный научно-технический потенциал, устоявшаяся система обучения молодых специалистов, оснащение лаборатории всеми необходимыми материально-техническими ресурсами позволили ЛИСП ОФ ЦИСП достойно встретить 80-летний юбилей.

В настоящее время в лаборатории проводятся исследования на дальнейшую перспективу работы Компании – уточняется оптимальная конфигурация технологической схемы 3 ПК ТОФ для обеспечения максимальных технико-экономических показателей проекта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеева Л.И., Кайтмазов Н.Г., Салайкин Ю.А., Матвиенко З.И., Исмагилов Р.И. Вкрапленные руды Норильска – новый подход к технологии обогащения. //Цветные металлы, - 2007 № 7 С. 16-21.
2. Совершенствование технологии обогащения вкрапленных и медистых руд / Петрухин В.А., Лесникова Л.С., Демиденко И.С., Кожанова М.В., Дациев М.С. // Цветные металлы, 2013. №6. С.16-22.

3. Петрухин В. А., Мальчевская О. А., Лесникова Л. С., Резванова А. А., Усовершенствование действующей СКС-технологии обогащения с целью повышения качественных показателей выделяемых концентратов // Цветные металлы. 2010. № 6. С. 24-30.
4. Лесникова Л.С., Брагин В.И., Брусничкина-Кириллова Л.Ю. Переработка рудного сырья на Талнахской обогатительной фабрике – технологические и экологические аспекты// Цветные металлы-2015: Сборник докладов VII Международного Конгресса «Цветные металлы-2015».

ADVANCES IN RESEARCH AND DEVELOPMENT WORKS AND THEIR APPLICATION IN CRUDE ORE AND TECHNOGENIC MATERIALS CONCENTRATION IN NORILSK INDUSTRIAL REGION

A.I. Yuryev [1], *L.S. Lesnikova* [1], *V.I. Bragin* [2]

[1] Polar Division of PJSC MMC Norilsk Nickel, Norilsk, Russia
[2] Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

December 13, 2016 was marked by celebration of the 80th anniversary of founding the concentration research station (the laboratory since 1939) within the Arctic Circle. In 2018, Mining and Metallurgical Research Center (nowadays Center for Production Engineering Support (TsISP) with Concentration Research Laboratory (NIOL) having been a part of it since 1971) is having its 80th anniversary. And later on Norilsk Concentrator (former Big Concentrator) will also celebrate its 70th anniversary. In past decades Norilsk Industrial Complex efforts and inputs into research capacity expansion yielded an enormous effect. The technologies developed by TsISP formed the basis to design mines, concentrators, metallurgical facilities and to put them into operation.

Norilsk ore district accommodates the global-scale sulfide copper-nickel deposits: Norilsk I, Norilsk II, Talnakhskoye, Oktyabrskoye. They are located in the north-western margin of Siberian platform formed by sedimentary and igneous rocks of max 6000m thickness aged from Cambrian to Anthropogen. The most of the deposits are oriented along the deep Norilsk-Khatanga fault making Norilsk and Talnakh ore clusters. The sulfide copper-nickel ores are associated with lower (near-bottom) parts of gabbro-dolerite intrusions and older underlying rocks. The ore bodies are big gently dipping strata, lenses and veins of rich sulfide ore and disseminated ore seams in a depth range of 150-1500m. The major Ni-containing minerals are pentlandite and pyrrhotite and Cu-containing minerals are chalcopyrite and cubanite.

Norilsk Industrial Region (NPR) ore preparability were determined in the course of flotability studies commenced by Mehanobr Institute in 1926 and continued at Ginzoloto and Gintsvetmet Institutes by 1935.

Since its foundation NIOL has been involved in researches to develop state-of-the-art and high-performance concentration technologies for crude ore and technogenic materials as well as to support their introduction at the concentrators.

Norilsk Concentrator (NOF)

By the time of Norilsk Industrial Complex designing (1938) the process conditions were specified to produce bulk copper-nickel concentrate based on results of NIOL studies. In war and post-war years different types of disseminated ores were tested for preparability and the ores oxidation was evaluated in terms of its effect on concentration performance. Under S.S. Bocharnikov, the head of the laboratory in 1943-1948, bulk concentrate separation technology and process procedure for its design were developed to produce nickel and copper concentrates without using cyanide reagent. It resulted in the construction of Big Concentrator (BOF) began in 1943. On November 5, 1948 the integral trial of the concentrator started and ran until December 21. Since then the 21st of December 1948 was marked as a startup date for the 1st BOF production line dedicated to disseminated ore processing.

Talnakhskoye sulfide Cu-Ni deposit was discovered in 1960 followed by finding Oktyabrsky deposit 5 years later. Since 1966 a revamped separate section of BOF (production line 2) was reconfigured to process Talnakh ores.

Currently the blends of disseminated and cuprous ores are enriched at BOF using different process flowsheets. The cuprous ore blends from Komsomolsky and Oktyabsky mines of Talnakh

ore cluster undergo treatment according to the selective-bulk process with sequential production of copper, nickel-pyrrhotite concentrates and dump tailings.

The disseminated ores blend made of ores from Norilsk-1 (Zapolyarny mine), Talnakhskoye (Komsomolsky and Mayak mines) and Oktyabrskoye (Oktyabrsky mine) deposits are enriched by the gravity-flotation-gravity bulk-selective process. The process provides for initial application of centrifugal concentrators KNELSON-48 to separate gravity concentrate rich in platinum-group metals (PGM). The resultant tailings are subject to flotation to produce bulk concentrate followed by selective separation into copper and nickel concentrates, dump tailings and the latter are additionally gravity-treated in KNELSON-48 tailings concentrator to recover precious metals.

The technogenic material represented by stale pyrrhotite concentrate (LPK) were processed at NOF until Q4 2012. Once all the stockpiled material in pyrrhotite storage was depleted the newly available process equipment was reconfigured to expand disseminated ore processing capacity using the existing process. The project was successfully implemented in 2015 and enabled the growth of throughput for disseminated ores blend by on average of 1 mln t/year. The project was realized within environment of the operating process.

Today the priority to raise the performance of disseminated ores concentration implies the enhancement of the selectivity of sulfide/flotoactive rock minerals separation at bulk concentrate stage. This is particularly relevant for processing of disseminated ores containing significant amount of gangue. An efficient gangue depressor was sought for many years. Such depressing reagents like lignosulfonates, sodium silicafluoride, dextrin, different starches successfully being in use at many concentrating facilities worldwide proved to be inefficient for Norilsk disseminated ores. Presently, an effective gangue depressor, modified cellulose ether (MCE), is found. MCE industrial tests on disseminated ores blend showed the gain of 2.0-4.5 abs. % in total sulfide minerals content in bulk concentrate [1]. In 2017 the MCE-2 analog depressor Polycell-D (modified polysaccharides-based ether) life time tests are in progress at NOF with the expected growth of performance being approached.

The gangue depressor was also tested at NOF for cuprous ores blend enrichment. The depressor application is reasonable and essential for the main Ni-pyrrhotite circuit of cuprous ores flotation as the gangue content of its initial slurry is quite high and equals ~80 %. The results of previous lab flotation experiments indicated the depressor contributed to reduction of Ni and Cu losses into the tailings by 3.00 and 1.99% respectively while the quality of rough Ni-pyrrhotite concentrate was intact. [2].

Talnakh Concentrator

Talnakh Concentrator (TOF) development started in 1981 based on Talnakhskoye and Oktyabrskoye sulfide copper-nickel ore deposits. At the same time Concentration Research Laboratory was established which was withdrawn from the concentrator as Talnakh Concentration Laboratory (TLO) of Mining and Metallurgical Research Centre (GMOITs) in 1984.

The annual TOF designed capacity for processing copper-nickel ore from Oktyabrsky and Taimyrsky mines didn't exceed 3 mln tons. Talnakh Concentrator was repeatedly modernized and revamped to increase its feedstock throughput: installation of 24x16m^3 cells at pneumatic and mechanical flotation machines for copper flotation in 1995, replacement of inefficient dense medium separation by new ore-preparation process in 1997. In 2000, the concentrator was re-equipped with up-to-date Nordberg classifying units with screens (USA), Warman pumps and hydrocyclones with Dobersek automatic control system, Outocumpu high-volume flotation cells OK-130 TC (Finland) as well as the advanced automation system. Thus it enabled the concentrator to surpass the designed capacity for raw materials by 2.5 times [3].

In 2001, based on TsISP developments an initial direct selective flowsheet at TOF was switched to selective-bulk-selective one (SKS – Fig. 1) resulting in more integrated feed processing and removal of low-nickel pyrrhotite as a separate product. In addition to 3 abs.% raise of nickel recovery into final nickel concentrate without quality deterioration the flowsheet developed on the

base of long-term research made it possible to remove all the ore gangue from bulk nickel-pyrrhotite circuit in the form of flotation tailings. It helped to use the produced tailings as a backfill in underground mines. In 2005, SKS was updated to improve nickel concentrate grade and decrease specific amount of sulfur incoming to pyrometallurgical operations as a nickel concentrate constituent (decline in sulfur was 0.2 t per 1 ton of Ni). On the other hand, the given process also allows to ensure nickel concentrate quality similar to that of basic SKS-flowsheet one as well as to increase target metal recovery into concentrate by 3%, to flexibly control the process and to diminish its exposure to fluctuations of valuable components and minerology complication in the ores under enrichment [4].

The next TOF development phase is the implementation of ZAO Mekhanobr Engineering project on Modernization and Re-equipment of Talnakh Concentrator (code TOF-RF) to expand crude ore throughput up to 16.0 mln. By now two of three modernization stages have been completed (Fig. 2):

– Industrial-scale trial of Start-up Complex 2 took place in January 2015 upon the installation of new OK-100 TC flotation machines (Outotec) in TOF grinding and flotation circuit.
– Start-up Complex 2 with introduction of the new flowsheet developed by TsISP was initiated in the mid-2016 and it is still underway. In general, the designed concentrating performance was reached in April 2017.

The new process relies on production of bulk sulfide concentrate along with all the gangue removal in the process front-end. The bulk concentrate is divided into copper, nickel-pyrrhotite and low-nickel pyrrhotite ones. Separation of low-nickel pyrrhotite as a separate product offers the potential opportunities, therefore industrial experiments on its autoclave-oxidation leaching is in progress.

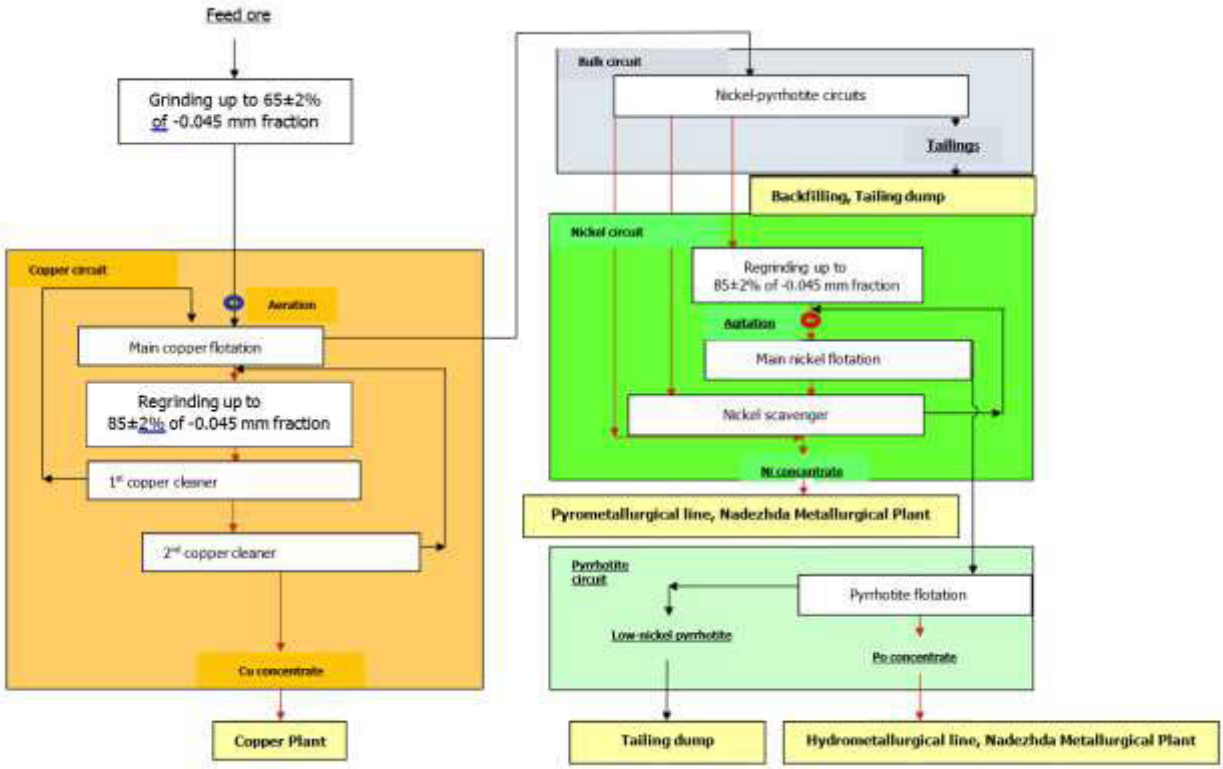


Fig. 1. Talnakh Concentrator selective-bulk-selective flowsheet

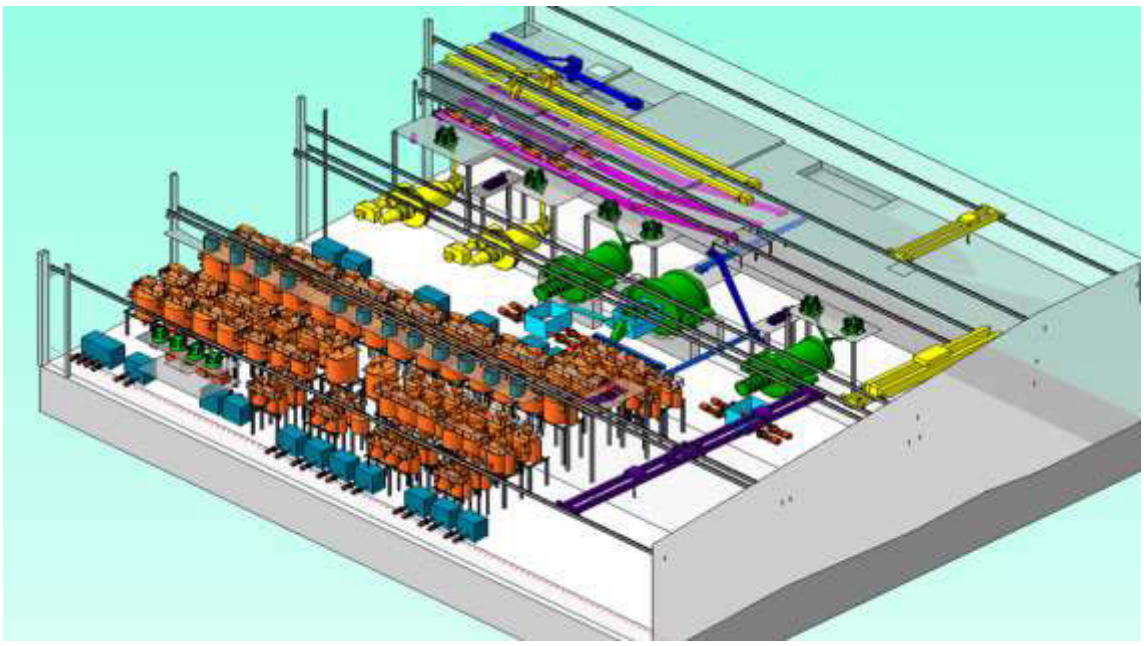


Fig. 2. Start-up Complex 2. Talnakh Concentrator machine layout.

Upon a whole the flowsheet of Start-up Complex 2 delivers the following:

– separation of high-quality copper and nickel concentrates with target metals recovery raising by ~12 and 2 %, respectively;
– decrease in sulfide mass output to smelting by 12% on average, allowed in its turn to process all the NPR nickel-bearing raw materials at Nadezhda Metallurgical Plant and to shut down the Nickel Plant;
– increase in sulfur and pyrrhotite removal to dump tailings by 14 and 25%, respectively;
– lowering the specific amount of sulfur sent to smelter as a nickel concentrate component from 3.42 to 2.83 t per 1t of Ni.

Upon Start-up Complex 3 commissioning the annual capacity of Talnakh Concentrator will grow by ~40% due to processing of Talnakh mines cuprous and disseminated ores being presently treated at Norilsk Concentrator.

Concentration Laboratory for Production Engineering Support

The concentrator laboratory is under continuous development. Over the past few years the lab was additionally retrofitted with up-to-date laboratory equipment:

– BOYD CRUSHER-RSD COMBO lab module designed to be used for dry fine crushing and sample splitting.
– TYP FM1000 laboratory flotation machines (Laarmann Group B.V.);
– Denver D-12 lab flotation machines;
– modern lab S-40K and portable FG-2 pH-meters (Mettler Toledo);
– universal TIJKELKAMP deep samplers for safe and highly representative sampling of concentration products.

The laboratory staff participates in exhibitions, congresses, refresher courses on a regular basis. Undoubtedly, progress is impossible without studying the modern scientific and technical literature, therefore engineering and technical personnel constantly improves their qualifications and self-educational resources has become more available after research library association with TsISP.

The accumulated scientific and technical experience, an established system for young professionals training, furnishing the laboratory with all required material and technical resources ensured

the Concentrator Laboratory for Production Engineering Support to be worthy of the 80th anniversary celebration.

Nowadays the lab is engaged in advanced researches for future Company activities inclusive of adjustment of optimal configuration for Start-up Complex 3 flowsheet to ensure the project maximum technical and economic performance.

REFERENCES

1. Alekseeva, L.I., Kaytmazov, N.G., Salaykin, U.A., Matvienko, Z.I., Ismagilov, R.I. Disseminated ores of Norilsk, new approach to concentrating process, *Tsvetnye metally* (Non-ferrous metals), 2007, no. 7, pp. 16-21.
2. Petrukhin, V.A., Lesnikova, L.S., Demidenko, I.S., Kozhanova, M.V., Datsiev, M.S., Improvement of technology for disseminated and cuprous ores concentrating, *Tsvetnye metally* (Non-ferrous metals), 2013, no. 6, pp. 16-22.
3. Petrukhin, V.A., Malchevskaya, O.A., Lesnikova, L.S., Rezvanova, A.A., Improving the current SKS-process to increase the produced concentrates quality values, *Tsvetnye metally* (Non-ferrous metals), 2010, no. 6, pp. 24-30.
4. Lesnikova, L.S., Bragin, V.I., Brusnichkina-Kirillova, L.U., Crude ore processing at Talnakh Concentrator, technological and environmental aspects, *Tsvetnye metally-2015: Sbornik dokladov VII mezhdunarodnogo kongressa "Tsvetnye metally-2015"* (Non-ferrous metals, Collected papers of 7th Int. Congress on non-ferrous metals), 2015.

МОНИТОРИНГ ПРИРОДНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СТРУКТУРНО-ТЕКСТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ -НИКЕЛЕВЫХ РУД ПЕЧЕНГИ В ПРОЦЕССЕ ОБОГАЩЕНИЯ НА ОФ АО «КОЛЬСКАЯ ГМК»

С.В. Лихачева [1], *Ю.Н. Нерадовский* [2], *О.А. Васильева* [2]

[1] АО «Кольская ГМК», г. Заполярный, Мурманская обл. Россия
[2] ГИ КНЦ РАН, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия

1. На обогатимость печенгских медно-никелевых руд оказывают влияние несколько факторов. По показателям извлечения цветных металлов резко отличаются друг от друга: рядовые и богатые руды, в зависимости от содержания никеля и степени вторичных изменений, они имеют показатели извлечения от 45 до 75 % и от 82 до 95 % соответственно. Относительная доля богатых руд, поступающих на ОФ в общей шихте, составляет около 10 % по массе, а по количеству поступающего в них никеля – до 30 % от общей подачи, т.о. 90% руд в шихте текущей добычи представляют рядовые руды, в которых находится до 70% никеля. На извлечение никеля из рядовых руд влияют такие факторы как: крупность сульфидных вкрапленников, степень вторичных изменений сульфидной вкрапленности и степень вторичных изменений силикатной матрицы. На Ждановском месторождении выделены три геолого-технологических сорта руд по обогатимости: рядовые, труднообогатимые и оталькованные. Критериями разделения рядовых и труднообогатимых руд является содержание крупной вкрапленности сульфидов (0,1-2 мм): более 55 % и, соответственно, менее 55 %, а для оталькованных руд – содержание талька более 10 %. При обогащении рядовые руды характеризуются пониженным содержанием никеля в хвостах флотации и хорошим качеством чернового концентрата. При обогащении труднообогатимых руд получается повышенное содержание никеля в хвостах флотации и низкое качество чернового концентрата. Оталькованные руды, при флотационном обогащении, характеризуются пониженным содержанием никеля в хвостах флотации и черновом концентрате, повышенным выходом чернового концентрата.

2. В общей шихте руд, поступающей на ОФ, преобладают вкрапленные руды с различными технологическими свойствами. Практика показывает, что состав шихты непостоянен. Это обусловлено сложными границами между различными технологическими типами руд и неравномерностью поступления руды с различных участков. Для контроля за качеством шихты по продуктам обогащения, нами разработана методика минералогического анализа, основанная на изучении структур частиц, формирующихся при измельчении вкрапленных руд разных типов (Лихачева, Нерадовский, 2015; Лихачева, Нерадовский, Васильева, 2016). Методика включает: классификацию типов частиц, формирующихся при измельчении различных руд, количественный гранулометрический минералогический анализ частиц в сливах и хвостах, анализ динамики изменения количества и типов частиц в сливах и хвостах и оценку негативного и позитивного влияния их на качество флотации. Для оценки количественных факторов использованы генетические и минералогические критерии. *Рядовые руды* характеризуются крупными размерами сульфидной вкрапленности и простыми формами вкрапленников. Слабое метасоматическое изменение первичной силикатной матрицы, обусловливает ровные границы сульфидов и отсутствие их срастаний с силикатами и магнетитом, что способствует образованию простых по форме и составу частиц сульфидов. Критерием доли рядовых руд в шихте может быть количество раскрытых сульфидов. *В труднообогатимых рудах* возрастает степень вторичных изменений силикатной матрицы и сульфидной вкрапленности. В результате первичная структура породы и вкрапленности исчезают, и в серпентините образуется масса мелких вкрапленников и жилок переотложенных сульфидов. Возникает тесное прорастание сульфидов с различными минералами и сульфидная вкрапленность становится труднораскрываемой. Структурный анализ всевозможных срастаний минералов в труднообогатимых рудах показал, что при измельчении образуется четыре типа сростков сульфидов с силикатами и магнетитом,

которые морфологически весьма устойчивы и могут быть количественно подсчитаны в порошке флотационного продукта (Лихачева, Нерадовский, 2015). *Отталкование руд* характерно для крупновкрапленных и гнездововкрапленных руд, при этом наблюдается изменение первичной крупной вкрапленности, переотложение сульфидов и образование вторичной вкрапленности с мелкими выделениями сульфидов, аналогичными труднообогатимым рудам.

3. Мониторинг природных технологических структурно-текстурных особенностей медно-никелевых руд в процессе обогащения осуществлялся на примере суточных проб сливов и хвостов, отбиравшихся ежемесячно в течение 2013-2016 гг. Всего изучено более 200 фракций 38 проб сливов и хвостов. Методика исследования включала: определение объемного содержания рудных и породообразующих минералов и количественный гранулометрический анализ раскрытых зерен сульфидов и сростков в сливах и хвостах. Результаты изучения содержания сульфидов показали, что их объемное содержание в пробах сливов варьирует: пирротин от 3 до 10%, пентландит от 2 до 4%, халькопирит от 1 до 3%, а в целом имеет тенденцию к увеличению. Объемное содержание сульфидов в хвостах также варьирует: пирротин от 2 до 6,5%, пентландит от 0,5 до 2% и халькопирит от 0,5 и менее %, но остается на одном уровне. Содержание породообразующих минералов было неустойчивым, наблюдались периоды длительного устойчивого увеличения содержания талька и снижения содержания серпентина, вероятно, вследствие поступления сильно отталкованных руд. Такой период наблюдался в 2016 году, когда содержание талька и в сливах и в хвостах составляло 15-20%, при этом содержание серпентина снижалось до 40 и менее %. Аналогичные данные получены и по хвостам. Весьма интересная информация получена о содержании раскрытых зерен сульфидов и сростков. Результаты анализа свидетельствуют, что количество раскрытых зерен сульфидных минералов в сливах постепенно снижалось с 10% до 6%, особенно в 2014 г. Позднее пониженное содержание на уровне 6-4% сохранялось в течение 2015-2016 годов (рис. 1). Данная тенденция полностью подтверждается на поведении раскрытых зерен сульфидов в хвостах (рис. 2).

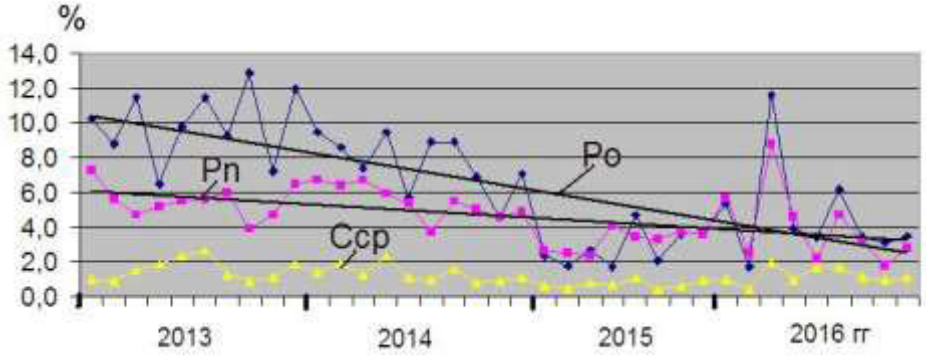


Рис. 1. Содержания частиц раскрытых зерен главных сульфидных минералов (Po – пирротин, Pn – пентландит, Ccp – халькопирит) в пробах сливов по годам. Линейные тренды вариации указывают на тенденцию снижения их количества, особенно в 2014 г., а в 2015-2016 гг. сохранение низкого уровня.

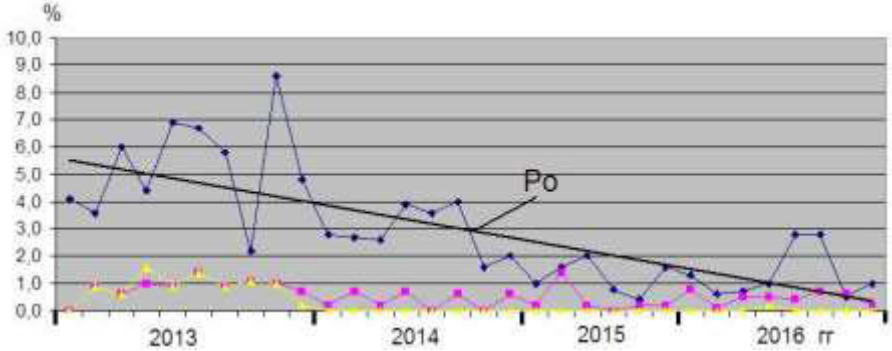


Рис. 2. Содержания частиц раскрытых зерен главных сульфидных минералов в пробах хвостов по годам. Линейный тренд вариации пирротина указывает на тенденцию снижения количества начиная с 2013 г. и сохранение низкого уровня в 2015-2016 гг.

Одновременно с уменьшением количества раскрытых зерен сульфидов в сливах и хвостах начало увеличиваться содержание сростков, характерных для труднообогатимых руд, особенно типов 2 и 4 (рис. 3, 4). Т.о. данные свидетельствуют, что значение основного критерия рядовых руд снижалось, а критерии труднообогатимых руд возрастали, поэтому можно предполагать, что в шихте поступавшей на флотацию постепенно уменьшалась доля рядовых руд и возрастало количество труднообогатимых руд.

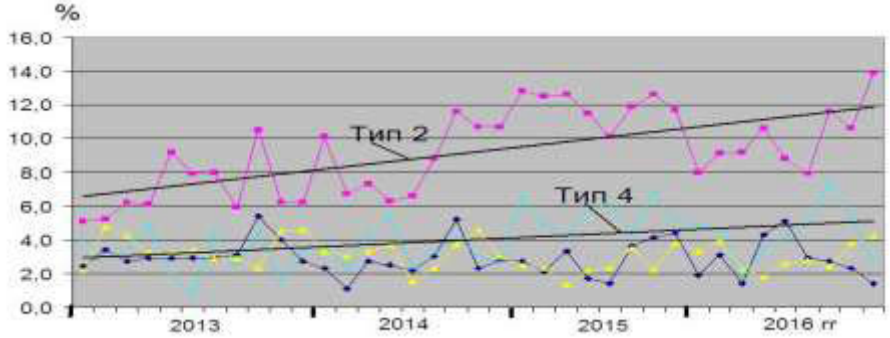


Рис. 3. Вариации содержания сростков сульфидных минералов с силикатами в пробах сливов. Линейный тренд вариации содержания сростков типов 2 и 4 указывает на тенденцию к увеличению.

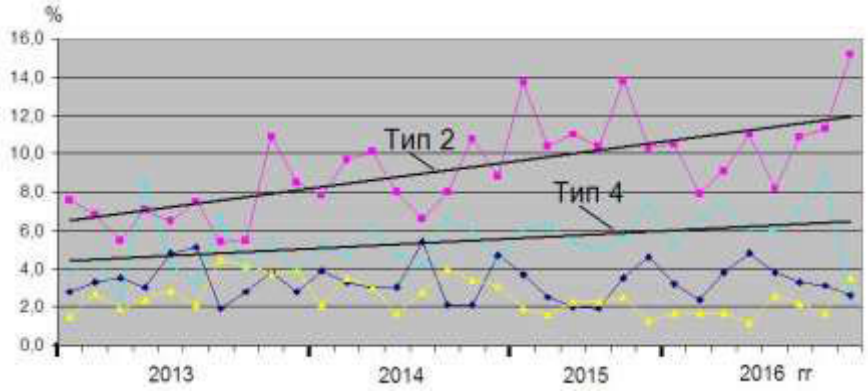


Рис. 4. Вариации содержания сростков сульфидных минералов с силикатами в пробах хвостов. Линейный тренд вариации содержания сростков типов 2 и 4 указывает на тенденцию к увеличению.

4. Установленные закономерности изменения состава частиц в продуктах флотации показывают скрытые закономерности поведения частиц минералов во флотационном процессе и имеют важное значение для анализа качества руд и причин изменения показателей обогатимости (извлечения, расхода реагентов и др.). Поэтому необходимо продолжить исследования с привлечением фактических показателей обогащения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лихачева С.В. Метод минералогического контроля за качеством перерабатываемого сырья на стадии флотации ОФ АО «Кольская ГМК» / С.В.Лихачева, Ю.Н.Нерадовский // Сб. научн. трудов «Комбинированные процессы переработки минерального сырья: теория и практика». Г. Санкт-Петербург, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный». 2015 г. С.72-73.
2. Лихачева С.В. Исследование взаимосвязи минерального состава и технологических параметров флотационного процесса обогащения медно-никелевых руд Печенги / С.В. Лихачева, Ю.Н. Нерадовский, О.А. Васильева // Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении и переработке минерального сырья (Плаксинские чтения - 2016)/научн. ред. Акад. РАН В.А.Чантурия; сост. К.т.н. доц. Т.В.Чекушина.- Москва: АО «Издательский дом «Руда и Металлы», 2016. – 669 с. –С. 148-150.

MONITORING OF NATURAL TECHNOLOGICAL STRUCTURAL AND TEXTURE FEATURES OF COPPER-NICKEL ORES OF PECHENGA IN THE PROCESS OF ENRICHMENT AT THE ENRICHMENT PLANT OF THE JOINT-STOCK COMPANY "KOLA MINING AND METALLURGICAL CAMPAIGN"

S.V. Likhacheva [1], *Yu.N. Neradovsky* [2], *O.A. Vasileva* [2]

[1] JSC «Kola MMC», Zapolyarny, Murmansk region, Russia
[2] GI KSC RAS, Apatity, Russia

The extraction of nickel from ordinary ores is affected by the size of sulphide phenocrysts, the degree of secondary changes in sulfide dissemination, and the degree of secondary changes in the silicate matrix. In connection with this, three geological-technological grades of ore for enrichment have been identified: ordinary, difficultly enriched and otalcated. Criteria for the separation of ordinary and difficultly enriched ores is the content of large disseminations of sulphides (0.1-2 mm): more than 55% and, correspondingly, less than 55%, and for talcated ores, the content of talc is more than 10%.

In the total burden of ores, which are fed to the enrichment of PF, disseminated ores with different technological properties predominate. Practice shows that the composition of the charge is not constant. This is due to the complex boundaries between different technological types of ores and the uneven supply of ore from various sites.

To study the quality of flotation, depending on the quality of the charge, a methodology for mineralogical analysis has been developed, based on the study of the natural structures of particles formed as a result of the grinding of ore and the classification of particles with different structures. The classification includes 4 types of clusters of sulfides with silicates and the disclosed sulfide grains (Likhacheva, Neradovskii, 2015; Likhacheva, Neradovskii, Vasilieva, 2016). The analysis methodology of the mineralogical analysis includes: quantitative mineralogical analysis of the disclosed particles of sulfides and their intergrowths with silicates in plums and tails and an assessment of the behavior of different intergrowths in the process of flotation. Monitoring of technological features of copper-nickel ores in the enrichment process was carried out using the example of daily samples of plums and tails sampled monthly in the period 2013-2016. More than 200 fractions of 38 samples of plums and tails have been studied.

The results of studying the content of sulphides showed that their volume content in the plum samples is generally stable and tends to increase. The volume content of sulphides in the tailings remains at the same level. The content of rock-forming minerals changes more significantly as a result of an increase in some periods of talc content and a decrease in serpentine content.

The results of analysis of the structure of particles showed that the amount of open grains of sulphide minerals in plums decreased from 10% to 6%, especially in 2014, and in 2015-2016 the reduced content at the level of 6-4% persisted. Simultaneously, at the same time, the content of intergrowths, characteristic of difficult-to-digest ores, especially types 2 and 4, began to increase. The behavior of the joints in plums and tails is similar, which is evidence of their negative role in enrichment. Thus. The data show that the value of the criterion of ordinary ores was decreasing, and the criteria for ore-enriched ores increased, so it can be assumed that the proportion of ordinary ores gradually decreased in the burden of incoming to the flotation, while the amount of ore difficultly enriched increased.

The established patterns of changes in the composition of particles in flotation products show hidden regularities in the behavior of mineral particles in the flotation process and are important for the analysis of the quality of ores and the causes of changes in enrichment.

ПРОВЕДЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ИЗУЧЕНИЮ ВЛИЯНИЯ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ НА ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОКИСЛЕННЫХ МЕДНЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАЗАХСТАНА ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ВЫСОТЕ СЛОЯ ОТСЫПАЕМОЙ РУДЫ

Н.В. Сизикова, Л.Б. Кушакова, Е.В. Нехорошева

Филиал РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан» «ВНИИцветмет», г. Усть-Каменогорск, Казахстан

По данным, приведенным в ежегодном отчете Международной исследовательской группы по меди (International Copper Study Group, ICSG), доля товарной рафинированной меди, полученной из медных руд при их выщелачивании с переработкой растворов по схеме «жидкостная экстракция-электролиз» (SX-EW), составила в 2015 году 17% от общемирового производства меди. Согласно прогнозам экспертов ICSG в 2019 году доля меди, производимой по технологии «кучное выщелачивание-SX-EW», увеличится до 21%.

Крупнейшей страной-производителем меди является Чили. По данным группы ICSG на июль 2016 г., в 2015 году лидером мирового производства меди являлся чилийский медный рудник Escondida с годовым производством 1200 тыс. тонн. 500 тыс. тонн меди в год и более производят также рудники Morenci (США, 520 тыс. тонн), Buenavista del Cobre (бывший Cananea, Мексика, 510 тыс. тонн), Collahuasi (Чили, 500 тыс. тонн). Заметную долю в производстве меди на указанных рудниках занимает и медь, полученная по технологии «кучное выщелачивание-SX-EW».

Крупнейшими производителями катодной меди в мире являются китайские предприятия Guixi (Jiangxi Copper Corporation, 900 тыс. тонн в год) и Jinchuan (Jinchuan Non Ferrous Co, 650 тыс. тонн в год).

За последнее десятилетие, в связи с истощением действующих месторождений медных руд в Казахстане, ростом объёмов геологоразведочных работ, началом разработки ряда новых месторождений и увеличением цен на медь, а также возможностью применения экстракционной технологии, позволяющей получать катодную медь высокой чистоты при высокой экономической эффективности, интерес к изучению возможности использования технологии «кучное выщелачивание – SX-EW» применительно к переработке медных руд в республике, также значительно возрос.

Исследования по возможности применения экстракционной технологии для переработки различных видов казахстанского сырья ведутся во ВНИИцветмете с 1997 г., начиная с совместного Проекта научно-технического сотрудничества Казахстана и Японии в области разработки экологически чистой технологии добычи и переработки минерального полиметаллического сырья. В ходе выполнения работ по Проекту ВНИИцветмету была передана в пользование изготовленная в Японии автоматизированная опытно-промышленная установка (ОПУ) для проведения укрупненных испытаний обогатительных и гидрометаллургических процессов переработки различного минерального сырья, включающая следующие отделения: подготовки шихты (дробление, измельчение); флотационного обогащения; агитационного выщелачивания (в т.ч. биовыщелачивания); отстаивания и фильтрации, экстракции и электролиза, сорбции и очистки сточных вод.

Исследования и разработка технологий переработки окисленных и смешанных медных руд методом кучного выщелачивания являются одним из основных направлений деятельности ВНИИцветмета на протяжении уже более чем 10-ти лет, в связи с чем к имеющемуся в лаборатории оборудованию в начале в 2005-2006 гг. добавились необходимые для проведения данных исследований изготовленные в институте перколяционные колонны диаметром 195 мм и высотой 1,78 м.

На основании результатов исследований по кучному выщелачиванию, проведенных в институте в течение последнего десятилетия на окисленных и смешанных медных руд более 15-ти месторождений Казахстана (Актогай, Коунрад, Бенкала, Нурказган, Шатыркуль, Карчига, Таскора, Борлы, Аяк-Коджан, Бозшаколь, Байтемир, Бесчоку, Жезказган, Вавилонское, Ай, Коксай, Алмалы и др.), были разработаны регламенты на проектирование для переработки руд порядка десяти месторождений, которые легли в основу целого ряда металлургических проектов по кучному выщелачиванию.

Так, первый опытный экстракционный завод в Казахстане был введен в эксплуатацию в 2008 году на отвалах Коунрадского рудника. В 2012 году здесь же был запущен завод производительностью 10 тыс.т. катодной меди в год.

В 2012 году запущен завод по переработке смешанных руд месторождения Бенкала по технологии: кучного выщелачивания с переработкой растворов по схеме SX-EW. В июне 2014 года запущен экстракционный завод на месторождении Аяк-Коджан производительностью 2,5 тыс. тонн катодной меди в год. Однако, согласно последним данным, на обоих предприятиях по различным причинам производство в настоящее время приостановлено.

Согласно данным KAZ Minerals PLC (Казахмыс переименован в KAZ Minerals PLC после завершения реорганизации 31 октября 2014 г.), производство катодной меди из окисленной руды на Актогайском ГОКе начато 1 декабря 2015 года, к концу года объем произведенной катодной меди составил 0,4 тыс. тонн. За 12 месяцев 2016 года комплекс по переработке окисленной руды произвел 18,1 тыс. тонн катодной меди. В 1-м квартале 2017 года произведено 4,7 тыс. тонн катодной меди; производство снизилось по сравнению с кварталом ранее (4-й квартал 2016 года: 6,1 тыс. тонн) из-за сезонного воздействия холодов. Объем окисленной руды, добытой и загруженной на панели кучного выщелачивания, увеличился в 1 квартале на 30%, до 4,2 млн. тонн, по сравнению с 4-м кварталом 2016 года. Производство катодной меди из оксидной руды планируется в 2017 году в размере 20 тыс. тонн, при этом ожидается увеличение производства в теплое время года.

Также находится в стадии проектирования ряд других объектов (для переработки руд месторождений Ай, Алмалы и др.).

В настоящей работе приведены результаты исследований, проведенных во ВНИИцветмете с целью определения максимально возможного извлечения меди при кучном выщелачивании в зависимости от высоты слоя отсыпаемой руды на представительных пробах двух месторождений окисленных медных руд Казахстана: Актогай и Ай.

Месторождение Актогай является одним из самых крупных неразработанных месторождений в мире с содержанием меди и попутной продукции около 5 млн. тонн. Минеральные ресурсы месторождения Актогай составляют 1719 млн. тонн, при среднем содержании меди 0,33%. Верхняя часть рудного тела представлена окисленными рудами в количестве 121 млн. тонн при содержании меди 0,37%. В 2004 году право на недропользование было предоставлено ТОО «Корпорация Казахмыс». В 2006 г. «Kazakhmys PLC» были начаты работы по предварительной экономической оценке двух крупных проектов по расширению медного производства: руд месторождений Бозшаколь и Актогай. Именно в этот период было начато тесное и плодотворное сотрудничество ТОО «Корпорация Казахмыс» с институтом «ВНИИцветмет» в области разработки гидрометаллургической технологии переработки окисленной зоны руд месторождения Актогай и отработки основных условий проведения технологических операций (комплекс исследований проводился в 2007-2013 гг.).

Для оценки возможности переработки окисленных медных руд месторождения Актогай методом кучного выщелачивания (с использованием рядового или первично дробленого материала) с переработкой продуктовых растворов по схеме SX-EW по заказу «Kazakhmys PLC» в институте «ВНИИцветмет» был начат комплекс исследований, включающий испытания по выщелачиванию на руде различной крупности в колоннах различного размера (высоты и диаметра). Поскольку габаритные размеры колонн, имевшихся в распоряжении института, были недостаточными для проведения исследований по кучному выщелачиванию руд месторожде-

ния Актогай забойной крупности, при поддержке ТОО «Корпорация Казахмыс» опытно-промышленная установка ВНИИцветмета была дополнена отделением выщелачивания руды в так называемых большеобъемных колоннах: высотой 5 м и диаметром 0,5 м.

Согласно результатам минералогического анализа, основными рудными минералами поставленной для проведения исследований пробы руды месторождения Актогай со средним содержанием меди 0,44% являются магнетит, ильменит, гидроокислы железа, хризоколла, малахит. Редко встречаются пирит, халькопирит, халькозин, ковеллин, самородная медь. Структура проявления рудных минералов вкрапленная. Вмещающие оруденение породы пробы представлены метасоматитами по порфирам. Основная масса породы сложена микрозернами кварца и полевого шпата, а также чешуйками серицита, хлорита. В заметном количестве породообразующие минералы представлены также карбонатами (кальцит, доломит).

Содержание меди во второй изученной пробе – технологической пробе руды месторождения Ай, расположенного на территории Аягузского района Восточно-Казахстанской области в 40 км от г. Аягоз, составляло 2,00%. По данным минералогического анализа, главными рудными минералами в пробе являются малахит, гематит; второстепенными – хризоколла, халькантит, халькозин, ковеллин; единичными – халькопирит, пирит. Структура руд прожилково – вкрапленная. Рудовмещающие породы в пробе представлены кварцевым сиенит – порфиром (натриевый). Структура порфировая, мелкопорфировая. Основная масса гипидиоморфнозернистая.

Исследования по кучному выщелачиванию пробы руды месторождения Актогай проводились, согласно утвержденной программе исследований, на руде крупностью минус 200 мм, которая была загружена в три большеобъемные колонны: в первой колонне высота слоя руды составляла 5 м, во второй и третьей – 4 м, для обеспечения общей высоты слоя 13 м. Испытания по выщелачиванию пробы руды месторождения Ай в большеобъемных колоннах проводились на пробе крупностью минус 20 мм. В первую колонну руда была загружена на высоту 5 м, во вторую – на высоту 3 м для моделирования общей высоты слоя 8 м.

Подача раствора на выщелачивание руды осуществлялась с помощью перистальтических дозировочных насосов марки Masterflex L/S (США), обеспечивающих необходимую скорость орошения (6-12 $дм^3/(м^2 \cdot час)$. Орошение руды в колоннах осуществлялось в непрерывном режиме последовательно, т.е. раствор выщелачивания, полученный на выходе из первой колонны направлялся на орошение руды в следующей колонне и т.д.; раствор, полученный на выходе из последней колонны – на переработку на опытно-промышленной установке. Переработка продуктовых растворов выщелачивания осуществлялась методом экстракции-реэстракции на опытно-промышленной установке ВНИИцветмета. Общая продолжительность выщелачивания пробы руды месторождения Актогай составила 122 дня, месторождения Ай – 140 суток.

На рисунке 1а приведены построенные кривые извлечения меди из пробы руды месторождения Актогай в координатах: извлечение-продолжительность для высоты слоя руды 5 м (первая колонна), 9 м (первая+вторая колонны) и 13 м (первая+вторая+третья колонны), а также из пробы руды месторождения Ай в координатах: извлечение-продолжительность для высоты слоя руды 5 м (первая колонна) и 8 м (первая+вторая колонны).

Максимально достигнутое извлечение меди из пробы руды месторождения Актогай при высоте слоя 5 м составило 77%, 9 м – 71% и 13 м – 66%, из пробы руды месторождения Ай – 80% при высоте слоя 5 м и 82% при высоте слоя 8 м.

Анализируя кривые, приведенные на рисунке, можно сделать вывод о снижении извлечения меди при увеличении высоты слоя отсыпаемой руды в случае выщелачивания пробы руды месторождения Актогай. Увеличение высоты слоя руды с 5 до 13 м приводит к снижению степени извлечения меди в раствор на 11%. При этом результаты испытаний по выщелачиванию пробы руды месторождения Ай в большеобъемных колоннах показывают, что при увеличении высоты слоя руды с 5 до 8 м извлечение меди в раствор остается практически на одном уровне и колеблется в пределах 80-82%.

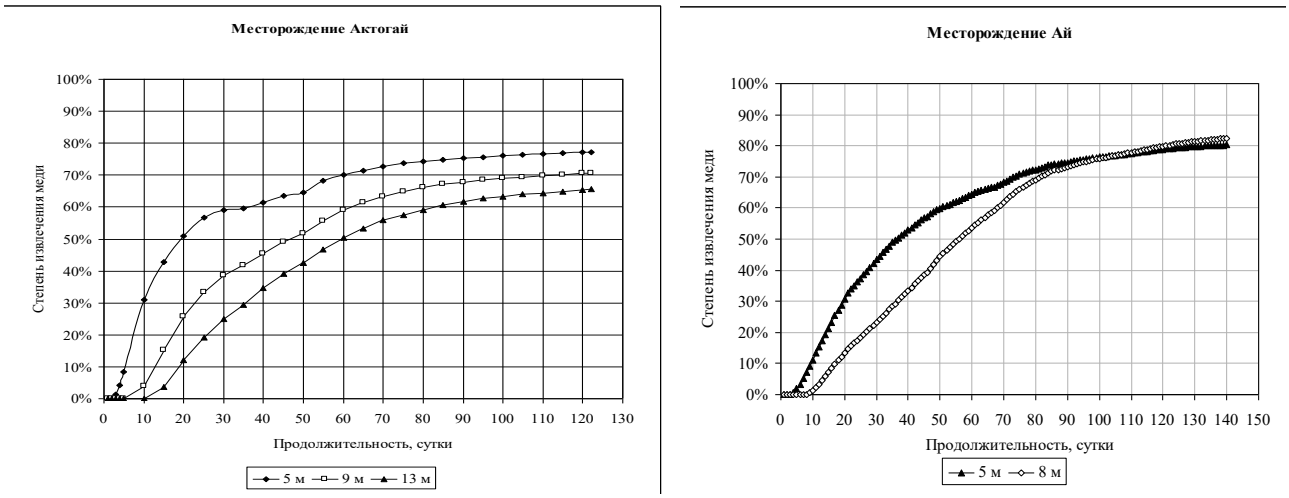
На рисунке 1б приведены кривые зависимости общего расхода серной кислоты на выщелачивание от его продолжительности при различной высоте слоя руды для проб обоих месторождений. Как видно из построенных кривых, в случае выщелачивания обеих проб наблюдается та же тенденция: снижение расхода серной кислоты с увеличением высоты слоя руды для пробы руды месторождения Актогай (с 51,7 кг/т при высоте слоя руды 5 м до 33,1 кг/т при высоте слоя 13 м) и поддержание данной величины практически на одном уровне независимо от высоты слоя руды в случае выщелачивания пробы руды месторождения Ай (на уровне 36,5-36,6 кг/т руды).

Снижение извлечения меди в раствор и расхода серной кислоты на выщелачивание с увеличением высоты слоя руды месторождения Актогай может объясняться тем, что на орошение во вторую и особенно третью колонну поступает раствор с более низкой концентрацией серной кислоты, чем в первую колонну. Недостаточное содержание серной кислоты в растворе, полученном на выходе из первой колонны, может быть связано с тем, что после перехода в раствор выщелачивания основного количества меди из руды серная кислота продолжает расходоваться на растворение породообразующих минералов, вследствие чего продолжает расти удельный расход кислоты, поданной в процесс (15,2 кг/кг меди при высоте слоя руды 5 м по сравнению с 11,5 кг/кг меди при высоте слоя руды 13 м).

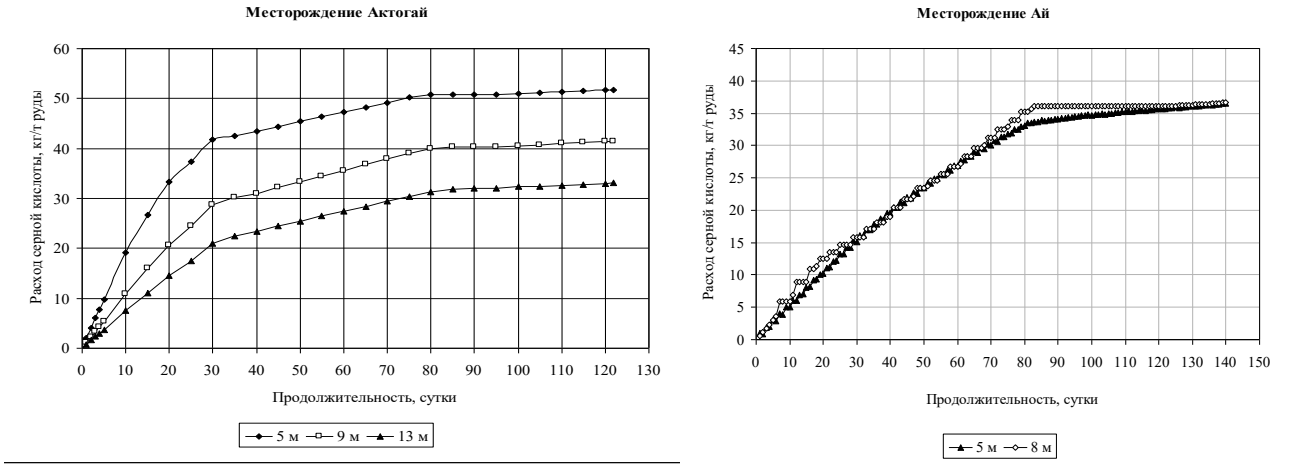
Различными исследованиями установлено, что породообразующие минералы имеют различную способность взаимодействовать с серной кислотой. Большое влияние на процесс могут оказывать минералы вмещающей породы, разрушающиеся при кучном выщелачивании за счёт декриптации, что может привести к снижению проницаемости кучи. В частности, поведение породообразующих минералов в сернокислых средах применительно к выщелачиванию пирротиновых концентратов детально исследовано в работах Гипроникеля [1-2].

В работе Филиппа Крейна [3] приведены следующие данные о реакционной способности с растворами серной кислоты различных породообразующих минералов, которые могут присутствовать в медных рудах и оказывать влияние, как на процесс выщелачивания, так и на последующий передел переработки продуктовых растворов методом SX-EW (в порядке убывания): карбонаты, в том числе, кальцит, доломит (наиболее реакционно-способные)-минералы группы полевого шпата (в т.ч. плагиоклаз)-слюды (в т.ч. биотит)-филлосиликаты (в т.ч., хлорит, серицит, каолинит, пирофиллит)-кварц (наименее реакционно-способный).

Сравнительный анализ рудовмещающих пород изученных во ВНИИцветмете проб показывает, что в целом основным породообразующими минералами в обоих случаях являются свободный кварц и алюмосиликаты. Основное отличие состоит в заметном присутствии в рудах месторождения Актогай карбонатов: кальцита и доломита, обладающих, как указывалось выше, наиболее высокой реакционной способностью к взаимодействию с растворами серной кислоты. Расходование серной кислоты после завершения перехода основного количества меди в раствор в первой колонне происходит главным образом именно за счет продолжающегося растворения кальцита и доломита.



а)



б)

Рис. 1. Зависимость степени извлечения меди в раствор (а) и расхода серной кислоты (б) от продолжительности выщелачивания проб окисленных медных руд месторождений Казахстана при различной высоте слоя

Таким образом, проведенные в институте ВНИИцветмет исследования по кучному выщелачиванию окисленных медных руд двух месторождений Казахстана, показали, что состав рудовмещающих пород оказывает заметное влияние на основные показатели процесса в целом. Растворение в процессе выщелачивания ряда породообразующих минералов руды месторождения Актогай (таких, как кальцит и доломит) приводит к снижению извлечения меди в раствор и возрастанию удельного расхода кислоты на выщелачивание при увеличении высоты слоя руды с 5 до 9-13 м. Состав рудовмещающих пород руд месторождения Ай является более благоприятным для проектирования установок кучного выщелачивания с высотой кучи от 8 и более метров, поскольку в изученном в рамках настоящих исследований диапазоне высоты слоя руды 5÷8 м, извлечение меди и расход серной кислоты на выщелачивание остаются практически неизменными. Исследования в направлении изучения влияния породообразующих минералов на показатели выщелачивания различных типов руд медных месторождения Казахстана продолжаются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шнеерсон, Я. М. Поведение породообразующих минералов в процессе автоклавного выщелачивания никель-пирротиновых концентратов. Обзорная информация / Я.М. Шнеерсон, Г.Ф. Филиппов, В.Ф. Борбат. - М: ЦНИИЦМ, 1980. – Вып. 1. – 60 с.
2. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. В 2 т. Т.1. / С.С. Набойченко [и др.]. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2008. – 376 с.
3. Крейн, Ф. Экстракция в гидрометаллургии меди: Развитие и современное состояние / Ф. Крейн // Комплексное использование минерального сырья. – 2004. – №2. – С. 36-55.

CONDUCTING RESEARCH ON THE STUDY OF THE INFLUENCE OF ROCK-FORMING MINERALS ON THE MAIN PARAMETERS OF HEAP LEACHING OF OXIDIZED COPPER ORES FROM KAZAKHSTAN DEPOSITS WITH DIFFERENT HEIGHT OF DUMPED ORE LAYER

N.V. Sizikova, L.B. Kushakova, E.V. Nekhorosheva

Affiliate of RSE «National Enterprise of complex processing for mineral and raw materials of the Republic of Kazakhstan» «VNIItsvetmet», Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

According to the data, given in annual report of International Copper Study Group (ICSG), the grade of commercial refined copper, recovered from copper ores during its leaching with solutions processing according to the 'Solvent extraction – electrowinning' (SX-EW) flow sheet, in 2015 was 17% from global copper production. According to prognoses of ICSG experts, in 2019 the grade of copper, produced using 'heap leaching-SX-EW' technology, will increase up to 21%.

Over the past decade, due to the depletion of existing copper ore deposits in Kazakhstan, growth in exploration volumes, start of development of a number of new deposits and increase in copper prices, as well as the possibility of using extraction technology to produce high purity cathode copper at high economic efficiency, the interest to study the possibility of using 'heap leaching-SX-EW' technology for processing copper ores in the republic, has also increased significantly.

In this paper there are given the results of the conducted research, carried out in VNIItsvetmet with the purpose to determine the maximum possible copper recovery by heap leaching depending on the layer height of dumped ore on representative samples from two deposits of oxidized copper ores in Kazakhstan: Aktogay and Ai.

The research of heap leaching of the ore sample from Aktogay deposit with copper grade 0.44% was carried out, according to the approved research program, on the ore with size minus 200 mm, which was loaded in three large-volume columns: ore layer height in the first column was 5 m, in the second and third – it was 4 m, for insuring total layer height of 13 m. Leaching tests of the ore sample from Ai deposit with copper grade 2.00% in large-volume columns were carried out on the sample with size minus 20 mm. The layer of ore loaded into the first column was 5 m, in the second column the layer was 3m, for modeling the total height of layer of 8 m.

The maximum copper recovery from ore sample from Aktogay deposit with layer height 5 m was 77%, 9 m – 71% and 13 m – it was 66%; from the ore sample from Ai deposit it was 80% at layer height 5 m and 82% at layer height 8 m.

The research, conducted in VNIItsvetmet, determined that the composition of ore-bearing rocks has a noticeable effect on the main parameters of the process in general. Dissolution during the leaching process of a number of rock-forming minerals of Aktogay deposit ore (such as calcite and dolomite) leads to the decrease in copper recovery into solution and increase of acid specific consumption for leaching with ore layer increase from 5 to 9-13 m. The composition of ore-bearing rocks of Ai deposit ores is more favorable for designing of heap leaching plants with heap height of 8 and more meters, since in the studied, within the framework of current research, range of ore layer height of 5÷8 m, copper recovery and sulphuric acid consumption for leaching stay almost without changing. The research in direction of studying the effect of rock-forming minerals on the parameters of heap leaching of different types of ores from Kazakhstan copper deposits are continuing.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОТОКОВ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ПРОЦЕССАМ ЭЛЕКТРОЛИЗА

К.В. Митин

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Росссия

Введение

Изучение потоков ионов в электростатических полях представляет собой весьма актуальную научно-техническую задачу. Большое значение такие исследования имеют для повышения эффективности металлургических процессов в частности, электролитического рафинирования меди и других металлов. Кроме того, моделирование электрических полей позволяет изучать электрические и магнитные потоки, а также потоки заряженных частиц (пыли, газов), что актуально как для проектирования промышленных фильтров, так и систем трубопроводного проветривания глубоких карьеров.

Перенос вещества в процессе электролитического рафинирования осуществляется по трем механизмам: молекулярная диффузия, миграция, конвекция. В соответствии с этим говорят о потоках диффузии, миграции и конвекции. Суммарный поток складывается из трех указанных потоков [1]. Данная статья посвящена вопросам моделирования миграционного потока ионов в электростатическом поле электродов применительно к задачам электролитического рафинирования.

В современном математическом моделировании все более распространяются алгоритмы, известные под общим названием «методы частиц». Характерной особенностью этих методов является специальный способ дискретизации, при котором вводится множество дискретных объектов – модельных частиц, рассматриваемых как некоторая сетка подвижных узлов. Методы частиц применяются к задачам, в которых рассматривается эволюция во времени некоторой среды или результат такой эволюции (см., например, работы [2, 3–6] и ссылки в них).

Среди методов частиц различают чисто лагранжевы и смешанные алгоритмы. Алгоритмы первой группы сводятся к численному интегрированию систем дифференциальных уравнений динамического типа [2], которые описывают траектории взаимодействующих частиц. Для смешанных алгоритмов характерно то, что эволюция системы частиц на каждом временном шаге разбивается на два этапа. На одном из них при фиксированном положении частиц предварительно вычисляется результат их взаимодействия и (или) их коллективного воздействия на среду. Расчет ведется на неподвижной (“эйлеровой”) сетке. Поэтому этап называется эйлеровым. На другом, лагранжевом, этапе выполняется интегрирование на очередном временном шаге динамической системы, правая часть которой вычислена на эйлеровом этапе.

Для методов частиц, как правило, характерна относительно невысокая точность. Обычный уровень погрешностей составляет несколько процентов. Это является результатом установившегося компромисса между разумным объемом вычислительной работы и возможностью моделировать сложные явления. Такой подход дает существенную экономию машинного времени.

В отличие от физических задач, решаемых методами частиц, где рассматриваемые процессы протекают за короткие промежутки времени и при высоких скоростях, упомянутые выше технологические процессы занимают продолжительное время и являются медленно текущими. Это обуславливает выбор методов частиц-в-ячейках для моделирования данного процесса, поскольку они обладают большим запасом устойчивости и допускают относительно быстрое продвижение по эволюционной переменной. Однако из-за длительности данного процесса, что является существенным отличием от упомянутых выше работ, применение метода быстрого преобразования Фурье для расчета потенциала поля не оправдано вследствие существенного накопления погрешности с течением времени.

Математическая модель потока ионов металла в процессе электролитического рафинирования

В основу математической модели движения заряженной частицы положены законы движения иона под действием электрической силы. Предполагается, что частицы распределены равномерно на аноде. Для каждого участка траектории строятся отдельные уравнения движения, с помощью которых находятся координаты и скорость частицы в любой момент времени t. Мы будем рассматривать движение в направлении нормали к плоскости электродов. Реальная траектория движения частицы является случайной, поскольку скорость и ускорение заряженной частицы в каждой точке ее траектории зависят от случайных столкновений с другой заряженной частицей или стенкой ёмкости, являющейся диэлектриком. Поэтому в каждой точке рассчитывается свой вектор ускорения, который определяется напряженностью электрического поля и используется для расчета скорости в этой точке.

Напряженность электростатического поля определяется как антиградиент потенциала поля f (см. [3]) $\mathbf{E} = -\,grad\, f$.

Согласно уравнениям Максвелла

$$-\,div\,\mathbf{E} = div\,grad\, f \equiv \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = 0\,. \tag{1}$$

Таким образом, потенциал f удовлетворяет уравнению Лапласа в области $x \in (-d/2, d/2)$, $y \in (0, l_1)$ (рисунок 1) и граничным условиям

$$f(-d/2, y) = q, \quad f(d/2, y) = q_A, \quad f(x, 0) = f(x, l_1) = 0, \tag{2}$$

где q_A – заряд на аноде.

Пусть частица достигает второго электрода за время T, то есть t изменяется в промежутке от 0 до T. Рассмотрим промежуток времени Δt настолько малый, чтобы на участке траектории движения частицы от точки $(x(t), y(t))$ до точки $(x(t+\Delta t), y(t+\Delta t))$ напряженность $\overline{E} = (E_x, E_y)$ можно было приближенно считать постоянной. Тогда приближенная модель закона движения заряженной частицы представляет собой вектор-функцию $\overline{S}(t) = (S_x(t), S_y(t))$, где $S_x(t)$ и $S_y(t)$ – это квадратичные сплайны, построенные на сетке ω: $t_i = i\Delta t, i = 1, \ldots, n$, $n = T/\Delta t$. На каждом промежутке $[t_i, t_{i+1}]$ вектор-функция $\overline{S}(t)$ задается функциями [3]

$$S_x^i(t) = \frac{qE_{xi}}{m}\frac{(t-t_i)^2}{2} + v_{xi}(t-t_i) + S_x^{i-1}(t_i)\,, \tag{3}$$

$$S_y^i(t) = \frac{qE_{yi}}{m}\frac{(t-t_i)^2}{2} + v_{yi}(t-t_i) + S_y^{i-1}(t_i)\,. \tag{4}$$

Если происходит столкновение двух частиц в момент $t^* \in [t_i, t_{i+1}]$, летящих со скоростями $\overline{v}_1(t^*)$ и $\overline{v}_2(t^*)$, то траектория первой частицы меняется по следующему закону:

$$S_{1x}(t) = \begin{cases} \dfrac{qE_x(t_i)}{m}\dfrac{(t-t_i)^2}{2} + v_{1x}^i(t-t_i) + x_1(t_i), & t_i \le t < t^*, \\ \dfrac{qE_x(t_i)}{m}\dfrac{(t-t^*)^2}{2} + v_{1x}^i(t-t^*) + \dfrac{qE_x(t_i)}{m}\dfrac{(t-t_i)^2}{2} + & \\ + v_{1x}^i(t-t_i) + x_1(t_i), & t^* \le t < t_{i+1}; \end{cases} \tag{5}$$

$$S_{1y}(t)=\begin{cases}\dfrac{qE_y(t_i)}{m}\dfrac{(t-t_i)^2}{2}+v_{1y}^i(t-t_i)+y_1(t_i), & t_i\le t<t^*,\\ \dfrac{qE_y(t_i)}{m}\dfrac{(t-t^*)^2}{2}+v_{1y}^i(t-t^*)+\dfrac{qE_y(t_i)}{m}\dfrac{(t-t_i)^2}{2}+ & \\ +v_{1y}^i(t-t_i)+y_1(t_i), & t^*\le t<t_{i+1}.\end{cases} \quad (6)$$

Аналогичным образом изменяется траектория второй частицы:

$$S_{2x}(t)=\begin{cases}\dfrac{qE_x(t_i)}{m}\dfrac{(t-t_i)^2}{2}+v_{2x}^i(t-t_i)+x_2(t_i), & t_i\le t<t^*,\\ \dfrac{qE_x(t_i)}{m}\dfrac{(t-t^*)^2}{2}+v_{2x}^i(t-t^*)+\dfrac{qE_x(t_i)}{m}\dfrac{(t-t_i)^2}{2}+ & \\ +v_{2x}^i(t-t_i)+x_2(t_i), & t^*\le t<t_{i+1};\end{cases} \quad (7)$$

$$S_{2y}(t)=\begin{cases}\dfrac{qE_y(t_i)}{m}\dfrac{(t-t_i)^2}{2}+v_{2y}^i(t-t_i)+y_2(t_i), & t_i\le t<t^*,\\ \dfrac{qE_y(t_i)}{m}\dfrac{(t-t^*)^2}{2}+v_{2y}^i(t-t^*)+\dfrac{qE_y(t_i)}{m}\dfrac{(t-t_i)^2}{2}+ & \\ +v_{2y}^i(t-t_i)+y_2(t_i), & t^*\le t<t_{i+1}.\end{cases} \quad (8)$$

При ударе частицы о дно электролитической ванны угол падения частицы на стенку будет равен углу отражения от нее. В этом случае траектория движения частицы моделируется следующим образом:

$$S_x(t)=\begin{cases}\dfrac{qE_x}{m}\dfrac{t^2}{2}+v_xt+x_0, & t<t^*,\\ \dfrac{qE_x}{m}\dfrac{(t-t^*)^2}{2}+v_x(t-t^*)+qE_x\dfrac{(t^*)^2}{2}+v_xt^*+x_0, & t^*\le t<t_{i+1};\end{cases} \quad (9)$$

$$S_y(t)=\begin{cases}\dfrac{qE_y}{m}\dfrac{t^2}{2}+v_yt+y_0, & t<t^*,\\ \dfrac{qE_y}{m}\dfrac{(t-t^*)^2}{2}-v_y(t-t^*)+qE_y\dfrac{(t^*)^2}{2}+v_yt^*+y_0, & t^*\le t<t_{i+1}.\end{cases} \quad (10)$$

В любом из описанных случаев координата z остается постоянной, то есть $z = z_0$.

Данная модель может быть использована не только для моделирования потока катионов металла, но и анионов кислотного остатка. В отличие от катионов металла, анионы кислотного остатка при миграции свободно движутся в электролитической ванне, не осаждаясь на электроды.

Компьютерное моделирование потока ионов

Ионы меди являются заряженными частицами одного и того же типа и имеют одинаковую массу. Для таких частиц масса не учитывается, и берется равной единице для всех частиц. В начальный момент времени заряженная частица находится в точке (0, y_0, z_0). В случае соударения частиц или удара частицы о стенку емкости траектории движения частиц формируются по законам (3)–(10) с m=1.

В электролизной ванне электроды расположены параллельно друг другу. При таком расположении электродов $v_{0x} = 0$. Начальные координаты y_0, z_0 заряженной частицы моделируются методом Монте–Карло как случайные величины, подчинённые равномерному закону

распределения. В силу кинематических уравнений (6), (7) плоского движения частицы при постоянной напряженности электростатического поля первый участок сплайна рассчитывается по формулам (3), (4) при $i = 1$.

Далее моделируются координаты частицы (x_1, y_1, z_0) в момент $t = t_1$ и средняя скорость перемещения частицы в точку с этими координатами с помощью (3)–(10). Процесс продолжается до тех пор, пока частица не достигнет границы области моделирования. Когда частица достигает нижней горизонтальной границы области, моделируется ее столкновение с дном емкости. Если в какой-то момент времени координаты двух различных частиц совпадают, то моделируется столкновение частиц. В случае совпадения координат частицы с координатами точки на катоде происходит осаждение.

Область моделирования представляет собой пространство между чередующимися катодами и анодами, заполненное электролитом. Оно окружено стенками и дном ванны, являющимися диэлектриками. Область имеет геометрическую форму параллелепипеда.

Заряд на электродах предполагается распределенным равномерно с одинаковой плотностью, так же как в [3, 4, 5, 6]. Потенциалы электродов моделируются в плоскости координат x и y, потому что они не зависят от ширины электродов z. Для расчета потенциала используется пятиточечная разностная схема для задачи (1), (2), построенная на сетке с одинаковым шагом h по x и y [3, 4, 5, 6]. Результаты численного эксперимента приведены на рисунке 1, где слева поток ионов, справа потенциалы электродов.

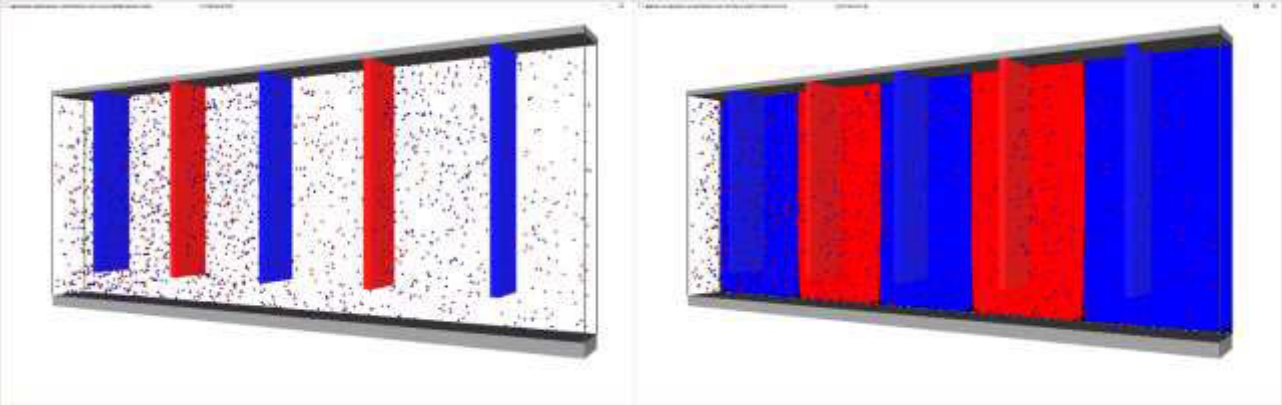


Рис. 1. Моделирование потока ионов при электролитическом рафинировании меди

Компьютерное моделирование проводилось в специально созданных программах эмуляторах [7, 8].

Заключение

Создан алгоритм, позволяющий применять метод частиц-в-ячейках для моделирования потока ионов между анодом и катодом при электролитическом рафинировании. Метод применен для моделирования потоков ионов металла и кислотного остатка в лабораторной установке электролитического рафинирования, проведены численные эксперименты по компьютерному моделированию. Результаты моделирования согласуются с характером процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1983. - 400 с.
2. Григорьев Ю.Н., Вшивков В.А., Федорук М.П. Численное моделирование методами частиц-в-ячейках. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2004. 360 с.
3. Митин К.В., Любанова А.Ш. Моделирование потоков ионов в процессе электролитического рафинирования методом частиц // Фундаментальные исследования. 2012, № 9-3 – С. 662-666.

4. Митин К.В. Моделирование потоков ионов в процессе электролитического рафинирования // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. 2013, том 6, № 5 – С. 527-533.
5. Mitin K.V. Modeling of the ions streams by the method of particles // Вестник Казахского национального университета. Серия: Математика, механика, информатика. 2015. № 3-3 (86) – С. 14-18.
6. Lyubanova A.Sh., Mitin K.V. Modeling of the ions streams by the method of particles // Вычислительные технологии. 2015. Т. 20. – С. 14-18.
7. № 2011617891 от 07.10.2011. Автор: Митин К.В.
8. № 2012616247 от 22.05.2012. Авторы: Митин К.В., Любанова А.Ш.

MODELING OF STREAMS OF CHARGED PARTICLES WITH REFERENCE TO PROCESSES OF ELECTROLYSIS

K.V. Mitin

Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

Studying of managerial processes by many systems is connected with modeling of streams of the charged particles, electric and electromagnetic fields. Such researches have especially big practical value for optimum control of electric drives, electrostatic devices of clearing of gases, units for painting of large objects, metallurgical processes (in particular, electrolysis aluminium and other metals) that allows to use energy of an electric current effectively.

Last years the adjustable asynchronous electric drives which application owing to advantages of asynchronous engines reflects a progressive tendency of development of the automated electric drives are actively created.

Dynamic properties of the electric drive at scalar management are defined by function of the task of frequency in transient and parameters of the electric drive. The magnetic stream of the engine in transient does not remain to constants, therefore in transient fluctuations of the electromagnetic moment and speed are possible. However there are mechanisms with high requirements to dynamics where it is necessary to provide the maximum speed without hesitation speeds. It probably to execute at a vector way of management if to support precisely at the set level a magnetic stream and the electromagnetic moment in engine transient.

Modelling of electric and electromagnetic fields allows to study electric and magnetic streams that is actual both for working out of new transducer, and for designing no transducer systems of regulation of the electric drive. Besides modelling of the electric fields arising in process electrolysis between a surface by the cathode and the anode, helps to investigate the nature of interaction of the cathode with the anode. It allows to optimise management of process.

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕЕ, ЭЛЕКТРОХРОМНОЕ СТЕКЛО И СОЛНЕЧНЫЕ БАТАРЕИ НА СТЕКЛЕ

Т.Н. Патрушева[1], *А.И. Холькин*[2], *Н.Ю. Снежко*[1], *А.Л. Белоусов*[1], *В.А. Федяев*[1], *А.И. Слизкова*[1], *Е.Л. Торокова*[1]

[1]Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия
[2] Институт общей и неорганической химии РАН, г. Москва, Россия

Энергосберегающее стекло

Большая часть теплопотерь из помещения происходит через стекло, при этом существует тенденция к остеклению всё большей поверхности зданий и сооружений для придания им современного дизайна и внутренней комфортности. При этом целесообразно использовать энергосберешающее стекло. Энергосберегающее стекло - это полированное флоат-стекло, на поверхность которого нанесено покрытие из полупроводниковых окислов металлов или цветных металлов. За счет явлений интерференции и электропроводимости стекло с таким покрытием отражает тепловые волны в инфракрасном диапазоне, что позволяет существенно сократить теплопотери помещения.

Существует несколько видов энергосберегающих стекол. Твёрдое энергосберегающее покрытие (k-стекло) получают нанесением на поверхность еще горячего стекла методом пиролиза в процессе производства на флоат-линии тонкого слоя специального металлооксидного покрытия, например оксида олова. Такое покрытие, «спекаясь» со стеклом, отличается особой прочностью, и поэтому называется «твердое покрытие». Мягкое энергосберегающее покрытие (i-стекло) получают нанесением на поверхность стекла оптического низкоэмиссионного (Low-E) покрытия, например серебра, с использованием высоковакуумного производственного оборудования, оснащенного системой магнетронного распыления.

Строение энергосберегающего стеклопакета с i-стеклом включает стекло со специальным покрытие ионами серебра, газ аргон в воздушной камере, дистанционную рамку и осушитель (абсорбент). Обычные стеклопакеты имеют такое же строение, за исключением серебряного покрытия и наполнения аргоном. Серебряное напыление наносится на внутреннюю сторону стеклопакета и играет, своего рода, роль отражателя. При этом обладает способностью отражать и вредное инфракрасное излучение, и длинноволновое излучение. Визуально практически не различимо, поэтому на прозрачность металлопластиковых окон не влияет. Аргон предохраняет серебро от окисления в процессе взаимодействия с воздухом, т.е. препятствует разрушению энергосберегающего покрытия стеклопакета. Но это не единственная цель, преследуемая производителями металлопластиковых окон и стеклопакетов к ним. Аргон также повышает уровень звукоизоляции, т.к. его динамический модуль упругости выше, чем у воздуха, и повышает уровень теплоизоляции.

Процесс получения энергосберегающего k-стекла и l-стекла довольно трудоемок и требует от производителя высочайшей квалификации. Неслучайно в мире существует всего несколько компаний, выпускающих энергосберегающие стекла в больших объемах. Российские производители стеклопакетов закупают энергосберегающее стекло в основном в Китае.

Одной из актуальных задач техники и технологии является разработка новых материалов для функциональных покрытий и технологий их нанесения на изделия, в том числе создание наноструктурного прозрачного проводящего композиционного покрытия с помощью растворного метода.

Пленки $In_2O_3(SnO_2)$ (ITO) относятся к прозрачным проводящим оксидам и находят широкое применение для производства плоских дисплеев, солнечных батарей и электрохромных и энергосберегающих стекол.

Легированные оловом оксиды индия обеспечивают редкое сочетание высокой электропроводности с оптической прозрачностью в видимой области спектра. Электропроводность

оксидов обусловлена тем, что они по своей природе могут иметь кислородные вакансии и легирующие атомы металла. Помимо высокой проводимости ТСО покрытий должно иметь очень низкий коэффициент поглощения в видимой и ближней ИК области спектра (370–1100 нм). Пропускание в ближнем УФ (300-370 нм) ограничено энергией запрещенной зоны Eg, поскольку фотоны с энергией больше Eg поглощаются, ITO покрытия не пропускают излучение в дальнем и среднем ИК-диапазоне длин волн (2–4 мкм). В связи с широкой востребованностью ITO покрытий требуется разработка недорогого метода их изготовления.

Традиционные методы магнетронного и электронного напыления, газофазного осаждения и др., применяемые для получения прозрачных покрытий ITO осложнены использованием вакуума, дорогостоящего оборудования и небольшим объемом реакционных камер. Кроме того, используемые для синтеза чистые реактивы имеют либо высокую стоимость, либо требуется их специальная очистка, поскольку на функциональные характеристики наноструктурных материалов большое влияние оказывает наличие примесей. Важными требованиями, предъявляемыми к технологии получения функциональных покрытий, являются использование стабильных, недорогих исходных веществ и методов синтеза, обеспечивающих высокую химическую и фазовую однородность. Для нанесения на большие поверхности целесообразно использовать растворные методы, которые включают методы спрей-пиролиза, центрифугирование (спин-коатинг).

Наличие сырья и затраты на метод изготовления являются важными факторами в изготовлении материалов. В данной работе для получения наноструктурных прозрачных проводящих покрытий высокой чистоты $In_2O_3(SnO_2)$ (ITO) заданной стехиометрии из недорогих исходных веществ использован экстракционно-пиролитический метод, который был предложен в работах А.И. Холькина и Т.Н. Патрушевой [1].

Для получения ITO и YZO пленок экстракты металлов In, Sn, Zr, Y и др. смешивают в необходимой стехиометрии In:Sn=9:1, Zr:Y=9,3:0,7 в растворе после уточнения концентрации металлов в экстрактах методом атомной абсорбции. Полученные экстракты – соли органических кислот – хорошо смачивают стеклянные подложки и образуют самоорганизующиеся тонкие пленки. Пленки были нанесены накатыванием слоя экстракта на стеклянную подложку, которая была предварительно очищена. После подсушивания подложка со смачивающей пленкой помещалась в печь для пиролиза на воздухе. Пиролиз смачивающей пленки приводит к формированию многочисленных центров кристаллизации оксидных пленок, которые в результате отжига образуют в наноструктурные твердые пленки сложного оксида.

Оптимизация технологических процессов получения проводящего прозрачного покрытия осуществлялась при варьировании температуры, времени пиролиза и толщины покрытия.

Полученная органическая пленка на подложке после подсушивания и удаления растворителя подвергается термической обработке (пиролизу) на воздухе при 400-500 °C до разложения органики с получением аморфных или нанокристаллических продуктов пиролиза. При этом операции нанесения смеси экстрактов In и Sn, вращения, подсушивания и пиролиз осуществляют в цикле от 5 до 30 раз в зависимости от требуемой толщины получаемого покрытия [2]. Толщина покрытия, полученного в десятом цикле, с учетом взаимопроникновения слоев составила 250-300 нм.

Реакционноспособные оксиды металлов вступают во взаимодействие друг с другом при повышении температуры, формируя сложнооксидные композиты в заданном соотношении металлов при пониженных (по сравнению с твердофазным синтезом из оксидов металлов) температурах и за меньшее время синтеза.

Изучена зависимость морфология ITO-покрытий от толщины и температуры отжига и установлен факт снижения размера зерна от 25 до 6 нм с повышением температуры отжига от 400 до 600 °C в результате реклисталлизации оксидных пленок и роста диаметра зерен от 6–9 до 25–30 нм с увеличением толщины покрытия от 300 до 600 нм.

Исследована зависимость поверхностного сопротивления ITO покрытия от толщины в пределах 300 до 900 нм (10–30 слоев) и температуры пиролиза от 450 до 600 °C. С увеличением числа слоев от 1 до 4 поверхностное сопротивление уменьшается. Повышение температуры

термообработки от 450 до 600 °С приводит к снижению поверхностного сопротивления от 1000 до 1,5 кОм/□.

Методом ретгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) были исследованы ITO покрытия, полученные экстракционно-пиролитическим методом и коммерческие образцы ITO полученные вакуумным магнетронным распылением мишени (рисунок 1).

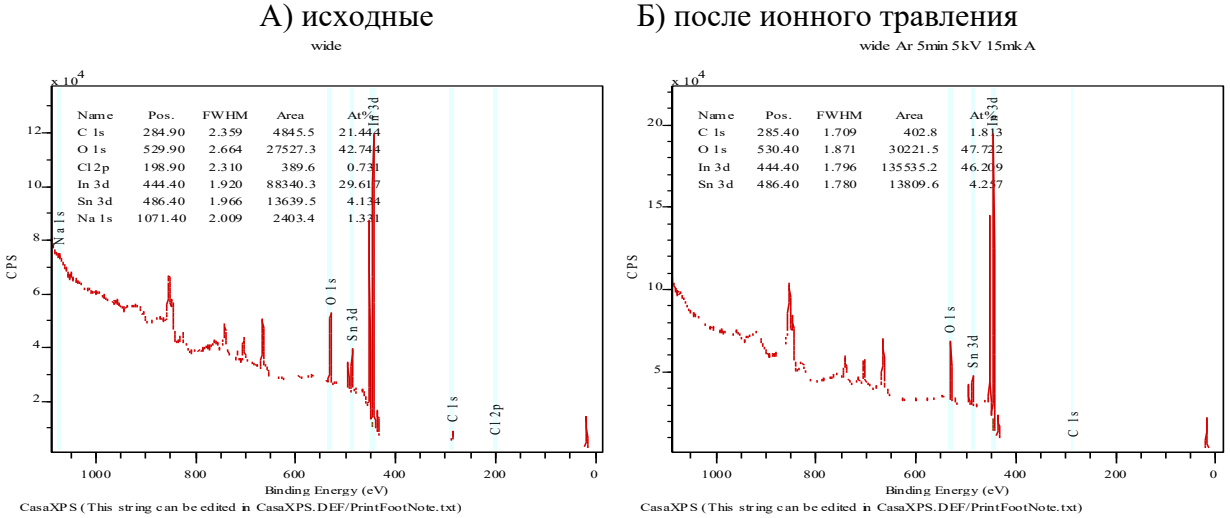
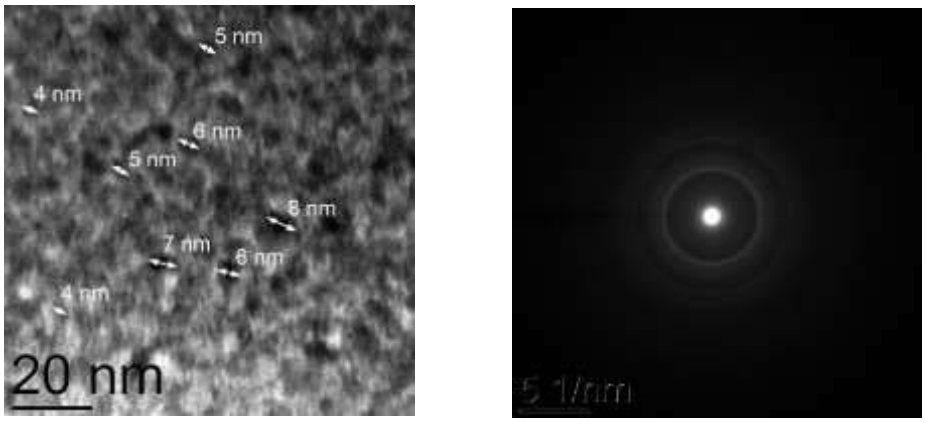


Рис. 1. РФЭС ITO покрытий, полученных экстракционно-пиролитическим методом

Была исследована исходная поверхность покрытий (А) и поверхность после снятия слоя порядка 2 нм ионным травлением (Б). На основании проведенных исследований можно заключить, что РФЭС спектры коммерческих ITO покрытий и полученных их растворов экстрактов практически идентичны. Соотношение основных компонентов In:Sn также близко к оптимальному (9:1).

На рисунке 2а, представлено электронно-микроскопическое изображение, а на рисунке 2б, картина дифракции электронов.



а) б)

Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение ITO покрытия (а), картина дифракции электронов (б)

Средний размер кристаллических зерен составляет 6±2 нм. Кристаллические зерна однородны по размерам, благодаря используемому растворному методу, в котором формируются многочисленные центры кристаллизации, и зарождение твердой фазы происходит в узком диапазоне температур.

Одной из основных характеристик прозрачных проводящих покрытий является коэффициент оптического пропускания. Измерения на спектрофотометре СФ-М400 пленки ITO с вычетом поглощения подложки (рисунок 3) характеризовались более чем 80 %-ным коэффициентом пропускания света в видимом диапазоне. При этом на длине волны видимого света 580 нм коэффициент пропускания близок к 100 %, что очень важно для практических применений прозрачных проводящих покрытий, например, в оптоэлектронике.

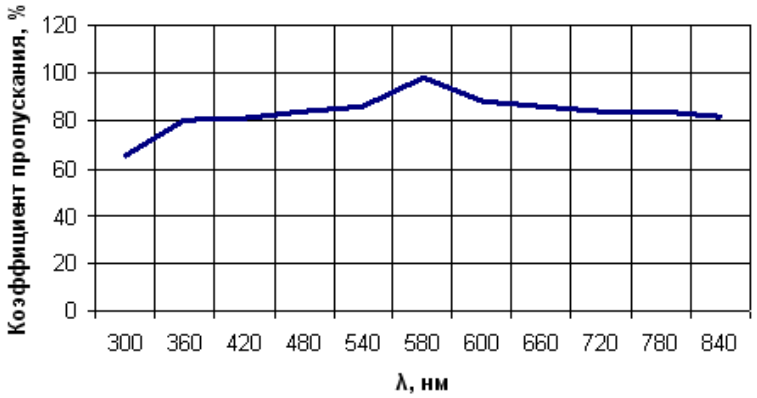


Рис. 3. Спектры пропускания стекла с ITO покрытием

Полученные покрытия были использованы в качестве электродного материала для оксидных солнечных ячеек, сенсибилизированных красителем, и электрохромных стекол. Изготовленные устройства показали эффективность, сравнимую с устройствами, использующими коммерческие ITO электроды.

Прозрачные оксидные проводящие пленки целесообразно использовать для оптических приложений, поэтому одной из основных характеристик таких пленок является коэффициент оптического пропускания.

На рисунке 4 представлены спектры оптического пропускания пленок ITO, полученных ЭП-методом. на стекле и кварце в видимом диапазоне длин волн. Исследования серии образцов показали, что в видимой области спектра пропускание пленок составляет 90-95 %. Волнообразный характер спектра пропускания пленки от длины волны обусловлен интерференцией.

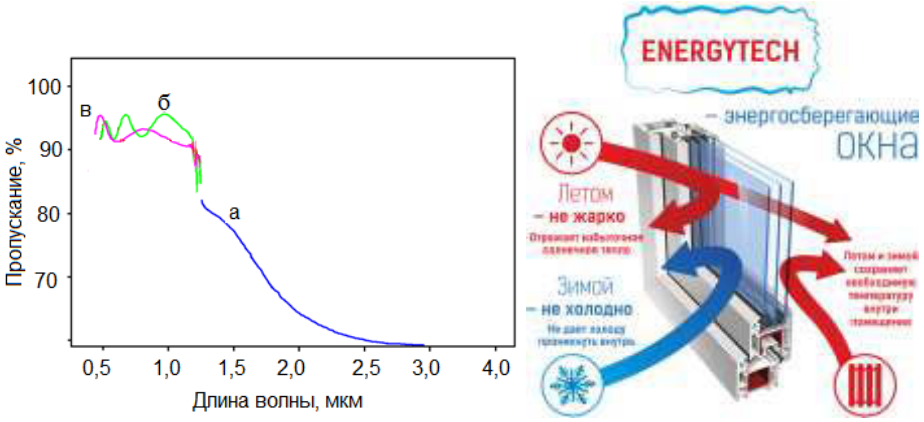


Рис. 4. Спектры оптического пропускания пленок ITO на стекле (в), кварце (б) и кремнии (а)

Для исследования поглощения в ИК-области на длинах волн 1,2–3 мкм пленку ITO наносили на кремниевую подложку, поскольку кремний пропускает ИК-излучение. Пропускание в ИК области спектра резко понижается в области 1,2–2,5 мкм (рисунок 1). Свойство ITO пленок задерживать ИК излучение используется для создания энергосберегающих окон. В оконном стекле, как правило, проводимость не имеет никакого значения, но высокая инфра-

красная отражательная способность нужна для того, чтобы получить хорошее светопропускание в видимом диапазоне, при сведении к минимуму передачу тепла. Эта функция используется, чтобы минимизировать затраты на кондиционирование воздуха в летний период и расходы на отопление в зимнее время, в зданиях, оснащенных соответствующим покрытием окон.

Полученные экстракционно-пиролитическим методом прозрачные проводящие покрытия на стекле были использованы в качестве электродов для солнечных ячеек, сенсибилизированных красителем [2].

Электрохромное стекло

С использованием экстрактов металлов методом нанесения тонких пленок из растворов с последующим термическим разложением изготовлены электрохромные устройства, включающие прозрачные проводящие пленки ITO на стекле, которые использовали в качестве электродов, а также пленки электрохромного материала NiO на ITO-стекле с последующей сборкой электрохимической ячейки с квазитвердым электролитом. Исследована микроструктура пленок, оптические свойства электрохромной ячейки и процессы электрохимического циклирования электрохромного устройства.

Электрохромное (далее ЭХ) стекло изменяет свои оптические свойства под действием электрического поля. ЭХ-стекло позволяет уменьшить потери тепла, сократить расходы на кондиционирование и освещение, служат альтернативой жалюзи и механическим затеняющим экранам, шторам. Поглощение или отражение света в видимой и в ближней инфракрасной области, может регулироваться приложенным электрическим полем. ЭХ материалы применяются в автомобильной индустрии для автоматического затемнения зеркал заднего вида автомобиля при различном освещении, поскольку электрохромное стекло обеспечивает видимость даже в затемненном состоянии и тем самым сохраняет визуальный контакт с внешней средой. ЭХ-устройства также находит применение для защиты объекта под стеклом в музее и картин от повреждающего воздействия ультрафиолета и световых волн видимого диапазона. Производство ЭХ-стекла довольно дорого, и ЭХ-стекло обладает меньшей прозрачностью по сравнению с обычным стеклом. Для снижения стоимости ЭХ-устройств необходимо разработать малозатратную технологию их производства.

Стандартные электрохромные устройства (ЭХУ) основаны на тонких пленках, которые меняют свои оптические свойства в зависимости от количества введенного в них заряда. Электрический контакт в ЭХУ осуществлен с помощью прозрачного проводящего слоя. Следует отметить, что ЭХ-стекло последнего поколения, по сравнению с предшествующими, может управляться безопасным низковольтным питанием от 3 до 12 В.

Электрохромное устройство представляет собой электрохимическую ячейку, включающую катод, анод и электролит. В качестве анода используется электрохромный материал, нанесенный на прозрачный проводящий электрод, противоэлектродом является также прозрачный проводник. С точки зрения оптических и электрических свойств, наиболее эффективным является прозрачный проводящий слой на основе Sn-легированного In_2O_3:Sn (далее ITO) и F-легированного SnO_2:F(далее FTO).

На данный момент известно несколько неорганических ЭХ материалов, такие как WO_3, V_2O_5, TiO_2, Cr_3O_8, NiO, MoO_3 и некоторые органические ЭХ материалы [3,4]. Электрохромные устройства с высокой эффективностью окрашивания дают большую разницу в пропускании с небольшим количеством электрических зарядов. Наиболее представительные неорганические тонкопленочные электрохромные материалы, такие как WO_3 и NiO имеют эффективность окрашивания ~ 40 $см^2$/Кл, и органические электрохромные тонкие пленки, такие как PEDOT, показывают более 100 $см^2$/Кл.

Тонкие пленки NiO показывают сильный электрохромный эффект в KOH электролите, но они к сожалению, также показывают низкую прочность при циклировании в таких электролитах. NiO материалы были использованы во многих приложениях, таких как топливные элементы, вторичные ионные батареи, диэлектрические материалы и др., на долю которых

приходится ~ 4000 тонн в год производства NiO. Что касается токсичности, долгосрочные вдыхание NiO вызывает риски для здоровья, такие как рак легких.

Принципиальная схема ЭХ устройства приведена на рисунке 5.

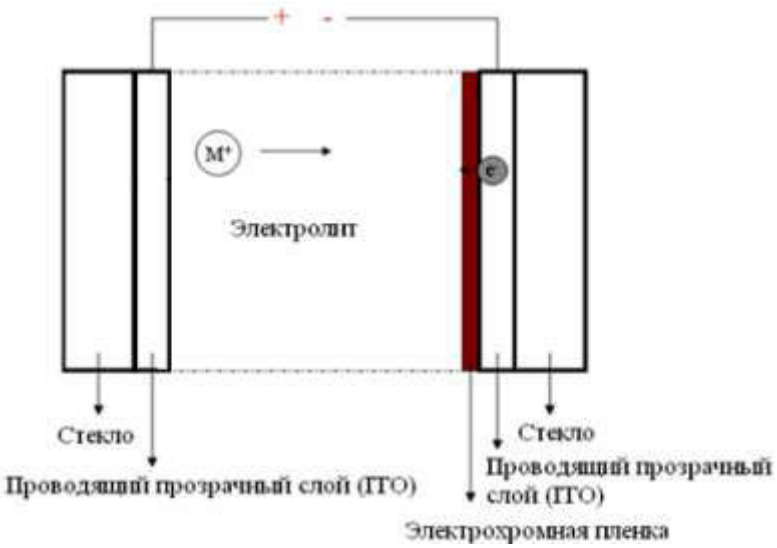


Рис. 5. Принципиальная схема ЭХ устройства

В настоящей работе для синтеза оксидных проводящих InSnO и электрохромных пленок NiO использован экстракционно-пиролитический метод. Метод заключается в экстракции металлов из растворов их неорганических солей с целью очистки от примесей и перевода в органическую фазу. Полученные экстракты – соли органических кислот – хорошо смачивают подложки любого типа и образуют самоорганизующиеся тонкие пленки. Концентрации металлов в экстрактах были уточнены методом атомной абсорбции. Органические экстракты были смешаны в необходимых стехиометрических соотношениях In:Sn = 9:1 и разбавлены до определенной концентрации, которая наиболее оптимальна для формирования тонких пленок.

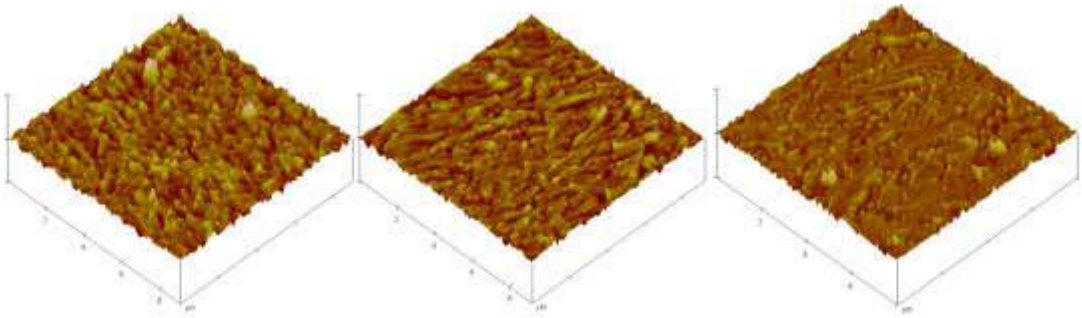
Пленки были нанесены методом центрифугирования после накатывания слоя экстракта на подложку из стекла, которая была предварительно очищена в ультразвуковой ванне с раствором моющего средства, промыта водой и гидрофобизирована толуолом. После подсушивания подложка со смачивающей пленкой помещалась в печь для пиролиза на воздухе при температуре 450 ºС.

Электрохимическое устройство было собрано и испытано с приложением прямого и обратного тока с помощью генератора постоянного тока DAZHENGPS-305D.

Пленка оксида никеля получена на поверхности ITO-электрода из растворов экстрактов с различной концентрацией. Использование концентрированных экстрактов (7–5 %) привело к формированию пленки с грубой шероховатой поверхностью и слабой адгезией к подложке. Поэтому органические растворы были разбавлены толуолом в 2–4 раза. Адгезия пленок улучшалась с понижением концентрации наносимого раствора, вместе с тем улучшалось поверхностное состояние слоев и их гладкость. Установлено, что 2 % раствор соответствует оптимальной концентрацией для получения пленок функционального материала. При этом сплошная пленка формируется после 4-кратного смачивания и пиролиза, поскольку островковая структура оксида, возникающая после первого пиролиза органической пленки, заполняется последующими слоями преимущественно в поры предыдущих слоев.

На рисунке 6 представлены АСМ изображения тонких пленок, нанесенных из органических экстрактов с различными концентрациями в количестве 5 слоев на стеклянные подложки, каждый слой подвергался пиролизу при температуре 450 ºС в течение 3 минут. Тонкие пленки обладают различной морфологией: пирамидообразные зерна различной величины в пленках, полученных из 6 % раствора, меняются на вытянутые вдоль плоскости подложки цилиндрические зерна в пленках, полученных из разбавленных растворов экстрактов. Наименее

шероховатая поверхность наблюдается у NiO тонкой пленки (рисунок 6 в), полученной из прекурсора с концентрацией 2 % (рисунок 6, б)



а б в

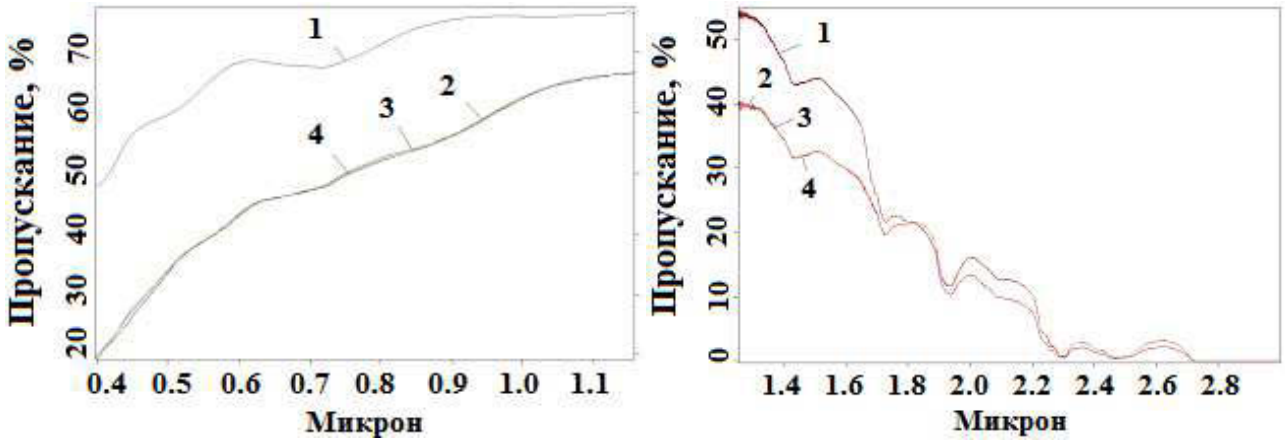
Рис. 6. АСМ-изображения для тонких пленок полученных из прекурсоров NiO-ВИК/Толуол в соотношениях: *а* – 1:1; *б* – 1:2; *в* – 1:3.

Полученные пленки NiO имели темный цвет, который интенсифицировался с увеличением толщины пленки. При приложении напряжения происходило обесцвечивание пленки NiO за счет фазового перехода NiO–NiOOH.

Пропускание пленки NiO толщиной 150 нм (5 слоев) составило 62 %, пленки NiO толщиной 300 нм (10 слоев) – 51 % и пленки NiO толщиной 450 нм (15 слоев) – 41 %. Исходя их этих данных, можно выбрать необходимую степень окрашивания для электрохромного стекла, учитывая при этом степень обесцвечивания пленки при приложении электрического тока. Полученная пленка NiO на прозрачном проводящем стекле, соединенная с контр-электродом в присутствии квази-твердого электролита выдерживала более 500 циклов обесцвечивание-окрашивание, не меняя интенсивности цвета.

В наших экспериментах для формирования электрохромного устройства прозрачные проводящие электроды получены ЭП-методом в виде тонких пленок ITO толщиной 450 нм, затем на них с помощью вакуумно-термического напыления были нанесены медные контакты для припаивания выводов. Пленка оксида никеля получена на поверхности ITO-электрода из растворов экстрактов с различной концентрацией.

Электрохимическое устройство было собрано и испытано с приложением прямого и обратного тока с помощью генератора постоянного тока DAZHENGPS-305D. Приложенное напряжение (около 12 В), с соответствующей полярностью, вносит заряд в электрохромный материал, что вызывает изменение поглощения в видимой области спектра (рисунок 7).



А Б

Рис. 7. Спектр пропускания ЭХ-ячейки, изготовленной ЭП-методом:
А – видимый диапазон, Б – ИК-диапазон. 1 – обесцвеченное состояние цикл №1;
2 – окрашенное состояние цикл №1; 3 – окрашенное состояние цикл №100;
4 – окрашенное состояние цикл №500

Динамический контроль солнечного света и инфракрасного излучения, проходящего через электрохромное стекло, может значительно снизить потребление энергии в жарких летних и холодных зимних условиях, позволит уменьшить потери тепла. ЭХ материалы применяются в автомобильной индустрии для автоматического затемнения зеркал заднего вида автомобиля при различном освещении, поскольку электрохромное стекло обеспечивает видимость даже в затемненном состоянии и тем самым сохраняет визуальный контакт с внешней средой. Для создания электрохромных стекол, прозрачных обогревателей, потребность в которых приобретает всё большую актуальность, требуется разработка масштабной технологии нанесения пленок.

Солнечные ячейки

Сенсибилизированные красителем солнечные элементы (DSSC – *dyesensitizedsolarcells*) представляют собой с технической и экономической стороны весьма обоснованную альтернативную идею фотоэлектрических устройств на основе *p* – *n*-перехода. В отличие от классических систем, где полупроводнику отводится двойная роль поглощения света и переноса носителей заряда, в данных элементах реализован принцип разделения функций переноса и световой абсорбции.

Существенными преимуществами сенсибилизированных красителями фотоэлектрохимических ячеек перед кремниевыми фотоэлектрическими элементами являются их: способность улавливать не только яркий свет, но и рассеянное излучение, подающее на элемент под небольшим углом; высокая эффективность работы в широком интервале температур; высокое соотношение цена/производительность; слабая чувствительность к частичному затенению рабочей поверхности; использование стандартного, не дорогостоящего оборудования, распространённых материалов, не требующих высокого уровня очистки; малый вес и низкая токсичность производства и компонентов элементов. Преимуществом DSSC по отношению к конкурирующей кремниевой технологии является то, что производительность DSSC практически нечувствительна к изменению температуры в интервале от +10 до +60 °С. Тогда как классические элементы из кремния характеризуются значительным снижением производительности на ~20 % при повышении температуры. Поскольку температура солнечной батареи достигнет +60 °С в условиях полного солнечного освещения, эта особенность инжекционных ячеек особенно привлекательна для генерации электроэнергии в естественных условиях[5].

DSSC элемент в основном состоит из слоев полупроводникового оксида TiO_2, красителя, электролита и катализатора, которые расположены между двумя прозрачными проводящими электродами (рисунок 8).

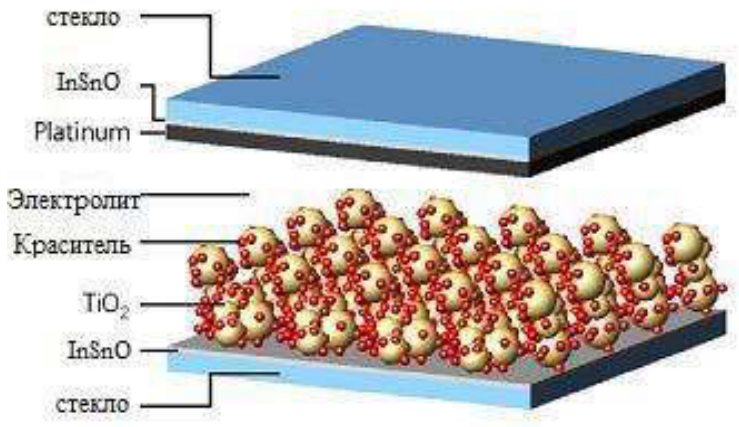


Рис. 8. Функциональная структура и компоненты *DSSC*

Электроды классического сенсибилизированного красителем солнечного элемента DSSC изготавливают из обычного стекла соответствующего ГОСТ 111–2001, покрытого прозрачной оксидной проводящей пленкой $In_2(Sn)O_3$. Проводящее покрытие электродов служит для отвода сгенерированного тока в нагрузку, а материал подложки, чаще всего стекло, выступает в роли надежного опорного каркаса для ячейки, т. е. электроды выполняют двойную функцию, являясь элементом корпуса конструкции, герметизирующим ячейку от воздействий окружающей среды (кроме излучения).

Методы изготовления пленки TiO_2 – это важный аспект в производстве высокоэффективных DSC. При изготовлении фотоанода обычно используют методы трафаретной печати для нанесения нанокристаллических и субмикронных кристаллических слоев TiO_2, а также обработку хлоридом титана. В методе трафаретной печати используются специально приготовленные пасты диоксида титана. Для получения пленок TiO_2 применяются различные методы, такие как вакуумное термическое напыление, анодное окисление титана, CVD-метод и спрей-пиролиз, пиролиз аэрозоля и др. [6,7].

Экстракционно-пиролитический метод получения наноструктурированных тонких пленок и наноразмерных порошков [8] используют для синтеза гомогенных простых, сложных оксидов заданного состава. Для экстракции металлов использованы монокарбоновые кислоты, в частности α-разветвленные кислоты фракций C_5–C_9 (далее ВИК– высшие изомеры карбоновых кислот). Перед использованием ВИК как вторичный продукт нефтепереработки подвергали перегонке под вакуумом. Экстракция Ti проводилась путем контактирования водных растворов солей металлов и монокарбоновой кислоты при добавлении в раствор щелочи. В процессе экстракции катион Ti^{2+} из водной фазы 1 М раствора сульфата титана переходит в органическую фазу карбоновых кислот (ВИК) в виде карбоксилата титана $Ti(RCOO)_2$. Метод экстракции позволяет получить органические растворы с различной концентрацией, которая регулируется добавлением щелочного реагента. На стеклянную подложку с предварительно нанесенным экстракционно-пиролитическим методом проводящим слоем ITO наносили пленку экстракта титана методом погружения, сохраняя участок с проводящей пленкой для присоединения контактов.

Пленки различной толщины были получены последовательным нанесением раствора экстракта титана на стеклянные положки с последующим пиролизом каждого слоя при 450 °C с повторением цикла 10–20 раз. Формирование пленки TiO_2 происходило при термическом разложении прекурсора. После пиролиза на подложке формируется пористый наноструктурный слой оксида титана. Фотохимическая активность пленок TiO_2 зависит от их толщины и размеров нанокристаллитов.

Производство нанокристаллических материалов, открывает огромные возможности для этих систем. Сенсибилизированный красителем солнечный элемент осуществляет оптическое поглощение и процесс разделения зарядов благодаря контакту сенсибилизатора как поглощающего свет материала с широкозонным полупроводником с нанокристаллической морфологией.

Фотоанод TiO_2 с адсорбированным красителем и прозрачный анод (контрэлектрод) были собраны в запечатанную ячейку типа сэндвич нагреванием с горячей плавящейся пленкой. Капля раствора электролита была помещена в просверленное отверстие в контрэлектроде собранной ячейки. Отверстие было запечатано. Полученные солнечные ячейки вырабатывали электрический ток под действием солнечного излучения.

Для создания квазитвердого электролита в нашей работе были использованы молекулярные сита MCM-41, которые обладают высокой адсорбционной способностью и впитывают значительное количество электролита.

Солнечные ячейки были изготовлены с использованием полученного экстракционно-пиролитическим методом многослойного фотоанода, пропитанного красителем, и присоединенного к ITO-контр-электроду с прослойкой электролита (полиэтиленгликоль с добавлением раствора, KJ и J_2).

Фотовольтаические свойства полученных ячеек были исследованы с помощью мультиметра при солнечном облучении. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Фотовольтаические свойства солнечных ячеек

№ п/п	Фотоанод	Катод	Электролит	Краситель	U_{xx}, мВ	$I_{кз}$, мкА
1	ITO (15 слоев ρ~1-2 кОм) TiO_2 0,38 М (15 слоев) TiO_2 коммерческий порошок в ВИКе (2 слоя) TiO_2 0,38М (1 слой) Отжиг в печи 400 °С 20 минут	ITO (15 слоев ρ~1-2 кОм) Сажа	(KI/I_2)+ПЭГ(1:1) +Молекулярное сито (МСМ)	IRG 204	144	153
2	ITO (15 слоев ρ~1-2 кОм) TiO_2 0,38 М (10 слоев) TiO_2 коммерческий порошок (10 слоев)	ITO (15 слоев ρ~1-2 кОм)	(KI/I_2)+ПЭГ(1:1) +Молекулярное сито (МСМ)	IRG 204	180	122
3	FTO (ρ=15 Ом) TiO_2 0,38 М (10 слоев) TiO_2 коммерческий порошок (10 слоев)	FTO (ρ=15 Ом)	(KI/I_2)+ПЭГ(1:1)	IRG 204	160	26

Изготовленные солнечные ячейки показали достаточно высокое значение напряжения. Однако не для всех ячеек получены достаточно высокие значения тока. Как видно из таблицы 1 наибольшие величины тока получены с применением молекулярного сита в электролите, поскольку МСМ поглощает большое количество электролита, оставаясь при этом в твердом состоянии. В этом случае решается задача обеспечения твердости электролита и его герметизации.

Производство нанокристаллических материалов, открывает огромные возможности для этих систем. Сенсибилизированный красителем солнечный элемент осуществляет оптическое поглощение и процесс разделения зарядов благодаря контакту сенсибилизатора как поглощающего свет материала с широкозонным полупроводником с нанокристаллической морфологией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Patrusheva T.N., Snezhko N.Yu., Belousov A.L., Ryzhenkov A.V., Mikhlin Yu. L., Kirik S.D., Bondarenko G.N., Zharkov S.M., Romanov A.A. Transparent Conductive ITO Coatings obtained by pyrolysis of metal extracts // Journal of Applied Chemical Science International 2015. V. 3. .P. 21-28.
2. ПатрушеваТ.Н. Технологии изготовления компонентов оксидных солнечных батарей. Монография. Изд. СФУ: Красноярск. 2015 – 328 с.
3. Castañeda L., Ginley D. S., Bright C. // Materials Sciences and Applications MRS Bull. 2011. T.2. P. 1233-1242.
4. Fortunato E., Ginley D., Hosono H., and Paine D. C. // Materials Research Bulletin. 2007. Vol. 32. No. 3. P. 242-247.
5. Монография. Изд. СФУ: Красноярск. 2015 – 328 с.
6. Y, Hsu Y.-C., Chen J.-G. et al. The effects of hydrothermal temperature and thickness of TiO_2 film on the performance of a dye-sensitized solar cell // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2006. Vol. 90. P. 2391.
7. Yoshida T., Zhang J. , Komatsu D. et al. Electrodeposition of inorganic/organic hybrid thin films // Advanced Functional Materials.2009. .Vol. 19. P. 17–43.
1. Холькин, А. И. Патрушева Т. Н. Экстракционно-пиролитический метод. Получение окисдных функциональных материалов М.: КомКнига, 2006. – 187 с.

ENERGY SAVING AND ELECTROCHROME GLASS AND SOLAR BATTERIES ON THE GLASS

T.N. Patrusheva[1], A.I. Kholkin[2], N.Yu. Snezhko[1], A.L. Belousov[1], V.A. Fedyaev[1], A.I. Slizkova[1], E.L. Torokova[1]

[1] Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

[2] Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, Moscow, Russia

The availability of raw materials and the cost of the manufacturing method are important factors in the manufacture of materials. In this paper, an extractive-pyrolytic method was used to obtain nanostructured transparent conductive coatings of high purity In2O3 (SnO2) (ITO) of a given stoichiometry from inexpensive starting materials developed by A.I. Kholkin and T.N. Patrusheva [1].

To obtain ITO and YZO films, the metal extracts In, Sn, Zr, Y, etc. are mixed in the required stoichiometry In: Sn = 9: 1, Zr: Y = 9.3: 0.7 in the solution after clarified the metal concentration in the extracts by the method Atomic absorption. The extracts - organic acid salts - wet the glass substrates well and form self-assembled thin films. The films were applied by rolling the extract layer onto a glass substrate that had been previously cleaned. After drying, the substrate with the wetting film was placed in a pyrolysis furnace in air. Pyrolysis of the wetting film leads to the formation of numerous crystallization centers of oxide films, which, as a result of annealing, form a complex oxide in nanostructured solid films. The thickness of the coating obtained in the tenth cycle, taking into account the interpenetration of the layers, was 250-300 nm.

The X-ray photoelectronic spectra (XPS) of the ITO coating produced by the extraction pyrolysis method and the commercial ITO sample obtained by vacuum magnetron sputtering of the target are almost identical. A distinctive feature of films obtained by extraction-pyrolysis method is the average crystal grain size is 6 ± 2 nm. Crystalline grains are uniform in size, due to the solution method used, in which numerous crystallization centers are formed, and the nucleation of the solid phase occurs in a narrow temperature range. One of the main characteristics of transparent conductive coatings is the optical transmission coefficient. Measurements on the spectrophotometer SF-M400 of the ITO film, minus the substrate absorption, were characterized by more than 80% light transmittance in the visible range. At the visible wavelength of 580 nm, the transmittance is close to 100%.

With the use of metal extracts, electrochromic devices consisting of transparent ITO conducting films on glass, which were used as electrodes, as well as electrochromic NiO films, were fabricated, followed by assembly of an electrochemical cell with a quasi solid electrolyte. The microstructure of the films, the optical properties of the electrochromic cell, and the processes of electrochemical cycling of the electrochromic device investigated. The electrochemical device assembled and tested with forward and reverse current using a DAZHENG PS-305D direct current generator. The applied voltage (about 12 V), with the appropriate polarity, introduces a charge into the electrochromic material, which causes a change in absorption in the visible region of the spectrum.

The solar cells on glass substrates were made by an extrac- tion-pyrolytic method. The DSSC element consists of layers of TiO_2 semiconductor oxide, a dye, an electrolyte and a catalyst that are located between two transparent conductive electrodes.

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЖЕЛЕЗОЦИНКСОДЕРЖАЩЕЙ ПЫЛИ

А.Е. Патрушов, Н.В. Немчинова, А.А. Тютрин, Д.Н. Чувашов

«Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск, Россия

Металлургическая отрасль остается в нашей стране одной из передовых, определяющих развитие экономики в целом [1, 2]. В настоящее время все большее внимание уделяется вопросам переработки отходов металлургического производства [3]. Актуальность данной темы связана с большим количеством накопившихся металлургических отходов и с истощенностью минерально-ресурсной базы. Наибольшую ценность среди металлургических отходов для дальнейшей переработки представляют пыли и шламы электросталеплавильного производства с большим содержанием цинка и железа, и вопросы их переработки с целью излечения и выделения ценных компонентов в самостоятельные товарные продукты приобретает актуальный характер [4, 5].

Наиболее распространенным в мире промышленным способом рециклинга пылей сталеплавильного производства является углетермическое восстановление с возгонкой металлического цинка – вельц-процесс [6, 7]. Перерабатываемые цинкосодержащие отходы, смешанные и окомкованные с твердым восстановителем (коксиком) загружаются во вращающуюся трубчатую печь, где происходит, нагрев шихты до 1200 °С. Шихта проходит через печь в противотоке с отходящими газами. В ходе процесса происходит восстановление цинка и свинца, которые возгоняются и удаляются из печи вместе с отходящими газами, а затем осаждаются в фильтрах. Получаемый в фильтре продукт содержит 50-60 % Zn с незначительным содержанием примесей (Pb, Cd и др.). Побочным продутом является смесь шлака с металлическим железом, который имеет ограниченное применение и низкую стоимость. Главными недостатками данного процесса являются большой расход топлива и загрязнение цинкового концентрата оксидами железа.

Разработанная нами технология прямого восстановления на базе кольцевой подовой печи свободна от указанных недостатков и позволяет получить из отходов с минимальными теплоэнергетическими затратами высококачественные продукты – гранулированный чугун и оксид цинка [8].

Основным агрегатом в данной технологии является кольцевая подовая печь, использование которой отвечает современному направлению развития бескоксовой металлургии и мировому опыту применению данного оборудования для переработки отходов и получения металлического железа.

Предложенный нами технологический процесс переработки железоцинксодержащих пылей заключается в восстановлении железа и цинка из кислородосодержащих форм активными углеродосодержащими материалами [8, 9].

Перерабатываемые железоцинкосодержащие пыли смешиваются с твердым восстановителем (уголь или кокс) и с флюсующими добавками (известь и песок). Шихта направляется на брикетирование, а полученные брикеты загружаются во вращающуюся кольцевую печь (рисунок 1), где происходит постепенный нагрев брикетов до 1400 °С. Во время нагрева внутри брикета протекают следующие физико-химические процессы:

- восстановление железа;
- восстановление цинка;
- науглероживание железа;
- плавление железа:
- плавление шлака;
- когезия железа;
- затвердевание железа и шлака.

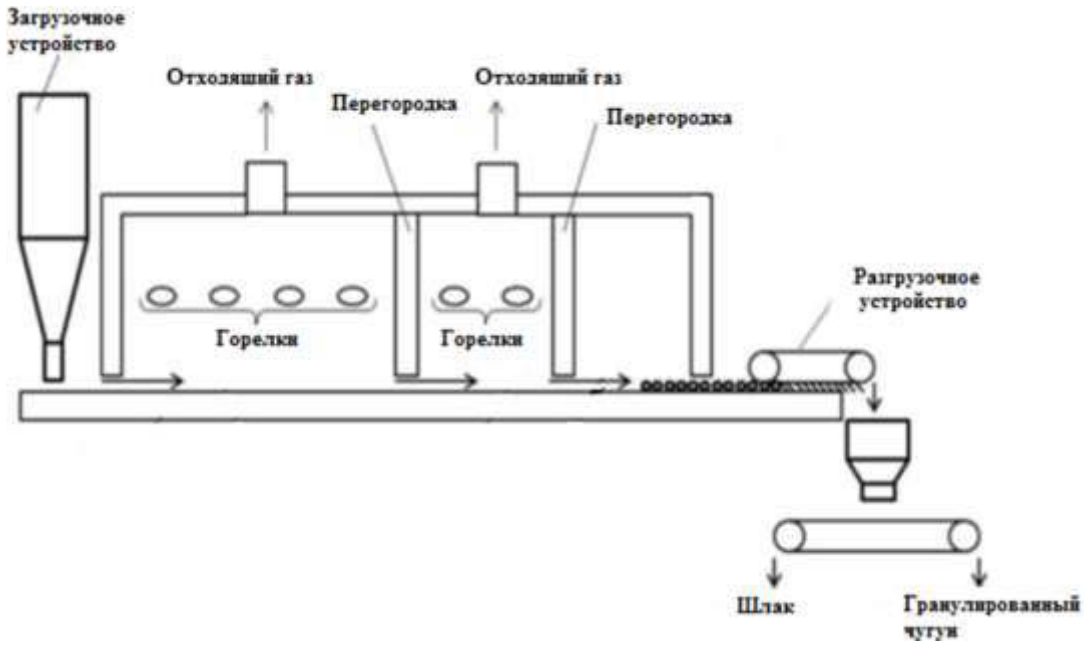


Рис.1. Схематическое изображение кольцевой печи

Пары восстановленного цинка удаляются из печи вместе с отходящими газами и осаждаются в фильтрах. Однако полученный оксид цинка по содержанию галогенов (хлора и фтора) не отвечает требованиям товарного цинкового концентрата. Одним из наиболее распространенных методов удаления данных примесей является прокалочный окислительный обжиг [10]. Поэтому собранный из фильтров оксид цинк направляется на окислительный обжиг для дегалогенизации, в результате которого будет получен товарный цинковый концентрат.

Затвердевшие гранулы чугуна и шлака при помощи шнека снимаются с пода печи и по водоохлаждаемой течке попадают в холодильник, в котором кроме процесса охлаждения ошлакованного продукта проходит и процесс дезинтеграции гранулированного чугуна и шлака. Смесь гранулированного чугуна и шлака конвейером направляется в магнитный сепаратор для извлечения магнитной части (гранулированного чугуна).

Характеристики получаемых готовых продуктов представлены в таблицах 1,2.

Таблица 1.

Характеристики гранулированного чугуна

№	Наименование показателей	Норма
1	Размер гранул, мм	5-25
	Массовая доля фракции менее 5 мм, %, не более	1
2	Массовая доля, %:	
	C, не более	2,5
	Si, не более	0,1
	Al	0,10
	Mg	0,1
	Mn, не более	0,1
	S, не более	0,05
	P, не более	0,02

Таблица 2.

Характеристики дегалогенизированного оксида цинка

№	Наименование показателей	Норма
1	Характеристика состояния	бесцветный кристаллический порошок, желтеющий при нагревании и сублимирующийся при 1800 °С.
2	Растворимость в воде	нерастворим
3	Содержание ZnO, не менее, %	86,0
4	Содержание Cl и F суммарное, не более, %	0,03
6	Содержание прочих примесей, не более, %	13,97

Получаемый гранулированный чугун по характеристикам соответствует высококачественному продукту. Одним из параметров, свидетельствующих о качестве гранулированного чугуна, является содержание в нем серы. Следует отметить, что кокс или уголь, которые являются наиболее часто используемым углеродсодержащими восстановителями, обычно содержат примерно от 0,2 до 1,0 % данного примесного элемента. Большинство содержащейся в них серы переходит в гранулированный чугун. Если не осуществляется специальное регулирование основности шлака с добавлением CaO, основность, рассчитанная на получаемый шлак требуемого состава, в брикетированных материалах составляет обычно 0,3 или менее, хотя основность значительно изменяется в зависимости от типа железосодержащего материала. В шлаке, имеющем такую низкую основность, невозможно предотвратить переход серы в гранулированный чугун во время процесса восстановления в твердом состоянии или последующих процессов науглероживания, плавления и когезии. Примерно 85% от общего содержания серы в брикетах будет впоследствии переходить в гранулированный чугун. В результате содержание серы в гранулах чугуна увеличивается, и качество конечного продукта ухудшается.

Было доказано, что при дополнительном добавлении CaO во время стадии смешения с целью регулирования состава шлака таким образом, чтобы он отвечал основности 0,9÷1,5, сера может быть переведена в шлаковый продукт, полученный во время восстановления в твердом состоянии, науглероживания, плавления и когезии. В результате содержание серы в гранулах чугуна может быть значительно уменьшено.

Считается, что уменьшение содержания серы происходит тогда, когда содержащейся в брикетах сере дают возможность взаимодействовать с CaO и таким образом переводят ее в CaS по реакции:

$$CaO + S + C = CaS + CO\ .$$

Когда механизм выше представленной восстановительной плавки был не совсем ясен, обычно предполагалось, что эффект десульфуризации, сравнимый с эффектом десульфуризации жидкого металла, не может быть достигнут добавлением CaO. Однако проведенные экспериментальные работы различными исследователями подтвердили, что находящийся в шлаке CaO «захватывает» серу, когда восстановленное железо плавится, образует гранулы и отделяется от шлака вследствие науглероживания, вызванного остаточным углеродом, находящимся в восстановленном металле, и поэтому содержание серы в получаемых гранулах металлического железа может быть значительно снижено.

Таким образом, предложенная технология переработки железоцинксодержащих пылей электросталеплавильного производства, решает не только экологическую проблему, вызванную складированием и захоронением данного техногенного сырья, но и способствует решению проблемы расширения сырьевой базы ввиду истощения месторождений высококачественных железных руд для получения железосодержащего продукта – гранулированного чугуна с одновременным доизвлечением ценного оксида цинка.

Работа выполнена по НИР 11.7210.2017/8.9 в рамках государственного задания Министерства и образования и науки РФ

ЛИТЕРАТУРА

1. Budanov I.A. Economic conditions for the long-term development of metallurgy in Russia / Studies on Russian Economic Development. – Vol. 22, Iss. 5, September 2011, P. 494–506.
2. Сизяков В.М., Власов А.А., Бажин В.Ю. Стратегические задачи металлургического комплекса России // Цветные металлы. – 2016, № 1. – С. 32–38.
3. Немчинова Н.В., Шумилова Л.В., Салхофер С.П., Размахнин К.К., Чернова О.А. Комплексное устойчивое управление отходами. Металлургическая промышленность: учебн. пособие. – М. : Издательский дом Академии Естествознания, 2016. – 494 с.
4. Курунов И.Ф., Тихонов Д.Н., Иванов С.И. Пути рециклинга железосодержащих отходов // Черная металлургия. – 2012, № 10. – С. 69–73.
5. Nakajima K., Matsubae-Yokoyama K., Nakamura S. Substance Flow Analysis of Zinc Associated with Iron and Steel Cycle in Japan, and Environmental Assessment of EAF Dust Recycling Process // ISIJ International. 2008. Vol. 48. No. 10. – P. 1478–1483.
6. Козлов П.А. Вельц-процесс. – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2002. – 176 с.
7. Журавлев В.В., Кобелев В.А. Анализ существующих технологий переработки сталеплавильной цинксодержащей пыли и направления дальнейших исследований // Черная металлургия. – 2012, № 10. – С. 80–83.
8. Немчинова Н.В., Черных В.Е., Тютрин А.А., Патрушов А.Е. Переработка пылей электросталеплавильного производства с целью извлечения цинка и железа // Сталь. – 2016, № 5. – С. 68–72.
9. Тютрин А. А., Немчинова Н. В., Наумов Е. В. Переработка цинкосодержащей пыли электросталеплавильного производства с получением цинкового концентрата // Перспективы развития переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов: матер. V Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием (г. Иркутск, апр. 2015). – Иркутск, 2015. – С. 60–64.
10. Минеев. Г.Г., Минеева Т.С., Жучков И.А., Зелинская Е.В. Теория металлургических процессов: учебник. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2010. – 522 с.

INTEGRATED PROCESSING OF ZINC-IRON CONTAINING DUST

A.E. Patrushov, N.V. Nemchinova, A.A. Tyutrin, and D.N. Chuvashov

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia

In Russia metallurgy is one of the most advanced industries determining development of overall economy. At present the reprocessing issues of metallurgical wastes attract increased attention. The most valuable technogenic metallurgical wastes intended for further reprocessing are comprised of dusts and muds of electric smelting with high content of zinc and iron; hence, the aspects of their reprocessing aiming at extraction of valuable components into independent final products require intensive attention.

The proposed direct recovery of dusts using annular hearth furnace makes it possible to obtain high quality products from wastes with minimum thermal and energy consumptions: granulated cast iron and zinc oxide.

This technique of zinc-iron containing dusts is comprised of recovery of iron and zinc from oxygen containing forms by active carbonaceous materials.

The processed iron-zinc containing dusts are mixed with solid reducing agent (carbon or coke) and fluxing additives (lime and sand). The blend is sent to briquetting and the produced briquettes are fed to rotary annular furnace, where the briquettes are gradually heated to 1400°C. The following physicochemical processes occur in pelletized blend upon heating:

- iron reduction;
- zinc reduction;
- iron carbonization;
- iron melting:
- slag melting;
- iron cohesion;
- solidification of iron and slag.

Vapors of reduced zinc are removed from the furnace together with waste gases and deposited on filters. However, the obtained zinc oxide in terms of halogen content (chlorine and fluorine) does not meet the requirements of marketable zinc concentrated product. Therefore, the zinc oxide collected from filters is sent to oxidizing annealing for dehalogenation, after which the obtained marketable zinc concentrated product conforms the requirements of minimum impurity content.

Solidified granules of cast iron and slag by means of screw are removed from furnace bottom and transferred via water cooled hopper to cooler, where, in addition to cooling of scorified product, granulated cast iron and slag are disintegrated. The blend of granulated cast iron and slag is transferred via conveyor to magnetic separator in order to extract magnetic portion (granulated cast iron).

Therefore, reprocessing of iron-zinc containing dusts of electric smelting solves not only environmental issue, related with storing and disposal of this technogenic waste; it also promotes expansion of raw stock base due to depletion of reserves of high quality iron ores aimed at obtaining of valuable product: granulated cast iron with simultaneous additional extraction of zinc oxide.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ДИБУТИЛДИТИОФОСФАТА МЕДИ

Д.И. Сайкова

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

В настоящее время более 95 % всех сульфидных руд, содержащих цветные, редкие и драгоценные металлы, обогащаются методом флотации. Флотация — это процесс разделения мелких твёрдых частиц минералов в водной суспензии или растворе, основанный на избирательном закреплении частиц на пузырьке воздуха в соответствии с их поверхностной активностью (смачиваемостью). Флотационный процесс является наиболее универсальным методом обогащения полезных ископаемых.

Показатели флотационного процесса в существенной степени определяются типом и ассортиментом применяемых флотореагентов. Выделяют три основных класса флотореагентов: собиратели, пенообразователи и модификаторы. Наиболее важным типом флотореагентов являются собиратели, поскольку они обеспечивают гидрофобность и полноту извлечения металлов и качество концентратов. В качестве одного из основных собирателей применяют дибутилдитиофосфат (ДБДТФ) натрия (техническое название аэрофлот) [1].

Наночастицы (НЧ) дибутилдитиофосфата меди, полученные и исследованные в данной работе, могут формироваться в ходе флотации сульфидных минералов, т.к. дибутилдитиофосфаты щелочных металлов способны образовывать малорастворимые соединения с тяжелыми металлами как непосредственно на поверхности минералов, так и в растворе, куда переходят ионы металла вследствие частичного растворения минералов [2]. Формирующиеся высокодисперсные частицы играют важную роль в процессе флотации.

Цель данной работы – исследование процесса синтеза наночастиц дибутилдитиофосфата меди и их характеризация физическими методами.

Экспериментальная часть

В работе применялись следующие реагенты: сульфат меди (II), соответствующий квалификации «ч.д.а.»; дибутилдитиофосфат натрия «техн.» (ДБДТФ натрия), дистиллированная вода. ДБДТФ натрия предварительно очищали по следующей методике: 1 г исходного вещества 1 л дистиллированной воды и отфильтровывали под вакуумом. Далее проводили исследование очищенного раствора на содержание общего и органического фосфора в соответствии с РД 52.24.452-2011. По результатам анализа, чистота ДБДТФ составила 90 %.

Синтез наночастиц дибутилдитиофосфата меди осуществляли взаимодействием при различных температурах (30, 40, 50 и 60 ºС) равных объёмов водных растворов $CuSO_4$ ($C = 2\cdot10^{-3}$ М) и дибутилдитиофосфата натрия ($C = 1\cdot10^{-3} – 8\cdot10^{-3}$ М). Процесс может быть описан уравнением:

$$4(C_4H_9O)_2PSS^- + 2Cu^{2+} = 2(C_4H_9O)_2PSSCu^I + ((C_4H_9O)_2PSS)_2 \quad (1)$$

В результате реакции (1) образуется смесь продуктов - дибутилдисульфид и дибутилдитиофосфат меди (I), которые можно разделить при помощи селективного растворителя. Образовавшиеся гидрозоли изучали спектрофотометрически в области длин волн от 200 до 800 нм («Спекол 1300»), методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (SPECS, снабженный полусферическим анализатором электронов PHOIBOS 150-MCD-9) и методом фотонно-корреляционной спектроскопии с использованием Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания, длина волны лазерного излучения 632,8 нм, при угле рассеяния 173º).

Обсуждение результатов

Влияние концентрации ДБДТФ-ионов

В работе были проведены исследования стабильности золей в зависимости от концентрации ДБДТФ-ионов в интервале 1÷8 мМ (ммоль/л). Наиболее стабильны гидрозоли, полученные при использовании дибутилдитиофосфата натрия с концентрацией 5-8 мМ. Следует заметить, что в соответствии с реакцией (1) стехиометрической является концентрация 4 мМ, однако золи, образованные взаимодействием ДБДТФ натрия с концентрацией меньше 5 мМ, нестабильны и коагулируют. Из этого следует, что для образования стабильных золей необходим избыток дибутилдитиофосфата натрия. Образованию дибутилдитиофосфата меди соответствует максимум поглощения в оптическом спектре при 420 нм (рисунок 1).

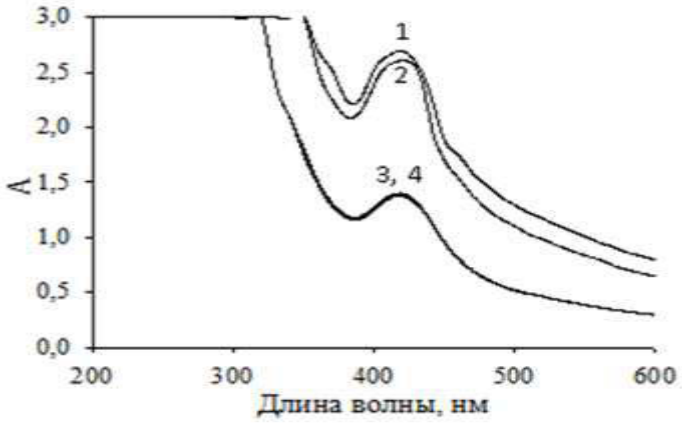


Рис. 1. Зависимость оптических спектров поглощения золей дибутилдитиофосфата меди от концентрации аниона ДБДТФ, мМ: 1 – 5; 2 – 6; 3 – 7; 4 – 8.

Для исследования размера частиц золей методом динамического рассеяния света были использованы образцы с концентрацией ДБДТФ 5-8 мМ. Рисунок 2а характеризует распределение частиц по размерам в зависимости от концентрации дибутилдитиофсфат-ионов. Видно, что при концентрации ДБДТФ равной 5 мМ образуются крупные частицы гидродинамическим диаметром около 220 нм, при увеличении концентрации исходного реагента до 8 мМ наблюдается формирование более мелких частиц со средним размером 80 нм. Причиной стабилизации золей, по нашему мнению, является адсорбция анионов на поверхности частиц (отрицательное значение дзета-потенциала поверхности частиц показано на рисунке 2б).

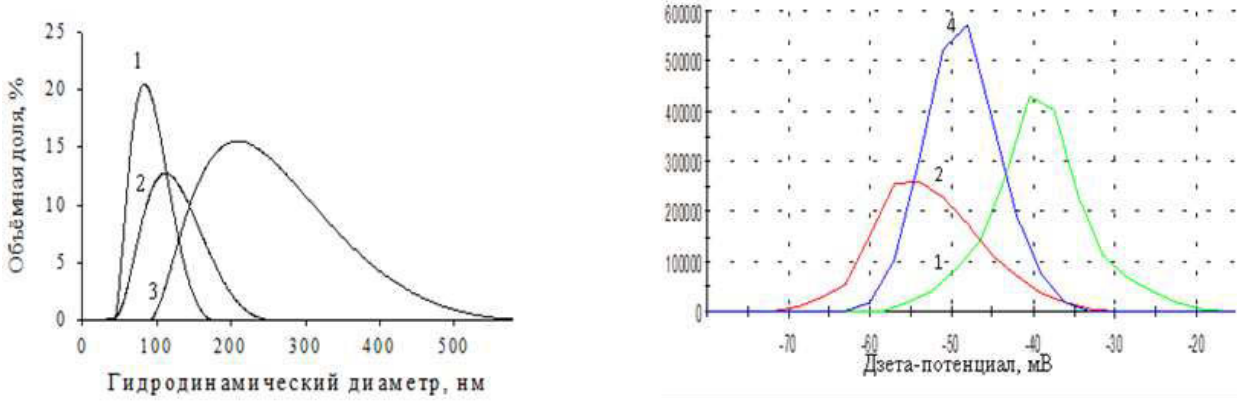


Рис. 2. Зависимость гидродинамического диаметра частиц (а) и их дзета-потенциала (б) от концентрации ионов ДБДТФ, мМ: 1 – 8; 2 – 6; 3 – 5; 4 – 7.

Влияние температуры

На начальной стадии синтеза (от 1 до 5 мин) при увеличении температуры процесса от 30 °С до 40 °С наблюдается резкое уменьшение размера частиц (от 100 нм до 50 нм), затем при увеличении температуры от 40 °С до 60 °С гидродинамический диаметр частиц начинает расти (при 50 °С – до 70 нм, а при 60 °С до 80 нм), при этом количество рассеивающих центров практически не зависит от температуры (рисунок 3). Причина этой сложной зависимости требует дополнительного изучения.

При увеличении продолжительности синтеза гидродинамический диаметр частиц в целом возрастает (рисунок 3а), особенно заметно (от 80 до 110 нм) при температуре 60°С, причём этот рост сопровождается и увеличением числа рассеивающих центров (рисунок 3б). Это означает, что выход нч дибутилдитиофосфата меди возрастает. Анализ вида полученных зависимостей позволяет предположить, что рост нч не связан с их агломерацией и имеет довольно значительную энергию активации.

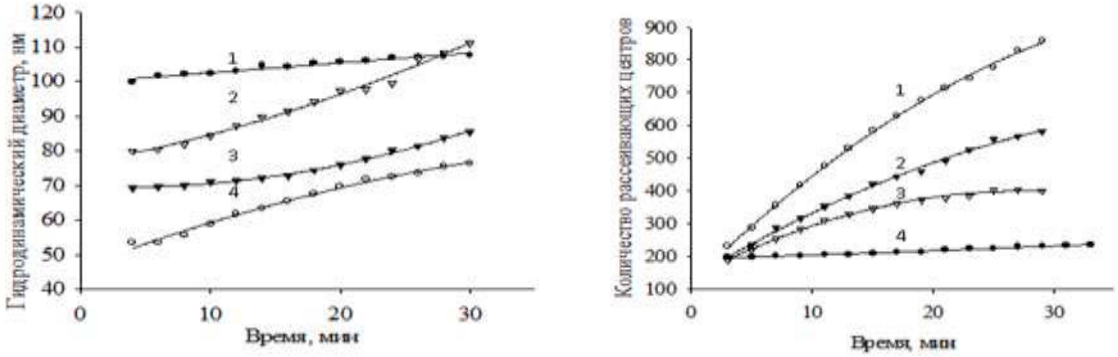


Рис. 3. Влияние температуры синтеза, °С: 1 – 30, 2 – 60, 3 – 50, 4 – 40 на динамику изменения гидродинамического диаметра частиц дибутилдитиофосфата меди (а) и количества рассеивающих центров (б).

Исследование методом РФЭС

Исследование проводилось на золях дибутилдитиофосфата меди, не очищенных от дисульфида (рисунок 4), а также после разделения продуктов синтеза селективным растворением в н-гептане (рисунок 5) (как показали проведенные нами исследования, н-гептан селективно растворяет дибутилдитиофосфат дисульфид). На основании анализа обзорных спектров неочищенного образца установили, что его элементный состав (таблица 1) характерен для смеси дибутилдитиофосфата меди (I) и дисульфида, несколько обеднённой $(ДБДТФ)_2$. При этом дисульфид в основном находится в приповерхностном слое образца (~ 20 %). Возможно, вследствие его большей летучести в условиях сверхвысокого вакуума он диффундирует к поверхности образца и частично улетучивается.

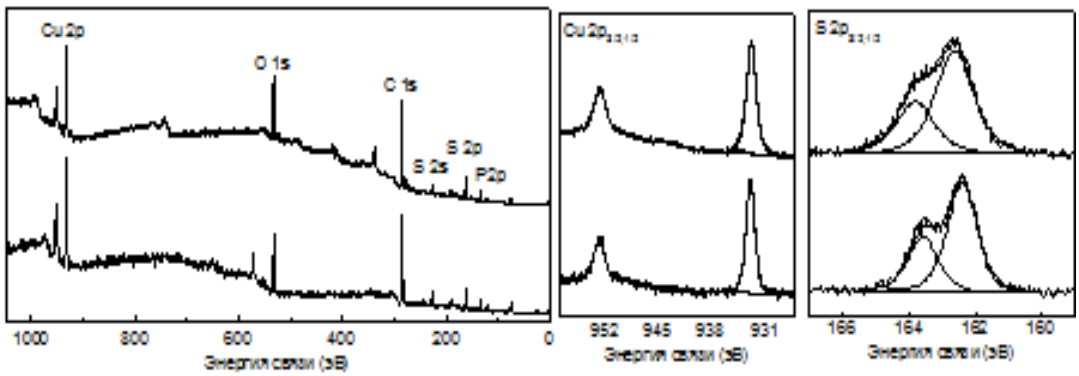


Рис. 4. Рентгенофотоэлектронные спектры золей дибутилдитиофосфата меди, не очищенных от дисульфида.

Таблица 1.

Относительные концентрации эдлементов полученных образцов, по данным РФЭС, до и после селективного растворения в н-гептане

Элемент	Cu	S	P
Неочищенный образец (рис.4)	1,0	2,8	1,5
$(ДБДТФ)_2$ (рис.5а)	-	8,1	4,1
CuДБДТФ (рис.5б)	1,0	2,2	0,9
CuДБДТФ (расч.)	1,0	2,0	1,0
CuДБТДФ + 0,5 $(ДБДТФ)_2$ (расч.)	1,0	4,0	2,0

Линия Cu $2p_{3/2}$ в спектре как очищенного, так и не очищенного образцов представлена компонентой при 932,5 эВ характерной для соединений меди (I), что также подтверждает положение пика Оже-спектра Cu L_3MM при 915,4 эВ (не приводится). Линия S 2p может быть разложена на две компоненты: основную с энергией связи 162.4 эВ и второстепенную (вклад около 5 %) при 163,6 эВ, что хорошо согласуется с опубликованными данными для исходного дибутилдитиофосфата натрия.

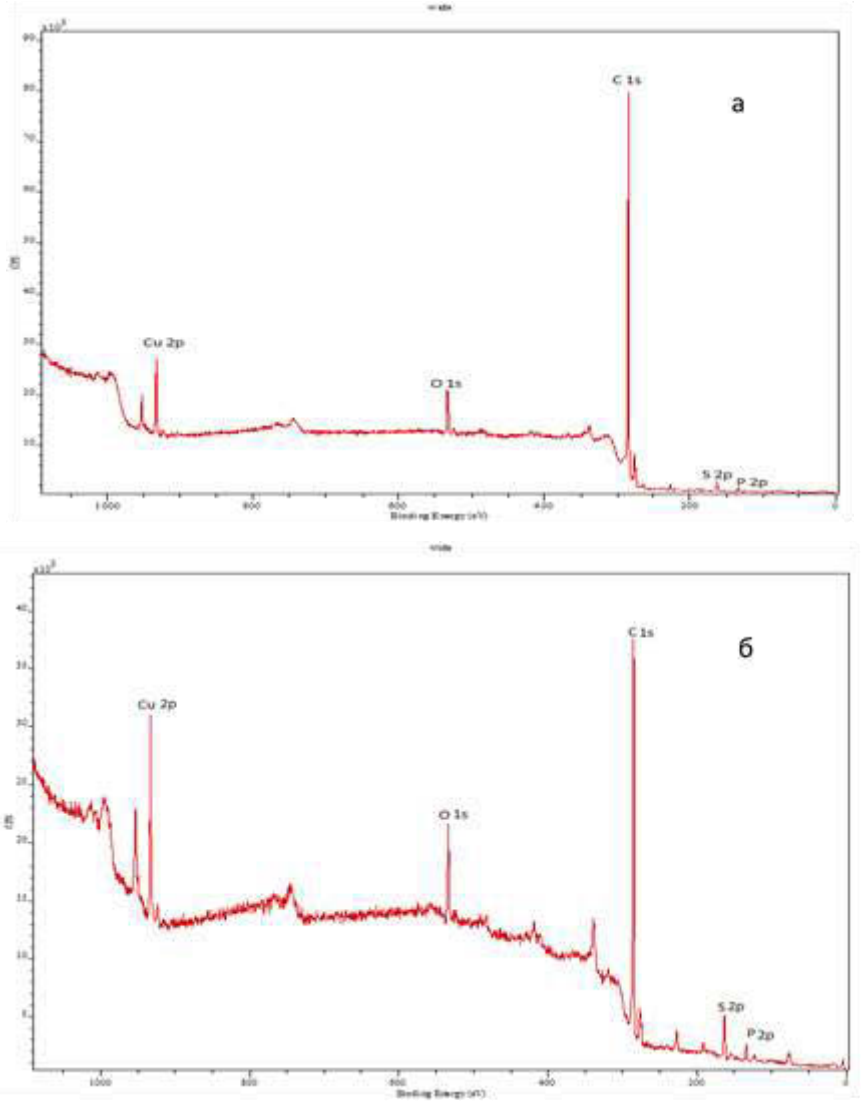


Рис. 5. Рентгенофотоэлектронные спектры дисульфида (а) и дибутилдитиофосфата меди (б).

Заключение

В ходе исследования изучено влияние различных факторов на процесс получения наночастиц дибутилдитиофосфата меди (I) и определены условия синтеза стабильных гидрозолей дибутилдитиофосфата меди: концентрация меди – 2 мМ, концентрация ДБДТФ-ионов – 6-8 мМ, температура 40 °С, время синтеза 10-15 мин. Установлено, что гидродинамический диаметр полученных нч в зависимости от условий синтеза варьируется в интервале от 50 до 100 нм. Подобраны условия разделения продуктов реакции (дибутилдитиофосфата меди и дисульфида) и проведено их раздельное изучение методом РФЭС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамов А.А. Флотационные методы обогащения. - М.: Недра, 1993. - 412 с.
2. Рябой В.И., Асончик К.М., Полькин В.Н., Полтавская Л.М., Репина Н.В. Применение селективного собирателя при флотации медно-цинковых руд // Обогащение руд. - 2008. - № 3. - С. 20-22.

PREPARATION AND CHARACTERISATION OF COPPER DIBUTYL DITHIOPHOSPHATE NANOPARTICLES

D.I. Saikova

Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

Here, we examined the formation of copper dibutyl dithiophosphate nanoparticles in reaction of aqueous solutions of cupric sulfate and sodium dibutyl dithiophosphate. In spite of wide application and prospects of metal dibutyl dithiophosphate in many fields, no attempts have been made to synthesize nanoparticles and to study colloidal solutions of insoluble heavy metal dibutyl dithiophosphate, in particular, copper.

Sodium dibutyl dithiophosphate, salt of the O-esters of phosphorodithioic acid and the butyl alcohol is widely used as collector in the froth flotation of metal sulfide ores in mineral processing and hydrometallurgy. Such the research is an important for understanding the behavior and role of aquatic copper dibutyl dithiophosphate nanoparticles formed, unintentionally but almost inevitably, in the flotation slurries, tail dumps and wastewaters of concentrating mills.

The obtained nanoparticles were characterized using UV-vis absorption, dynamic light scattering (DLS), zeta potential measurement and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

In typical procedure of copper dibutyl dithiophosphate synthesis, 5 mL of $2 \cdot 10^{-3}$ M $CuSO_4$ solution were added to 5 mL of sodium dibutyl dithiophosphate solution which concentration varied from $1*10^{-3}$ M to $8*10^{-3}$ M; the reaction mixture became yellow in several seconds. The obtained sols stabled at a concentration of sodium dibutyl dithiophosphate equal to $5*10^{-3}$ – $8*10^{-3}$ M were loaded into a cell for UV-vis absorption spectroscopy, dynamic light scattering (DLS), or zeta potential measurements.

The spectrum of dibutyl dithiophosphate doesn't display absorption maxima but broad maxima at 420 nm determining the yellow color of the hydrosol from S – Cu bonds emerged during the interaction between cupric and dibutyl dithiophosphate ions (Fig. 1).

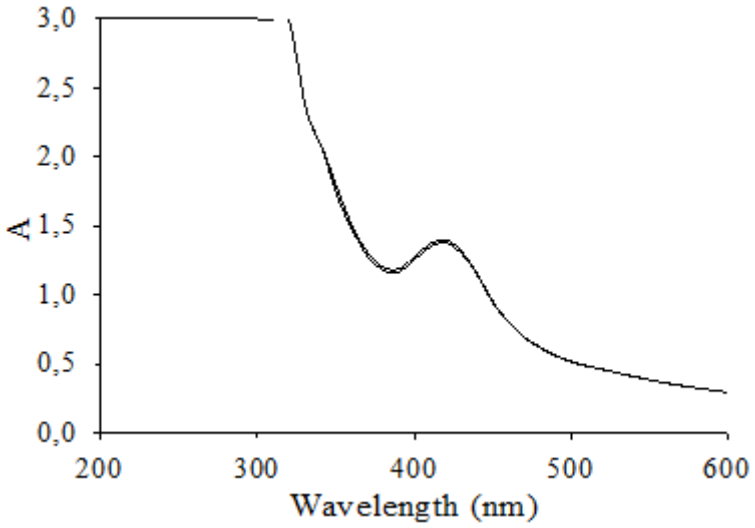


Fig. 1. Typical UV-vis absorption spectrum of copper dibutyl dithiophosphate sol

The effect of the concentrations and molar ratios of the reagents, and also the temperature on the hydrodynamic diameter of the $(C_4H_9O)_2PSSCu$ nanoparticles, was evaluated. It was found that optimal conditions for preparation of hydrosols of copper dibutyl dithiophosphate nanoparticles with high stability were as follows: copper concentration – $(1\text{-}2) \cdot 10^{-3}$ M, molar ratio Cu^{2+} / $(C_4H_9O)_2PSS$ = 0,25-0,40, temperature 40-50 °C, synthesis time 10-15 min.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ДИБУТИЛДИТИОФОСФАТА СВИНЦА

Д.И. Чистяков, Д.И. Сайкова

Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

В современной горно-металлургической промышленности для обогащения руды наиболее часто применяется процесс флотации, основанный на гидрофобности мелко измельченной руды. Техника флотации разработана так тщательно, что надлежащим подбором примешиваемых жидкостей можно отделить каждый полезный минерал от пустой породы.

При флотации сульфидных минералов в качестве эффективных собирателей применяют ксантогенаты и диалкилдитиофосфаты (аэрофлоты) щелочных металлов. Их использование позволяет повысить извлечение мелкодисперсных частиц сульфидов, содержащих цветные и благородные металлы. Кроме того, дитиофосфаты проявляют селективные свойства при отделении сульфидов цветных металлов от сульфидов железа (пирит, пирротин, арсенопирит), а также эффективны при разделении коллективных концентратов, поскольку легче, чем ксантогенат, десорбируются с поверхности минералов. Собиратели не только образуют соединения с металлами непосредственно на поверхности минералов, взаимодействие может происходить и в растворе, поскольку в ходе измельчения минералы поверхностно окисляются, а ионы металла переходят в раствор. Формирующиеся наночастицы накапливаются на поверхности минералов и формируют особый микрорельеф, который может оказывать влияние на прилипание пузырька воздуха к минеральной поверхности, а, следовательно, на повышение эффективности и скорости флотации. Положительное влияние аэрофлотов на эффективность флотации объясняется особой устойчивостью их соединений с тяжелыми металлами, зачастую имеющих структуру хелатов. Однако на российских предприятиях, в отличие от зарубежных, аэрофлоты находят довольно ограниченное применение [1-2].

Диалкилдитиофосфаты цветных металлов также используются как антиокислительные и противокоррозионные присадки к маслам и в производстве резины. Высокая эффективность этих веществ определяется тем, что антиокислительные свойства их, обусловленные наличием серы, дополняются противокоррозионным действием фосфора.

Диалкилдитиофосфаты металлов, в частности свинца, исследованы в недостаточной степени, а имеющиеся данные в основном относятся к продуктам, полученным в неводных растворителях или к твёрдым соединениям [2]. В литературе практически отсутствуют результаты, касающиеся получения и исследования наночастиц диалкилдитиофосфатов свинца, а именно высокодисперсные частицы играют важную роль при флотации.

Таким образом, целями данной работы являются разработка методики синтеза наноразмерных частиц дибутилдитиофосфата свинца при взаимодействии исходных растворов дибутилдитиофосфата натрия и $Pb(NO_3)_2$ и изучение полученных наночастиц (нч) методами оптической спектроскопии и фотонно-корреляционной спектроскопии.

Экспериментальная часть

В работе применялись следующие реагенты: нитрат свинца (II), соответствующий квалификации «ч.д.а»; дибутилдитиофосфат натрия «техн.» (ДБДТФ натрия), дистиллированная вода. ДБДТФ натрия предварительно очищали по следующей методике: 1 г исходного вещества растворяли в 1 л дистиллированной воды и отфильтровывали под вакуумом. Далее проводили исследование очищенного раствора на содержание общего и органического фосфора в соответствии с РД 52.24.452-2011. По результатам анализа, чистота ДБДТФ составила 90 %.

Наночастицы дибутилдитиофосфата свинца получали простым сливанием равных объемов водных растворов $Pb(NO_3)_2$ (0,4÷2 ммоль/л (мМ)) и предварительно очищенного

дибутилдитиофосфата натрия (RSNa, концентрация 1 – 8 ммоль/л) при различных температурах (30÷60 °С). Время синтеза составляло 15÷30 мин. Реакция протекает в соответствии с уравнением:

$$Pb^{2+} + 2(C_4H_9O)_2PSS^- = Pb((C_4H_9O)_2PSS)_2, \quad (1)$$

Образовавшиеся гидрозоли изучали спектрофотометрически («Спекол 1300») в диапазоне длин волн 200 – 800 нм, методом рентгеновской фотоэлектронной спектрометрии (РФЭС) (SPECS, снабженный полусферическим анализатором электронов PHOIBOS 150-MCD-9) и методом просвечивающей электронной микроскопии (Hitachi TEM system). Распределение частиц по размерам определяли методом фотонно-корреляционной спектроскопии с использованием Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания, длина волны лазерного излучения 632,8 нм, при угле рассеяния 173° в термостатируемой ячейке при необходимой температуре)**.** В качестве выходного параметра использовался средний объемный размер (Z_{av}).

Обсуждение результатов

Влияние концентраций исходных реагентов и времени синтеза

При сливании исходных реагентов ($C(Pb(NO_3)_2)$ = 2 мМ), предварительно нагретых в течение 20 мин на водяной бане до заданной температуры, образовывался золь белого цвета, устойчивый при любых использованных концентрациях ДБДТФ. Полученные гидрозоли изучали спектрофотометрически в области длин волн 200-800 нм в кварцевой кювете с длиной оптического слоя 1 см. При необходимости проводили разбавление образцов перед измерением дистиллированной водой. В оптическом спектре полученных золей наблюдается максимум поглощения при длине волны 320 нм, что, в соответствии с литературными данными [3], доказывает образование дибутилдитиофосфата свинца (рис. 1).

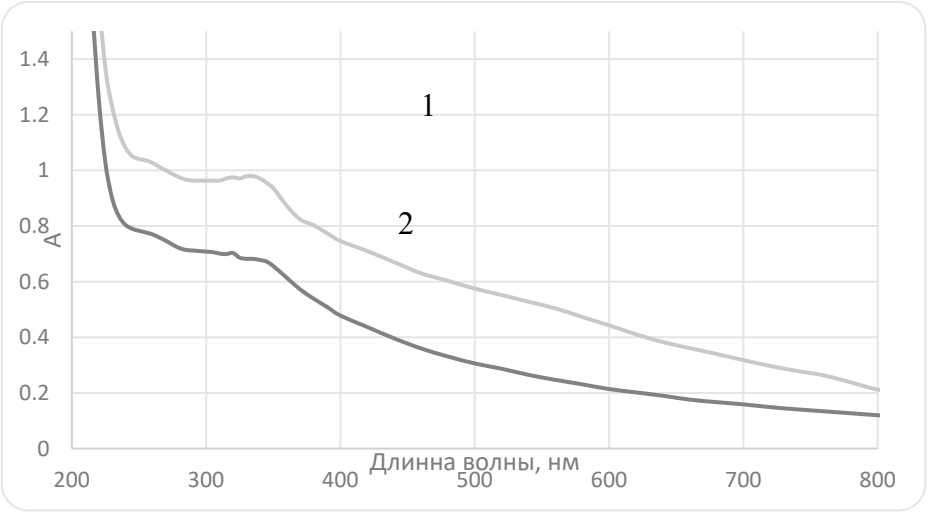


Рис. 1. Вид оптических спектров поглощения золей дибутилдитиофосфата свинца при концентрации ДБДТФ 1 – 8 мМ, 2 – 5 мМ и $Pb(NO_3)_2$ 2 мМ.

Определение гидродинамического диаметра нч показало, что для формирования стабильных гидрозолей необходимо не менее 15 минут. Однако при увеличении времени синтеза более 30 минут наблюдается агрегация частиц. Установлено также, что значительное снижение гидродинамического диаметра частиц наблюдается при уменьшении концентрации исходных реагентов в пять раз при постоянном молярном отношении $Pb(NO_3)_2$:ДБДТФ, равном 2,5 (рис. 2). В дальнейших опытах использовали следующие концентрации: 0,4 мМ $Pb(NO_3)_2$ и 1 мМ ДБДТФ.

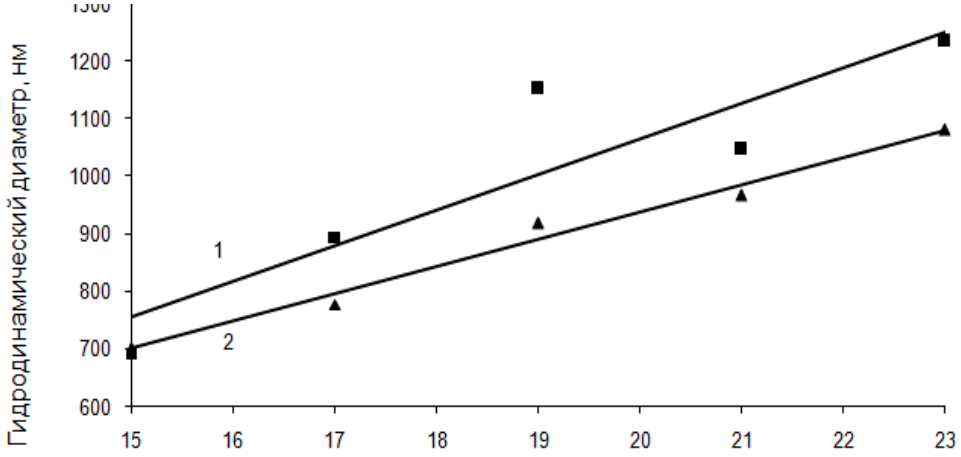


Рис. 2. Зависимость гидродинамического диаметра частиц дибутилдитиофосфата свинца от времени (температура 60°С). Концентрации исходных реагентов: 1 – $2*10^{-3}$М $Pb(NO)_3$ и $5*10^{-3}$ М ДБДТФ, 2 – $0,4*10^{-3}$М $Pb(NO)_3$ и $1*10^{-3}$ М ДБДТФ

Влияние температуры

При увеличении температуры синтеза от 30 до 60°С наблюдался рост гидродинамического диаметра частиц с 600 до 800 нм, а также заметное снижение количества рассеивающих центров, что говорит об агрегации и снижении выхода частиц (рис. 3).

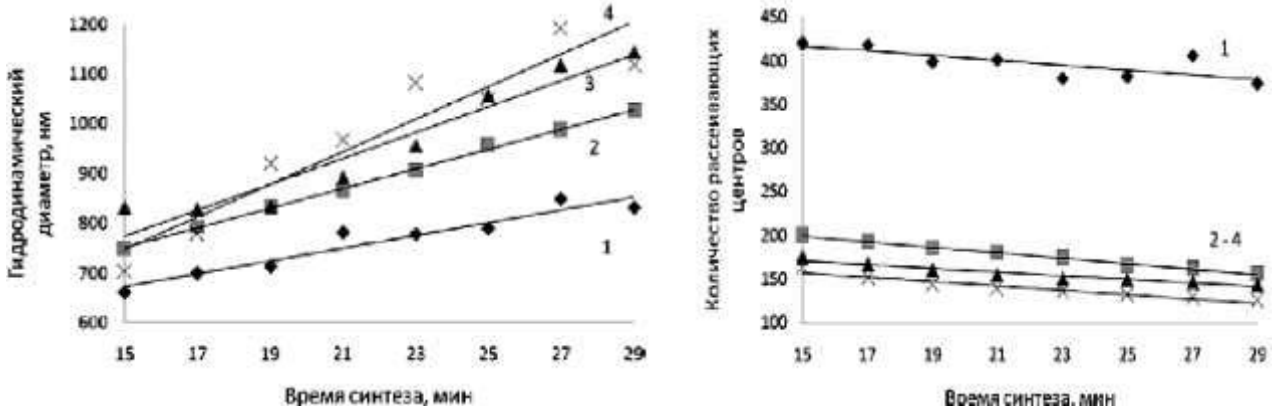


Рис. 3. Влияние температуры синтеза 1 – 30, 2 – 40, 3 – 50, 4 – 60 °С на динамику изменения гидродинамического диаметра нч (а) и количества рассеивающих центров (б) ($0,4*10^{-3}$М $Pb(NO)_3$ и $1*10^{-3}$ М ДБДТФ)

По данным фотонно-корреляционной спектроскопии, получены частицы субмикронного размера, однако, исследование методом ПЭМ показывает, что реальный размер частиц меньше их гидродинамического диаметра и равен 50-60 нм (рис. 4), однако они формируют глобулы размером 150-200 нм.

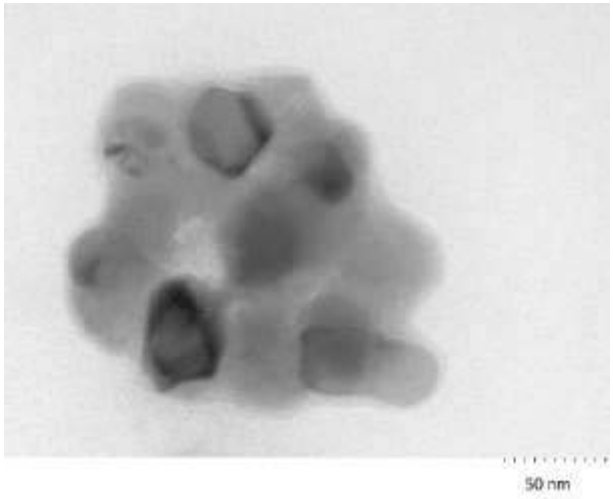


Рис. 4. Микрофотография наночастиц дибутилдитиофосфата свинца

Была предпринята попытка разбить агрегаты на более мелкие частицы, воздействуя на них ультразвуком. Наблюдалось уменьшение размера частиц, однако эффект оказывался кратковременным и, спустя некоторое время после прекращения воздействия ультразвука, частицы возвращались к прежним размерам (рис. 5).

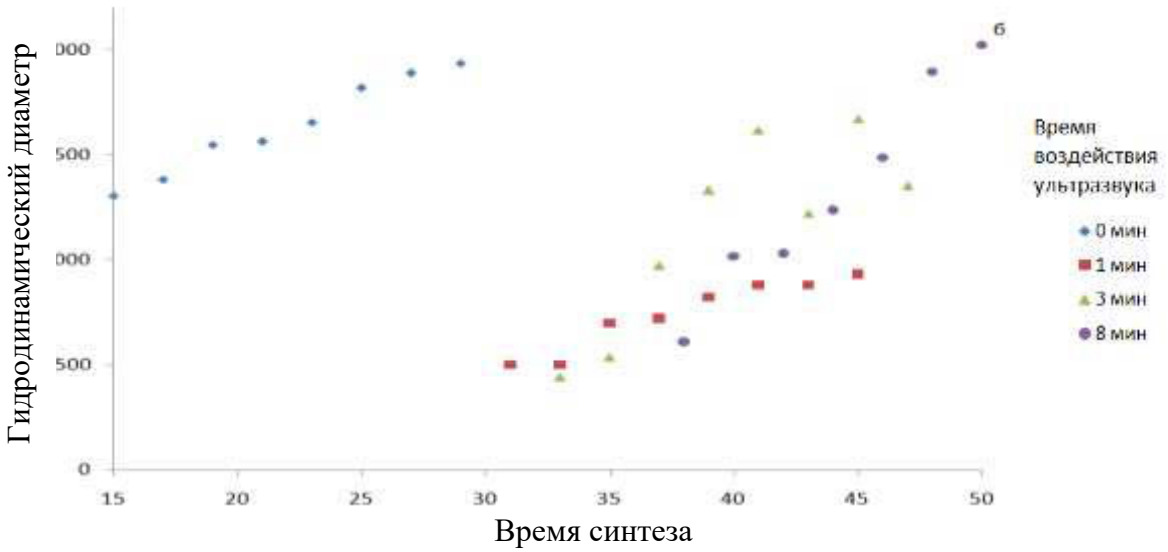


Рис. 5. Динамика изменения гидродинамического диаметра частиц при воздействии ультразвука (температура 60 °С, $0{,}4*10^{-3}$М $Pb(NO)_3$ и $1*10^{-3}$ М ДБДТФ)

Частицы полученного золя исследованы методом РФЭС (рис.6). Максимум Pb $4f_{7/2}$ на полученных рентгенофотоэлектронных спектрах, соответствующий энергии связи 138,4 эВ, характерен для свинца в степени окисления +2 (рис. 6а). Линия S 2p может быть разложена на две компоненты: основную с энергией связи 162.4 эВ и второстепенную при 163,6 эВ, что хорошо согласуется с опубликованными данными для исходного дибутилдитиофосфата натрия (рис. 6б). Остальные линии (фосфора, кислорода, углерода, не приводятся) также соответствуют полосам в спектре дибутилдитиофосфата. Таким образом, РФЭС подтверждает состав полученного продукта – $Pb((C_4H_9O)_2PSS)_2$.

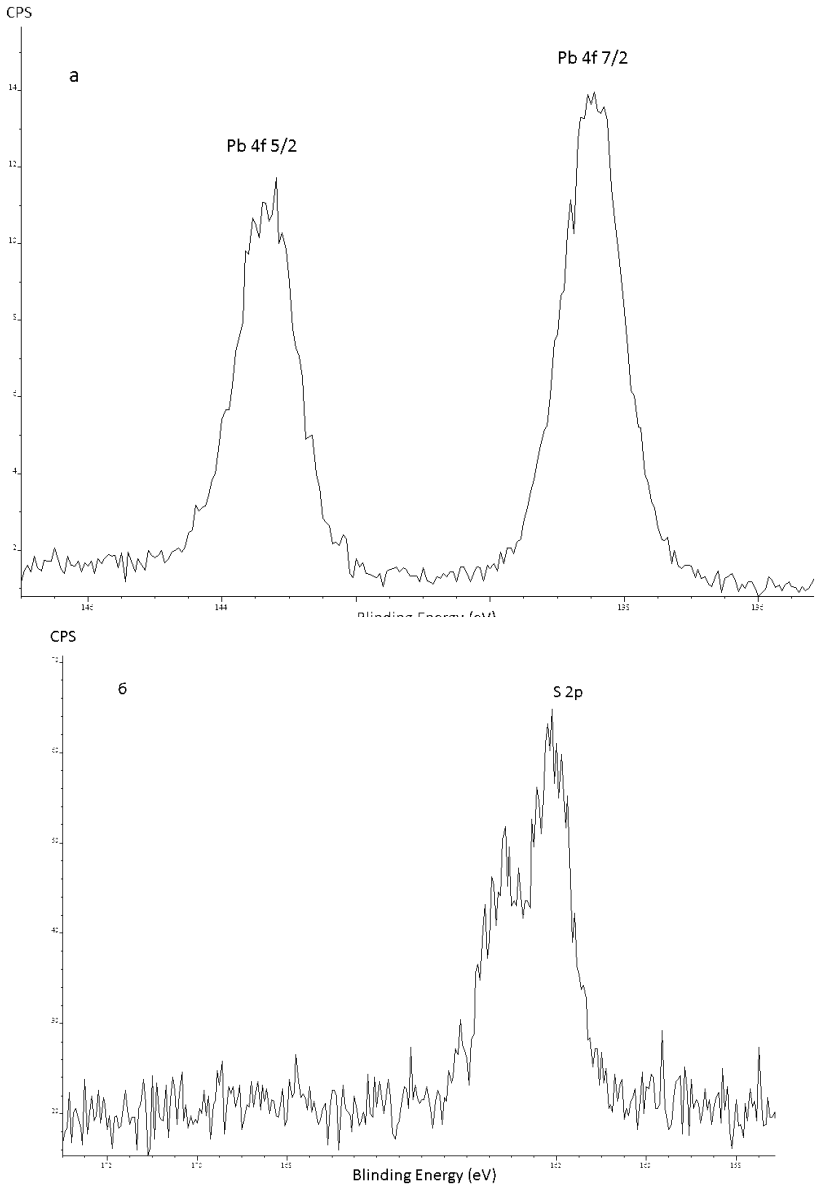


Рис. 6. Рентгенофотоэлектронные спектры свинца (а) и серы (б).

Заключение

В ходе исследования изучено влияние различных факторов (концентраций и молярного отношения исходных реагентов, температуры и времени синтеза и т.д.) на выход частиц дибутилдитиофосфата свинца и их гидродинамический диаметр и найдены оптимальные условия процесса: концентрации $Pb(NO_3)_2$ – 0,4 ммоль/л и ДБДТФ 1 ммоль/л, время синтеза 15 мин, температура 30 °С. Размер полученных частиц, по данным фотонно-корреляционной спектроскопии, 700- 800 нм, а в соответствии с ПЭМ, 50-60 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамов А.А. Флотационные методы обогащения. - М.: Недра, 1993. - 412 с.
2. Рябой В.И., Шендерович В. А., Кретов В.П. Применение аэрофлотов при флотации руд // Обогащение руд. - 2005. - №6. - С.43-44.
3. Arnswald W. Untersuchungen über substituierte Dithiophosphate II. Mitteilung. Bildung der Metall-Diäthyldithiophospliate und ihre Extrahierbarkeit aus mineralsauren Lösungen // Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie. – 1962. – V.185. – P. 179–201.

OBTAINING AND DESCRIPTION OF LEAD DIBUTYL DITHIOPHOSPHATE NANOPARTICLES

D. I. Chistyakov, D. I. Saikova

Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

The use of dithiophosphates for the froth flotation of sulphide ores makes it possible to increase the extraction of all sulfide minerals separation and provides more robust separation of non-ferrous metals from iron. When the collectors interact with metals, nanoparticles can be formed which positively influence flotation. Dithiophosphates of lead are have poorly been explored and there are few papers related to non-aqueous solvents or solid compounds. The purpose of this paper is to develop a method of the synthesis of lead dibutyl dithiophosphate nanoparticles and their characterization. The particles were prepared by mixing of equal volumes of aqueous solutions of $Pb(NO_3)_2$ and purified sodium dibutyl dithiophosphate (RSNa) at various temperatures. The reaction proceeds according to the equation:

$$Pb^{2+} + 2(C_4H_9O)_2PSS^- = Pb((C_4H_9O)_2PSS)_2, \quad (1)$$

The hydrosols formed were studied using UV-vis absorption, dynamic light scattering (DLS), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Figure 1 shows UV-vis absorption spectra of the sols and the typical TEM micrograph of the particles.

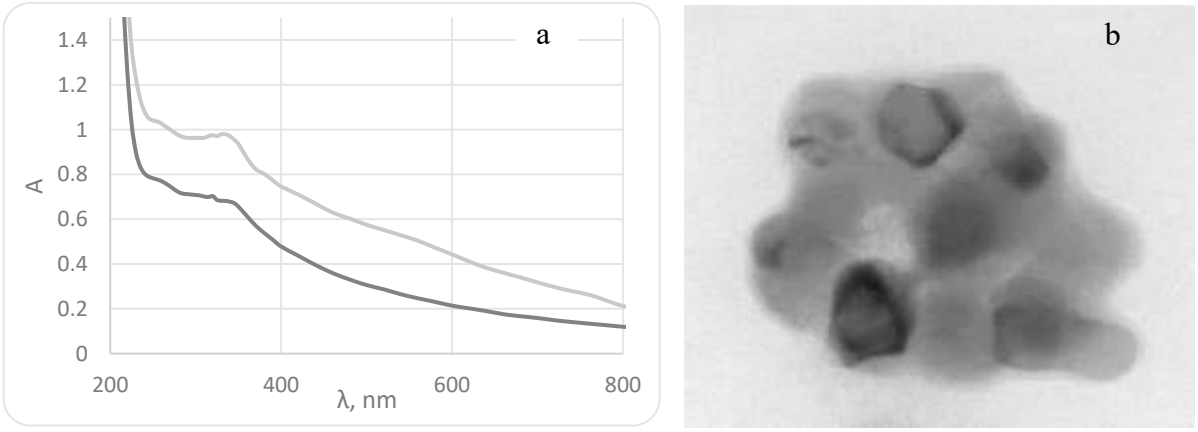


Fig. 1. a) UV-vis absorption spectra and b) typical TEM micrographs of lead dibutyl dithiophosphate particles

The influence of concentrations, temperature and time on the synthesis of particles was studied. The optimal process conditions were found: concentrations of $Pb(NO_3)_2$ – 0.4 mmol/l and dibutyl dithiophosphate 1 mmol/L, synthesis time 15 min, temperature 30 °C. The size of the obtained particles is 50 ± 60 nm.

XI КОНФЕРЕНЦИЯ «МЕТАЛЛУРГИЯ ЦВЕТНЫХ, РЕДКИХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ»

XI CONFERENCE «METALLURGY OF NON-FERROUS, RARE EARTH AND PRECIOUS METALS»

Раздел II
МЕТАЛЛУРГИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Part II
METALLURGY OF PRECIOUS METALS

РЕШЕНИЯ BASF ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОБОГАЩЕНИЯ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД

Камкин Р.И., Александров П.В., Фролов В.С.

ООО «БАСФ», г. Москва, Россия

Постепенное снижение качества и усложнение минералогического состава золотосодержащих руд делает всё более актуальным применение специализированных реагентов для повышения эффективности их обогащения. Общий пакет реагентов для обогащения руд предлагаемых концерном BASF включает в себя химикаты для интенсификации и повышения эффективности основных переделов цикла обогащения: это интенсификаторы мокрого размола, флотационные реагенты и экстрагенты, пеноподавители и антискаланты, коагулянты и флокулянты, пылеподавители, связующие добавки и модификаторы реологических свойств. Многие из этих продуктов могут существенно улучшить эффективность переработки золотосодержащих руд, особенно если речь идёт о глинистых рудах.

В частности, для этапов мокрого измельчения и последующего цианирования глинистых руд разработаны реагенты-пептизаторы, которые, благодаря снижению вязкости глинистой пульпы, позволяют интенсифицировать процесс измельчения и в случае необходимости – повысить тонину помола, либо отношение Т:Ж. Также, снижение вязкости пульпы благоприятно сказывается на показателях гравитационного обогащения, в частности – работе центробежных концентраторов. В свою очередь, увеличение тонины помола и диспергация глинистых частиц позволяет интенсифицировать процесс цианирования и достигнуть более высокого извлечения. Перспективным также является применение пептизаторов при флотационном обогащении глинистых руд: благодаря диспергации глинистых частиц повышается эффективность работы собирателей, и достигается более высокое извлечение и качество концентрата.

Одной из новых разработок BASF является деактиватор железа для флотационного обогащения золотосодержащих руд. Известно, что в процессе мокрого размола поверхность золотин подвержена пассивации плёнками гидроксида железа. Предлагаемый реагент обеспечивает эффективное связывание ионов железа в комплексы, предотвращая пассивацию поверхности золотин. Согласно результатам проведённых испытаний, использование данного деактиватора позволяет одновременно повысить извлечение золота и качество концентрата.

Для предприятий, использующих технологию кучного выщелачивания, актуально использование поверхностно-активных добавок BASF, позволяющих улучшить смачивание и ускорить проникновение раствора по капиллярам. Результаты промышленных испытаний подобной добавки производства BASF показали, что в случае использования добавки, извлечение золота в раствор повысилось на 12 %, при том, что время выщелачивания сократилось на 40 %.

Вторым предложением BASF для технологий кучного выщелачивания являются органические связующие для окускования руды. Преимущества этих связующих по сравнению с традиционно используемым портландцементом и известью заключаются в увеличении скорости перколяции, повышении механической прочности штабеля и существенном снижении расхода связующего, что в ряде случаев может привести к снижению общих затрат. В частности, согласно результатам проведённых лабораторных испытаний, использование связующего BASF Alcotac CB6 с расходом 1250 г/т эквивалентно расходу для этих же целей портландцемента на уровне 30 кг/т. При этом, по результатам испытаний, механическое разрушение гранул снижается вдвое.

Для повышения эффективности процесса складирования хвостов на ряде предприятий в России и СНГ опробована и внедрена технология Rheomax® ETD. Помимо решения насущной задачи повышения чистоты и увеличения количества оборотной воды, применение данной

технологии способствует увеличению срока эксплуатации и безопасности эксплуатации хвостохранилища. Увеличению срока службы способствуют такие факторы как возможность уменьшения объёма пруда оборотной воды, возможность формирования устойчивого основания для наращивания высоты дамбы, а также увеличение количества откачиваемой оборотной воды и возможность вывоза обезвоженного материала. Повышению безопасности эксплуатации хвостохранилища способствует уменьшение объема воды, содержащейся в хвостохранилище, повышение предела сдвига грунта, обработанного реагентом Rheomax® ETD а также возможность начинать рекультивацию отработанных участков вскоре после прекращения намыва. Также, всё это, в конечном итоге, должно способствовать снижению стоимости страхования риска прорыва дамбы. Имеется положительный опыт устранения повышенного дренирования воды сквозь тело дамбы с помощью технологии Rheomax® ETD.

BASF SOLUTIONS FOR IMPROVING OF GOLD BEARING ORE BENEFICIATION EFFICIENCY

R.I. Kamkin, P.V. Alexandrov, V.S. Frolov

«BASF», Moscow, Russia

Due to gold bearing ores quality is gradually decreasing, using of special additives improving ore beneficiation efficiency became more and more actual. The broad BASF portfolio for ores beneficiation includes grinding aids, flotation reagents and extractants, defoamers and antiscalants, coagulants and flocculants, dust suppressants, binders and rheology modifiers. Some of these chemicals could improve gold recovery, especially in case of clay containing ores beneficiation.

Particularly, for wet grinding and further cyanidation of clay ores BASF offers dispersants which help to intensify grinding process and, if required, to increase thin particles output and solid/liquid ratio. Decreasing of slurry viscosity also has positive impact on gravitation beneficiation processes, particularly – on centrifugal concentrators work. Increasing of thin particles content and clay particles dispergation, in its turn, allows to intensify cyanidation process. Another perspective direction of dispersants application is using of them on flotation: due to clay particles dispergation a collector work could be improved and both better recovery and concentrate quality could be achieved.

One of the new BASF developments is iron deactivator for gold bearing ores flotation. Reagent is effectively bind iron to complex ions and prevent a gold surface passivation by hydroxide films. According to the results of laboratory trials, using of this iron deactivator allow to improve gold concentrate quality and simultaneously to increase metal recovery.

A heap leaching process could be improved by using of special surfactant additives which facilitates ore surface wetting and accelerates solution penetration to the capillaries. Results of industrial trials showed that BASF surfactant addition lead to gold recovery increasing up to 12 % with leaching time shortage by 40 %.

Another BASF solution for heap leaching process is organic binders for clay ore agglomeration. Their advantages in comparison with non-organic additives (Portland cement, lime) are better percolation speed, pile mechanical strength and significantly lower binder consumption. According to the laboratory trials results, BASF Alcotac® CB6 binder with dose rate 1250 g\t is equal to Portland cement consumption of 30 kg\t, but mechanical destruction of granules in case of organic binder using is twice lower.

For improvement of tailings disposing process some enterprises in Russia and CIS region are already tried and implemented BASF Rheomax® ETD technology. This technology not only promotes water recovery increasing but also helps to extend tailings area lifetime and improve safety of its maintenance. Lifetime could be increased due to possibility of decreasing process water pond area, formation of steady base (beach) for increasing of dam wall height, increasing of process water recovery and possibility of excavation dewatered tailings and their disposing separately. Maintenance safety could be improved due to decreasing of total water volume, stored in the tailings pond, increasing of yield stress of tailings treated by Rheomax® ETD and possibility to conduct remediation work of used areas in short time after cessation of tailings disposing. Also, all these factors could lead to decreasing of insurance payments for risk of dam breakthrough. For today, positive experience of eliminating water drainage through dam body using Rheomax® ETD technology exist inside BASF Mining Solutions team.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЫСОТЫ СЛОЯ ОТСЫПАЕМОЙ РУДЫ НА ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАЗАХСТАНА

О.Ю. Браилко, Н.В. Сизикова, Д.Б. Касымова

Филиал РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан» «ВНИИцветмет», г. Усть-Каменогорск, Казахстан

Золото, извлеченное так называемым способом кучного выщелачивания, составляет существенную долю в общемировом производстве золота [1-7]. Первое промышленное применение процесса кучного выщелачивания относится к концу 60-х годов прошлого века, когда компания «Карлин Голд Майнинг» (США) на рудниках золотого пояса Карлинг Трейд организовала крупные полевые эксперименты.

Предпосылками для разработки метода кучного выщелачивания золота явились постоянное снижение его массовой доли в перерабатываемых рудах и стремление обеспечить максимальное извлечение золота из недр путем вовлечения в технологический процесс бедных и забалансовых руд.

Успешное применение способа кучного выщелачивания предполагает высокую проницаемость руд после того, как они будут подвергнуты дроблению или другим видам обработки и сложены в штабель. При этом ставится цель обеспечения равномерного распределения цианидного выщелачивающего раствора при его просачивании через штабель.

Глинистые породы снижают проницаемость рудного слоя, что является неблагоприятным фактором для процесса кучного выщелачивания, который необходимо учитывать при исследованиях и проектировании.

Наиболее приемлемый способ решения данной проблемы – агломерирование (гранулирование, окомкование) рудной массы, позволяющий получить проницаемый и однородный по крупности материал для кучного выщелачивания.

Преимущества, получаемые от окомкования, состоят в следующем:

- равномерное распределение раствора через рудную массу в штабеле;
- повышение плотности орошения поверхности руды;
- возможность более мелкого дробления руды;
- возможность доступа в штабель кислорода воздуха, необходимого для ускорения процесса выщелачивания металлов;
- снижение остаточной влажности руды после отключения орошения;
- улучшение стабильности штабеля, что позволяет отсыпать более высокие ярусы.

Единственным недостатком агломерации является повышение эксплуатационных расходов на оборудование и реагенты.

Процесс окомкования (агломерации) находит широкое применение в практике кучного выщелачивания при переработке золотосодержащих руд.

В настоящее время в Республике Казахстан насчитывается более двух тысяч месторождений и проявлений золота, из них разведанных около 200 и эксплуатируемых не менее 70 [8]. Запасы золота сосредоточены в 199 месторождениях, в том числе 127 коренных месторождениях, 40 комплексных и 32 россыпных [9-10].

По запасам золота в официальных резервах, согласно рейтингу, составленному международной экспертной организацией «World Gold Council» в мае 2017 года, Казахстан занимает 21 место (267,7 тонн).

По данным аналитической оценки экспертов Ассоциации горнодобывающих и горнометаллургических предприятий РК (АГМП), запасы золота в республике составляют 2267 тонн, из них 1159 тонн – запасы категории $A+B+C_1$, т.е. руды, поставленные на баланс и готовые к добыче.

По состоянию на 1 января 2012 года, основные запасы золота (категории $A+B+C_1$) сосредоточены у таких крупных компаний, как ТОО «Казцинк» (32 %), ТОО «Корпорация Казахмыс» (19 %), ТОО «Бакырчикское ГДП» (18 %), АО «ГМК Казахалтын» (5 %), АО «Майкаинзолото» и ТОО «Коксай Музбель» (по 3 %) и других [11].

Исследования и разработка технологий переработки золотосодержащих руд методом кучного выщелачивания с применением операции окомкования являются одним из основных направлений деятельности института ВНИИцветмет на протяжении уже более, чем 10-ти лет.

Проведение в институте лабораторных исследований по кучному выщелачиванию, как правило, включает следующие основные этапы (некоторые из них могут проводиться параллельно):

– проведение тестов по бутылочному выщелачиванию на руде различной крупности;
– проведение тестов по определению показателей перколяции раствора через слой руды;
– проведение тестов по определению возможности проведения предварительного окомкования руды;
– проведение тестов по перколяционному выщелачиванию в лабораторных колоннах (диаметр – 0,195 м, высота – 1,78 м) в замкнутом цикле, т.е. с переработкой растворов по сорбционной схеме;
– разработка регламента на проектирование.

На основании результатов проведенных исследований в лаборатории технологических испытаний минерального сырья ВНИИцветмета разработаны технологические регламенты на переработку руд ряда казахстанских месторождений методом кучного выщелачивания (Кулуджун, Долинное, Бозшаколь и др.).

В настоящей работе приведены результаты исследований, проведенных во ВНИИцветмете с целью определения максимально возможного извлечения золота при кучном выщелачивании золотосодержащей руды месторождения Казахстана в зависимости от высоты слоя отсыпаемой руды.

Исследования проводились на золотосодержащей пробе руды с содержанием золота 1,5-1,8 г/т.

Рудные минералы представлены в изученной пробе пиритом, арсенопиритом, единичными зернами халькопирита, гетитом, благородные металлы – электрумом.

В составе пробы обнаружены следующие нерудные минералы: кварц, полевые шпаты (анортит), мусковит, клинохлор и шамозит из группы хлоритов. Глины представлены нонтронитом.

Согласно результатам рационального анализа, содержание свободного золота в пробе руды, измельченной до 86,4 % класса минус 0,071 мм составляет 22,8 % (отн.), из которых 22,2 % (отн.) представлено золотинами с чистой поверхностью и 0,6 % (отн.) – золотинами, покрытыми оксидными пленками. Содержание золота в сростках составляет 68,9 % (отн.). С сульфидными минералами ассоциировано 1,1 % (отн.) золота, с пустой породой – 7,2 % (отн.).

Исследования перколяционных характеристик руды исходной крупности показали, что руды характеризуется низким значением скорости перколяции (не более 78 $дм^3/(час \cdot м^2)$), и фильтруемость в целом можно охарактеризовать, как неудовлетворительную. Лабораторная установка для определения перколяционных свойств руды показана на рисунке 1.

На основании результатов тестов по перколяции на агломерированном материале, в качестве оптимального для загрузки в лабораторные колонны был принят вариант окомкования руды с расходом цемента на агломерацию 7,5 кг/т, извести – 1,0 кг/т руды при влажности материала 17%.

Испытания по выщелачиванию агломерата крупностью $P_{72,7}$ = 20 мм проводились в трех лабораторных перколяционных колоннах диаметром 195 мм и высотой 1,78 м.

Высота слоя руды во всех колоннах составила 1,67 м.

Подача раствора на выщелачивание руды осуществлялась с помощью перистальтических дозировочных насосов марки Masterflex L/S (США), обеспечивающих необходимую скорость орошения (10-12 $дм^3/(м^2 \cdot час)$).

Рис. 1. Определение перколяционных свойств руды на лабораторной установке

Для моделирования процесса выщелачивания через слой руды высотой 5 м подача раствора на орошение руды в каждой из колонн осуществлялась последовательно. Колонна №1 имитировала верхнюю зону штабеля, подвергаемого выщелачиванию, колонна №2 – среднюю зону, колонна №3 – нижнюю зону при общей высоте кучи 5 м. Исходный выщелачивающий раствор с необходимой концентрацией цианида натрия подавался из приемной емкости с помощью перистальтического насоса со скоростью 10-12 $дм^3/(м^2 \cdot час)$ на орошение руды в первой колонне. Полученный на выходе из первой колонны продуктивный раствор выщелачивания подавался в приемную емкость второй колонны, откуда насосом – на орошение руды во второй колонне. Полученный на выходе из второй колонны продуктивный раствор выщелачивания подавался в приемную емкость третьей колонны, откуда насосом – на орошение руды в третьей колонне. Полученный на выходе из третьей колонны продуктивный раствор направлялся на переработку по сорбционной схеме.

Переработка продуктивных растворов цианидного выщелачивания проводилась по сорбционной схеме. Т.е. продуктивный золотосодержащий раствор выщелачивания с последней колонны пропускался через сорбционные колонны с активированным углем 1 раз в 2 дня. Обеззолоченный раствор, после подкрепления цианидом натрия до концентрации 0,05-0,06 %, направлялся в голову процесса – на выщелачивание.

Общая продолжительность выщелачивания в колоннах агломерированной руды составила 29 суток.

На рисунке 2 приведены построенные кривые извлечения золота из руды в координатах: извлечение-продолжительность для высоты слоя руды 1,67 м (первая колонна), 3,34 м (первая+вторая колонны) и 5,01 м (первая+вторая+третья колонны), на рисунке 3 – содержание цианида натрия в выщелачивающих растворах для каждой из трех колонн в течение всего цикла выщелачивания.

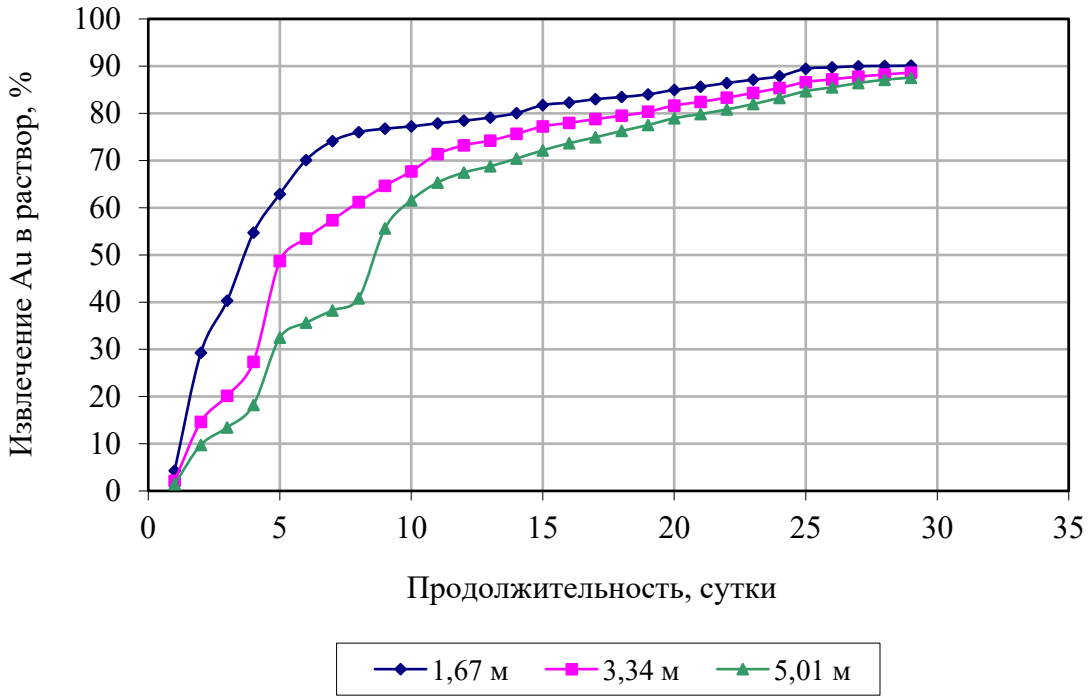


Рис. 2. Зависимость извлечения золота в раствор от высоты слоя агломерированной руды в лабораторных перколяционных колоннах (по результатам текущих анализов)

Максимально достигнутое извлечение золота из пробы руды при высоте слоя 1,67 м составило 90,1 %, 3,34 м – 88,6 % и 5,01 м – 87,6 %.

Анализируя кривые, приведенные на рисунке, можно сделать вывод о снижении извлечения золота при увеличении высоты слоя отсыпаемой руды. Увеличение высоты слоя руды с 1,67 до 5,01 м приводит к снижению степени извлечения меди в раствор на 2,5%. Также снижается извлечение золота в раствор из руды в каждой из колонн в отдельности: с 90,0% для руды в первой колонне до 85,3% золота для руды в третьей колонне.

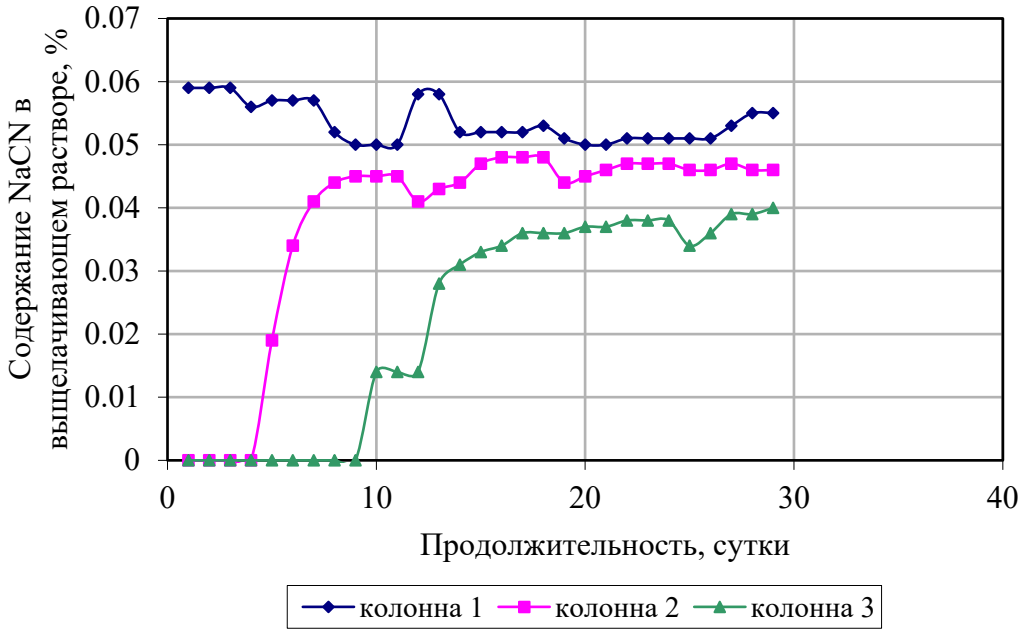


Рис. 3. Содержание цианида натрия в выщелачивающих растворах для каждой из трех колонн в течение всего цикла выщелачивания

Снижение извлечения золота в раствор при возрастании высоты слоя руды может быть связано с уменьшением среднего содержания цианида натрия в выщелачивающих растворах по мере увеличения высоты слоя. Если в первую колонну на орошение руды поступали растворы с содержанием цианида натрия 0,050-0,059 %, то его содержание в растворах, поступающих на орошение руды во второй колонне составляло в среднем 0,045-0,049 %, в третьей колонне – не превышало в среднем 0,025-0,030 % (см. рисунок 3).

Исследования на лабораторной установке под нагрузкой, имитирующей давление, создаваемой кучей при различной высоте отсыпаемого штабеля (см. рис. 4), на остатке от выщелачивания показали, что с увеличением высоты слоя руды скорость перколяции снижается. При нагрузке, имитирующей давление, создаваемое штабелем высотой 4 м, удельная скорость перколяции составила 955 $дм^3/(м^2 \cdot час)$, высотой 6 м – 860 $дм^3/(м^2 \cdot час)$, высотой 8 м – 401 $дм^3/(м^2 \cdot час)$, высотой 10 м – 286 $дм^3/(м^2 \cdot час)$.

Таким образом, проведенными в институте ВНИИцветмет исследованиями по кучному выщелачиванию пробы золотосодержащей руды месторождения Казахстана с содержанием золота 1,5-1,8 г/т установлено, что при увеличении высоты отсыпаемого слоя руды с 1,67 до 5,01 м извлечение золота в раствор снижается на 2,5% (с 90,1 до 87,6%, соответственно), что может быть объяснено снижением среднего содержания цианида натрия в выщелачивающих растворах с 0,05 до 0,03% по мере увеличения высоты слоя руды в изученном диапазоне.

Результаты исследований по определению скорости перколяции на остатке от выщелачивания на лабораторной установке под нагрузкой, имитирующей давление, создаваемой кучей при различной высоте отсыпаемого штабеля (в диапазоне 4÷10 м) показали, что для изучаемой пробы руды применительно к ее промышленной переработке методом кучного выщелачивания может быть рекомендована высота слоя штабеля руды не более 6 м.

Рис. 4. Лабораторная установка под нагрузкой, имитирующей давление, создаваемой кучей при различной высоте отсыпаемого штабеля

Полученные в результате проведения тестов по выщелачиванию руды в перколяционных колоннах в режиме, обеспечивающем моделирование различной высоты слоя руды, данные позволяют прогнозировать максимальное извлечение золота при различной высоте слоя отсыпаемой руды, что является одной из ключевых задач, решаемых при проектировании установок и предприятий по кучному выщелачиванию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Adams, M.D. Advances in Gold Ore Processing / M.D. Adams. — Elsevier Science, 2005. — 1076 p. – (Developments in Mineral Processing, v. 15).
2. Котляр, Ю.А. Металлургия благородных металлов / Ю.А. Котляр, М.Л. Меретуков, Л.С. Стрижко. - М.: Издательство МИСИС, 2005. – 392 с.
3. Караганов, В.В. Кучное выщелачивание золота: справочник / В.В. Караганов, Б.С. Ужкенов. – М.: Издательство ВИЭМС РФ; Алматы: Геоинцентр РК, 2002. – 260 с.
4. Кривцов, А.И. Кучное выщелачивание золота, зарубежный опыт и перспективы развития: справочник / А.И. Кривцов. - М.: Издательство ВИЭМС РФ; Алматы: Геоинцентр РК, 2002. –288 с.
5. Захаров, Б.А. Золото: упорные руды / Б.А. Захаров, М.А. Меретуков. – М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2013. – 452 с.
6. Marsden, J.O. The Chemistry of Gold Extraction / J.O.Marsden, C.I. House // 2nd edition by SME, Inc, 2006. – 625 p.
7. Бочаров, В.А. Технология золотосодержащих руд: моногр. / В.А. Бочаров, Д.В. Абрютин. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. – 420 с.
8. Месторождения золота Казахстана: справочник / под ред. А.А. Абдуллина [и др.] – 2-е изд. – Алматы, 1997. – 166 с.
9. Ананин, А.И. Горно-металлургический комплекс Восточного Казахстана / А.И. Ананин, В.А. Шумский // Материалы VII Международной конференции / ВНИИцветмет. – Усть-Каменогорск, 2013. – С.14-22.
10. Болотова, Л.С. Инновационные разработки и технологии в области благородных металлов / Л.С. Болотова, А.Г. Романенко // Промышленность Казахстана. - 2013. - №8. – С.24-26.
11. Джантуреева, Э. Недропользование 2000–2012: запасы, добыча, инвестиции [Электронный ресурс] / Э. Джантуреева // Международный деловой журнал KAZAKHSTAN. – 2013. – №3. – URL: http://www.investkz.com/journals/110/1524.html (дата обращения: 15. 06. 2017).

THE INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF DUMPED ORE LAYER HEIGHT ON THE MAIN PARAMETERS OF HEAP LEACHING OF GOLD-BEARING ORE FROM KAZAKHSTAN DEPOSIT

O.V. Brailko, N.V. Sizikova, D.B. Kasymova

Affiliate of RSE «National Enterprise of complex processing for mineral and raw materials of the Republic of Kazakhstan» «VNIItsvetmet», Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

Currently in the Republic of Kazakhstan there are more than two thousand of deposits and gold occurrence, about 200 of them are explored and operate not less than 70. Gold reserves are concentrated in 199 deposits, including 127 primary deposits, 40 complex and 32 alluvial deposits.

According to the rating generated by the international expert organization 'World Gold Council' in May, 2017, Kazakhstan occupies 21st place on gold stocks in official reserves (267.7 tons).

The gold, recovered by so called heap leaching method, compose an essential part in global gold production, including in the Republic of Kazakhstan.

The research and technology development for gold-bearing ores processing by heap leaching method using pelletization operation are one of the main directions of VNIItsvetmet institute activity for more than 10 years.

In this paper there are given the results of the conducted research, carried out in VNIItsvetmet with the purpose to determine the maximum possible gold recovery by heap leaching of gold-bearing ore from Kazakhstan deposit, depending on the dumped ore layer height.

The research was carried out on the gold-bearing sample of ore with grade of gold 1.5-1.8 g/t. The leaching tests of agglomerated ore (at cement consumption for agglomeration 7.5 kg/t, calcareous earth – 1.0 kg/t of ore and material moisture content 17 %) with size $P_{72.7}$ = 20 mm were carried out in three laboratory percolation columns with 195 mm in diameter and 1.78 mm height.

For modeling the leaching process through ore layer with 5 m height, solution feeding for ore irrigation in each column was carried out consequently. The Column No.1 imitated the upper zone of the heap that was subjected to leaching, the Column No.2 – the middle zone, and Column No.3 – the lower zone; at total heap height of 5 m. Total leaching time of the agglomerated ore in columns was 29 days.

The research, conducted in VNIItsvetmet, determined that with the increase of dumped ore layer height from 1.67 to 5.01 m, gold recovery into solution decreases by 2.5 % (from 90.1 to 87.6 %, correspondingly), which can be explained by the decrease of average grade of sodium cyanide in leaching solutions from 0.05 to 0.03 %, with the increase of ore layer height in examined range.

The research results of percolation rate determination on the residue from leaching at laboratory plant under load, that imitates pressure, made by the heap with different height of the dumped heap (in range of 4÷10 m), showed that for the ore sample under research, as applied to its industrial processing by heap leaching, the layer height of the ore heap can be recommended to be not more than 6 m.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТО-СУРЬМЯНИСТОГО ФЛОТАЦИОННОГО КОНЦЕНТРАТА

Р.Э. Русалев[1], *Д.А.Рогожников*[1], *С.С. Набойченко*[1], *С.В.Гроховский*[2], *С.Ю. Челноков*[2]

[1]Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

[2] ООО «ЕЗ ОЦМ–ИНЖИНИРИНГ», г. Верхняя Пышма, Россия

Введение

Тенденция переработки упорных сульфидных золотосодержащих руд возрастает с каждым новым месторождением. По некоторым данным [1] доля переработки таких руд составляет 30 % и с каждым годом возрастает Извлечение золота традиционными методами [2] из такого сырья малоэффективна. На сегодняшний день в мировой практике существует большое многообразие технологий по переработке упорных сульфидных золотосодержащих концентратов [3]. Сложность и капиталоемкость традиционных технологий становятся причинами разработок альтернативных технологий, направленных на повышение экологической безопасности и снижение капитальных и эксплуатационных затрат. Недостатки существующих методов подготовки упорных сульфидных золотосодержащих руд и концентратов подробно рассмотрены и описаны [3-5]. Однако высокое содержание сурьмы меняет технологию подготовки сульфидного золотосодержащего концентрата к цианированию.

Сурьма

Сурьма является стратегическим металлом в силу своих уникальных природных свойств. Металлическая сурьма, очень хрупкая, однако при добавлении к другим цветным металлам, увеличивает их твердость, а также принадлежит к числу немногих металлов, расширяющихся при затвердевании [6]. На рисунке 1 показана структура мирового потребления сурьмы. Основными конечными продуктами в технологическом процессе производства сурьмы является триоксид сурьмы. На долю триоксида сурьмы приходится около 50 % от общемирового потребления сурьмы [7]. Триоксид сурьмы находит широкое применение в качестве антипирена (вещества, повышающего огнестойкость материала) при производстве полимерных и резинотехнических материалов.

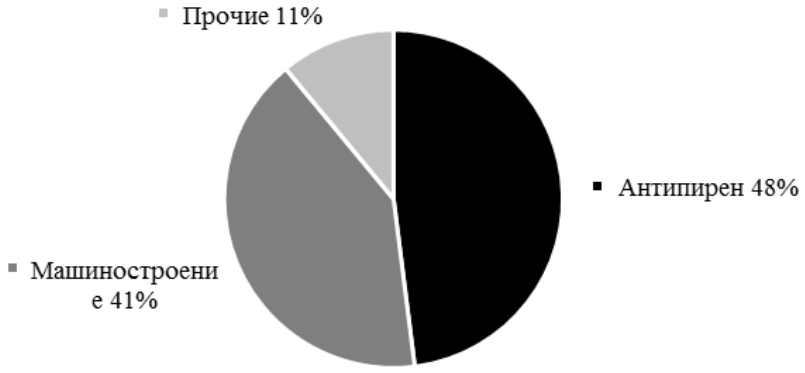


Рис. 3. Структура потребления сурьмы в мире

Главным, и в большинстве случаев практически единственным, минералом является антимонит, присутствующий почти во всех генетических типах сурьмяных месторождений. Сурьму чаще всего получают пирометаллургическими методами, однако, при выборе комплексной схемы переработки золото-сурьмянистых концентратов не менее важным является экономическая составляющая. При текущих ценах на сурьму рентабельность переработки низкосортных концентратов пирометаллургическим способом становится невозможной.

Золото-сурьмянистые руды отличаются высоким содержанием сурьмы и золота от 1,5 до 8 г/т, однако являются трудным объектом для цианирования. Минералы сурьмы, взаимодействуя со щелочными цианистыми растворами резко снижают извлечение золота и приводят к повышенному расходу реагентов [8].

Золотосульфидный концентрат перерабатывают различными способами, в зависимости от содержания сурьмы. Так, например, компания GeoProMainingLtd, самый крупный производитель золото-сурьмянистых концентратов в России, использует комбинированную схему извлечения золота и сурьмы. Сперва золото извлекают гравитационным способом, улавливая крупные частицы. Затем хвосты гравитации подвергаются флотации с получением золото-сурьмяного концентрата [9], который является конечным продуктом.

При низких содержаниях сурьмы и высоком содержании пирита и арсенопирита, концентрат подвергают окислительному обжигу с последующим цианированием. При содержании сурьмы в концентратах от 10 до 20 % отправляют на гидрометаллургичские переделы с последующим удалением сурьмы в смеси сульфидно-щелочных растворов. Остаток после выщелачивания промывают и цианируют или отправляют на медеплавильные предприятия [10].

Данные исследования направлены на подбор оптимальных параметров сульфидно-щелочного выщелачивания золотосурьмяного флотационного концентрата АО «Полюс» и представляют результаты экспериментальных данных по влиянию температуры, соотношения жидкого к твердому и времени.

Теоретическая часть

Из-за проявления амфотерных свойств сурьма растворяется как в кислотных, так и в щелочных растворах [11]. Однако, в промышленности, в основном применяют водную смесь сульфида натрия и едкого натра для растворения стибнита. Щелочные растворы сульфида натрия действуют как универсальный и селективный растворитель для большинства сурьмянистых минералов. Однако исключением могут быть мышьяк, олово и ртуть [12,13].

Растворение стибнита можно описать следующей реакцией:

$$Sb_2S_{3(тв)}+3Na_2S_{(ж)} = 2Na_2SbS_{3(ж)};\quad \Delta G^0_{298} = -71{,}41\ кДж/моль \qquad (1)$$

Изменение свободной энергии Гиббса имеет отрицательное значение, соответственно реакция термодинамически вероятна. Добавление гидроксида натрия играет очень важную роль в растворении стибнита [14]. В первую очередь, гидроксид натрия препятствует гидролизу Na_2S, реакция которого может протекать в 2 стадии:

$$Na_2S+H_2O = NaHS+NaOH \qquad \Delta G^0_{298} = -66{,}99\ кДж/моль \qquad (2)$$

$$Na_2S+2H_2O = H_2S+2NaOH \qquad \Delta G^0_{298} = -66{,}99\ кДж/моль \qquad (3)$$

Суммарная реакция химических взаимодействий 2 и 3:

$$Na_2S+2H_2O = H_2S+2NaOH \qquad (4)$$

В условиях, когда в смеси растворов Na_2Sи NaOH становится недостаточно сульфида натрия – основного растворителя, NaOH выступает не только как подавитель гидролиза Na_2S, но и также действует как дополнительный растворитель сурьмы в соответствии с реакцией 5 [15,16].

$$Sb_2S_3+6NaOH = Na_3SbS_3+Na_3SbO_3+3H_2O \qquad (5)$$

Сульфид натрия может также реагировать с кислородом и диоксидом углерода присутствующим в атмосфере воздуха в соответствии с реакциями [17]:

$$Na_2S+{}^3/_2\,O_2 = Na_2SO_3 \qquad (6)$$

$$2Na_2S+H_2O+CO_2=2NaHS+Na_2CO_3 \qquad (7)$$

Реакции 1 и 5 описывают процесс растворения стибнита в сульфидно-щелочных растворах и представляют собой сложную систему различных элементов (Sb, S, Na), которые образуют комплексные ионы [18]. Побочные реакции 6 и 7 нежелательны для растворения стибнита.

Экспериментальная часть

Для разработки комплексной технологии по извлечению сурьмы и золота из упорного сульфидного флотационного концентрата проводили опыты на подобном сырье АО «Полюс».

Исследование материала

Флотоконцентрат представлен в основном сурьмой, кремнием, кальцием, серой и железом (таблица 1). Такие ассоциации характерны для кварц-золото-антимонитовых полисульфидных руд [19]. Элементный анализ проводили на рентгеноспектральном флуоресцентном спектрометре AxiosMAX фирмы PANalytical. Анализ РФА выполнен на дифрактометре XRD 7000 Maxima (рисунок 2). Содержание золота определяли пробирным анализом с окончанием масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Основные фазы – это кварц (SiO_2) – 43,7 %, стибнит (Sb_2S_3) – 28,9 % и карбонат кальция ($CaCO_3$) 12,0 %, анкерита ($Ca(Fe,Mg,Mn)(CO_3)_2$).

Таблица 1

Элементный составфлотационнного концентрата АО «Полюс»

Элемент	As	Ca	Fe	Mg	O	S	Sb	Si	Au	Прочие
мас.%	1,9	13,14	8,95	1,46	23,15	12,01	20,59	15,71	58 г/т	33,1

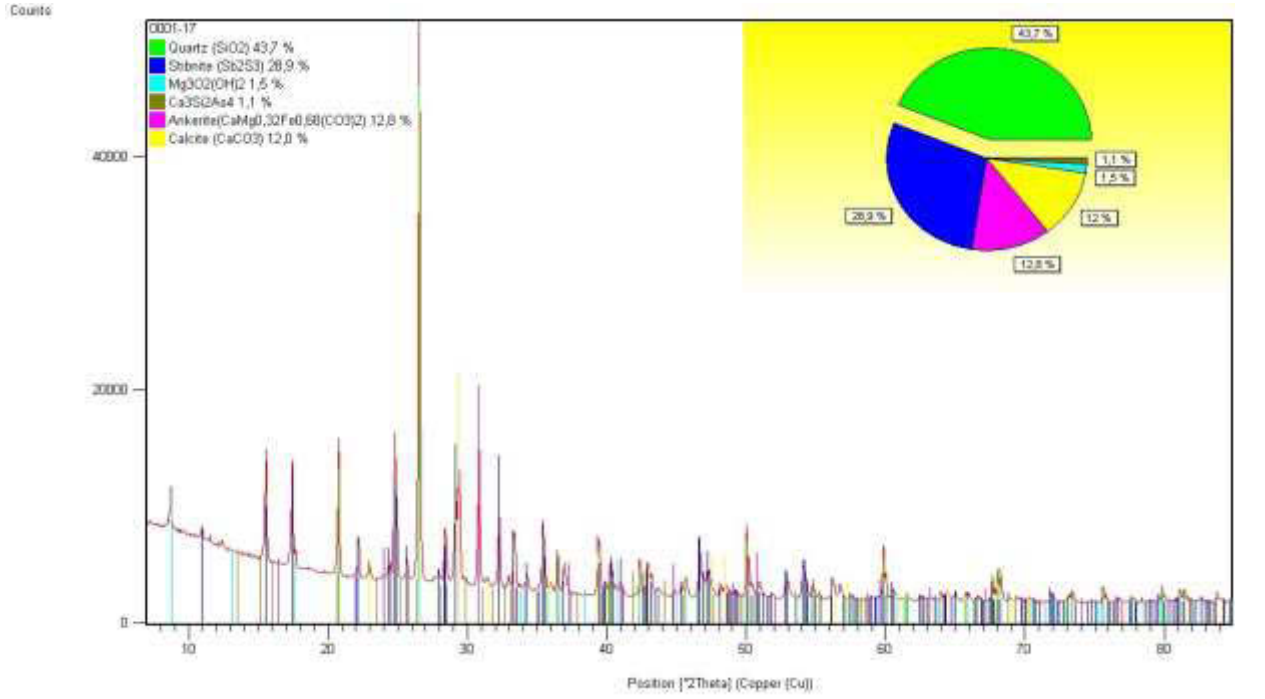


Рис. 2. Диффрактограмма флотационного концентрата

Цианирование концентрата

Для подтверждения упорности флотационного концентрата были проведены эксперименты по выщелачиванию золота цианидами из исходного сырья.

К навеске флотоконцентрата массой по 10 г добавляли выщелачивающий раствор в объеме 100 $см^3$ при перемешивали в течение 24 ч. Из содержимого отбирали аликвоты объемом 50 $см^3$, которые фильтровали и анализировали на содержание золота.Состав выщелачивающих растворов: концентрация NaCN – 3,0 г/ $дм^3$, NaOH – 2,0 г/$дм^3$, показатель pH = 11,0. Результаты цианидного выщелачивания золота из флотоконцентрата представлены Ж:Т = 10:1. Емкости с полученной пульпой помещали в бутылочный агитатор, где пульпу в таблице 2.

Таблица 2

Результаты цианидного выщелачивания золота из исходного флотоконцентрата

Концентрация золота в р-ре, мг/дм^3	Ж/Т	Извлеченное золото, г/т	Исходное содержание золота, г/т	Извлечение золота, %
1,822	10	18,22	60	30,4

По результатам тестирования флотоконцентрата способом агитационного цианидного выщелачивания золота были получены достаточно низкие значения извлечения в раствор – 30,4 %. Тем самым подтверждена упорность данного концентрата [5].

Выщелачивание сурьмы

Эксперименты по выщелачиванию сурьмы проводили в течение 1-3 часов в стеклянных сосудах при постоянном перемешивании при температурах 30, 40, 50 °С. Выщелачивающем растворе концентрация NaOH составляла 40 г/дм^3, а Na_2S – 100г/дм^3. Раствор нагревали до заданной температуры и добавляли навеску флотоконцентрата – 10 грамм при Ж:Т=6:1. При окончании эксперимента пульпу фильтровали, полученный кек сушили и передавали на анализ с полной расшифровкой спектра. Результаты выщелачивания сурьмы из флотационного концентрата представлены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты выщелачивания сурьмяного концентрата при разных температурах

№ п.п.	Т-ра, °С	Ж:Т	Время, час	C_{NaOH}, г/л	C_{Ns2S}, г/л	Sb			S			Au		
						%	г	Извл%	%	г	Извл%	г/т	г	Извл%
1	30	6	3	40	100	5.30	0.39	79.9	5.50	0.40	66.7			
2	40	6	3	40	100	4.10	0.30	84.1	6.40	0.48	60.4			
3	50	6	3	40	100	0.64	0.45	97.6	7.30	5.19	56.8	52.8	0.00375	64.6
4	50	6	1	40	100	1.60	0.11	94.0	7.70	0.55	54.0			
5	50	6	2	40	100	0.76	0.06	97.1	7.80	0.56	53.0			
6	50	4	3	40	100	0.73	0.05	97.5	8.20	0.54	54.9			
7	50	2.5	3	40	100	1.10	0.07	96.1	7.70	0.52	56.6			
8	**50**	**4**	**2**	**40**	**100**	**3.10**	**2.33**	**87.9**	**7.90**	**5.94**	**50.5**	**63**	**0.00474**	**81.6**

Были определены зависимости влияния температуры, времени и соотношения Ж:Т на извлечение сурьмы и серы из флотационного концентрата.

Как видно на графике (рисунок 3) с ростом температуры увеличивается переход сурьмы в раствор, извлечение достигло 97 %. Однако переход серы в раствор сократился пропорционально. Продолжительность выщелачиваия флотоконцентратата и увеличение соотношения Ж:Т (рисунки 5 и 6) значительно не повлияли на переход сурьмы в раствор, извлечение составило 97,5 и 97,1 %, соответсвенно. Однако контрольный опыт показал, что извлечние сурьмы снизилось на 10 % и составило 87,9 %.

При сульфидно-щелочном выщелачивании стибнита в растовре также образуются тиосульфаты. Литературные данные показывают, что тиосульфатные соединения являются структурным аналогом сульфата, где один атом кислорода замещен атомом серы [20]. Уникальность тиосульфата заключается в способности к комплексообразованию. Образование тиосульфата происходит по следующей реакции 8:

$$2Na_2S+2O_2+H_2O = Na_2S_2O_3+2NaOH \qquad \Delta G^0_{298} = -836 \text{ кДж/моль} \qquad (8)$$

Золото с тиосульфат-ионом образует прочный комплекс состава $[Au(S_2O_3)_2]^{-3}$, изменение энергии Гиббса, образования которого составляет -1024,9 кДж/моль, не разлагающийся с выделением серы даже при подкислении. Процесс растворения золота в тиосульфате в присутсвии кислорода протекает по реакции аналогичной цианистому процессу:

$$4Au+8Na_2S_2O_3+O_2+H_2O = 4Na_3[Au(S_2O_3)_2]+4NaOH \quad (9)$$

Термодинамическая вероятность реакции 9 достаточно велика (ΔG^0_{298} = -96,5 кДж/моль) и возрастает с повышением темепературы. Таким образом, при длительном выщелачивании до 35% золота растворяется и переходит в раствор.

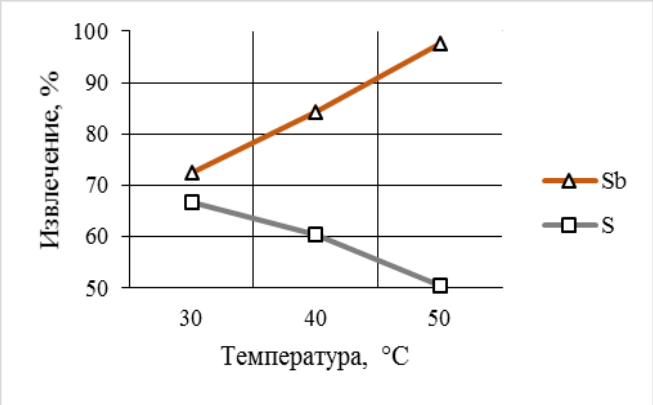


Рис. 3. Влияние температуры на извлечение Sb и S

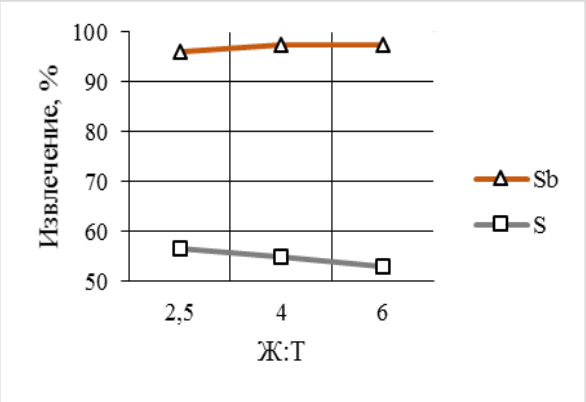


Рис. 4. Влияние Ж:Т на извлечение Sb и S

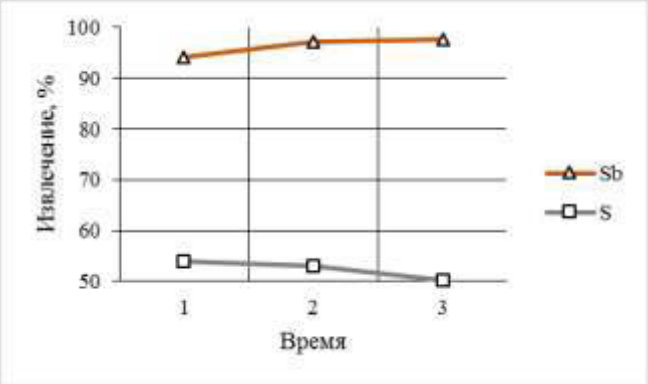


Рис. 5. Влияние продолжительности выщелачивания на извлечение Sb и S

Цианирование кека

К навеске кека после выщелачивания флотоконцентрата массой 20 г добавлялся выщелачивающий раствор в объеме 100 см^3 до Ж:Т = 5:1. Емкости с полученной пульпой помещали в бутылочный агитатор и перемешивали в течение 24 часов. Из содержимого отбиралиали квоты объемом 50 см^3, которые фильтровали и анализировали на содержание золота. Состав выщелачивающих растворов: концентрация NaCN – 3,0 г/дм^3, NaOH –2,0 г/дм^3, показатель pH = 11,0.Результаты цианирования золота из кека выщелачивания сурьмы сульфидно-щелочными растворами представлены в таблице 4.

Таблица 4

Результаты цианидного выщелачивания золота из кека выщелачивания сурьмы

Концентрация золота в р-ре, мг/дм^3	Извлеченное золото, г/т	Исходное содержание золота, г/т	Извлечение золота, %
4,25	21,25	66,0	32,2

Поскольку результаты цианирования обессурьмяного кека являются не удовлетворительными, то дальнейшие исследования будут производится в направлении азотнокислой обработки обессурьмянистого кека с получением золотого концентрата пригодного к цианированию. [21].

Заключение

Материал относится к кварц-золото-антимонитполисульфидных руд. Высокое содержание сурьмы и золота в концентрате, а также текущая стоимость этих металлов на международном рынке, вынуждают разрабатывать комплексную технологию по извлечению этих металлов. Предварительное цианирование, подтвердило упорность материала. Литературный обзор показал, что самая эффективная, экологически и экономически приемлемая технология – это сульфидно-щелочное выщелачивание стибнита. Высокое извлечение при выщелачивании сурьмы возможно при температуре 50 °С, концентрации едкого натра 40 г/дм^3 и сульфида натрия 100 г/дм^3, однако с продолжительностью выщелачивания в раствор переходит золото до 35 %.

Предварительное выщелачивание сурьмы из флотоконцентрата также не улучшило показатели извлечения золота из кека – извлечение составило 32,2 %. Низкое извлечение золота из кека требует дальнейших способов подготовки материала к цианированию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Категория: итоги производства и добычи золота в Российской Федерации по итогам 12 месяцев 2016г [Электронный ресурс] // Союз золотопромышленников, Режим доступа: http://http://goldminingunion.ru/news/news_post/
2. Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд, Т, 1, 2/ В.В. Лодейщиков, – Иркутск: Иргиредмет, 1999, – 342, 452 с.
3. Меретуков М.А. Металлургия благородных металлов. Зарубежный опыт / М.А. Меретуков, А.М. Орлов // М.: Металлургия, 1991, –416 с.
4. Котляр Ю.А. Металлургия благородных металлов/ Ю.А. Котляр. А.С.Меретуков. Л.С. Стрижко. - М,: МИСИС, 2005, – 432 с.
5. Захаров Б.А., Меретуков М.А. ЗОЛОТО: упорные руды,/ Б.А. Захаров, М.А.Меретуков М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2013,— 452с.
6. Сурьма/ С.М. Мельников [и др.]; под ред. С.М. Мельникова.– М.: Издательство «Металлургия», 1977.– 534 с.
7. Категория: Мировой рынок [Электронный ресурс] // ГПМ Химресурс, Режим доступа: http://www.gpmchem.ru/analytics/antimony/world.

8. Попсуев М.В., Скорик Л.Ф., Особенности переработки золото-сурьмянистых руд / М.В. Попсуев, Л.Ф. Скорик, // The Way of Science – International scientific journal, 2016,– №4 (26) – С. 47-50.
9. Категория: Sarylakh and Sentachan gold and antimony mines [Электронныйресурс] // Geopromining, Режим доступа: http://www.geopromining.com.
10. Шиянов, А. Г. Производство сурьмы, учебное пособие / А. Г. Шиянов. – М.: Металлургиздат, 1961.
11. M. POURBAIX, Atlas d´Equilibres Electrochimiques, Paris–Vilars, 1963.
12. Process flow–sheet for gold antimony recovery from stibnite /S. UBALDINI [and others] // Hydrometallurgy. –2000.–№57– pp. 187– 199.
13. Anderson C.G., Krys L.E. Leaching of antimony from a refractory precious metals concentrate / C.G. Anderson, L.E. Krys, // SME–AIME Meeting Hydrometallurgy-Fundamentals, Technology and Innovations, Littleton, –1993, pp. 341– 365.
14. Ubaldini S., Veglio F., Fornari P. Process flow–sheet for gold antimony recovery from stibnite. / S. Ubaldini, F. Veglio, P. Fornari // Hydrometallurgy, vol. 57, pp.187– 199, 2000
15. Sminčáková E., Raschman P. Leaching of Stibnite by Mixed Na2S and NaOH Solutions. / E. Sminčáková, P. Raschman. // ACTA TECHNICA CORVINIENSIS–Bulletin of Engineering, – 2012, T.5 PP. 35-37.
16. Z. TIANCONG, The Metallurgy of Antimony, Central South University of Technology Press, Changsa, The People´s Republic of China, 1988.
17. Sminčáková E. Leaching of Natural Stibnite Using Na2S and NaOH Solutions / E. Sminčáková, P. Raschman. // International Journal of Energy Engineering, – 2011, Vol.1 No2 PP. 85–89.
18. Motang T., Tiancong Z. A thermodynamic study on the basic and negative potential fields of the systems of Sb–S–H_2O and Sb–Na–S–H_2O /T. Motang, Z. Tiancong // Journal for central south institute of mining and metallurgy.– 1988,– pp. 35–43.
19. Волков А.В. О формах нахождения золота в рудах месторождений Наталкинское и Майское (Северо-Восток России), А.В. Волков, А.Д. Генкин, В.И. Гончаров // Тихоокеанская геология, – 2007 Т.25, №6, – С. 18-29.
20. Каковский И.А., Поташников Ю.М. Кинетика процессов растворения. / И.А. Каковский, Ю.М. Поташников. – М.: Металлургия, 1975, 224 с.
21. Технология и оборудование для гидрохимического окисления упорных золотосодержащих концентратов (ES-процесс) / Д.В. Судаков, [и др.] // Цветные металлы.– 2017.–№3.–С 40-44.

INVESTIGATION OF HYDROMETALLURGICAL TREATMENT OF GOLD-ANTIMONY FLOTATION CONCENTRATE

R.E. Rusalev[1], D.A. Rogozhnikov[1], S.S. Naboychenko[1], S.V. Grokhovsky[2], S. Yu. Chelnokov[2]

[1] Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia
[2] LLC «EZ OCM-INGINEERING», Verkhnyaya Pyshma, Sverdlovsk region, Russia

The trend of processing of gold bearing sulfide refractory ores is increasing with every new gold deposit. According to some data, the share of processing such ores is 30 % and it enlarges every year. Conventional methods of gold recovery from such ores are ineffective. High amount of antimony, however, demands another technology of pretreatment of sulfide gold bearing concentrate before cyanidation. In the wake of antimony and its compounds rising prices, it becomes profitable to recover antimony with hydrometallurgical methods starting from 10% of antimony in the ore.

The refractory sulfide flotation concentrate produced by PJSC Polyus was taken to develop a complex technology of recovering gold and antimony. Mineralogical studies of the sample proved that the concentrate contains antimony, silicon, calcium, sulfur and iron. Such association is related to gold-quartz-antimonite polysulphide ores. Quartz, stibnite, calcite carbonate and ankerite are the main minerals. Analysis of gold has been carried out by fire assay and the concentration is 58 g/t.

According to the agitated cyanide gold leaching test of the flotation concentrate it has been found that gold recovery is insignificant – 30.4 % thus this material is considered to be refractory.

The experiments of leaching of the flotation concentrate were carried out in glass vessels with constant agitation during 1 to 3 hours at temperatures from 30 to 50 °C. The leaching solution contained of NaOH – 40 g/l and Na_2S – 100 g/l. The influence of temperature, duration and liquid/solid ratio was examined. High antimony extracting into the solution is obtained – 97-98 %

The results of agitated cyanide gold leaching test of the sludge cake after alkaline leaching are unsatisfied. Gold extraction into solution is 32.2 %. Further reserch will be carried out with nitric leaching of the sludge cake after alkaline leaching in order to obtain gold concentrate suitable for cyanidation.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛИСТО-МЫШЬЯКОВЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФИДНЫХ РУД

С.Т. Шалгымбаев[1], Л.С. Болотова[1], Б.Б. Джалолов[2], Г.В. Яковенко[3]

[1] Филиал РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан» Государственное научно-производственное объединение промышленной экологии «Казмеханобр», г. Алматы, Республика Казахстан

[2] АО «АК Алтыналмас», г. Алматы, Республика Казахстан

[3] АО«Финансово-инвестиционная компания «Алел», г. Семей, Республика Казахстан

В докладе представлены перспективы переработки двойных упорных углистомышьяковых золотосодержащих сульфидных руд по технологии, включающей предварительную угольную флотацию, последующую сульфидную флотацию, биоокисление сульфидного флотоконцентрата, сорбционное выщелачивание золота из кека биоокисления (процесс (CIL) и обработку хвостов CIL по инновационной технологии HiTeCC - High Temperature Caustic Conditioning.

В коренных сульфидных золотосодержащих рудах большая часть золота, как правило, ассоциирована с сульфидными минералами – пиритом, арсенопиритом и др. Прямое цианидное выщелачивание такой руды не эффективно, цианидный раствор недоступен к золоту даже при выщелачивании тонкоизмельченного (менее 40 микрон) сырья. Такой тип руд относится к упорным рудам, требующим предварительного разрушения (окисления) сульфидных минералов и освобождения из них золота для дальнейшего его растворения. Примером таких руд в Казахстане являются руды известных месторождений как Аксакал, Кенжем, часть рудных тел Акбакайского месторождения, Карьерное-Прибалхашское, часть руд месторождений Аксу, Бестюбе и других.

Имеется еще более сложный тип руд, который по своему вещественно-минералогическому составу и технологическим особенностям относится к категории двойных упорных, – углисто-мышьяковистые сульфидные руды, обладающих эффектом «preg-robbing». Упорность их обусловлена не только микро- и субмикроскопической крупностью золота, его тонкой вкрапленностью и тесной ассоциацией с арсенопиритом и пиритом, но и наличием значительного количества углеродистых веществ, обладающих высокой природной сорбционной активностью к растворенному золоту. Прямым цианированием сырья извлечение золота в раствор составляет всего лишь 5-15 % в зависимости от сульфидности и содержания органического углерода. Примером таких руд являются известное очень крупное месторождение Goldstrike компании Barrick Gold в штате Невада, США; Sepon в Лаосе, крупные месторождения Нежданинское и Майское в России. В Казахстане имеется целый ряд таких месторождений – это очень крупное месторождение Бакырчик и несколько меньших (Большевик, Суздальское, Жерек, Васильевское, Боко, Токум и другие, расположенные в Восточно-Казахстанском регионе). Ориентировочный состав некоторых первичных руд по основным компонентам приведен в таблице 1.

Таблица 1.

Химический состав двойных упорных руд

Наименование месторождения	Содержание			
	Au, г/т	$S_{сульфид.}$, %	As, %	$C_{орг.}$, %
Бакырчик	8-9	0,7-2,0	0,8-1,5	0,5-3,0
Суздальское	4-8	1,0-3,0	0,4-1,5	1,0-1,4
Жерек	3-4	0,7-1,1	0,4-0,6	0,7-1,2
Васильевское	2-4	0,5-1,7	0,1-0,3	0,5-2,0
Уч. Токум	2-3	1,0-1,5	0,2-0,3	0,8-1,2
Уч. Южный	2-3	0,9-1,2	0,1-0,2	0,4-0,6

Руда месторождения Бакырчик является по своему составу наиболее сложной из всех вышеназванных. Содержание органического углерода достигает 3%, сульфидной серы – 2,0 %, мышьяка 1,5 %.

Золото в указанных первичных рудах находится в основном в арсенопирите и пирите, реже в кварце и в углистом веществе, сульфидах полиметаллов, антимоните. Иногда золото приурочено к участкам срастания сульфидов с кварцем или углистым веществом.

Степень растворения золота цианидным раствором из исходной руды составляет 5-25 % в зависимости от ассоциации золота с сульфидными минералами, содержания органического углерода и его сорбционной активности.

Индекс природной сорбционной активности руд («preg-robbing» индекс – индекс PR) колеблется для различных руд в достаточно широких пределах. Даже для одного и того же месторождения индекс PR может изменяться для различных проб. Так, в зависимости от рудного тела и глубины залегания **индекс PR** для проб руды месторождения Жерек варьировал в пределах от 10 % до 40 %.

Упорные руды, прежде всего, подвергаются флотационному обогащению с получением сульфидного флотоконцентрата, который затем направляется на переработку.

Исследования двойных упорных углистых сульфидных руд показали необходимость вести флотационное обогащение в две стадии, включающие предварительную угольную флотацию и дальнейшую сульфидную флотацию. Предварительная угольная флотация позволяет снизить содержание органического углерода в сульфидном концентрате не менее чем в два раза. Коллективная флотации углеродсодержащих и сульфидных минералов приводит к существенному увеличению расхода реагентов, времени флотации и повышенному выходу концентрата с низким содержанием золота. Предварительное удаление угольного концентрата обусловлено еще и тем, что индекс PR для угольного концентрата в три с лишним раза выше, чем для руды.

Предварительную угольную флотацию проводят при использовании только вспенивателя. В угольный концентрат можно извлечь до 50 % органического углерода. Содержание золота в угольном концентрате, как правило, не превышает 2-4 г/т. Извлечение золота в угольный концентрат в зависимости от условий угольной флотации может составлять менее 2 % (таблица 2).

Таблица 2.

Результаты угольной флотации проб руды

Наименование продукта	Выход, % от руды	Содержание		Распределение, %	
		Au, г/т	$C_{орг.}$, %	Au	$C_{орг.}$
Уг. к-т Бакырчик	2,0-4,0	1,5-4,0	12-16	0,8-5,5	45-50
Уг. к-т Жерек	2,9-5,3	2,8-4,0	7-12	1,7-5,7	30-40
Уг. к-т Токум	2,5-4,0	1,8-2,5	10-12	1,7-3,7	23-27

В таблице 3 приведен состав сульфидных концентратов по основным компонентам после удаления углистых веществ в угольный концентрат.

Таблица 3.

Химический состав сульфидных концентратов

Наименование продукта	Выход, % от руды	Содержание		Распределение, %	
		Au, г/т	$C_{орг.}$, %	Au	$C_{орг.}$
Сульф. к-т Бакырчик	11,5-12,5	70-80	2,0-2,7	90- 93	24-26
Сульф. к-т Жерек	6,0-7,0	50-60	2,5-2,7	86-89	20,37
Сульф. к-т Токум	4,0-5,0	40-45	2,5-3,0	75-80	13-15

Содержание органического углерода в сульфидных концентратах в 3-5 раз ниже, чем в угольных концентратах, соответственно природная сорбционная активность сульфидных концентратов существенно снижается по сравнению с коллективным концентратом (угольным +сульфидным).

В промышленном масштабе переработку упорных золотосульфидных концентратов осуществляют следующими способами [1, 2]:

– окислительный обжиг с извлечением благородных металлов из огарков цианированием;
– плавка на заводах цветной металлургии совместно с другими концентратами;
– фьюминг-плавка предварительно обожженных или свежих концентратов на штейн с последующей его переработкой;
– автоклавное или бактериальное окисление сульфидных минералов с дальнейшим цианидным выщелачиванием золота.

Однако пирометаллургические способы переработки золотосодержащих концентратов с повышенным содержанием мышьяка (>2 %) неприемлемы по экологическим требованиям [1, 2].

В настоящее время в мировой практике для переработки упорных мышьяковых золотосодержащих сульфидных концентратов используют гидрометаллургические методы окисления сульфидных минералов для вскрытия золота автоклавное или бактериальное окисление. Гидрометаллургические процессы окисления обеспечивают полное отсутствие токсичных пылегазовыбросов, мышьяк переводится в труднорастворимое в воде соединение (скородит) с возможностью хранения мышьяковистых остатков в условиях хвостохранилища, обеспечивает высокое извлечение благородных металлов при дальнейшем сорбционном выщелачивании золота из кека окисления [3].

В мире по автоклавной технологии работают более 15 заводов, перерабатывающих упорные золотосодержащие продукты. Одним из самых крупных заводов является завод на руднике Goldstrike компании Barrick Gold в штате Невада, где сульфидные мышьяксодержащие руды с небольшим количеством углистых веществ перерабатывают по технологии предварительного автоклавного окисления с последующим сорбционным цианированием [4, 5].

Технология бактериального окисления BIOX® применяется в промышленных масштабах для предварительной обработки упорных сульфидных продуктов в течение 24 лет. За это время было введено в эксплуатацию 12 новых промышленных установок BIOX®, 10 из которых продолжают работу в настоящее время [6-8]. В Республике Казахстан работает установка BIOX® для переработки сульфидных флотационных концентратов, полученных при переработке руды месторождения «Суздаль». АО «АК «Алтыналмас» совместно с компанией BIOMIN (в настоящее время входит в OUTOTEC) и Казмеханобром провел комплекс исследований по применению процесса BIOX® для переработки флотационных концентратов, полученных при обогащении упорных руд месторождений Бакырчик, Аксакал, Кенжем и Акбакай, и дальнейшему процессу цианидного сорбционного выщелачивания золота из кека BIOX® [9, 10].

Гидрометаллургические технологии для вскрытия сульфидных минералов имеют существенные преимущества перед пирометаллургическими в технологическом и экологическом аспектах [5, 7]. В большинстве случаев при переработке продуктов, содержащих углеродсодержащие вещества, степень их адсорбции невелика, и процесс «preg-robbing» обратим в присутствии высокоактивных сорбентов, таких как активированный уголь или ионообменная смола. Использование бактерий для окисления углистых сульфидных концентратов предпочтительней автоклавного окисления, так как в процессе биоокисления бактерии и продукты их жизнедеятельности снижают активность углистых веществ, однако при высокой активности природных сорбентов эффект «preg-robbing» все же сказывается.

Для устранения эффекта «preg-robbing» компания BIOMIN предложила использовать новый инновационный процесс HiTeCC – High Temperature Caustic Conditioning [7]. Технология

представляет собой обработку хвостов сорбционного выщелачивания (CIL) раствором гидроксида натрия при высокой температуре для десорбции золота из углистого материала «preg-robbing» в раствор и последующего сорбционного извлечения золота активированным углем.

Первый промышленный цикл высокотемпературной щелочной обработки (HiTeCC) для извлечения прег-роббингового золота был впервые внедрен на Фостервилльском золотом руднике в австралийской провинции Виктория в 2008 г [7]. Введение данной операции позволило повысить извлечение золота на 10-15 %.

К настоящему времени этот метод показал, что нагрев до температуры 70-80°C в присутствии каустической соды, за которым следует охлаждение, является оптимальным для десорбции золота с органического углерода и, таким образом, завершения осаждения высвобожденного золота на активированный уголь. Движение угля в этой части является непрерывным противоточным потоком, таким же, как и на основном цикле CIL.

В Республике Казахстан совместно с компанией BIOMIN была проведена серия испытаний процесса HiTeCC на хвостах сорбционного выщелачивания установки BIOX® для золотосодержащих углистых руд месторождения Бакырчик и Суздальское.

Данная инновационная технология была заложена в Технологические Регламенты, разработанные Казмеханобром, для проектирования золотоизвлекательной фабрики по переработке сульфидной руды месторождения Бакырчик и хвостов CIL Суздальского металлургического завода. Введение операции горячей щелочной обработки цианидных хвостов CIL позволит повысить извлечение золота для Бакырчика на 5,5 %.

В 2015 году Казмеханобр разработал рабочий проект строительства производственного цеха HiTeCC на Суздальском заводе. Выпуск дополнительной продукции в виде сплава Доре составит более 400 кг в год. В настоящее время цех построен и запущен в эксплуатацию (Рис. 1). Компания АО «ФИК «Алел» является второй в мире и первой в Республике Казахстан и странах СНГ, которая использует инновационную технологию HiTeCC [11].

Успешное освоение инновационной технологии HiTeCC на Суздальском заводе позволит не только увеличить выпуск золота компании АО «ФИК «Алел», но и открывает другим компаниям возможность перспективы внедрения инновационной технологии для переработки «двойных упорных» руд.

Рис. 1. Фотографии цеха HiTeCC на Суздальском заводе АО «ФИК «Алел»

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.А. Котляр, М.А. Меретуков, Л.С. Стрижко. Металлургия благородных металлов. Учебник. В 2-х книгах. Кн.1. М., МИСИС, Издательский дом «Руда и металлы», 2005, 432с.
2. В.В. Лодейщиков. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд. В 2-х томах. Иркутск, ОАО «Иргиредмет», 1999 г.
3. John R. Goode. Refractory Gold ore Processing. EPD Congress, 1993.

4. Kenneth G. Thomas. Research, Engineering Design and Operation of a Pressure Hydrometallurgy Facility for Gold Extraction, 1994, 402p.
5. K.G. Thomas. Developments in Mineral Processing ,15, 2005. Advances in gold ore processing. Mike D. Adams. Series editor: B.A. Wills, pp 346-370.
6. Технология BIOX для переработки упорных золотосодержащих руд. Презентация Gold Fields. Ян ванн Никерк. 32 слайда.
7. Ян Альберт ван Никерк, Йохан Валдемар Оливиер, Крэйг ван Буурен, Кристоф Алан ван ден Хёвел, Джеффри Гордон Джардин. Технологии компании Biomin для оптимизации извлечения золота из упорных золотых руд.
8. John R. Goode, Ivan Eljarbo. Biological Oxidation of Refractory Gold ore an Economic Evalution.
9. Шалгымбаев С.Т., Болотова Л.С., Джалолов Б.Б. Инновационная технология переработки двойной упорной руды – прорыв в развитии золоторудного потенциала Казахстана // Сб. матер. междунар. симпоз. «Гигантские месторождения золота Центральной Азии. Укрепление золоторудного потенциала Казахстана», 13-14 марта. – Алматы (Казахстан), 2014. – С. 170-173.
10. Шалгымбаев С.Т., Болотова Л.С., Джалолов Б.Б. Гидрометаллургическая технология переработки углистых золотомышьяксодержащих сульфидных руд // Науч.-техн. журн. Промышленность Казахстана. – Алматы (Казахстан), 2014. – №1. – С.50-55.
11. Шалгымбаев С.Т., Болотова Л.С., Романенко А.Г., Яковенко Г.В., Крутских С.В., Бейсебаева Г.С.. Инновационная технология HITECC для извлечения «двойного упорного» золота. // Науч.-техн. журн. Промышленность Казахстана. – Алматы (Казахстан), 2015 – №5(92). – С.44-47.

PROSPECTS OF PROCESSING CARBON-ARSENIC GOLD-CONTAINING SULFIDE ORES

S.T. Shalgymbaev [1] , L.S. Bolotova [1] , B.B. Jalolov [2] , G.V. Yakovenko [3]

[1] The Branch of the republican state enterprise «National center on complex processing of mineral raw materials of the Republic of Kazakhstan» State scientific-industrial association of industrial ecology «Kazmekhanobr», Almaty, Republic of Kazakhstan

[2] «AK Altynalmas» JSC, Almaty, Republic of Kazakhstan

[3] "Financial and Investment Company «Alel» JSC, Semey, Republic of Kazakhstan

The report presents perspectives of processing of carbon-arsenic gold-containing sulphide ores.

Carbon-arsenic gold-containing sulphide ores are classified as double refractory ores. Their refractory is due to the micro- and submicroscopic fineness of gold, its fine interspersed and close association with arsenopyrite and pyrite, and the presence of a significant amount of carbonaceous substances that possess high natural sorption activity to dissolved gold. In Kazakhstan, this is a very Large deposit field of Bakyrchik and several smaller ones (Bolshevik, Suzdal, Zherek, Vasilievsky, Boko, Tokum, etc.).

Studies of double refractory carbonaceous sulphide ores have shown the need to conduct flotation enrichment in two stages: preliminary coal flotation and subsequent sulphide flotation. Carbon concentrate extracts up to 50 % organic carbon. The gold content in the carbon concentrate does not exceed 2-4 g / t, the extraction of gold into coal concentrate is less than 2 %. The content of organic carbon in the sulphide concentrate does not exceed 3%.

In the world practice for the processing of refractory arsenic gold-containing sulfide concentrates hydrometallurgical methods of oxidation of sulfide minerals are used to dissect gold. In most cases, when processing oxidation products containing carbon-containing substances, the degree of their adsorption is not so great, and the process of "preg-robbing" is reversible in the presence of highly active sorbents such as activated carbon or ion-exchange resin. The use of bacteria for the oxidation of carbonaceous sulphide concentrates is preferable than autoclave oxidation, since in the process of biooxidation the bacteria and products of their vital activity reduce the activity of carbonaceous substances. However, with a high activity of natural sorbents, the effect of "preg-robbing" still affects.

To eliminate the effect of "preg-robbing", BIOMIN proposed using a new innovative process HiTeCC – High Temperature Caustic Conditioning, which is the treatment of CIL tailings with sodium hydroxide solution at high temperature. In the Republic of Kazakhstan, a series of trials of the HiTeCC process on the tailings of the sorption leaching of the BIOX® plant for gold-bearing carbonaceous ores of the Bakyrchik and Suzdal deposit.

In 2015 Kazmekhanobr developed a working project for the construction of the HiTeCC production workshop at the Suzdal plant. The release of additional products in the form of alloy Dore will be more than 400 kg per year. Currently, the plant built and put into operation. JSC "FIC" Alel "is the second in the world and the first in the Republic of Kazakhstan and CIS countries, which uses innovative HiTeCC technology.

Successful mastering of innovative HiTeCC technology at the Suzdal plant will allow not only to increase the gold production of JSC "FIK "Alel", but also opens the possibility for other companies opens up other companies the possibility of introducing innovative technology for the processing of "double refractory" ores.

ИННОВАЦИОННЫЕ БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В СОВРЕМЕННОЙ ЗОЛОТОДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

А.В. Белый, Н.В. Солопова, А.Н. Телеутов, Г.С. Красильников, В.С. Секачев, А.А. Ревенко, А.П. Малашонок

АО "Полюс", Исследовательский Центр, г. Красноярск, Россия

В настоящей работе, на примере Олимпиадинского ГОК, рассматриваются биотехнологические процессы, используемые в золотодобывающей промышленности. Причем рассматриваются не только инновационные технологии направленные на увеличение производительности и стабильности основного процесса - биовскрытия золота в упорном сульфидном сырье, но и биотехнологии направленные на снижение реагентных затрат и уменьшение экологической нагрузки на окружающую среду.

Увеличение производительности цехов БИО, стабилизация процесса биоокисления

За период с 2001 по 2016 г.г. на Олимпиадинском ГОК было построено и введено в эксплуатацию 3 цеха БИО, каждый из которых представлял определенный инновационный шаг в развитии процесса биогидрометаллургии и может рассматриваться как череда связанных поколений, следующих один за другим.

I поколение Цех БИО-1

Первый промышленный цех по биоокислению упорных золотосодержащих руд, с использованием ассоциации хемоавтотрофных микроорганизмов, в России был запущен на Олимпиадинской золотоизвлекательной фабрике (ОЗИФ) в 2001 году. Цех был оснащен 5 линиями по 6 реакторов в каждой. Емкость каждого биореактора составляла 440 м^3. Фабрика была рассчитана на переработку 3 млн. тонн в год первичной сульфидной руды карьера «Восточный» месторождения «Олимпиадинское».

Аналогов такого производства в России не было, поэтому одновременно с производственными задачами решались и осваивались чисто технологические задачи. Это контроль и управление процессом биоокисления, определение граничных значений таких параметров процесса как плотность пульпы, оптимальная крупность помола флотоконцентрата, скорости протока, температуры, pH, обороты перемешивающего устройства, расход воздуха. Исследовались различные конструкции импеллеров перемешивающих устройств, конструкции систем аэрирования, системы дозирования поступающего питания в загрузочные реактора, технологические схемы соединений реакторов в линиях.

Несмотря на первый опыт, степень окисления сульфидных флотоконцентратов была 88 %, а степень извлечения золота, после биоокисления флотоконцентрата, составляла 92 %. Загрузка цеха достигала 350 т/сутки. Плотность пульпы 150-170 г/л, время процесса 130-150 ч. Скорость подачи питания до 5 м^3/ч.

II поколение Цех БИО-2

На основе имеющегося опыта при эксплуатации цеха БИО-1, в 2007 г. был запущен цех БИО-2 рассчитанный на переработку 5 млн. тонн первичной сульфидной руды. Суммарная мощность переработки в двух цехах БИО составила 8 млн. тонн в год сульфидной руды в год. Цех был оснащен 3 линиями по 6 реакторов в каждой. Емкость каждого реактора составляла 1000 м^3. Реакторы в линии были сдвоены и пульподелители установлены так, чтобы трубы подачи питания по реакторам имели достаточный уклон и не были чрезмерной длины, для

предотвращения их забивания твердой фазой пульпы. Вместо поршневых компрессоров установили турбокомпрессоры, подача пульпы питания на каждую из трех линий осуществляли отдельным насосом.

Загрузка цеха составляла 400 т/сутки. Плотность пульпы 150-170 г/л, время процесса 120-140 ч. Скорость подачи питания до 10 м^3/ч. Степень окисления сульфидных флотоконцентратов составляла 90%, степень извлечения золота, после биоокисления флотоконцентрата, составляла 93%. В сумме производительность цехов БИО-1 и БИО-2 составляла 750-800 т сутки [1].

III поколение Цех БИО-3

На основе промышленной эксплуатации и анализа работы цехов БИО-1 и БИО-2 была разработана более совершенная концепция цеха БИО-3. Цех запущен в эксплуатацию в 2012 году и оснащен 1 линией с шестью 1000 м^3 реакторами. В основу концепции была положена автоматизация процесса биоокисления с выводом контролирующих и управляющих параметров процесса на мониторы компьютеров в операторской. Изменение коснулось следующего.

– Были установлены 2 реактора усреднения емкостью по 1000 м^3, которые обеспечивали постоянство минералогического состава ОФК, поступающего на питание БИО.

– Применена система автоматического регулирования заданной плотности пульпы, поступающей на питание загрузочных реакторов БИО.

– Установлена новая схема пульподелителей, позволяющая регулировать скорость подачи питания с точностью до 0,1 м^3/ч.

Все это позволило значительно стабилизировать процесс биоокисления и повысить производительность цеха. Это связано с тем, что точность регулирования скорости протока пульпы была высокой и позволяла работать на граничных к максимальным скоростям протока, в стабильном высокопроизводительном режиме, не допуская срыва процесса.

Одновременно с улучшением технического обеспечения процесса, шла его автоматизация, позволяющая значительно улучшить технологическое обеспечение процесса биоокисления.

Загрузка цеха составляла 200 т/сутки. Плотность пульпы 170-180 г/л, время процесса 110-120 ч. Скорость подачи питания до 10 м^3/ч. Степень окисления сульфидных флотоконцентратов составляла 90 %, степень извлечения золота 93 %. В сумме производительность цехов БИО-1, БИО-2 и БИО-3 составила 850-900 т сутки.

Переоснащение цехов БИО-1 и БИО-2 в 2015-2016 г.г. системой автоматизации, оправдавшей себя в эксплуатации в цехе БИО-3, а также использование НОУ-ХАУ – управление процессом, позволило поднять производительность всех цехов по переработки флотоконцентрата с 850-900 т/сутки до 1200-1350 т/сутки (рис.1).

За счет этого, в 2016 г было произведено свыше 26 тонн золота с использованием технологии биоокисления золотосодержащих сульфидных флотоконцентратов.

В настоящий момент АО «Полюс» является правообладателем защищенных патентами технологий бактериальной переработки концентратов упорных золотосодержащих сульфидных руд, и защищенной патентом ассоциацией микроорганизмов, осуществляющих этот процесс, а сама технология процесса защищена товарным знаком «BIONORD» [2, 3, 4].

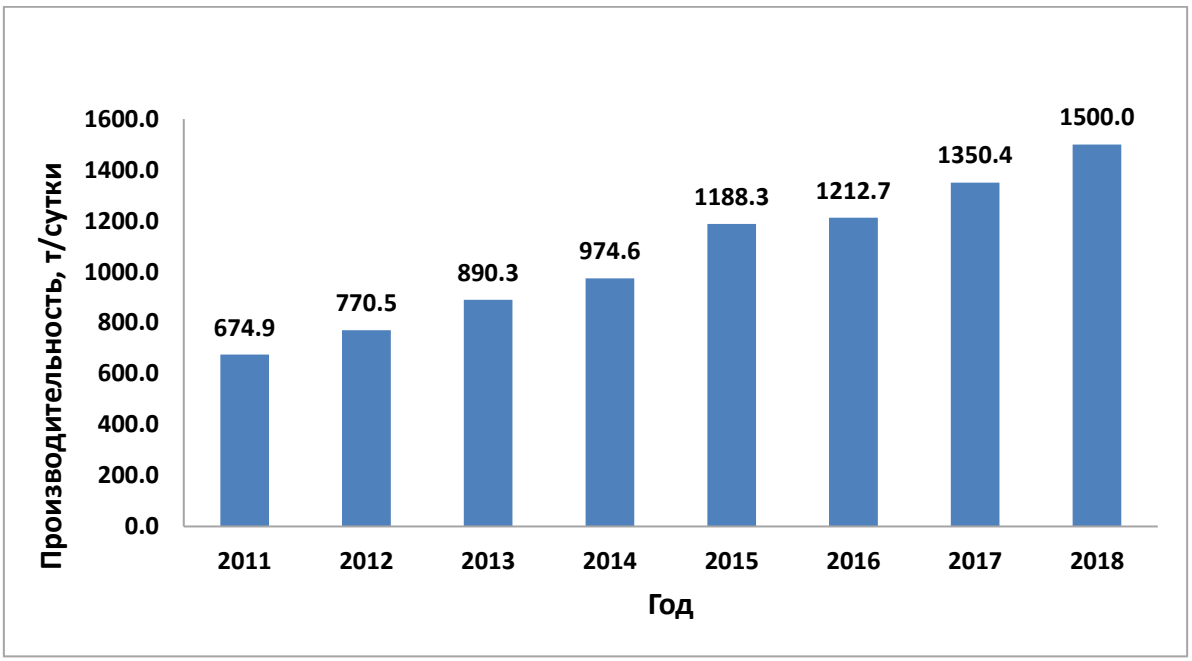


Рис.1. Динамика роста производительности цехов БИО по биоокислению флотоконцентрата руд месторождения Олимпиадинское

Самыми главными условиями высокопроизводительной, стабильной работы цехов БИО является следующее.

– Усреднительные емкости, представляющие собой баковое оборудование с перемешивающим устройством, позволяют выровнять резкие скачки, как по сульфидной серы, так и по резким колебаниям соотношения сульфидных минералов во флотоконцентрате. Это значительно стабилизирует процесс биоокисления и позволяет на 15-20 % повысить производительность цехов БИО.
– Применение система автоматического регулирования заданной плотности пульпы, поступающей на питание загрузочных реакторов БИО, снимает пульсацию плотности в питании БИО и обеспечивает стабильные условия для активной окислительной деятельности микроорганизмом. Это дало возможность на 10-15 % повысить производительность цехов БИО.
– Новая конструкция пульподелителей, которая с точностью до 0,1 $м^3$/ч может регулировать скорость подачи питания. За счет этого точность регулирования скорости протока пульпы была высокой и позволяла работать на близких к максимальным скоростям протока, не допуская срыва процесса. За счет этого удалось повысить производительность процесса на 10-15%.
– Переоснащение цехов БИО-1 и БИО-2 в 2015-2016 г.г. системой усреднения питания БИО, системой автоматизации, оправдавшей себя в эксплуатации в цехе БИО-3, позволило поднять производительность всех цехов по переработки флотоконцентрата с 850-900 т/сутки до 1200-1350 т/сутки, т.е. увеличить производительность на 30-50 %.
– Благодаря этому в 2016 г. было получено свыше 26 тонн золота на Олимпиадинской золотоизвлекательной фабрике, с использованием технологии биоокисления золотосодержащих сульфидных флотоконцентратов.

Снижение реагентных затрат

Снижение реагентных затрат на переделе ГМО связано в первую очередь со снижением содержания элементной и сульфидной серы в биокеке. Специфика биоокисления флотоконцентратов с высоким содержанием пирротина заключается в том, что в биокеке остается

довольно много остаточной недоокисленной элементной серы. Кроме того, поскольку во флотоконцентрате присутствует значительное количество сульфидов сурьмы, а они не успевают окислиться полностью за время пребывания в реакторе, то часть ее также остается в биокеке. Недоокисленная элементная сера и сульфиды сурьмы при сорбционном выщелачивании в присутствии цианида натрия образуют роданиды (тиоцианиды), тем самым значительно повышая расход данного реагента. Снижая содержание элементной серы и сульфидов сурьмы мы снижаем реагентные затраты на переделе ГМО.

Нами предложена технология, позволяющая снизить содержание элементной серы и сульфидов сурьмы в биокеке, с помощью нейтрофильной ассоциации микроорганизмов. Эта ассоциация была получена и адаптирована к окислению сульфидной и элементной серы в нейтральных условиях культивирования в лаборатории биотехнологии минерального сырья исследовательского центра АО «Полюс».

После биоокисления флотоконцентрата в кислых условиях ассоциацией ацидофильных микроорганизмов, биокек нейтрализуется до pH 7,5-8,0 и поступает в реактор с нейтрофильной ассоциацией микроорганизмов. При этом содержание элементной серы снижается с 3,0-5,0 % до 0,5-0,8 %, а содержание сульфидной сурьмы с 3,0-4,0% до 1,5 -2,0 %. Вследствие этого расход цианида снижается на 40-60 %.

Были проведены лабораторные и опытно-промышленные испытания нейтрофильной ассоциации микроорганизмов. Лабораторные исследования проводились в лабораторных реакторах рабочим объемом 2 л. Опытно-промышленные испытания были проведены с целью подтверждения лабораторных данных по снижению остаточного суммарного содержания сульфидной и элементной серы в биокеке при использовании нейтрофильной ассоциации микроорганизмов при подобранных в лаборатории технологических параметрах.

Опытно-промышленные испытания были проведены в реакторах экспериментальной опытно-промышленной установке (ОПУ) Олимпиадинского ГОК. В качестве питания для нейтрофильной ассоциации микроорганизмов использовался кек бактериального окисления текущего производства БИО-1, 2, 3 с участка центрифугирования (таблица 1).

Таблица 1.

Химический состав кека бактериального окисления

Проба	Au, г/т	Содержание, % масс.					
		$As_{сульф}$	$Sb_{сульф}$	$Fe_{сульф}$	$S_{общ}$	$S_{сульф}$	S^{o}
Питание БИО	66,90	0,92	1,79	4,34	14,60	7,22	1,96

Испытания проводились в проточном режиме в реакторах, объемом 2,2 м^3, с аэрацией и механическим перемешиванием, скорость перемешивания 350 об/мин мешалкой пропеллерного типа. Объем пульпы в реакторе составлял 2,0 м^3. Испытания проводили при скорости подачи питания 5 м^3/ч. В загрузочные реактора подавался нейтрализованный известковым молоком биокек (pH ≈ 6,8-7,0) плотностью 150 г/л с раствором питательных солей. Схема загрузки реакторов показана на рисунке 2. "Жирными" стрелками показано, какие реактора загружаются.

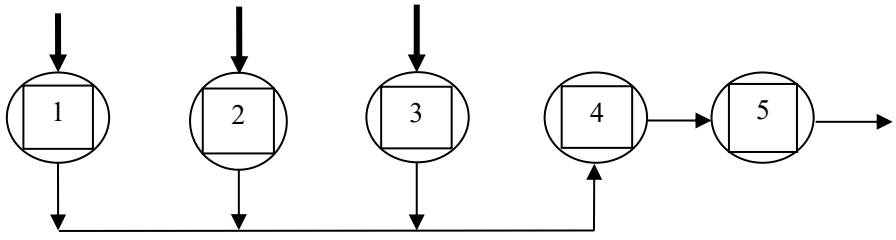


Рис. 2. Схема соединений биореакторов

В результате применения нейтрального доокисления биокека удалось добиться: снижения содержания Sb(S^{2-}) с 1,79 % до 0,58 %; снижения содержания S^{o} с 1,96 % до 0,30 %; снижения содержание S(S^{2-}) с 7,22 % до 4,34 % (таблица 2).

Таблица 2.

Химический состав продукта биоокисления нейтрофильной ассоциацией

Проба	Au, г/т	Содержание, % масс					
		As сульф	Sb сульф	Fe сульф	S общ	S сульф	S^{o}
Проба биокека R-1	62,10	0,59	1,04	3,04	12,50	4,55	0,41
Проба биокека R-2	64,10	0,55	0,52	4,32	12,50	4,68	0,44
Проба биокека R-3	62,10	0,48	0,90	2,63	12,20	4,28	0,52
Проба биокека R-4	61,30	0,41	0,49	2,13	11,60	4,07	0,44
Проба биокека R-5	61,40	0,61	0,58	3,53	13,10	4,34	0,30

Результаты исследований по влиянию времени сорбционного цианирования биокека на степень извлечения золота из биокека и затраты цианида приведены на рисунке 3. При времени цианирования 20 ч., извлечение золота составляет 91,58 %, а затраты цианида – 18,2 кг/т. При увеличении времени цианирования до 48 ч., степень извлечения золота была 91,75% с затратами по цианиду 29,7 кг/т. Увеличение времени сорбции до 72 ч. привело к незначительному приросту извлечения золота до 92,07 % и увеличению затрат цианида до 36,3 кг на тонну биокека.

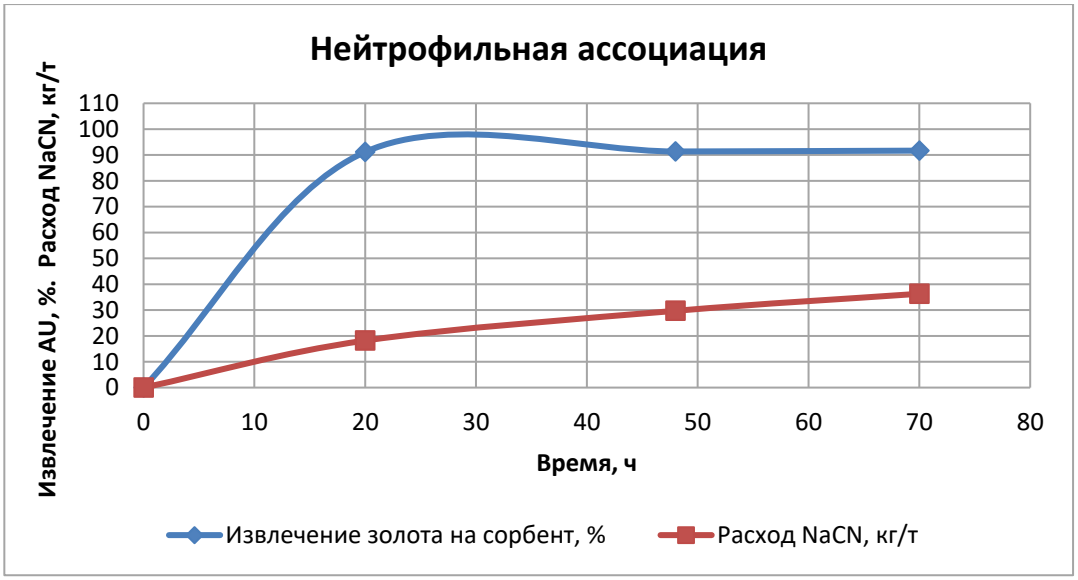


Рис. 3. Степень извлечения золота и расход цианида при сорбционном цианирование биокека окисленного нейтрофильной ассоциацией микроорганизмов в зависимости от длительности процесса

Разработанная технология переработки флотоконцентратов золотомышьяковистых руд с высоким содержанием пирротина, позволяет снизить содержание элементной серы в биокеке с 3-5 % до 0,3-0,5 %, а содержание сульфидов сурьмы до 1,0 %. При этом уменьшается время сорбционного выщелачивания до 20 ч., расходы цианида снижаются на 30 %, а степень извлечения золота увеличивается на 1,0-1,5 %.

Уменьшение экологической нагрузки на окружающую среду

Недоокисленная элементная сера и сульфиды сурьмы при сорбционном выщелачивании в присутствии цианида натрия образуют роданиды (тиоцианиды), которые представляют собой экологическую угрозу для окружающей среды.

Нами была выделена и отселектирована ассоциация роданид разрушающих микроорганизмов, которая снижала концентрацию роданида в хвостах сорбционного выщелачивания золота с 1400 мг/л до 0,02 мг/л, а концентрацию цианидов с 50 мг/л до 0,01 мг/л. При этом, после осадителя жидкую фазу, данного процесса, можно использовать в качестве технической воды для приготовления питания БИО.

Первоначально селекция роданид разрушающих микроорганизмов проходила в лабораторных реакторах в периодическом режиме, при содержании тиоцианатов 400-500 мг/л. В качестве источника углеводов использовали мелассу в концентрации 0,5 г/л. Проводили адаптацию выделенной ассоциации микроорганизмов к более высоким концентрациям тиоцианатов.

После устойчивого окисления тиоцианатов в периодическом режиме, процесс перевели на проток. При адаптации полученной культуры использовалась следующая схема протока: распульповочный реактор, из него подача осуществляется в загрузочный реактор (рабочий объем 2 л) с помощью перистальтического насоса, далее самотёком в реактор второй ступени (рабочий объем 2 л) и из него в сгуститель (рабочий объем 3 л). Перемешивание в реакторах механическое, 400 об/мин, скорость аэрации 0,02 объема/мин. В реакторах поддерживалась температура в пределах – 33-34 ^{0}С. Селекцию проводили в двух направлениях: на увеличение устойчивости к повышенным концентрациям тиоцианатов и увеличению скорости протока.

После адаптации ассоциации к 1400 мг/л тиоцианатов и достижения времени окисления роданидов 48 ч, перешли к пилотным испытаниям в укрупненном масштабе на ОПУ ОГОК. Исследования проводили на реакторах объемом 2,2 м^3. Схема соединения реакторов во время пилотных испытаний: 2 загрузочных реактора – параллельно, затем реактор второй ступени, и сгуститель.

Расход солей: аммофос – 0,4 г/л, сульфат аммония – 1 г/л, КОН – 0,1 г/л. В качестве органики добавлялась меласса в концентрации 0,5 г/л. Соли добавлялись в распульповочный реактор. Для поддержания рабочего значения pH - 7,5 в распульповочную емкость добавлялся КОН или СаО.

В результате проведенных исследований время удержания в линии реакторов уменьшили с 89,3 ч до 33,5 ч. Концентрацию тиоцианатов на входе довели до 1800 мг/л. Ежедневно проводили возврат биомассы из сгустителя в загрузочные реакторы, 10% от объема (200 л).

По данным химического анализа растворов (табл. 3) видно, что разрушение цианидов уже в загрузочных реакторах составляет более 99,9 %.

Таблица 3.

Данные химического анализа растворов при выходе линии ОПУ на рабочий режим 33,5 ч (16 м^3/ч)

	Хлорид ион	Сульфат ион	Нитрат ион	Аммоний ион	Цианиды	Роданиды
Питание	126	2810	10,3	297	1,55	1800,0
1 Загрузочный	135	5364	27,1	701	менее 0,005	0,028
2 Загрузочный	115	5307	28,4	591	менее 0,005	0,075
Хвостовой	130	5442	30,5	653	менее 0,005	0,027

Использование воды после очистки от тиоцианатов и цианида в качестве воды для использования в процессе биоокисления флотоконцентрата BIONORD

Оценка пригодности воды после деструкции тиоцианатов и цианидов для биоокисления проводилась с помощью экспрессного тестирования на установке по определению клеточной активности и с помощью тестирования на лабораторных реакторах.

Данные полученные на установке по определению клеточной активности приведены в таблице 4.

Таблица 4.

Данные по клеточной активности (млO_2/л пульпы/ч) в зависимости от концентрации тестируемых стоков

Содержание очищенной воды, %	Клеточная активность, млO_2/л/ч
0 (контроль)	47,8
2	45,4
10	48,6
20	50,3
40	48,7

Как видно из данных представленных в табл. 4 вода после деградации тиоцианатов не оказывают токсического влияния на ассоциацию микроорганизмов.

В табл. 5. представлены данные по использованию в качестве технической воды для приготовления питания БИО, жидкой фаза хвостов сорбции, после удаления из нее тиоцианатов и цианидов с помощью микроорганизмов. При тестировании на лабораторных реакторах добавляли 25 %, 50 %, 75% и 100 % обезвреженной жидкой фазы хвостов сорбции и это не оказывало отрицательного влияния на процесс биоокисления флотоконцентрата.

Таблица 5.

Технологические параметры процесса биоокисления в периодических условиях с добавлением жидкой фазы стоков, очищенной от тиоцианатов

Вода очищенная, %	pH	Eh, мВ	Fe(III), г/л	Fe(II), г/л	As общ, г/л	Биомасса, г/л	H_2SO_4, мл
25	0,92	856	26,9	0	6,4	2,2	12,5
50	0,6	861	29,4	0	5,4	1,8	13
75	0,8	861	23,8	0	5	1,9	12
100	0,72	854	24,9	0	6	2	11,5

В результате проведенных в этом направлении исследований:

- Была получена устойчивая и активная ассоциация тиоцианат и цианид окисляющих микроорганизмов. Ассоциация показала хорошие результаты, как в лабораторных, так и в пилотных испытаниях.
- При пилотных испытаниях степень окисления тиоцианатов при времени удержания 24,3 ч в загрузочных реакторах составила 99,9 %, цианидов 99,9 %.
- Микробиологические исследования с применением методов генно-молекулярного анализа показали, что в отселектированной ассоциации деструктирующей тиоцианат, преобладают такие штаммы как *Pseudomonas aeruginosa*, *Stenotrophomonas maltophilia* и представители рода *Enterobacter*.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.К. Совмен, В.Н. Гуськов, А.В. Белый, З.П. Кузина, С.В. Дроздов, С.И. Савушкина, А.М. Майоров, М.П. Закревский: Переработка золотоносных руд с применением бактериального окисления в условиях Крайнего севера, Новосибирск Наука, 2007 – 144 с.

2. В.К. Совмен, В.Н. Гуськов, С.В. Дроздов и др.: Материалы IV Международного симпозиума – Красноярск (2006), с.104-105.
3. В.К. Совмен, Г.И. Каравайко, Т.Ф. Кондратьева, Т.А. Пивоварова, А.В. Белый, Т.В. Липатова, А.И. Гиш RU Патент 2332445 (2006).
4. В.К. Совмен, В.Н. Гуськов, А.В. Белый, Т.В. Липатова, Т.Ф. Кондратьева, А.И. Гиш RU Патент 2346063 (2007).

INNOVATIVE BIOTECHNOLOGICAL PROCESSES IN A MODERN GOLD MINING

A.V. Belyi, N.V. Solopova, A.N. Teleutov, G.S. Krasilnikov, V.S. Sekachev, A.A. Revenko,A.P. Malashonok

JSC Polyus research center, Krasnoyarsk, Russia

In the present work, on an example of Olimpiadinsky GOK, the biotechnological processes used in a gold mining are considered. And are considered not only innovative technologies directed on increase in productivity and stability of the basic process – gold bioopenings in persistent sulphidic raw materials, but also biotechnology directed on decrease reagents expenses and reduction of an ecological load by environment.

Increase in productivity of shops BIO, stabilization of process of biooxidation

The first production facility in Russia of hard arsenic-gold ore bio-oxidation through chemolithoautotrophic bacteria association was commissioned at Olimpiada processing plant in 2001. The facility was equipped with 5 production lines of 6 reactors in each. Each bioreactor's capacity was 440 cubic meter. The processing plant was designed to have a production capacity to 3 million tons of "Vostochnyi" pit primary sulphide ore of "Olimpiadinskoe" deposit.

There were no similar operations in Russia that time, so that production and technological tasks were processing simultaneously. Bioleaching process control, estimating the limit values of such parameters as pulp density, grind size optimization, flowrate, temperatures, pH, velocity and air consumption were among the existing technological tasks. Various designs of mixer impellers surveys, aeration system design research, feeder systems tastings and circuit reactor connections flow chart testing were conducted.

Related to BIO-1 workshop process experience, resolution about BIO workshop expansion was considered. BIO-2 workshop was commissioned in 2007 and it's throughput was 5 million tpa of ROM sulphide ore. There were 3 circuits and 6 reactors each. Volume of each reactor was 1000 cubic meter. Total throughput of workshops was 8 million tpa of ROM sulphide ore.

BIO-2 workshop operated performance of high capacity reactor technology and mixers and aeration system power draw balance optimization. New pulp feed system design and cooling system design researches were conducted.

Related to the operation experience and performance review of BIO-1 and BIO-2 workshops, an improved concept of BIO-3 workshop was developed. BIO-3 workshop with 1 circuits and 6 reactors 1000 cubic meter each was commissioned in 2012. The basis of the concept was bioleaching process automation with control parameters management from the control room. This allowed for main parameters control within user-specified conditions, and enabled stable and effective process performance.

Implementation of BIO-3 well proven automation system in BIO-1 and BIO-2 workshops increased flotation concentrate throughput of all workshops from 870 tpd to 1200-1350 tpd. Thus over 26 tons of gold produced in 2016 due to gold ore flotation concentrates bioleaching technology.

JSC Polyus is a holder of rights of refractory gold ore flotation concentrates bioleaching technologies under patents, processing culture collections of microorganisms under patents and process technology is protected by trademark "BIONORD".

Decrease reagents expenses

The topical problem in gold biohydrometallurgy is decreasing of sulphide and elemental sulphur in bio oxidation cake, because the residual content of elemental sulphur and underoxidized sulphide minerals influence gold recovery and cyanide consumption. The processing method for full

oxidation of gold-arsenic flotation concentrate biocake with high pyrrhotite content is developed on the basis of neutrophilic association of microorganisms that oxidize elemental sulphur and sulphide sulphur at high rate. Biocake, received after oxidation of flotation concentrate sulphides and containing around 3-5% of elemental sulphur, will be further oxidized with neutrophilic association of microorganisms at pH 7,0-8,0.

Application of the new association of microorganisms allows to intensify the sulphur oxidation rate in biocake in 2,5-3 times. As a result, the content of elemental sulphur in bio cake is reduced from 3-5 % to 0,3-0,5 %, and content of antimony sulphides – to 1,0 %. The cyanide consumption is reduced in 40%, and gold recovery is increased in 1,0-1,5 %.

Reduction of an ecological load by environment

Microorganisms association, which destructing thiocyanate and cyanide in discardable tailings liquid phase of gold's CIL-leaching was defined and selected at Olimpiada gold recovery plant.

Firstly, selection was conducted at laboratory reactors in periodical manner (the content of rhodanates was 400-500 mg/l). Molasses in concentration of 0,5 g/l was used as a source of carbohydrates. After the rhodanate steadystate oxidation in periodical manner, the process was changed to flow. The selection was conducted for two aspects: for increased resistance to higher rhodanate concentration and increase in flow ratio. After the association's adaptation to 1400 mg/l of rhodanate and 48 hours of oxidation the pilot tests at larger scale. The researches were conducted in reactors with 2,2 m^3 capacity. This research leaded to increase of rhodanate concentration up to 1800 mg/l. During the process the rhodanate concentration was reduced from 1800 mg/l to 0,02 mg/l, and cyanide concentration reduced from 20 mg/l to 0,01 mg/l. Oxidation time was 24 hours. After the removal of rhodanate and cyanide from the liquid phase the testing has shown that this solution can be used as process water for feed preparation in BIONORD technological process of refractory pyrrhotine gold-arsenic concentrates bacterial oxidation.

Microbiological researches with usage of genetic molecular analysis have shown, that selected association, which destructs thiocyanate, the following strains are prevailing: Pseudomonas aeruginosa, Stenotrophomonas maltophilia and some of Enterobacter.

РАЗНООБРАЗИЕ МИКРООРГАНИЗМОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В БИОГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ

А. Г. Булаев

Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук, г. Москва, Россия

В настоящее время в металлургии используются различные процессы, основанные на активности микроорганизмов (биогидрометаллургические технологии) включая технологии биовыщелачивания (биоокисления), которые достаточно широко применяются в промышленном масштабе для получения цветных и благородных металлов из сульфидных руд и концентратов. С помощью биогидрометаллургии получают в такие металлы как медь, уран, никель и золото, есть сведения о промышленном получении кобальта, биоокисления руд для извлечения металлов платиновой группы. По состоянию на 2017 год в мире действует около 30 промышленных предприятий, на которых применяются технологии биовыщелачивания с использованием ацидофильных микроорганизмов. Основой биогидрометаллургических технологий, применяемых на практике, являются процессы микробного окисления сульфидных минералов, содержащихся в рудах, ацидофильными микроорганизмами, использующими в качестве энергетического субстрата двухвалентное железо и серу [1].

Биогидрометаллургия используется для получения, как цветных металлов, так и золота. Несмотря на то, что в обоих случаях процесс основан на окислении сульфидных минералов и разрушении их кристаллической решетки, между технологиями получения цветных металлов и золота с помощью биогидрометаллургии существует принципиальное различие [2]. Ионы цветных металлов (меди, цинка, никеля, кобальта) входят непосредственно в состав сульфидных минералов (халькопирита ($CuFeS_2$), борнита (Cu_5FeS_4), энаргита (Cu_3AsS_4), ковеллина (CuS), халькозина (Cu_2S), сфалерита (ZnS), пентландита ($(Fe, Ni)_9S_8$) и др.) [1–3]. Непосредственно при биоокислении сульфидных минералов происходит выход ионов цветных металлов в раствор, откуда они затем извлекаются различными методами (цементация, жидкостная экстракция, осаждение сероводородом). Золото, как известно, не входит в состав кристаллических решеток сульфидных минералов, а тонкодисперсно рассеяно в сульфидных минералах. Сульфидные руды и концентраты золотых руд являются упорными, так как степень извлечения из них золота с использованием технологии прямого цианирования незначительна. В процессе биоокисления сульфидных минералов происходит разрушение их кристаллической решетки, а золото не растворяется непосредственно в процессе биоокисления, а только вскрывается, становясь доступным для цианирования. Поэтому в процессах биотехнологической переработки золотосодержащих руд и концентратов на дальнейшую переработку направляется твердый остаток биоокисления (кек), а раствор утилизируется. Этим обусловлены особенности терминологии применяемой в биогидрометаллургии. Принято говорить от «биовыщелачивании» цветных металлов, так как они переходят в раствор непосредственно из-за процесса биоокисления, и о «биоокислении» золотосодержащего сырья, так как золото не выщелачивается непосредственно из-за биоокисления. Что же касаемо урана, добываемого из минерала уранинита UO_2 (где уран находится в степени окисления +4), то в его случае имеет место быть окисление четырехвалентного урана до шестивалентного ионом трехвалентного железа. Образующиеся ионы UO_2^{2+} выходят в раствор. Таким образом, в данном случае происходит косвенное окисление продуктом микробного метаболизма. Применение биоокисления урановых руд позволяет интенсифицировать процесс по сравнению с простым сернокислотным выщелачиванием [2].

Микроорганизмы, используемые в биогидрометаллургии, достаточно хорошо изучены, так их исследованию уделяется большое внимание благодаря их большому практическому значению [4]. Долгое время считалось, что наиболее важным для практического применения

является *Acidithiobacillus ferrooxidans* (ранее *Thiobacillus*) – первый описанный ацидофильный микроорганизм, способный окислять двухвалентное железо и пирит. Сейчас показано, что в биогидрометаллургических процессах зачастую преобладают другие виды микроорганизмов (в общей сложности около 20 видов). Данные микроорганизмы филогенетически неоднородны (т.е. неродственны друг другу), однако обладают общими физиологическими свойствами, которые и делают возможным их применение в биогеотехнологических процессах: ацидофилией (оптимальные pH для их жизнедеятельности лежат в переделах 1-2.2); использованию для энергетического метаболизма неорганических соединений (двухвалентного железа, серы и ее восстановленных соединений, а также большого разнообразия сульфидных минералов); устойчивости к ионам тяжелых металлов, которые накапливаются в местах их обитания в результате растворения сульфидных минералов. Не останавливаясь подробно на свойствах данных микроорганизмов (физиологии, биохимии, генетике), нужно лишь упомянуть те аспекты их микробиологии, которые наиболее интересны с точки зрения практического применения (Таблица 1).

Таблица 1.

Свойства представителей ацидофильных микроорганизмов, применяемые в биогидрометаллургии [4]

Группа микроорганизмов		Окисление		Отношение к температуре	Углеродное питание
		Fe^{2+}	S^0		
Бактерии рода *Acidithioabacillus*	*A. ferrooxidans*	+	+	Мезофил	Автотроф
	A. thiooxidans	-	+	Мезофил	Автотроф
	A. caldus	-	+	Умеренный термофил	Автотроф, Некоторые штаммы микстрофны
Бактерии рода *Sulfobacillus*		+	+	Умеренные термофилы	Миксотрофы
Бактерии рода *Acidimicrobium*		+	-	Умеренные термофилы	Миксотрофы
Бактерии рода *Leptospirillum*		+	-	Мезофилы и термотолерантные микроорганизмы	Автотрофы
Археи семейства *Ferroplasmaceae*	Род *Ferroplasma*	+	-	Мезофилы и термотолерантные микроорганизмы	Микострофы
	Род *Acidiplasma*	+	+	Умеренные термофилы	Гетеротрофы
Археи порядка *Sulfolobales*		+	+	Термофилы	Автотроф

Несмотря на то, что используемые в биогидрометаллургии микроорганизмы обладают общими свойствами, их можно подразделить на несколько групп по физиологическим свойствам. Во-первых, они различаются по оптимальной температуре: часть из них (*Leptospirillum* spp., *Acidithioabacillus* spp.) является мезофилами (т.е. оптимальные температуры для них ниже 40°C), другие *(Sulfobacillus* spp., *Acidimicrobium* spp., *Acidithioabacillus caldus*, *Acidiplasma* spp.) – умеренными термофилами (оптимальные температуры для них ниже 40-60°C), а третьи (археи порядка *Sulfolobales*) – термофилами (оптимальные температуры для них выше 60°C). Во-вторых, их можно разделить по способности окислять различные энергетические субстраты: часть ацидофилов способна окислять только двухвалентное железо (*Ferroplasma* spp., *Leptospirillum* spp.), другие способны окислять только серу и её растворимые восстановленные соединения (*Acidithioabacillus caldus, Acidithiobacillus thiooxidans*), третьи – и двухвалентное железо, и соединения серы (*Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Sulfobacillus* spp.).

Третьим свойством, способным влиять на эффективность процессов биоокисления, является способность микроорганизмов усваивать различные источники углерода (органические и неорганические (CO_2 воздуха)): одни являются автотрофами, т.е. способны усваивать CO_2 (*Leptospirillum* spp., *Acidithioabacillus* spp.), другие гетеротрофами, т.е. нуждаются в органических источниках углерода для роста (*Ferroplasma* и *Acidiplasma* spp.), третьи – миксотрофами, способными усваивать и CO_2, и органические субстраты, но, как правило, нуждающиеся в органических веществах для стабильного роста (*Sulfobacillus* spp.).

Технологические процессы на практике осуществляются не чистыми культурами микроорганизмов, а их сообществами, в которых между микроорганизмами существуют трофические связи: известно, что миксотрофы и гетеротрофы потребляют органические вещества, выделяемые автотрофами [5]. Зачастую в технологических процессах происходит сукцессия (т.е. смена состава микробной популяции), обусловленная изменением условий из-за окисления сульфидов (например, в кучах биоокисления происходит постепенное повышение температуры и вытеснение мезофилов термофилами) [6].

Основой для оптимизации биогидрометаллургических технологий могут быть фундаментальные научные исследования, направленные на понимание механизмов взаимодействия между ацидофильными микроорганизмами и минералами. На данный момент состав сообществ, осуществляющих процессы биоокисления сульфидных руд и концентратов, активно изучается. Данные о составе микробных сообществ, полученные на примере ряда лабораторных и промышленных объектов, показаны в Табл. 2.

Таблица 2.

Состав сообществ ацидофильных микроорганизмов, сформировавшихся при различных температурах в процессах биоокисления сульфидных концентратов

Температура, °С	Концентрат	Состав микробного сообщества	Цитируемый источник
40, 45 и 55	Исследовано несколько установок биовыщелачивания, в которых проводили процесс окисления арсенопиритного, медного и никелевого концентратов.	*At. caldus, Leptospirillum* spp.	7
Процесс вели, последовательно повышая температуру (35-39-45°С)	Кобальтсодержащий пирит	Преобладали *Sulfobacillus* sp., BRGM2, *L. ferriphilum* BRGM1, *A. caldus* BRGM3, в минорном количестве присутствовали *Ferroplasma* sp. и *Alicyclobacillus* sp.	8
45	н.д.	*Ferroplasma* sp., *Sulfobacillus* sp.	9

Показано, что в промышленных реакторах доминируют представители бактерии родов *Sulfobacillus* и *Leptospirillum*, археи семейства *Ferroplasmaceae*, штаммы *Acidithioabacillus caldus*. Тем не менее, вопрос о вкладе каждого члена таких микробных сообществ в окисление различных минералов остается открытым.

Сведения о физиологических свойствах и экологии микроорганизмов, осуществляющих окисление сульфидных минералов, механизмах окисления минералов позволяют планировать экспериментальные исследования и проводить процессы биоокисления в промышленном масштабе с требуемой эффективностью. Важным для биогеотехнологии является то, что

используемые ацидофильные микроорганизмы обладают свойствами, позволяющими приспособится к широкому диапазону условий, а формирующиеся в процессах биоокисления микробные сообщества включают различающиеся по физиологическим свойствам штаммы и виды микроорганизмов, что позволяет им окислять различное по составу минеральному сырью.

ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johnson D.B.Biomining – biotechnologies for extracting and recovering metals from ores and waste materials // Current Opinion in Biotechnology. — 2014. – V. 30. P. – 24-31.
2. Rawlings D.E. Heavy metal mining using microbes // Ann. Rev. Microbiol. – 2002. – V. 56. – P. 65-91.
3. Watling H.R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides – a review // Hydrometallurgy. – 2006. – V. 84. – P. 81-108.
4. Кондратьева Т.Ф., Булаев А.Г., Муравьев М.И. Микроорганизмы в биогеотехнологиях переработки сульфидных руд. – М.: Наука, 2015 год. – 212 с.
5. Druschel G.K., Baker B.J., Gihring T.H., Banfield J.F. Acid mine drainage biogeochemistry at Iron Mountain, California // Geochem. Trans. – 2004. – V. 5. – № 2. – P. 13-32.
6. Logan, Thom Seal, James A. Brierley Whole-ore heap biooxidation of sulfidic gold-bearing ores // Biomining / Eds. Rawlings D.E., Johnson B.D. BerlinHeidelberg: Springer Verlag, 2007. – P. 115-141.
7. Rawlings D.E., Coram N.J., Gardner M.N., Deane S.M. *Thiobacillus caldus* and *Leptospirillum ferrooxidans* are widely distributed in continuous flow biooxidation tanks used to treat a variety of metal containing ores and concentrates // Biohydrometallurgy and the environment: toward the mining of the 21st century. Part A. / Eds: Amils R. and Ballester A. Amsterdam: Elsevier, 1999 a. – P. 777-786.
8. d'Hugues P., Joulian C., Spolaore P., Michel C., Garrido F., Morin D. Continuous bioleaching of a pyrite in stirred reactors: population dynamics and exopolysaccharides production vs. bioleaching performances // Hydrometallurgy. – 2008. – V. 94. – P. 34-41.
9. van Hille R.P., van Wyk N., Harrison S.T.L. Review of microbial ecology of BIOX reactors illustrates the dominance of the genus *Ferroplasma* in many commercial reactors //Proc. 19th Int. Biohydrometallurgy Symp. (IBS 2011) / Eds. Guanzhou Q., Tao J., Wending Q., Xueduan L., Yu Y., Hairdong W. Changsha: Central South University Press, 2011. – P. 1021.

DIVERSITY OF MICROORGANISMS USED IN BIOHYDROMETALLURGY

A. G. Bulaev

Research Center of Biotechnology of the RAS, Moscow, Russia

Different processes based on microbial activity (biohydrometallurgical technologies) include bioleaching (biooxidation) that is widely used in industry for the extraction of base and noble metals from sulfide ores and concentrates. Biohydrometallurgy makes it possible to extract various metals including copper, uranium, nickel, cobalt, and gold, furthermore, biooxidation may be used for the extraction of PGM. About 30 plants, which use bioleaching with acidophilic microorganisms, are operated worldwide. Applied biohydrometallurgical technologies are based on the microbial oxidation of sulfide minerals contained in ores by acidophilic microorganisms consuming ferrous iron and sulfur as substrates to gain energy [1].

Biohydrometallurgy is used to extract both base metals and gold. Despite in the both cases process is based on sulfide minerals oxidation and crystal lattice destruction, principles of base metals and gold extraction are sufficiently differ [2]. Base metals ions (copper, zinc, nickel, cobalt) are directly included in crystal lattice of sulfide minerals ((chalcopyrite ($CuFeS_2$), bornite (Cu_5FeS_4), enargite (Cu_3AsS_4), covellite (CuS), chalcocite (Cu_2S), sphaleite (ZnS), pentlandite ($(Fe, Ni)_9S_8$), etc.) [1–3]. Base metals are dissolved during biooxidation of the sulfide minerals and then are extracted using different methods (cementation, liquid extraction, precipitation wit hydrogen sulfide). Gold is not a component of crystal lattices of the sulfide minerals, but is finely disseminated in sulfide minerals. Sulfide ores and concentrates are refractory because gold extraction from these raw materials by direct cyanidation is low. Solid products of biotechnological treatment of gold bearing ores and concentrates are exposed to the further treatment, whereas solutions are neutralized and utilized. Therefore, term “bioleaching” is usually used for the base metals, whereas “biooxidation” is used for gold-bearing raw materials. Uranium that is extracted from uraninite UO_2 (U(+4)) by means of oxidation of U (+4) to U (+6) by ferric iron ions. Formed UO_2^{2+} are dissolved. Thus, in this case, uranium is oxidized by microbial metabolite. Biooxidation of uranium ores is more effective than sulfuric acid leaching [2].

Microorganisms involved in bioleaching are well-studied due to their practical significance [4]. The bacterium *Acidithiobacillus ferrooxidans* (previously *Thiobacillus*) able to oxidize both ferrous iron and sulfur has been considered as the most important microorganism for the technology. Then it has been shown that other species of microorganisms (about 20 species) can predominate in biohydrometallurgical processes. These microorganisms are phylogenetically heterogeneous (i.e., unrelated) but possess common physiological properties, which make it possible to use them in biotechnology: they are acidophiles (i.e. their pH optimum is of 1 to 2.2), oxidize ferrous iron, sulfur compounds, and various sulfide minerals, and resistant to heavy metals ions, which are accumulated in their habitats due to sulfide minerals dissolution [4]. Their properties important for biotechnology should are considered in the Table 1.

Although microorganism used in biohydrometallurgy possess common properties, they can be divided into several groups based on their physiological traits. In first, they are differed in temperature optimum, i.e. some of them (*Leptospirillum* spp., *Acidithioabacillus* spp.) are mesophiles (temperature optima below 40°C), whereas other *(Sulfobacillus* spp., *Acidimicrobium* spp., *Acidithioabacillus caldus*, *Acidiplasma* spp.) are moderate thermophiles (temperature optimum of 40 to 60°C) and thermophiles (*Sulfolobales*) (temperature optimum above 60°C). In second, they can be divided based on the capability to oxidize different substrates: some of them are able to oxidize only ferrous iron (*Ferroplasma* spp., *Leptospirillum* spp.) or sulfur compounds (*Acidithioabacillus caldus, Acidithiobacillus thiooxidans*), whereas other oxidize bot ferrous iron and sulfur compounds (*Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Sulfobacillus* spp.). In third, these microorganisms differ in capability to consume different carbon sources (organic or inorganic (CO_2)): some of them are autotrophic, i.e. able to consume

CO_2 (*Leptospirillum* spp., *Acidithioabacillus* spp.), some are heterotrophs, i.e. they consume only organic carbon sources (*Ferroplasma* and *Acidiplasma* spp.), whereas other are mixotrophs, which are able to use both CO_2 and organic substrates. Mixotrophs usually need organic compounds for stable growth (*Sulfobacillus* spp.).

Table 1.

Properties of acidophilic microorganisms used in biohydrometallurgy [4]

Microorganism		Oxidation		Temperature optimum	Carbon source
		Fe^{2+}	S^0		
Bacteria of the genus *Acidithiobacillus*	*A. ferrooxidans*	+	+	Mesophile	Autotroph
	A. thiooxidans	-	+	Mesophile	Autotroph
	A. caldus	-	+	Moderate thermophiles	Autotroph, some representatives are mixotrophic
Bacteria of the genus *Sulfobacillus*		+	+	Moderate thermophiles	Mixotrophs
Bacteria of the genus *Acidimicrobium*		+	-	Moderate thermophiles	Mixotrophs
Bacteria of the genus *Leptospirillum*		+	-	Mesophiles and thermotolerant microorganisms	Autotrophs
Archaea of the family *Ferroplasmaceae*	Genus *Ferroplasma*	+	-	Mesophiles and thermotolerant microorganisms	Микострофы
	Genus *Acidiplasma*	+	+	Moderate thermophiles	Heterotrophs
Archaea of the order *Sulfolobales*		+	+	Thermophiles	Autotrophs

Technological processes are performed not by pure cultures but by microbial communities, in which microorganisms form trophic links. For example, mixotrophs and heterotrophs consume organic compounds released by autotrophs [5]. Succession of microorganisms (change in microbial population) caused by the changes in environmental conditions often occurs in technological processes. For example, in bioleaching heaps temperature is gradually increases that leads to the replacement of mesophiles with thermophiles) [6].

Basic research focused on the mechanisms of interaction between acidophilic microorganisms and sulfide minerals may the basis for the improvement of biohydrometallurgical technologies. Microbial populations performing biooxidation of sulfide ores and concentrates are actively studied. Data on the composition of microbial populations obtained by the example of some laboratory and industrial objects are shown in the Table 2.

Representatives of the genera *Sulfobacillus* and *Leptospirillum* as well as archaea of the family *Ferroplasmaceae* and strains of *Acidithioabacillus caldus* were shown to be predominant in industrial bioreactors. Nevertheless, role of the each member of the population in the oxidation of various minerals has not yet been understood.

Data on the physiology and ecology of microorganisms oxidizing sulfide minerals as well as mechanisms of biooxidation allow planning experimental studies and performing industrial processes with required efficiency. Acidophilic microorganisms possess properties, which allow then adapting to the wide range of conditions, whereas microbial populations forming during biooxidation include microbial strains and species differing in physiological properties that allows them to oxidize different mineral raw materials.

Table 2.

Microbial populations formed at different temperatures during biooxidation of different sulfide concentrates

Temperature, ˚C	Concentrate	Microbial population	Reference
40, 45, and 55	Arsenopyrite, cobalt, and nickel concentrates	*At. caldus, Leptospirillum* spp.	7
Temperature was gradually increased (35-39-45°C)	Cobalt-containing pyrite	*Sulfobacillus* sp., BRGM2, *L. ferriphilum* BRGM1, *A. caldus* BRGM3, *Ferroplasma* sp. and *Alicyclobacillus* sp.	8
45	No data	*Ferroplasma* sp., *Sulfobacillus* sp.	9

REFERENCES

1. Johnson D.B.Biomining — biotechnologies for extracting and recovering metals from ores and waste materials // Current Opinion in Biotechnology. – 2014. – V. 30. P. – 24-31.
2. Rawlings D.E. Heavy metal mining using microbes // Ann. Rev. Microbiol. – 2002. – V. 56. – P. 65-91.
3. Watling H.R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides – a review // Hydrometallurgy. — 2006. — V. 84. — P. 81–108.
4. Kondrat'eva T.F., Bulaev A.G., Muravyov M.I. Microorganisms in biotechnologies of sulfide ores processing. — Moscow: Nauka, 2015. — 212 p.
5. Druschel G.K., Baker B.J., Gihring T.H., Banfield J.F. Acid mine drainage biogeochemistry at Iron Mountain, California // Geochem. Trans. – 2004. – V. 5. – № 2. – P. 13-32.
6. Logan, Thom Seal, James A. Brierley Whole-ore heap biooxidation of sulfidic gold-bearing ores // Biomining / Eds. Rawlings D.E., Johnson B.D. BerlinHeidelberg: Springer Verlag, 2007. – P. 115-141.
7. Rawlings D.E., Coram N.J., Gardner M.N., Deane S.M. *Thiobacillus caldus* and *Leptospirillum ferrooxidans* are widely distributed in continuous flow biooxidation tanks used to treat a variety of metal containing ores and concentrates // Biohydrometallurgy and the environment: toward the mining of the 21st century. Part A. / Eds: Amils R. and Ballester A. Amsterdam: Elsevier, 1999 a. – P. 777-786.
8. d'Hugues P., Joulian C., Spolaore P., Michel C., Garrido F., Morin D. Continuous bioleaching of a pyrite in stirred reactors: population dynamics and exopolysaccharides production vs. bioleaching performances // Hydrometallurgy. – 2008. – V. 94. – P. 34-41.
9. van Hille R.P., van Wyk N., Harrison S.T.L. Review of microbial ecology of BIOX reactors illustrates the dominance of the genus *Ferroplasma* in many commercial reactors //Proc. 19th Int. Biohydrometallurgy Symp. (IBS 2011) / Eds. Guanzhou Q., Tao J., Wending Q., Xueduan L., Yu Y., Hairdong W. Changsha: Central South University Press, 2011. – P. 1021.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА НА ПРОЦЕССЫ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

А.А. Стародубцева, К.К. Ключевский

ООО «Полюс Проект», г. Красноярск, Россия

Основным способом извлечения золота из руды и продуктов обогащения в настоящее время является цианирование. Результаты генеральных опробований на ведущих предприятиях золотодобывающей компании ПАО «Полюс», свидетельствуют о проблематике содержание золота в хвостах сорбционного выщелачивания.

По результатам генерального опробывания ЗИФ ГОК «Вернинский», рассмотрены процессы гидрометаллургической переработки золотосодержащего сырья и выявлены причины высокого содержания золота в твердой и жидкой фазах хвостов сорбции.

Одна из главных причин -– низкая концентрация растворенного кислорода в технологическом процессе.

Содержание кислорода в чанах сорбции в среднем 4,5 мг/л. По всей цепочке сорбции не хватает кислорода для протекания процесса выщелачивания золота. Скорость выщелачивания золота зависит от двух основных факторов: концентрации цианида натрия и кислорода в растворе. Процесс растворения золота протекает в диффузионном режиме, поэтому увеличивая концентрацию цианида натрия в растворе и не решая вопрос с увеличением подачи кислорода в чаны, лимитирующей стадией процесса становится доставка кислорода к поверхности золота. Многочисленными исследованиями установлено, что растворение золота в цианистых растворах в присутствии кислорода протекает по следующей реакции:

$$2Au+4NaCN+O_2+2H_2O = 2NaAu(CN)_2+2NaOH+H_2O_2.$$

Из уравнения видно, что золото переходит в раствор в виде золото цианистого натрия, который диссоциирует на ионы:

$$Na(AuCN)_2 = Na^+ + [Au(CN)_2]^-$$

Таким образом, золото в растворе находится в составе комплексного цианистого иона $[Au(CN)_2]$.

Согласно современным представлениям процесс растворения золота в цианистых растворах – электрохимический и подчиняется общим закономерностям электрохимической коррозии металлов. Поэтому растворение золота можно рассматривать как результат действия короткозамкнутого гальванического элемента, одним из электродов которого является частица золота, а другим – какой-либо электропроводный материал, в который эта частица вкраплена. Явления, происходящие в процессе, объясняются тем, что на поверхности золота происходит освобождение электронов в результате процесса окисления. Для устойчивого протекания этого процесса необходимо вещество, которое поглощало бы высвобождающиеся электроны. Таким веществом является кислород, содержащийся в пульпе. На поверхности пирита кислород, получая электрон, восстанавливается до перекиси водорода, которая затем расходуется на частичное окисление золота. Таким образом, чтобы процесс растворения золота протекал успешно, необходимо с поверхности золотых частиц все время удалять освобождающиеся электроны с помощью кислорода. Если в цианистом растворе содержится мало кислорода или он отсутствует, то растворение азота замедляется и даже прекращается. Так, в цианистых растворах, приготовленных на прокипяченной воде (не содержит кислорода) золото практически не растворяется. Подача в процесс сорбции концентрированного кислорода обеспечит эффективность поглощения пульпой кислородом при более низких расходах по потоку, предотвратит процесс флотации на сорбции и выброс избытка воздуха в рабочую зону сорбционного передела.

Промышленные испытания по определению причин отсутствия кислорода в жидкой фазе, а так же определению показателей окисления пульпы и оптимальной продолжительности сорбционного выщелачивания, провиденные специалистами Исследовательского Центра АО «Полюс», показывают, что при увеличении концентрации растворенного кислорода снижается расход цианида натрия и уменьшаются потери ценного компонента с твердой фазой хвостов выщелачивания.

Во время проведения испытаний, опытным путем была настроена подача газа в пульпу, при которой зеркало пульпы в чане находилось в движении от мешалки. С помощью расходомера было определен расход газа, который составил 85-95 л./мин. при давлении на выходе из диспергатора 1,2-1,5 атм.

При достижении насыщения по кислороду в жидкой фазе пульпы свыше 20 мг./л. в пульпу был введен цианистый натрий до содержания 3,2 г/л. одновременно ввели необходимое количество активированного угля. В течение короткого промежутка времени содержание растворенного кислорода в пульпе стало менее 1 мг./л.

В таблице приведены результаты определения концентрации цианида натрия, растворенного кислорода, золота в растворе и твердой фазе за время проведения испытаний.

Таблица.

Параметры и показатели процессов насыщения пульпы кислородом

Время, ч	Содержание NaCN, г/л	Содержание растворенного кислорода, мг/л	Содержание Au в твердой фазе, г/т
0	<0,1	0,10	22,00
1	<0,1	0,10	-
2	<0,1	1,00	-
4	<0,1	22,00	-
6	3,20	0,10	-
8	3,20	0,80	7,84
10	3,04	0,40	-
12	3,20	0,30	4,04
14	2,80	0,20	3,97
16	2,80	0,40	2,84
18	2,70	0,30	3,34
20	2,98	0,20	3,14
22	3,06	0,30	3,01
24	2,80	0,30	3,57
26	2,80	0,40	2,70
28	2,72	0,10	3,17
30	2,66	0,10	-
32	2,52	0,30	-
34	2,42	0,20	-
36	2,48	0,40	-
38	2,38	0,20	-
40	2,30	0,40	4,26
42	2,24	0,50	4,43
44	2,22	0,30	1,93
46	2,22	0,20	1,17

Данные испытания подтверждают необходимость модернизации оборудования сорбционного передела, в части подачи и распределению кислорода по объему, что в свою очередь позволит сократить расход цианида и уменьшить потери ценного компонента с твердой фазой хвостов выщелачивания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Акт «Генерального опробовании технологической схемы переработки минерального сырья ЗИФ ГОК «Вернинский», 49 стр.
2. ОТЧЕТ «По промышленным испытаниям определения причин отсутствия кислорода в жидкой фазе, определению показателей окисления пульпы п оптимальной продолжительности сорбционного выщелачивания цеха ГМО ЗИФ «Вернинская»

DISSOLVED OXYGEN CONCENTRATION EFFECT ON THE GOLD BEARING ORE HYDROMETALLURGICAL PROCESSING

A.A. Starodubtseva, K.K. Kluchevskiy

Polyus Project LLC, Krasnoyarsk, Russia

Nowadays cyanidation is considered to be the principal method of gold recovery from ore and concentrates. The results of full circuit sampling at the PJSC Poyus leading plants show that there is an issue of Au concentration in sorption leaching tailings.

As a result of full circuit sampling performed at Verninskiy ore processing plant the hydrometallurgical gold bearing ore processing has been reviewed, and the root cause of high Au concentration in solid and liquid phases of sorption tailings have been defined.

One of the principal causes is low concentration of dissolved oxygen during the technological process.

Oxygen concentration in sorption tanks averages at 4.5 mg/l. Lack of oxygen for gold leaching process is seen throughout the whole sorption chain. Gold leaching rate depends on the two main factors: Sodium cyanide and oxygen concentration in the solution. Gold dissolution process is performed in diffusion mode, thus, increasing the sodium cyanide concentration in the solution while the oxygen supply issue remains results in oxygen supply to the surface of gold as limiting factor. Multiple researches have defined that gold dissolution in cyanide solutions with oxygen goes according to the following equation:

$$2Au+4NaCN+O_2+2H_2O=2NaAu(CN)_2+2NaOH+H_2O_2.$$

The equation shows that Au goes into the auric cianid solution which dissociates into ions:

$$Na(AuCN)_2=Na^{+}+[Au(CN)_2]^{-}$$

Thus, Au in solution is a part of complex [Au(CN)2]-As per the contemporary views gold dissolution in cyanide solution is an electrochemical process and is governed by the general laws of electrochemical metal corrosion. That is why gold dissolution can be viewed as the result of the short-circuit power cell act, consisting of gold particle as one of electrodes and some conductive material in which this particle is embedded. The phenomena happening during the process can be explained by the fact that at the surface of gold particles electron release takes place as a result of oxidation. To make this process sustainable an element is needed that can absorb the freed electrons. Such element can be oxygen contained in pulp. At pyrite surface oxygen receiving the electron is recovered to hydrogen peroxide which then is partially used for gold oxidation. Thus, to make gold dissolution process successful, it is necessary to consistently remove freed electrons from the surface of gold particles using oxygen. If the cyanide solution contains little or no oxygen then nitrogen dissolution is slowed down or even stops. Therefore, in cyanide solutions prepared on boiled water (no oxygen) gold virtually does not dissolve. The supply of concentrated oxygen during sorption will ensure the effectiveness of oxygen consumption by the pulp with less supply, while the floatation process during sorption will be prevented, as well as excessive oxygen supply at the area of the sorption process.

Industrial tests for lack of oxygen in the liquid phase as well as pulp oxidation parameters and sorption leaching duration determination performed by JSC Polyus R&D show that when the dissolved oxygen concentration is increased the consumption of sodium cyanide is decreased, besides, the gold losses with the solid phase of the leaching tailings are decreased as well.

During the tests the gas supply into the pulp was defined by trial, while the pulp mirror in the tan was in motion due to the agitation. Gas consumption was defined with the flowmeter which was 85-95 l/min with the pressure at the output of the disperser at 1.2-1.5 atm.

When oxygen saturation in the pulp liquid phase is over 20 mg/l sodium cyanide was introduced up to 3.2 g/l with the necessary amount of activated carbon. Within a short period of time the dissolved oxygen concentration in pulp became less than 1 mg/l.

Table shows the results of NaCN, dissolved oxygen, Au in solution and in solid phase concentration during the testing.

Table.

Pulp oxygenation processes parameters and figures

Time, hrs	NaCN concentration, g/l	Dissolved oxygen concentration, mg/l	Au concentration in solid phase, g/t
0	<0.1	0.10	22.00
1	<0.1	0.10	-
2	<0.1	1.00	-
4	<0.1	22.00	-
6	3.20	0.10	-
8	3.20	0.80	7.84
10	3.04	0.40	-
12	3.20	0.30	4.04
14	2.80	0.20	3.97
16	2.80	0.40	2.84
18	2.70	0.30	3.34
20	2.98	0.20	3.14
22	3.06	0.30	3.01
24	2.80	0.30	3.57
26	2.80	0.40	2.70
28	2.72	0.10	3.17
30	2.66	0.10	-
32	2.52	0.30	-
34	2.42	0.20	-
36	2.48	0.40	-
38	2.38	0.20	-
40	2.30	0.40	4.26
42	2.24	0.50	4.43
44	2.22	0.30	1.93
46	2.22	0.20	1.17

These test results confirm the necessity of the sorption process equipment modification regarding oxygen supply and distribution over volume which allows in its turn to reduce the cyanide addition as well as the loss of Au contained in solid phase of the leaching tailings.

REFERENCES

1. Full Circuit Sampling of the technological setup of mineral raw material processing at Verninskiy ore processing plant, Certificate, 49 pages.
2. REPORT “On the industrial tests for the root causes of oxygen lack in the liquid phase determination, pulp oxidation parameters definition, and optimum sorption leaching duration at Verninskoe ore processing plant»

ПРАКТИКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГОЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ НА ЗИФ

С.В. Дроздов

AR CHEMEX GLOBAL LIMITED, г Красноярск, Россия

Применение на практике активированного угля различных марок все больше завоевывает приоритеты в гидрометаллургии золота и серебра. Являясь универсальным, по сорбционным свойствам сорбентом, активированный уголь позволяет значительно расширить диапазон сред, где он с успехом заменяет ряд конкурирующих процессов, таких как, цементация и сорбция на смолу. Однако, все эти преимущества легко теряются, если пренебрегать определенными правилами ведения технологического процесса и правильной политикой контроля работы угольных сорбентов на всех этапах технологической цепочки его применения.

Основными технологическими операциями для извлечения золота, в которых участвует активированный уголь – это сорбция и десорбция, подготовительными операциями являются отмывка от пульпы, передвижка угля, кислотная обработка, процесс реактивации угля для восстановления его сорбционной способности. Успешная работа угля заключается в правильной работе, как основных, так и подготовительных операций

Важную роль играет также то, с каким продуктом при выщелачивании золота происходит контакт угля во время процесса извлечения золота на сорбент. Особенно это важно, когда происходит смена продуктов выщелачивания. На большинстве ЗИФ такие операции прописаны и должны выполняться в строгом порядке, но очень часто возникают, на первый взгляд «мелкие проблемы», из-за которых производство не может работать в оптимальном режиме или без достижений плановых показателей. Как правило, главной причиной проблем оказывается применение «плохого» угля. Выходом из создавшейся ситуации является проведение контроля работы и подготовки сорбентов для процесса извлечения золота. Особенностью данного контроля является рассмотрение операций работы угля и его подготовка в унитарном процессе для выявления отрицательных причин, воздействующих на уголь, а затем уже в полной совокупности технологического применения.

Рассмотрение работы активированного угля в технологическом процессе необходимо начинать с основных операций сорбции и десорбции золота и выявлению первых причин негативной работы сорбента. Неотъемлемой частью данной работы является проведение разрезов работы сорбента и самого процесса выщелачивания, снятие кинетических зависимостей для проведения анализа поведения золота в данных процессах и оценки показателей технологического процесса (Рис. 1).

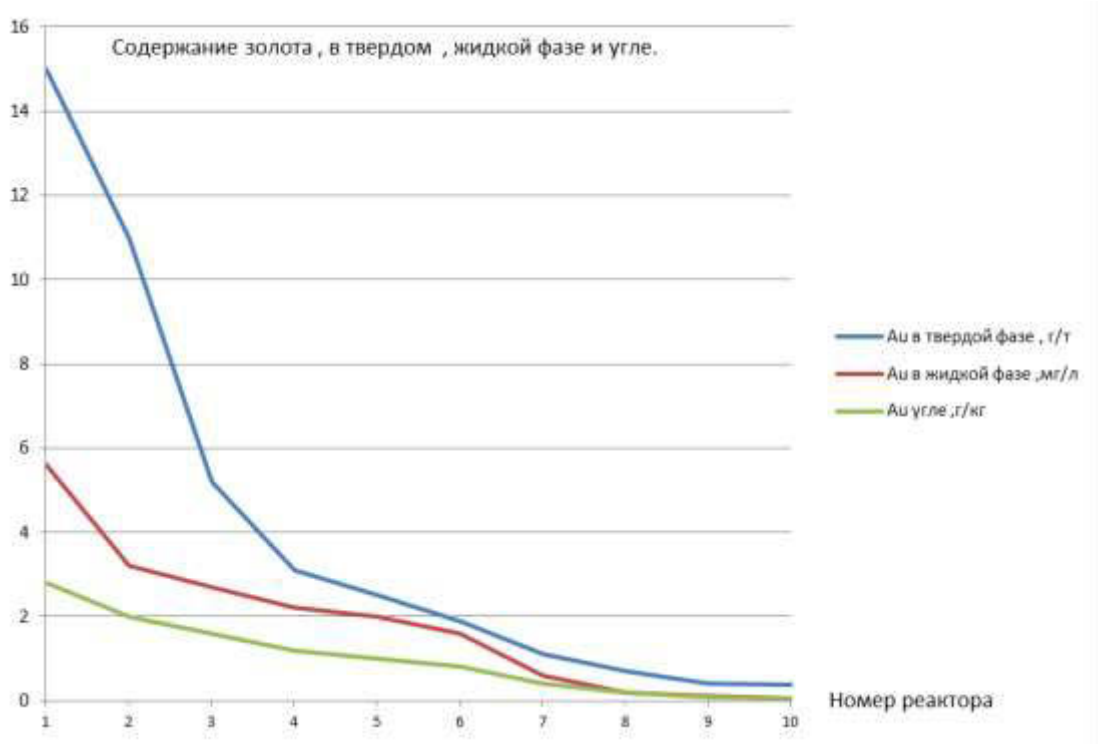


Рис 1.Кинетические зависимости (разрез) при выщелачивании золота из флотоконцентрата с применением активированного угля

Дальнейшим шагом является оценка работы технологического оборудования для понимания положительного или отрицательного воздействия на уголь, тех или иных механических воздействий перемещающих устройств. На рисунке 2 показано правильное выполнение технического решения по передвижке угля.

Рис. 2. Правильное оформление процесса передвижки активированного угля по процессу сорбции

На рисунке 3 показано фракционное изменение угля от исходного состояния «нового» до рабочего состояния частиц, которые прошли значительное количество циклов в технологии.

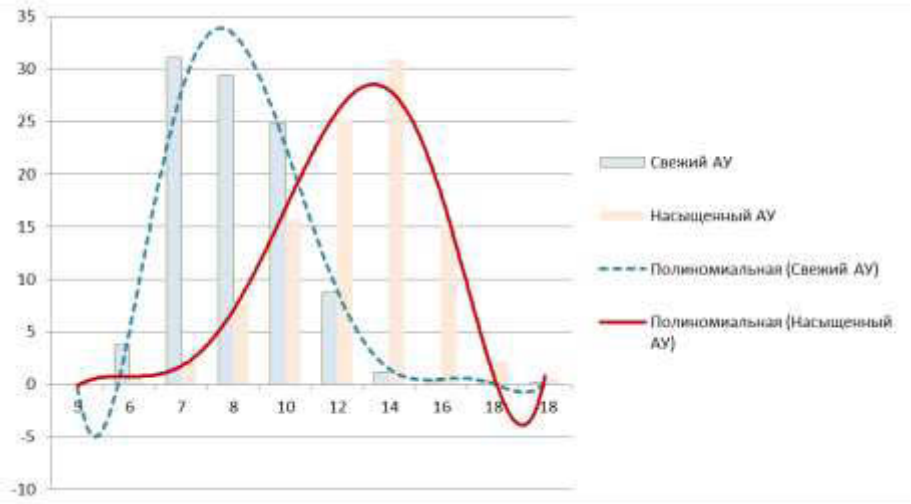


Рис. 3. Изменение фракционного состава угля

Особое место в процессе десорбции занимают кинетические кривые процесса, где определяется возможность полной элюции золота с сорбента и поведение его во время электролиза. На рисунке 4 представлена данная зависимость, в которой кривая 1 соответствует нормальному течению процесса, кривая 2 отображает проблемы, возникающие в конце процесса десорбции, кривая 3 показывает ведение процесса десорбции одновременно с восстановлением золота в объёме угля и в растворе.

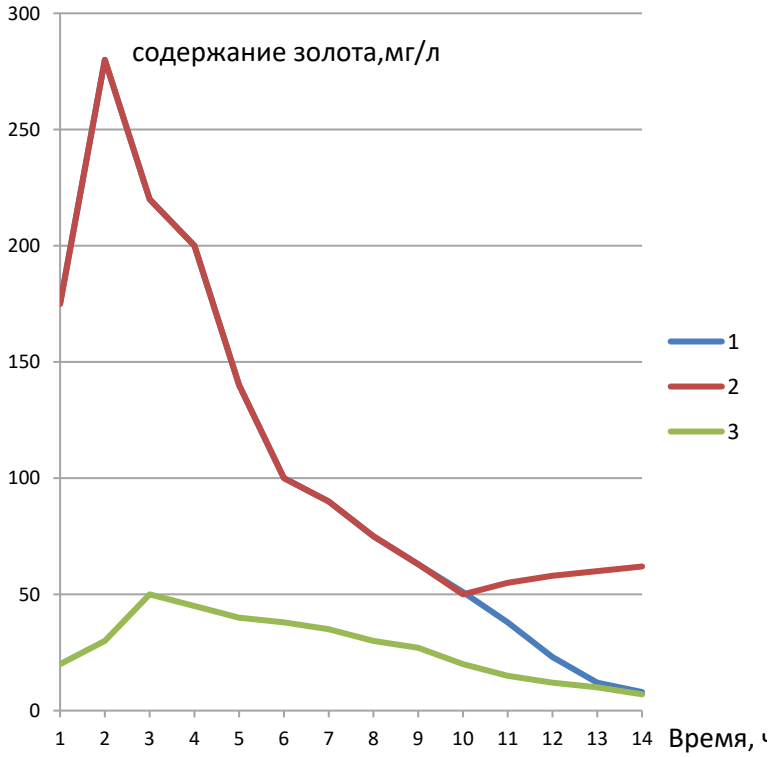


Рис. 4. Зависимости процесса десорбции золота с товарного угля

Последующая работа по организации контроля и подготовки за качеством активированного угля, происходит на операциях кислотной обработки и реактивации. Операция кислотной обработки хотя и является подготовительной для сорбентов, но выполняет роль, в основном, очищающую от растворяющихся в кислоте примесей. Основной примесью, загрязняющей уголь, является кальций, который забивает его более, чем на 50 %. Содержание примесей в активированном угле до кислотной обработки и после представлено на рисунках 5 и 6.

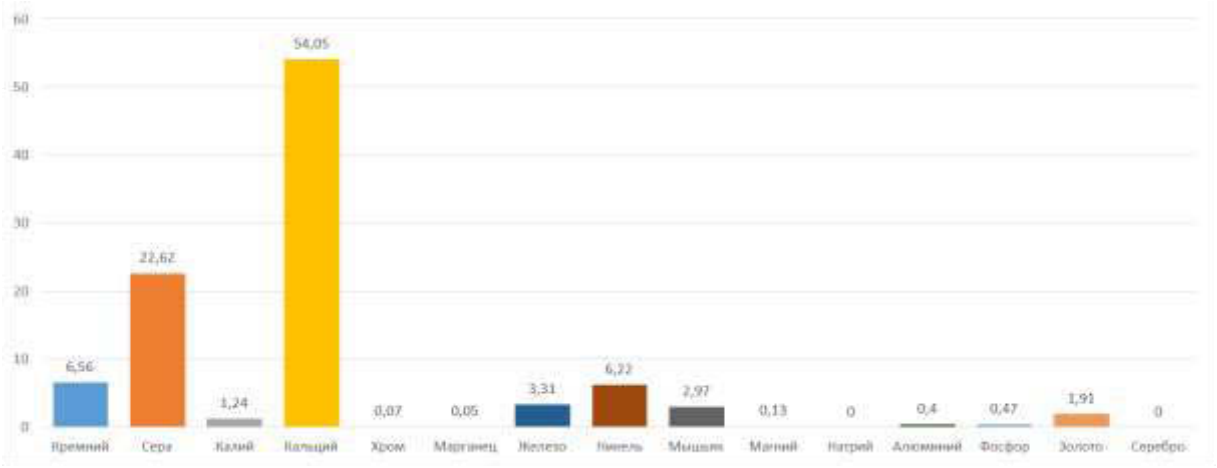


Рис. 5. Содержание примесей в угле до кислотной обработки, % масс

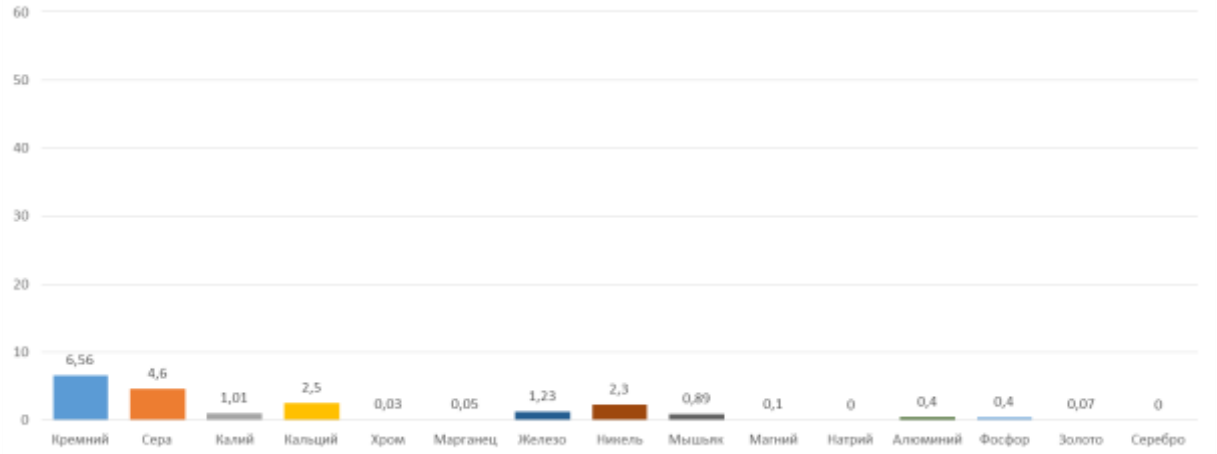


Рис. 6. Содержание примесей в угле после кислотной обработки, % масс

После кислотной обработки необходимо провести нейтрализацию для удаления маточного раствора соляной кислоты и примесей, содержащихся в нём.

Заключительной операцией по подготовке оборотного угля для дальнейшего использования его в технологическом процессе является операция реактивации. Это наиболее важная операция по очистке пор угля от органических составляющих, серы и других летучих примесей. Процесс реактивации должен проходить строго по требованиям производителей угля. В таблице 1 показано влияние данной операции на качество подготовки угля к последующему применению в технологии.

Таблица 1.

Зависимость активности активированного угля от качества обработки в технологии

Описание	Активность по золоту
Свежий актированный уголь	100,0%
Активированный уголь после колонны элюции в промышленном масштабе	45,1%
Активированный уголь после колонны элюции в промышленном масштабе и дополнительной промышленной кислотной промывки	50,7%
Активированный уголь после колонны элюции в промышленном масштабе, дополнительной кислотной промывки и лабораторной регенерации при 700°С	88,5%
Активированный уголь после колонны элюции в промышленном масштабе, дополнительной кислотной промывки и лабораторной регенерации при 750°С	94,3%

После процесса реактивации уголь охлаждают водой и предотвращают его контакт с воздухом. Вода, используемая на промывку активированного угля, является одним из основных реагентов, из-за которых зависит качество регенерированного угля (Табл.2)

Таблица 2.

Результаты анализа воды, используемой в технологическом процессе извлечения золота с товарного угля

Название продукта	Перманганатная окисляемость, мгР/дм^3	Химическое потребление кислорода, мг/ дм^3
Вода промывочная применяемая на ЗИФ при переработке на сорбции измельченной руды	100	90
Вода промывочная применяемая на ЗИФ при переработке на сорбции флотоконцентрата	100	5500

Вышеизложенные данные по работе и подготовке сорбента указывают на необходимость постоянного контроля за всеми процессами, в которых участвует активированный уголь. Незначительные отклонения от технологических параметров данных процессов приводят к значительным изменениям всей системы работы передела сорбционного выщелачивания, а также к снижению технологических показателей извлечения благородных металлов и увеличению потерь готовой продукции.

COAL SORBENT USAGE AT GOLD MILLS

S. V. Drozdov

AR CHEMEX GLOBAL LIMITED, Krasnoyarsk, Russia

The use in practice of activated coal of various brands is increasingly gaining priority in the hydrometallurgy of gold and silver. Being a universal sorbent (by sorption properties), activated coal allows to significantly expand the range of media, where it successfully replaces a number of competing processes, such as, carburization and sorption to resin. However, all these advantages are easily lost in case of neglecting certain rules for conducting the technological process and the correct policy for controlling the work of coal sorbents at all stages of the processing chain of its application.

The main process operations for gold recovery in which activated coal is involved are sorption and desorption; preparatory operations are washing away from fine pulp, moving coal, acidizing, the process of reactivating coal to restore its sorption capacity. The successful activity of coal is the proper work of both basic and preparatory operations.

An important role is played also by the product with which coal contacts during the process of recovering gold to the sorbent during the leaching of gold. This is especially important when there is a change in the leach products. At the majority of gold recovery plants such operations are prescribed and must be carried out in strict order, but very often there appear, at first glance, "minor problems", because of which production cannot work in the optimal mode or without achieving planned targets. As a rule, the main cause of problems is the use of "bad" coal. The way out of this situation is to control the work and prepare the sorbents for the gold recovery process. A feature of this controlling process is the consideration of coal operations and its preparation in a unitary process to identify the negative causes that affect coal, and then in the complete set of process applications.

Consideration of the effect of activated coal in the technological process must begin with the basic operations of sorption and desorption of gold and identifying the first causes of the negative activity of the sorbent. An inseparable part of these activities is to carry out the sections of the activity of the sorbent and the leaching process itself, to define the kinetic dependencies for analyzing the behaviour of gold in these processes and to evaluate the indicators of the technological process (Fig. 1).

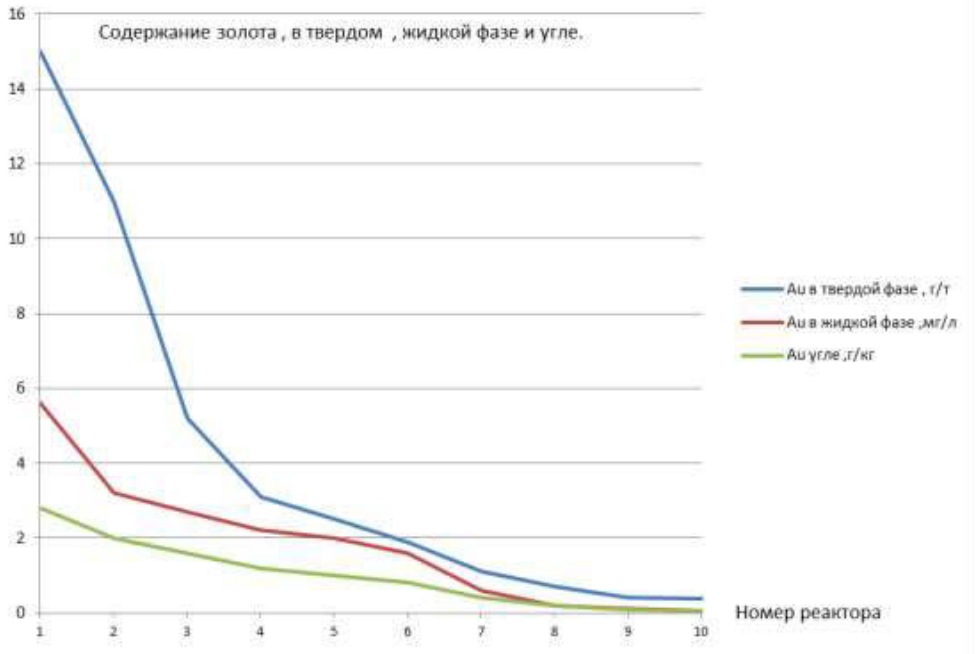


Fig. 1. Kinetic dependencies (section) in the leaching of gold from the flotation concentrate with the application of activated coal: Au in solid phase, g/g; Au in liquid phase, mg/l; Au in coal, g/kg

The next step is to evaluate the operation of the process equipment to understand the positive or negative impact on coal, or certain mechanical effects of the moving devices. Figure 2 shows the correct implementation of the technical solution for the movement of coal.

Fig. 2. Proper implementation of the process of moving activated coal through the sorption process.

Figure 3 shows the fractional change in coal from the initial state of being "new" to the working state of the particles that have passed a significant number of cycles in the technology.

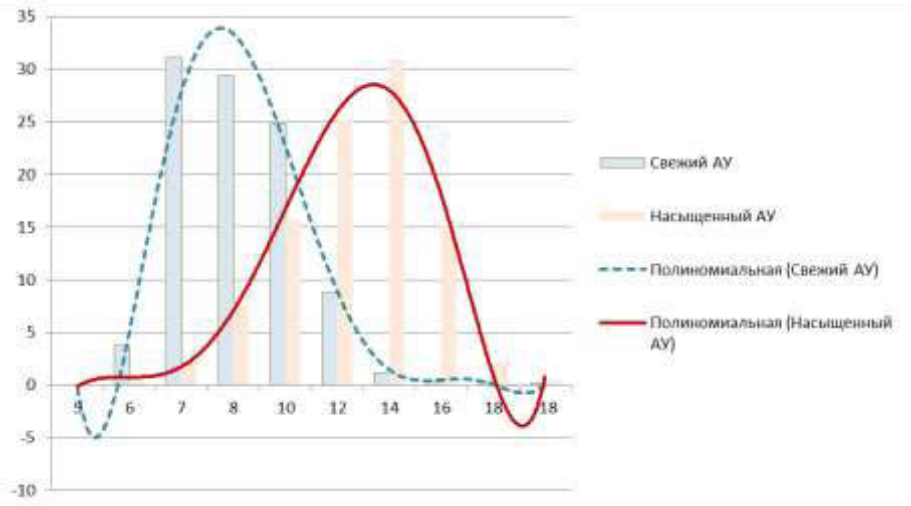


Fig. 3. Changes in fractional composition of coal: Fresh AU; Saturated AU; Polynomial (fresh AU); Polynomial (saturated AU)

A special place in the desorption process is occupied by the kinetic curves of the process, where the possibility of complete elution of gold from the sorbent and its behavior during electrolysis are determined. Figure 4 shows this dependence, in which curve 1 corresponds to the normal flow of the process, curve 2 reflects the problems that arise at the end of the desorption process, curve 3 shows the conduct of the desorption process simultaneously with the recovery of gold in the volume of coal and in solution.

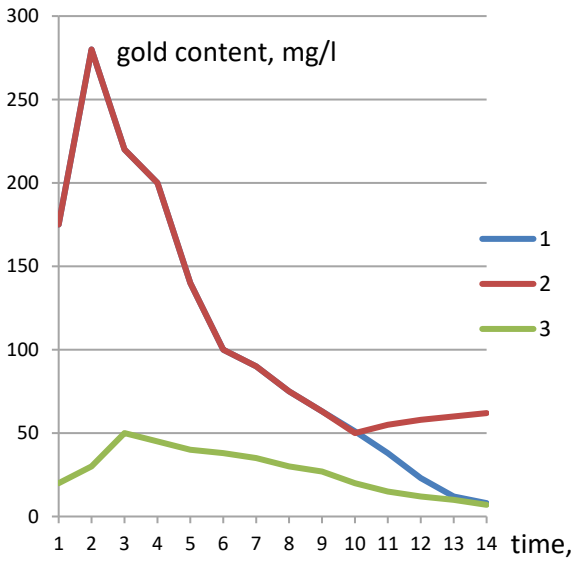


Fig. 4 Dependence of the process of desorption of gold from commercial coal

The subsequent work on the organization of control and preparation for the quality of activated coal occurs in the operations of acid treatment and reactivation. The operation of acid treatment, although it is preparatory for sorbents, performs a role of, basically, cleansing of acid-soluble impurities. The main impurity that pollutes coal is calcium, which clogs it by more than 50%. The content of impurities in the activated coal before the acid treatment and after is shown in Figures 5 and 6.

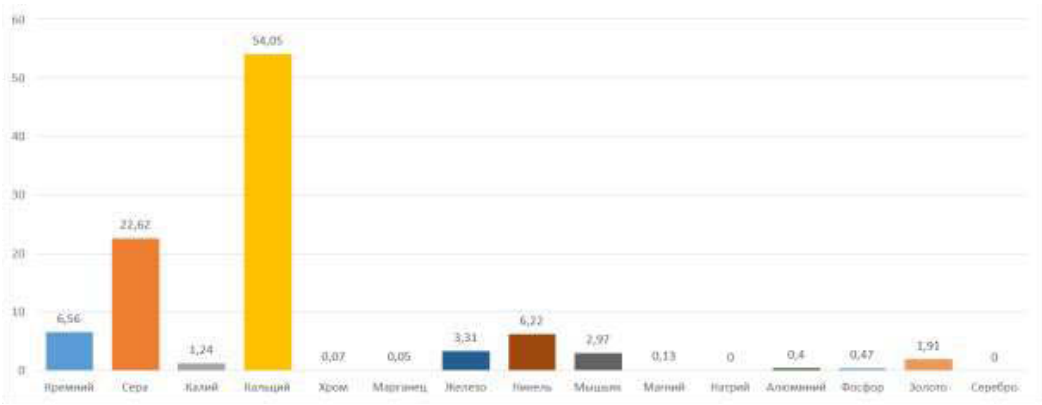


Fig. 5 Content of impurities in coal before acid treatment, % mass

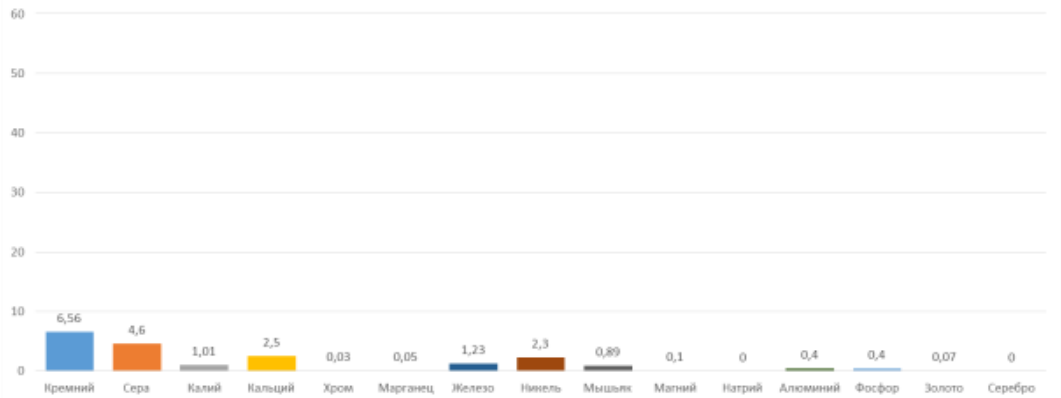


Fig. 6 Content of impurities in coal after acid treatment, % mass

After acid treatment it is necessary to conduct neutralization to remove the barren solution of hydrochloric acid and impurities contained in it.

The final operation to prepare the recycled coal for its further use in the technological process is the reactivation operation. This is the most important operation to clean pores of coal from organic constituents, sulphur and other volatile impurities. The reactivation process must proceed strictly according to the requirements of coal producers. Table 1 shows the effect of this operation on the quality of coal preparation for subsequent use in technology.

Table 1.

Dependence of activated coal activity on processing quality in technology

Description	Activity in gold
Fresh activated coal	100.0%
Activated coal after an elution column on an industrial scale	45.1%
Activated coal after an elution column on an industrial scale and an additional industrial acid wash	50.7%
Activated coal after an elution column on an industrial scale, additional acid washing and laboratory regeneration at 700 ° C	88.5%
Activated coal after an elution column on an industrial scale, additional acid washing and laboratory regeneration at 750 ° C	94.3%

After the reactivation process, the coal is being cooled with water and prevented from its contact with air. The water used for the washing of activated carbon is one of the main reagents on which the quality of the regenerated coal depends (Table 2)

Table 2.

Results of analysis of water used in the technological process of extracting gold from commercial coal

Product name	Permanganate oxidation, mg/dm^3	Chemical oxygen consumption, mg/dm^3
Washing water is applied at gold recovery plants during processing on sorption of crushed ore	100	90
Washing water is applied at gold recovery plants during processing on sorption of flotation concentrate	100	5500

The above data on the activity and preparation of sorbent indicate the need for constant monitoring of all processes in which activated coal participates. Minor deviations from the technological parameters of these processes lead to significant changes in the entire system of work of the re-sorption leaching, as well as to a decrease in the technological indicators of extraction of precious metals and an increase in the losses of finished products.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЙ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА ПРОБИРНО-ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ИОНООБМЕННЫХ СМОЛАХ

М.С. Жарликов, М.В. Гурова

Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ВНИИцветмет», г.Усть-Каменогорск, Казахстан

На золотоизвлекательных предприятиях для сорбционного извлечения золота из технологических растворов, широкое применение получили ионообменные смолы.

Насыщенные ионообменные смолы принадлежат к разновидности богатых материалов и содержат в своем составе значительное количество благородных металлов и сопутствующие цветные металлы.

Неотъемлемым условием аналитического контроля золотоизвлекательного производства (участок сорбции) является регулярное определение содержания в смоле благородных металлов. В настоящее время при анализе фабричных смол применяют следующие методы:

1) прямое пробирное определение золота и серебра;
2) предварительное сжигание пробы с последующим анализом остатка;
3) анализ с применением предварительной десорбции благородных металлов и последующим определением их содержания в получаемых растворах [1].

Согласно проведённому анализу нормативной документации, массовый анализ материалов на определение содержаний золота и серебра производится современными инструментальными методами – атомно-абсорбционным, атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой, а также внедряющимся энергодисперсионным рентгеноспектральным флуоресцентным (ЭДРСФА). Однако и классический пробирный метод сохраняет своё значение как арбитражный, особенно при анализе таких богатых и неоднородных материалов, как ионообменные смолы.

Известен способ пробирного определения золота и серебра в ионообменных смолах (Ю.Б. Макаров, С.Б. Макаров, В.А. Горонков, А.В. Нарсеев. «Способ определения золота и серебра в ионообменных смолах». Авторское свидетельство №1547319, МКИ С 22 В 3/00, опубл. 01.11.1989 г., приоритет от 11.12.1987 г.), который включает сушку насыщенной смолы при температуре 60-80 ºС, её плавку при 890-940 ºС в присутствии буры, глёта, селитры до получения золотосеребросодержащего свинцового сплава. Веркблей купелируют до получения золотосеребряного королька, который взвешивают и разваривают в азотной кислоте до золотой корточки. Затем корточку обжигают и повторно взвешивают. Недостатком способа является его узкоспецифичное направление: приведённый состав шихты и температура плавки пригодны только для анализа смол определённого типа [2].

При анализе смолы важным фактором является процедура сушки материала. Нами было предложено проводить сушку смолы при 105 ºС. При этом сушка ведется до достижения постоянной массы и длится 6-8 часов [3]. Но в некоторых случаях (по требованию заказчика) анализ товарной смолы может проводиться и без предварительной сушки.

Также нами были определены [3] оптимальные условия для проведения тигельной плавки ионообменных смол (подобраны навеска и состав шихты). При выборе навески и состава шихты для пробирной плавки учитывались следующие требования:

- масса золото-серебряного королька не должна превышать 30-50 мг;
- компоненты шихты должны быть подобраны в соотношениях, обеспечивающих получение жидкотекучего шлака и массу веркблея 35-40 г;
- в связи с низким содержанием серебра необходимо проведение контрольного опыта (чека) для учёта потерь золота при купеляции.

Итогом проведённой работы стала разработка универсальной методики выполнения измерений массовой доли золота и серебра в ионообменных смолах пробирно-гравиметрическим методом, в которой предложены оптимальные параметры: состав шихты и температурные режимы.

Также, важной составляющей аналитического контроля на производстве является экспрессность проведения анализа. С целью сокращения времени, количества расходных материалов, а соответственно и стоимости анализа, нами была рассмотрена возможность применения шерберной плавки как самостоятельного метода анализа ионообменных смол.

Навеску анализируемого материала помещали в глазурованный шербер, на дно которого предварительно было насыпано 10 г металлического пробирного свинца и 5 г плавленой буры, навеску сверху засыпали (покрывали) 30 г свинца. Шербер с анализируемой смолой помещали в муфельную печь и проводили плавку при температуре 1000-1100 ºС в течение 20-25 минут. После окончания процесса шерберования содержимое шербера выливали в металлическую изложницу и купелировали. Купеляцию проводили в обычных условиях при температуре 950-980 ºС.

В ходе проведенных исследований было выявлено, что основную часть потерь золота при шерберной плавке составляют потери в шлаке, которые превышают потери в шлаке после проведения тигельной плавки в 1,5-4 раза, в зависимости от навески материала. Оптимальной навеской для шерберной плавки является навеска 1-5 г, в зависимости от содержания золота.

Предложенная методика приемлема для внедрения на производстве и позволит сократить время проведения анализа и затраты на реактивы.

Основным недостатком методики является необходимость периодического контроля потерь золота в шлаке и внесения поправки в результат анализа.

Для определения содержания серебра, находящегося в смолах в незначительных количествах (до 100 г/т), предлагается использовать атомно-абсорбционный метод анализа. При этом, навеска материала после прокаливания растворяется в царской водке, создается солянокислая среда и проводятся измерения на атомно-абсорбционном спектрофотометре [4].

Погрешность методик не превышает значений, нормированных для богатых золотосодержащих материалов (шламы медных производств) [5].

Разработанная «Методика выполнения измерений массовой доли золота и серебра в ионообменных смолах пробирно-гравиметрическим методом», зарегистрирована в реестре ГСИ РК за номером № KZ.07.00.03286-2016 от 06.01.2016 г., и рекомендована к использованию в качестве контрольной и арбитражной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пробоотбирание и анализ благородных металлов: справочник / И.Ф. Барышников [и др.]. – 2-е изд. – М.: Металлургия, 1978. – 430 с.
2. Пат. 2288288 РФ, МПК С 22 В 11/02, G01N 33/20. Способ пробирного определения золота в рудах и продуктах их переработки / Б.Л. Серебряный, Ю.Б. Макаров, Л.Г. Симакова, Л.В. Чекашкина, А.В. Мандругин; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное предприятие Центральный научно-исследовательский ин-т цвет. и благор. металлов. - №2005115829/02; заявл. 25.05.2005; опубл. 27.11.2006.
3. Жарликов, М.С. Пробирно-гравиметрическое определение золота и серебра в ионообменных смолах / М. С. Жарликов, А.К. Кухарев // Горное дело и обогащение. Металлургия и экология: сб. науч. тр. / ВНИИцветмет. – Усть-Каменогорск, 2005. – С. 90 - 91с.
4. Ускоренное определение содержания золота и серебра в ионообменных нагруженных смолах / М. С. Жарликов [и др.] // Научные разработки в области повышения эффективности горно-металлургического производства: сб. науч. тр. / ВНИИцветмет. – Усть-Каменогорск, 2013. – С. 116 - 117.
5. Нормы допустимых расхождений между результатами анализов продуктов медной промышленности и свинцово-цинковой промышленности на содержание основных компонентов. – М., 1975. – 25 с.

DETERMINATION OF GOLD AND SILVER GRADE IN ION-EXCHANGE RESINS USING FIRE ASSAY-GRAVIMETRIC METHOD

M.S. Zharlikov, M.V. Gurova

Affiliate of RSE «National Enterprise of complex processing for mineral and raw materials of the Republic of Kazakhstan» «VNIItsvetmet», Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

At gold recovery plants for sorbate gold recovery from process solutions, ion- exchange resins got wide application. Saturated ion-exchange resins belong to a sort of rich materials and contain in their composition a significant amount of precious metals and associated non-ferrous metals.

An essential condition for the analytical control of gold recovery (sorption site) is the regular determination of the grade of precious metals in resin. Currently, when analyzing factory resins, the following methods are used:

- direct fire assay determination of gold and silver;
- pre-combustion of the sample followed by residue analysis;
- the analysis with the use of preliminary desorption of precious metals and following determination of its grade in obtaining solutions [1].

According to the conducted analysis of normative documents, the mass analysis of materials for determination of gold and silver grade was carried out using modern instrumental methods – atomic-absorption, atomic-emissive with inductively coupled plasma, and also introducing energy-dispersive X-ray spectrometry fluorescent method. However the classic fire assay method retains its value as arbitral, especially when analyzing such rich and inhomogeneous materials as ion-exchange resins.

There is known the method of fire assay determination of gold and silver in ion-exchange resins (Yu.B.Makarov, S.B.Makarov, V.A.Goronkov, A.V.Narseyev 'Method of gold and silver determination in ion-exchange resins'. Certificate of authorship No. 1547319, IPC C 22 B 3/00, published 01.11.1989, priority from 11.12.1987), which includes drying of saturated resin at the temperature 60-80 ºC and its smelting at 890-940 ºC in the presence of borax, lead oxide, and niter until a gold-silver-bearing lead alloy is obtained. Bullion is cupelled until golden-silver cupel is obtained, which is weighed and boil soft in nitric acid until golden grain is formed. Then the grain is burned and reweighed. The disadvantage of this method is its narrowly specific direction: mentioned charge composition and smelting temperature are adequate only for the analysis of resins of a particular type [2].

During the analysis of the resin, the important factor is the procedure of material drying. We suggested drying the resin under 105 ºC. Thereat, drying is performed until the stationary mass is gained and the process lasts for 6-8 hours [3]. But in some cases (at the request of customer), the analysis of commercial resin may be performed without pre-drying.

Also we determined [3] the optimal conditions for performance of crucible melting of ion-exchange resins (weighed amount and charge composition were selected). When selecting the weighed amount and charge composition for fire assay test, the following requirements were taken into consideration:

- mass of golden-silver cupel shouldn't exceed 30-50 mg;
- charge components should be selected in ratio, which ensures recovery of fluid slag and bullion mass 35-40 g;
- due to the low grade of silver, it is necessary to perform a check test for gold loss record during cupellation.

The result of the work was the development of universal metering technique of the mass fraction of gold in ion-exchange resins using fire assay-gravimetric method. The optimal parameters are suggested in this technique: charge composition and temperature modes.

Also, an important part of analytical control at the place of production is the rapidness of analysis performance. In order to reduce the time, the quantity of consumables, and consequently the cost of

analysis, we considered the possibility of using smelting in the scorifying dish as an independent method for analyzing ion-exchange resins.

The weighed amount of the analyzing material was placed into enameled scorifying dish, on the bottom of which 10 g of metallic fire-assay lead and 5 g of vitrified borax were preliminary strewed, the weighed amount was covered (topped) with 30 g of lead. The scarifying dish with the analyzed resin was placed into the muffle furnace and smelted at 1000-1100 ºC for 20-25 minutes. After the process of smelting in the scarifying dish, the content of scarifying dish was poured into metallic casting form and cupelled. Cupellation was carried out in usual conditions at 950-980 ºC.

During the tests, it was determined that the main part of gold losses during smelting in the scorifying dish is the loss in slag, which exceeds the losses in slag after crucible melting 1.5-4 times, depending on weighed amount of the material. The optimal weighed amount for smelting in the scorifying dish is 1-5 g, depending on the gold grade.

The suggested technique is acceptable for implementation in production and will reduce the time of analysis and the cost of reagents.

The main disadvantage of the technique is the necessity of periodic control of gold losses in slag and correction of analysis result.

For determination of silver grade, which present in resins in small amounts (up to 100 g/t), it is suggested to use atomic-absorption method of analysis. Thereat, the weighed amount of the material dissolves in aqua regia after burning, muriatic medium is created and measurements are made on an atomic-absorption spectrophotometer [4].

The error of the methods does not exceed the values normalized for rich gold-bearing materials (slimes of copper production) [5].

The developed 'Technique of performing measurements of the mass fraction of gold and silver in ion-exchange resins by fire assay-gravimetric method' was recorded in the register SSEUM RK, No. KZ.07.00.03286-2016 of January 6, 2016, and is recommended for using as control and arbitral.

REFERENCES

1. Sample selection and analysis of precious metals: reference book / I.F.Baryshnikov [etc.]. – 2nd edition – M.: Metallurgy, 1978. – p.430
2. Patent 2288288 RF, IPC C 22 B 11/02, G01N 33/20. Method of fire assay of gold determination in ores and products of their processing / B.L.Serebryaniy, Yu.B.Makarov, L.G.Simakova, L.V.Chekashkina, A.V.Mandrugin; claimer and patent holder Federal State Enterprise Central Research Institute for non-ferrous and precious metals. - №2005115829/02; claim 25.05.2005; published 27.11.2006.
3. M.S. Zharlikov, Determination of gold and silver content in ion-exchange resins using fire assay-gravimetric method / M.S. Zharlikov, A.K.Kukharev // Mining and enrichment. Metallurgy and ecology: collection of scientific papers / VNIItsvetmet. – Ust-Kamenogorsk, 2005. – p. 90 - 91
4. Accelerated determination of gold and silver content in ion-exchange loaded resins / M.S. Zharlikov [etc.] // Scientific developments in the field of increasing the efficiency of mining and metallurgical production: collection of scientific papers / VNIItsvetmet. – Ust-Kamenogorsk, 2013. – p.116 - 117
5. The norms of allowable discrepancies between the results of analyzes of the copper industry products and the lead-zinc industry for the content of the main components. – Moscow, 1975. – p.25

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПРОДУКТОВ ГРАВИТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ ВИНТОВОГО ШЛЮЗА ХВОСТОВ СОРБЦИИ

А.А. Стародубцева, А.А. Идатчиков

ООО «Полюс Проект», г. Красноярск, Россия

На сегодняшний момент наиболее важным показателем, оценивающим эффективность переработки полезных ископаемых, является полнота извлечения ценного компонента и как следствие снижение его содержания в хвостах производства.

Согласно опубликованной информации деятельности комбината за 2016 г., извлечение золота составляет 81 % [1]. Технологические потери золота складываются на этапе обогащения (хвосты флотации) и гидрометаллургического передела (хвосты сорбционного выщелачивания). Последние представляют собой потери обусловлены морфолого-метрическими характеристиками, а также нахождение полезного компонента в виде тонких нераскрытых включений, в основном в кварце.

Принципиальная технологическая схема переработки окисленных флотоконцентратов представлена на рисунке 1.

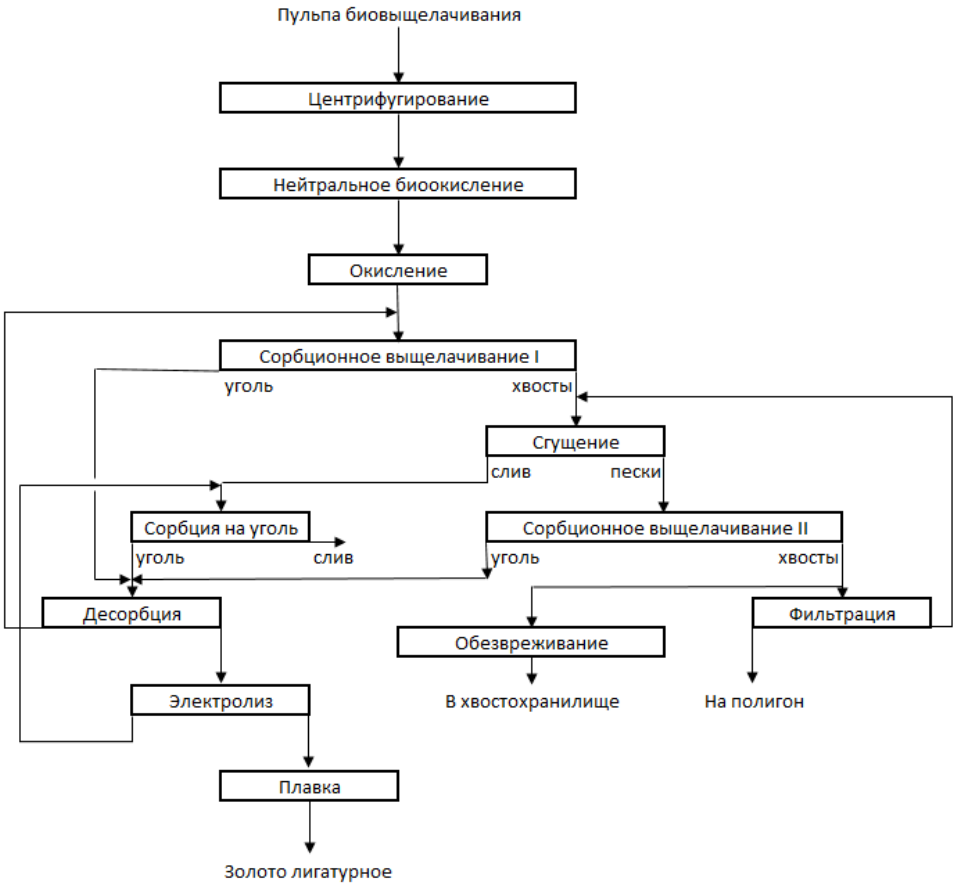


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема переработки окисленных флото-концентратов

Гидрометаллургическое отделение ЗИФ-3 Олимпиадинского ГОКа производит переработку пульпы окисленного флотационного концентрата. После доокисления пульпа подается на первую сорбцию гидрометаллургического отделения для сорбционного выщелачивания,

которое производится по технологии CIP («уголь в пульпе»). Насыщенный уголь после сорбционного выщелачивания подается на передел десорбции. Хвосты первой сорбции, подаются на сгущение совместно с дренажными водами. После операции сгущения слив сгустителя подается на колонны с зажатым сорбентом, а пульпа на вторую сорбцию гидрометаллургического отделения ЗИФ-3 для повторного сорбционного выщелачивания, после которого насыщенный уголь так же подвергается десорбции золота. После второй сорбции часть хвостов подается на промывку и фильтрацию в пресс фильтрах. После фильтрации кек транспортируется на полигон, предназначенный для складирования. Другая часть хвостов второй сорбции после обезвреживания направляется в хвостохранилище.

Одним из направлений по снижению потерь золота с хвостами сорбционного цианирования является его доизвлечения из угольной сечки, присутствующей в сбросных хвостах сорбции ГМО ЗИФ-3. Наличие угольной сечки объясняется невысокой механической прочностью активированных углей, приводящей к повышенным потерям угля (до 200 г и выше на 1 т перерабатываемой руды) в виде мелких фракций, уносимых с обеззолоченной пульпой в отвал и отсеваемых после десорбции [2].

Специалистами ИЦ АО «Полюс» были проведены исследования, а также промышленные испытания по гравитационному обогащению хвостов сорбции, с применением винтового шлюза. Согласно результатам ИЦ была предложена схема переработки текущих хвостов сорбционного выщелачивания. Как наиболее результативной и обладающей высокими технологическими показателями, на рисунке 2 представлена гравитационная схема обогащения хвостов сорбционного выщелачивания с последующим бактериальным окислением выделенной угольной сечки.

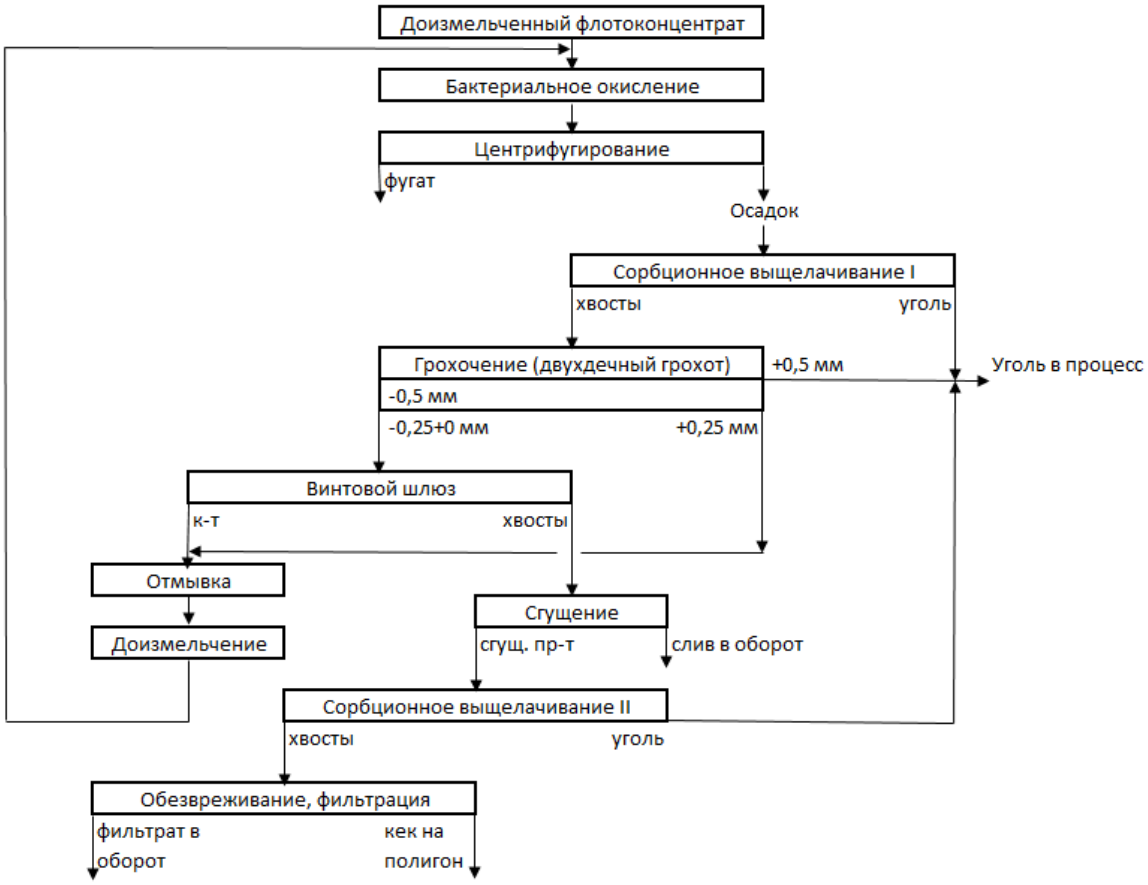


Рис. 2. Рекомендуемая технологическая схема с гравитационным доизвлечением золота на винтовом шлюзе

Согласно полученным результатам после бактериального окисления и последующего раздельного гидрометаллургического извлечения золота из концентрата винтового шлюза и из хвостов, получены объединенные хвосты сорбционного выщелачивания на уровне 1,34-1,6 г/т. Прирост сквозного извлечения золота составляет 5,43-5,77% от исходной руды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Электронный ресурс http://polyus.com/ru/investors/factsheet/
2. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В. Металлургия благородных металлов. «Металлургия» 1972 г.

HYDROMETALLURGICAL TECHNOLOGY OF PROCESSING OF PRODUCTS OF GRAVITATIONAL ENRICHMENT OF A SCREW LOCK OF TAILS OF SORPTION

A.A. Starodubtseva, A.A. Idatchikov

Polyus Project LLC, Krasnoyarsk, Russia

The most crucial parameter by which the effectiveness of minerals processing now is fullness of valuable mineral recovery, and as a result, its reduction in tailings.

As per the released data for 2016, gold recovery constitutes 81 % [1]. Au processing losses are the combined losses that occur during benefication (flotation tailings) and hydrometallurgical process (sorption leaching tailings). The latter are losses which are defined by the morphological and metric parameters as well as useful component presence as fine locked inclusions mainly in silica.

Figure 1 shows the principal technological setup for oxidated float concentrate processing.

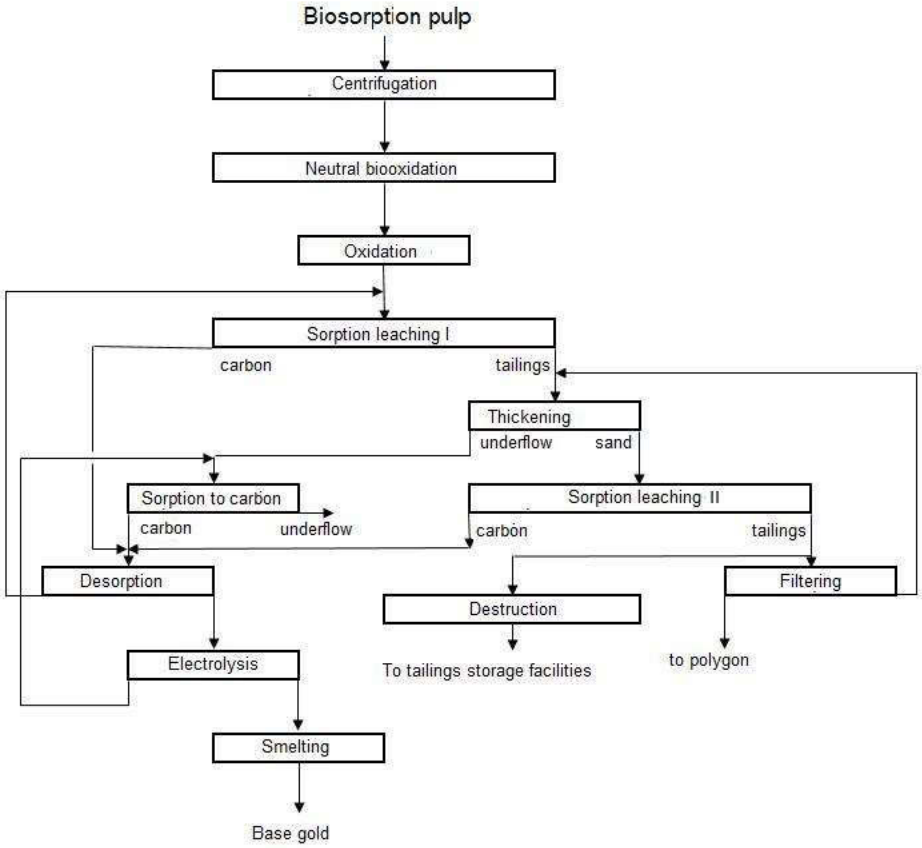


Fig. 1. Principal technological setup for oxidated float concentrate processing

Olympiadinskiy Ore Processing Plant Hydrometallurgical Shop performs oxidated floatation concentrate pulp processing. After full oxidation pulp is supplied for the first sorption of the hydrometallurgical shop for sorption leaching which is performed using CIP (carbon in pulp) technology. After sorption leaching the loaded carbon undergoes desorption. First sorption tailings go to concentration with the drain water. Once concentrated the underflow is supplied to the columns with sorbent, and the pulp goes to the second sorption for another sorption leaching after which the loaded carbon undergoes gold desorption. After the second sorption part of tailings undergo rinsing and filtering in press filters. After the filtering the cake is transported into the polygon intended for storage. The rest of second sorption tailings is dumped into tailings dump after destruction.

One of the ways of gold losses with sorption cyanidation tailings is its recovery from the carbon grains contained in sorption tailings of Ore Processing Plant-3 Hydrometallurgical Processing Shop. The existence of carbon grains can be explained by low mechanical resistance of activated carbons which leads to increased carbon losses (up to 200 g and higher per 1 t of processed ore) as small grains, which are then dumped with the degolded pulp into waste dump and screened after desorption [2].

JSC Polyus R&D conducted theoretical research and industrial tests regarding the sorption tailings gravitational benefication with the use of the screw gate. Based on the obtained results a setup was suggested for sorption leaching tailings processing. Figure 2 shows the most effective and presenting the best technological parameters gravitational setup of the sorption leaching tailings benefication with subsequent carbon grains bacterial oxidation.

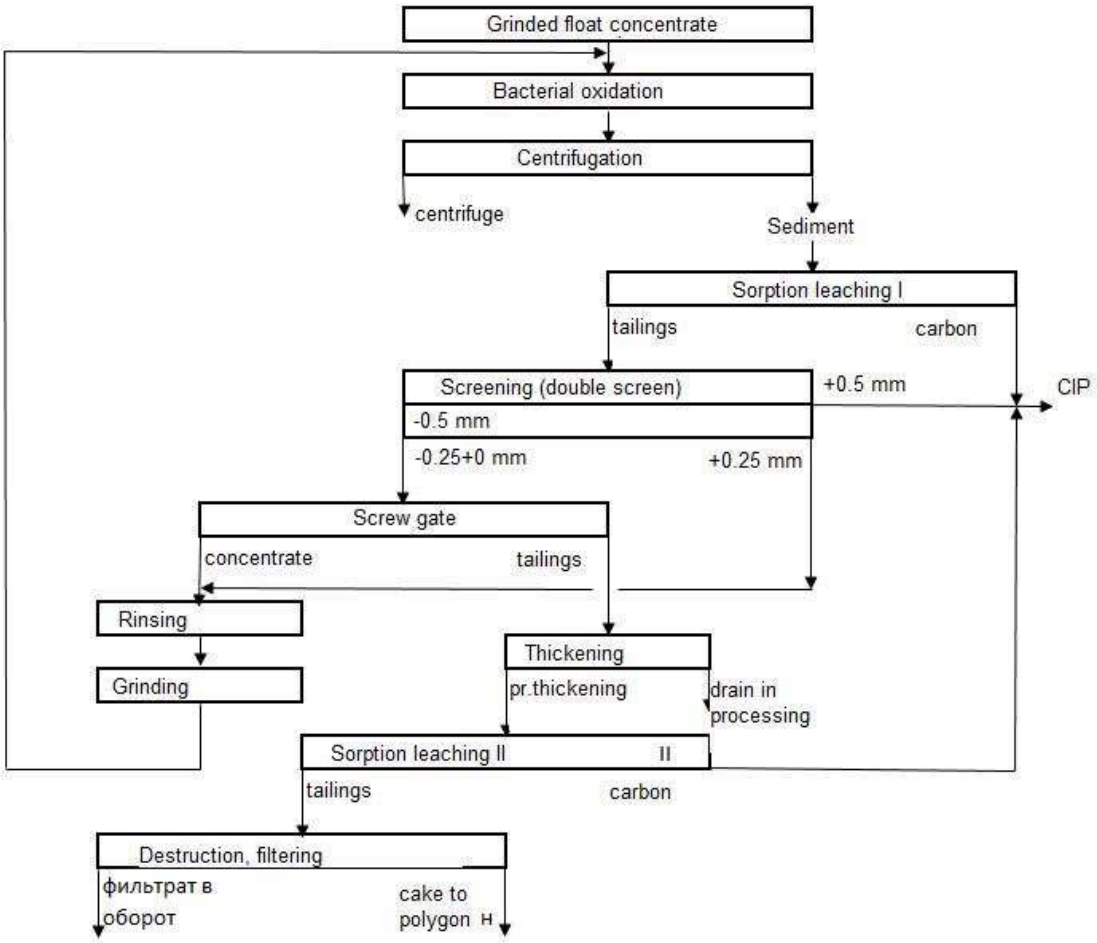


Fig. 2. Recommended technological setup with Au gravitational additional recovery at screw gate

According to the results received from bacterial oxidation and subsequent separated Au hydrometallurgical extraction from screw gate concentrate and tailings, combined sorption leaching tailings are achieved at the level of 1.34-1.6 g/t. Increase of end-to-end Au recovery constitutes 5.43-5.77% of the head ore.

REFERENCES

1. Website http://polyus.com/ru/investors/factsheet/
2. I. Maslenitsky, L. Chugaev. Metallurgiya blagorodnykh metallov (Precious Metals Metallurgy). «Metallurgy» 1972.

К ВОПРОСУ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОМПРОДУКТОВ

В.С. Чекушин [1], Н.В. Олейникова [2], О.Н. Лобанова [2]

[1] ИрГУПС, г. Красноярск, Россия

[2] Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

К металлургическим твердым промпродуктам, содержащим благородные металлы (БМ), накапливающимся в процессе переработки ломов и отходов, относят содержащие интересующие и сопутствующие элементы в виде металлов и сплавов, а также в виде кислородных и халькогенидных химических соединений. Содержание суммы благородных металлов в этих материалах, как правило, может составлять от десятков граммов до десятков килограммов на тонну.

Существующие приемы и методы переработки промпродуктов, основаны на различии физико-химических свойств интересующих и сопутствующих им элементов, а также их химических соединений. Переработку осуществляют с использованием двух принципиальных подходов:

– избирательного выделения из исходного материала сопутствующих целевым элементам примесей;
– избирательного выделения БМ, не затрагивая сопутствующих им элементов.

Технологическая среда выполняет функцию экстрагента и должна обладать определенной избирательностью к извлекаемым элементам, а также обеспечивать достаточно высокую концентрацию растворяемых веществ в интервале температур 20-1400 °С.

Избирательное выделение БМ в технологическую среду, не затрагивая цветных металлов и железа, может быть успешно осуществлен с участием специфических комплексообразователей неорганической и органической природы (гидропроцессы), а также металлов-коллекторов, участвующих в образовании сплавов с извлекаемыми элементами (пиропроцессы).

Сопутствующие извлекаемым металлам примеси участвуют в формировании шлаковых фаз. Отличительной чертой данных процессов является то, что по своей сути они эксплуатируют важнейшее физико-химическое свойство, присущее БМ – несклонность к окислению при плавке на какой-либо металлический коллектор. В расплавах накапливаются интерметаллические соединения металлов.

Опыт промышленного использования пиро- и гидрометаллургических процессов для решения задач извлечения БМ из промпродуктов свидетельствует о возникающих затруднениях, связанных с достижением глубокого извлечения целевых элементов. С учетом высоких требований к завершенности, следует отдать предпочтение пирометаллургическим процессам. В условиях высоких температур восстановительные процессы, как правило, идут до конца с высокими скоростями.

Высокими собирательными свойствами по отношению к золоту и серебру обладают медь и свинец [1]. Уникальные свойства расплавленного свинца, как коллектора благородных металлов, используются более 1000 лет. Расплавленный металл способен вымывать золото и серебро из рудного сырья и промпродуктов, равномерно распределяя их в объеме расплава. Классическим примером концентрирования золота и серебра в расплавленном свинце является пробирная плавка руд и промпродуктов применительно к аналитическому определению содержания указанных металлов в исходных материалах. Плавка на свинцовый сплав представляет собой весьма сложный процесс, состоящий из стадий образования ультрадисперсного металлического свинца, разложения минералов – потенциальных носителей благородных металлов, концентрирования благородных металлов в свинцовой фазе, и, наконец, образования шлакового расплава из породообразующих и продуктов разложения минералов. К недостаткам метода относятся высокая температура и большой расход реагентов.

Предпочтительность свинца, как коллектора обусловлена сравнительно низкой температурой его плавления (327 ºС), а также малой склонностью металла к окислению [2]. На основании анализа диаграммы растворимости золота в свинце [3] установлена возможность образования и существования соединений в условиях температур (300-400 ºС). В интервале температур 327-400 ºС, может быть достигнуто содержание золота в расплаве до 50 % (масс). С увеличением температуры до 700 ºС получают сплавы, содержащие до 65 % металла.

В системе серебро – свинец существует эвтектика, содержащая 2,5 % серебра ($T_{пл}$ = 300 °С). При температуре 700 °С, концентрация серебра в сплаве возрастает до 73 % [3]. Известна фаза платина – свинец, содержащая 51,5 % свинца, снижающая температуру кристаллизации сплава. Растворимость платины в свинце в интервале температур 380-500 °С возрастает от 13 до 34 % [3]. Растворимость палладия в свинце в интервале температур 265-700 °С изменяется от 10 до 45 %. Имеются ограниченные сведения о растворимости в свинце родия и иридия. Что касается рутения, то он не образует соединений со свинцом. При этом не приводятся данные о растворимости указанных металлов в расплаве свинца.

Исследованиями растворимости меди в свинце установлено, что с увеличением температуры с 327 до 700 °С данный показатель возрастает от 0 до 2 % (масс.) [3]. Температура плавления по мере роста концентрации меди в сплаве возрастает. Особенно это относится к интервалу содержания меди от 0 до 4 %. В частности, при содержании меди в сплаве 4 % температура его плавления достигает 830 °С. Присутствие мышьяка (2,8 % масс.) понижает температуру плавления свинца до 292 °С. Обращено внимание на явление ликвации мышьяка в виде соответствующих интерметаллических соединений со свинцом.

В качестве основного приема для концентрирования БМ из металлургических промпродуктов, выбрана экстракция их в расплавленный свинец в условиях сравнительно низких температур. При этом необходимо выполнение ряда условий:

– возможности растворения благородных металлов в свинце при температурах, близких к температуре плавления свинца;
– возможности достижения приемлемых скоростей осуществления процесса.

С использованием компактных металлов в виде дисков диаметром 10 мм, методом погружения в расплав свинца, были сняты кинетические зависимости растворения золота, серебра, платины, палладия и меди в интервале температур 350-550 ºС. Установлен факт низкотемпературного растворения БМ и меди в свинце [4], и обнаружено, что удельные скорости растворения металлов весьма существенны (табл. 1).

Таблица 1.

Кинетические показатели экстракции компактных металлов

Металл	Температура процесса, ºС	Константа скорости, $с^{-1}10^{-3}$	Удельная скорость, мг/с $см^2$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
Золото	350	46,0	28,9	99,8
	400	195,0	64,5	
Серебро	350	4,6	2,5	60,9
	400	11,2	5,2	
Платина	350	37,6	3,9	66,5
	400	96,1	5,1	
Палладий	350	19,5	4,56	142,2
	400	150,4	19,3	
Медь	450	0,026	0,03	67,4
	550	0,102	0,31	

По результатам экспериментов рассчитаны константы скорости и кажущиеся энергии активации процесса растворения металлов [5]. Как следует из таблицы, по скорости растворения в расплавленном свинце, металлы можно расположить в последовательности: Au > Pt> Pd > A g >> Cu. Для всех металлов процесс лимитируется химической кинетикой. Приведенные кинетические данные свидетельствуют о принципиальной возможности реализации экстракции металлов в условиях температур, приближающихся к температуре плавления свинца.

Экстракция в системе расплавленный свинец – промпродукт БМ маловероятна по причине накапливания на поверхности свинца его оксида, а также технологических трудностей отделения свинцового сплава от твердого дисперсного продукта. Процесс организован с участием третьей фазы – легкоплавкой среды для концентрата. Наводимая шлаковая фаза должна отличаться индифферентностью к химическим превращениям с металлическими свинцом и БМ. Система расплавленный свинец – расплавленная щелочь – промпродукт БМ была принята в качестве базовой для решения задач концентрирования БМ.

Выбранная для экстракции БМ система, представленная расплавленными свинцом и щелочью, для неблагородных металлов в составе промпродукта является химически активной и взаимодействия, протекающие в условиях температур 450-600 °С могут приводить к их накапливанию в металлическом расплаве и щелочи. Они связаны с увеличением вязкости щелочных плавов, а также с попутным накапливанием примесей в фазе свинца.

В соответствии с методикой и на оборудовании, описанными в работе [4], были проведены исследования экстракции суммы благородных металлов из металлургического промпродукта в расплавленный свинец с участием в качестве технологической среды каустической соды. Содержание суммы благородных металлов составило 5,78 %, в том числе, %: Pt – 0,15–0,19; Pd – 0,3–0,7; Rh – 0,015–0,03; Ir – 0,03–0,036; Ru – 0,14–0,3; Au – 0,08–0,69; Ag – 4,84–5,6. Содержание сопутствующих элементов, %: O – 24,4; C – 24; Zn – 0,69; Te – 19,6; Sn – 13; Se – 13; Sb – 6,4; S – 0,4; Pb – 8,5; Ni – 0,14; Fe – 2,5; Cu – 6,3; Bi – 1,4; As – 3,9. Основные фазовые составляющие:

- кислородные соединения металлов (Cu, Ni, Zn, Sb, Sn);
- халькогениды – преимущественно селениды и теллуриды, харктерные, в том числе, для благородных металлов.

Исследована экстракция благородных металлов в системе «твердый металлургический промпродукт – расплавленный свинец – расплавленная каустическая сода». При массе навески металлургического промпродукта 50 г, масса свинца составила 100 г, масса каустической соды – 150 г. При температуре 600 °С, скорости вращения лопастной мешалки 450 об/мин, извлечение суммы платиновых металлов и золота составило более 99,7 %. Остаточная концентрация серебра в кеке растворения щелочного плава составила 1,1 % при выходе кека 23 %. Оптимальная продолжительность экстракционного процесса составила 4,5 часа. Из сказанного следует, что система, в которой осуществляется экстракция благородных металлов, отличается повышенной реакционной способностью по отношению к компонентам, присутствующим в металлургическом промпродукте.

Опытами с участием оксида свинца, сопровождающимися металлизацией последнего, когда в качестве восстановителя используется элементная сера, установлено, что экстракция БМ в данной системе протекает с высокими показателями извлечения последних. Исключение составляет серебро, степень перехода в коллектор которого не превышает 98 %. В случае использования оксида свинца, существенно увеличивается скорость достижения глубокого извлечения металлов. По сравнению с использованием металлического свинца, скорость накапливания металлов в коллекторе увеличивается в 8-9 раз. Высокая развитость поверхности контакта коллектора обеспечивает не только извлечение БМ, но и способствует увеличению со-экстракции сопутствующих цветных металлов. Последнее подтверждается резким снижением выхода твердой составляющей щелочного плава (11,6 % от массы исходного материала).

Была рассмотрена возможность предварительной подготовки промпродуктов к экстракции БМ, направленной на удаление примесей цветных металлов и выделение их в виде самостоятельных продуктов, которые могут иметь товарную ценность или безопасным способом утилизированы. Для проведения такой подготовки были рассмотрены несколько вариантов обработки материалов, в частности, окислительный, восстановительный, дистилляционный обжиг и спекание со щелочью с последующим выщелачиванием спеков и переводом примесей в раствор. Во всех случаях (температура обжига и спекания 400-600 °С) удается обеспечить двукратное сокращение массы исследуемого материала. При этом, эффективность последующей экстракции БМ остается неизменной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малышев, В.М. Золото [Текст] / В.М. Малышев, Д.В. Румянцев. - М.: Металлургия, 1979. - 286 с.
2. Смитлз, К.Д. Металлы [Текст] / К. Д. Смитлз. – М.: Металлургия. – 1980. – 447 с.
3. Хансен, М. Структуры двойных сплавов [Текст] / М. Хансен, К. Андерко. - М.: Металлургиздат, 1962. - 608 с.
4. Чекушин, В.С. К вопросу экстракции золота из сульфидных концентратов в расплавленный свинец / В.С. Чекушин, Н.В. Олейникова, А.И. Тыченко // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2008. – № 5. – с. 21–28.
5. Чекушин В.С., Экстракция золота из шлиховых промышленных продуктов в расплавленный свинец / В.С. Чекушин, Н.В. Олейникова, А.И. Тыченко // Технология металлов.– 2009. - № 8. - с. 2–7.

THE ISSUE OF NOBLE METAL EXTRACTION FROM METALLURGY MIDDLINGS REVISITED

V.S. Chekushin [1] , N.V. Oleinikova [2], O.N. Lobanova [2]

[1] Irkutsk Railway Transport University, Krasnoyarsk, Russia
[2] Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

Metallurgy solid middling containing noble metals accumulated during the scraps and wastes processing include products containing relevant and related elements as metals and alloys, and as oxygen and chalcogenide chemical compounds. The total content of noble metals in these materials, as a rule, may be from tens of grams to tens of kilograms per ton.

Existing techniques and methods of the middlings processing are based on the difference of physical and chemical properties of the elements in question and related elements as well as chemical compounds thereof. The processing is performed using two basic approaches:

– selective extraction of the additives related to the target elements from the basic material;
– selective extraction of the noble metals not affecting their related elements.

The process medium acts as an extraction agent and must be selective to the elements to be extracted, as well as ensure high enough concentration of the substances being dissolved in the temperature range of 20-1400 °C.

Selective noble metal extraction to the process medium, not affecting non-ferrous metals and iron may be successfully performed over specific inorganic and organic complexing agents (hydroprocesses) as well as collector metals participating in the formation of alloys with the elements to be extracted (pyroprocesses).

Additives related to the metals to be extracted participate in the slag phase formation. A peculiar feature of these processes is the fact that, in effect, they make use of the most critical physico-chemical property inherent with the noble metals – oxidation non-susceptibility during the melting on any metal collector. Intermetallic metal compounds are accumulated in the melts.

Industrial application experience of pyro- and hydrometallurgical processed to solve noble metal extraction from the middlings testifies to the difficulties related to the deep extraction of the target elements. Based on the high completeness specifications, pyrometallurgical processes are more preferable. At high temperatures reducing processes, as a rule, pass until the end at high rates.

Copper and lead have high collecting properties on gold and silver [1]. The unique lead melt properties have been used for more than 1000 years. The molten metal is capable of washing gold and silver out of the crude ore and middlings uniformly distributing them in the melt volume. A classic example of the gold and silver scavenging is ore and middling cuppelling test as applicable to the analytical determination of the said metals' contents in the basic materials. Lead alloy melting is rather a complicated process consisting of the stages of ultra-disperse metal lead formation, decomposition of minerals – potential noble metal carriers, noble metal concentrating in the lead phase and, finally, –melted slag formation from rock-forming minerals and mineral decomposition products. The method disadvantages are high temperature and large chemical flow rate.

The choice of the lead as the collector is due to the relatively low melting point (327 ºC), as well as the metal low oxidation susceptibility [2]. Based on the analysis of the gold solubility in the lead [3] the possibility of the compound formation and existence at 300–400 ºC was found. In the temperature range of 327-400 ºC the gold concentration in the melt of up to 50 %wt. may be attained. With the temperature increase to 700 ºC alloys containing up to 65 % of metal are obtained.

In the "silver–lead" system there is a eutectic containing 2.5 % silver (T_{melt} = 300 °C). At 700 °C silver concentration in the melt is increased to 73 % [3]. Platinum–lead phase containing 51.5 % lead reducing the alloy crystallization temperature is known. Platinum solubility in lead in the temperature range of 380-500 °C goes up from 13 to 34 % [3]. Palladium solubility in lead in the temperature range of 265-700 °C varies from 10 to 45 %. There are limited data of rhodium and iridium

solubility in lead. Concerning ruthenium, it forms no compounds with lead. Hereby, there are no data of the solubility of the said metals in the molten lead.

Studies of copper solubility in lead stated that with the temperature increase from 327 to 700 °C this indicator grows from 0 to 2 % wt. [3]. As the copper concentration in the alloy grows, the melting point increases. This is especially true for the copper content range from 0 to 4 %. Particularly, at the alloy copper concentration of 4 % its melting point is as high as 830 °C. Arsenic presence (2.8 %wt.) reduces lead melting point to 292 °C. The phenomenon of arsenic sweating as relevant intermetallic compounds with lead is emphasized.

Noble metal extraction to the lead melt at relatively low temperatures is selected as the main technique of the noble metal concentrating from metallurgy middlings. Hereby a number of conditions must be met:

Possibility of the noble metals' dissolving in lead at the temperatures close to the lead melting point;

Possibility of attaining the process admissible rates.

With the use of compact metals as discs with the diameter of 10 mm, immersion into the lead melt enabled lifting kinetic dependencies of the dissolution of gold, silver, platinum, palladium and copper in the temperature range of 350-550 ºC. The fact of low-temperature dissolution of the noble metals and copper in lead is ascertained [4], and it was found that specific rates of the metals' dissolution are rather substantial (Table 1).

Table 1

Compact Metal Extraction Kinetic Indicators

Metal	Process Temperature, ºC	Velocity Constant, $s^{-1}10^{-3}$	Specific Speed, mg/s cm^2	Apparent Energy of Activation, kJ/mole
Gold	350	46.0	28.9	99.8
	400	195.0	64.5	
Silver	350	4.6	2.5	60.9
	400	11.2	5.2	
Platinum	350	37.6	3.9	66.5
	400	96.1	5.1	
Palladium	350	19.5	4.56	142.2
	400	150.4	19.3	
Copper	450	0.026	0.03	67.4
	550	0.102	0.31	

Velocity constant and apparent energy of activation values were calculated experimentally [5]. As the Table shows, in terms of dissolution speed in the molten lead the metals may be located in the following sequence: Au > Pt > Pd > Ag>> Cu. For all the metals the process is restricted by the chemical kinetics. The kinetic data provided are an evidence of the theoretical possibility of the metal extraction at the temperatures close to the lead melting point.

Extraction in the system molten lead – noble metal middling is virtually unlikely due to the lead oxide accumulation on the lead surface as well as process difficulties of the lead alloy separation from the solid disperse product. The process is arranged with the participation of the third phase – low-melting medium for the concentrate. The target slag phase must be characterized by indifference to chemical conversions with lead metal and noble metals. The molten lead – molten alkali – noble metal middling system was adopted as the basic system for the solution of noble metal concentrating problems.

The system selected for the noble metal selection and represented as molten lead and alkali for the non-noble metals in the middling is chemically active and the interactions passing in the temperature range of 450-600 °C may result in their accumulation in the metal melt and alkali. They are due to

the alkaline fusion viscosity growth as well as simultaneous accumulation of the additives in the lead phase.

Studies of the extraction of the total noble metals from the metallurgy middling to the molten lead, with the caustic soda used as the process medium were conducted in accordance with the methodology and on the equipment described in [4]. The total concentration of the noble metals was 5.78 %, including, %: Pt – 0.15–0.19; Pd – 0.3–0.7; Rh – 0.015–0.03; Ir – 0.03–0.036; Ru – 0.14–0.3; Au – 0.08–0.69; Ag – 4.84–5.6. The concentration of related elements, %: O – 24.4; C – 24; Zn – 0.69; Te – 19.6; Sn – 13; Se – 13; Sb – 6.4; S – 0.4; Pb – 8.5; Ni – 0.14; Fe – 2.5; Cu – 6.3; Bi – 1.4; As – 3.9. Основные фазовые составляющие:

- metal (Cu, Ni, Zn, Sb, Sn) oxygen compounds;
- chalcogenides, mostly – selenides and tellurides, typical for noble metals, among other things.

Noble metal extraction in the "solid metallurgy middling – molten lead – molten caustic soda" system was studied. At the metallurgy middling charge of 50 g the lead weight was 100 g, caustic soda weight – 150 g. At the temperature of 600 °C, blade mixer rotation speed of 450 rpm the extraction of platinum metals and gold was over 99.7 %. Residual concentration of silver in the alkali melt dissolution cake was 1.1 % at the cake output 23 %. The optimum duration of the extraction process was 4.5 hours. From the facts above it follows that the system in which noble metals are extracted is characterized by over-reactivity relative to the components present in the metallurgy middlings.

Experiments with lead oxide accompanied by the lead metallization, when elemental sulfur is used as the reducing agent demonstrated that noble metals' extraction in this system provides high extraction of these metals. An exception is silver with the collector transition rate of max. 98 %. If lead oxide is used the metal deep extraction rate substantially increases. Compared with the use of metal lead, the rate of the metals accumulation in the collector increases by factor 8–9. High development of the collector contact surface provides not only noble metal extraction but also promotes enhanced co-extraction of the associated non-ferrous metals. The latter fact is confirmed by the sharp reduction of the output of the alkali melt solid component (11.6 % of the basic material weight).

The possibility of the middling preparation for the noble metal extraction aimed at the non-ferrous metal additive removal and their extraction as independent commercial products or products to be safely disposed was discussed. To hold this preparation several material preparation options were discussed, particularly, oxidizing, reducing, distillation roasting and baking with alkali followed by the cake leaching and additive conversion to the solution. In all the cases (baking and roasting temperature – 400-600 °C) it is possible to provide double reduction of the weight of the material in question. Hereby, efficiency of the subsequent noble metal extraction remains unchanged.

REFERENCES

1. Malyshev V.M. Gold. - M.: Metallurgiya, 1979. - 286 p.
2. Smittles C.J. Metals. – M.: Metallurgiya. – 1980. – 447 p.
3. Hansen M. Dual Alloy Structures. - M.: Metallurgizdat, 1962. - 608 p.
4. Chekushin V.S. Gold Extraction from Sulfide Concentrates into Molten Lead Revisited). Izvestiya vuzov, Tsvetnaya metallurgiya. – 2008. – № 5. – p. 21–28.
5. Chekushin V.S. Gold Extraction from Placer Middlings into Molten Lead). Technologiya metallov. – 2009. - № 8. - p. 2–7.

ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ИРИДИЯ(0) В КИСЛЫХ СРЕДАХ

Р. В. Борисов, О. В. Белоусов, Л. И. Дорохова, А. М. Жижаев

Институт химии и химической технологии СО РАН, г.Красноярск, Россия

Металлы платиновой группы в обычных условиях устойчивы к действиям минеральных кислот, однако, в некоторых случаях они могут растворяться (в присутствии некоторых примесей, в дисперсном состоянии) [1]. Губчатый иридий очень устойчив к действию минеральных кислот и их смесей как на холоду, так и при нагревании. Большое значение на растворимость платиновых металлов оказывает наличие примесей, которые, вероятно, катализируют процессы растворения. Удовлетворительной растворимостью отличаются сплавы иридия с платиной и палладием, которые растворяются в смеси соляной и азотной кислот. Однако, при содержании иридия в сплаве свыше 10% его растворимость сильно уменьшается [2]. Для растворения иридия часто используют способ спекания с пероксидом бария или едким натром, с последующим выщелачиванием соляной кислотой [1]. Так же возможно использование метода хлорирования – когда металлический иридий нагревают в атмосфере хлора в чистом виде или в смеси с хлоридом натрия [1]. Данные методы трудоемки и могут приводить к загрязнению и потерям иридия.

Перспективным является растворение платиновых металлов в соляной кислоте в присутствие окислителей в запаянных ампулах под давлением [2]. Так авторы [3] растворяли небольшие количества иридия нагревом в запаянной трубке с концентрированной соляной кислотой и окислителем при температурах свыше 250°С и давлениях порядка 250 атм. Механизм растворения, по мнению авторов, обусловлен выделением свободного хлора, который окисляет иридий [3]. В работах [4, 5] показана высокая эффективность использования автоклавов для разложения платиносодержащего минерального сырья, в том числе техногенного. Использование закрытых систем позволило перевести МПГ из твердой фазы в раствор при минимальном расходе реагентов и продолжительности процесса с открытыми системами [4]. В работе [6] показано, что при температурах свыше 210°С возможно растворение порошка иридия (до 97 %) в растворах соляной кислоты при применении в качестве окислителя перекиси водорода. К сожалению, в работе не указаны структурные характеристики порошка и некоторые результаты, например, влияние количества перекиси водорода, вызывают ряд вопросов. В целом работы по автоклавному растворению иридия и родия немногочисленны и не систематичны.

Таким образом, изучение различных условий на растворимость порошков иридия (0) весьма актуально, как для разработки аналитических методов его определения, так и для процессов его выщелачивания из промпродуктов аффинажного производства. Цель настоящей работы – получить данные о влиянии условий (температура, время, размеры частиц иридия, окислитель) на процессы растворения дисперсных порошков иридия(0).

Экспериментальная часть

В данной работе использовали: K_3IrCl_6 – «ч»; соляную кислоту – «ос.ч. 20-4»; гидразин гидрат – «х.ч»; боргидрид натрия – «х.ч»; перекись водорода медицинская ГОСТ 177-88; диоксид марганца «чда»; гидроксид натрия – «х.ч». Синтез высокодисперсных порошков иридия проводили восстановлением водных растворов гексахлороиридат(III) калия гидразин гидратом или боргидридом натрия в закрытых системах. В автоклав помещали навеску комплексного соединения и раствор соляной кислоты, в чашечку – восстановитель, автоклав герметизировали и нагревали в термостате до 130°С. После прогрева до требуемой температуры осуществляли смешение фаз, включением перемешивания. Наблюдали изменение окраски раствора и фиксировали образование черни. Полученные осадки отделяли от раствора, обрабатывали 1М соляной кислотой, промывали бидистиллированной водой до отрицательной реакции

на хлорид-ионы и сушили до постоянной массы в условиях вакуума при температуре менее 353 К [7]. Для определения структурных характеристик использовали комплекс физико-химических методов. Рентгенофазовый анализ образцов проводили с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-4 (Россия) с излучением Cu-Kα (λ = 0,15406 нм) в интервале углов 2Θ от 30 до 90°. Регистрация изотерм адсорбции азота для исследуемых материалов была выполнена с помощью анализатора ASAP-2420 (Micromeritics, USA) при 77К. Расчет текстурных характеристик осуществлялся с помощью методов BJH и BET. Микроскопические исследования проводили на сканирующих электронных микроскопах ТМ-3000 и S5500 (Hitachi, Япония), укомплектованных рентгеноспектральным анализатором.

Концентрации элементов в растворах проводили методами атомно-абсорбционной спектроскопии AAnalyst-400 (Perkin Elmer, США) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой ICP-MS 7500a (Agilent, США).

Эксперименты по растворению иридия осуществляли в кварцевых автоклавах объемом от 20 до 50 см^3 по методике, подробно описанной в работе [8]. В кварцевую пробирку помещали реагенты (иридий, окислитель), заливали определенный объем кислоты и перекиси водорода, герметизировали и нагревали в термостате до заданной температуры при постоянном перемешивании в вертикальной плоскости. Конструкция автоклавов позволяет так же проводить эксперименты с разделением фаз, когда твердые реагенты помещали в стаканчик, закрепленный в верхней части автоклава, а в кварцевую пробирку заливали жидкие реагенты. В данном случае смешение фаз осуществляли после прогрева системы до требуемой температуры путем включения перемешивания. В ходе процесса визуально контролировали изменение окраски раствора. После истечения заданного времени автоклав доставали, охлаждали. Раствор отфильтровывали через фильтр «синяя лента» в одноразовую пробирку для анализа.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что восстановление боргидридом натрия солянокислых водных растворов гексахлороиридата(III) калия до металлического иридия (0) при температурах 130°С происходит в течение 30 минут. В случае гидразин гидрата восстановление протекает менее эффективно, на стенках автоклава образуется зеркало, восстанавливается до 70% иридия. Варьируя время и pH исходных систем, синтезирован ряд порошков иридия (0). Удельные поверхности порошков лежат в диапазоне от 1 до 46 м^2/г. Площади поверхности хорошо коррелируют с усредненным размером частиц ($D_{ср}$), определенным методом сканирующей электронной микроскопии (рис 1, 2). В настоящей работе на растворимость исследованы следующие образцы (табл.1):

Таблица 1.

Характеристики порошков иридия

№ обр	$S_{пов-ти}$, м^2/г	($D_{ср}$), нм	Описание порошоков
1	46	8	черный
2	11	30	черный
3	5	60	черный
4	1	200-300	черный
5	<0,1		серый, компактный

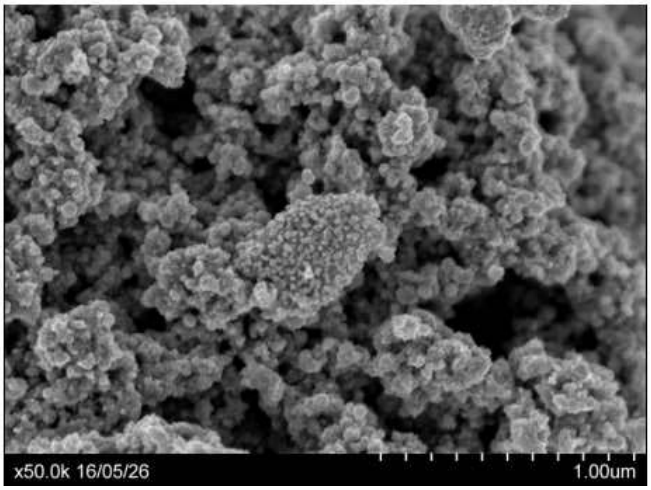


Рис. 1. СЭМ изображение иридия, 46 м^2/г

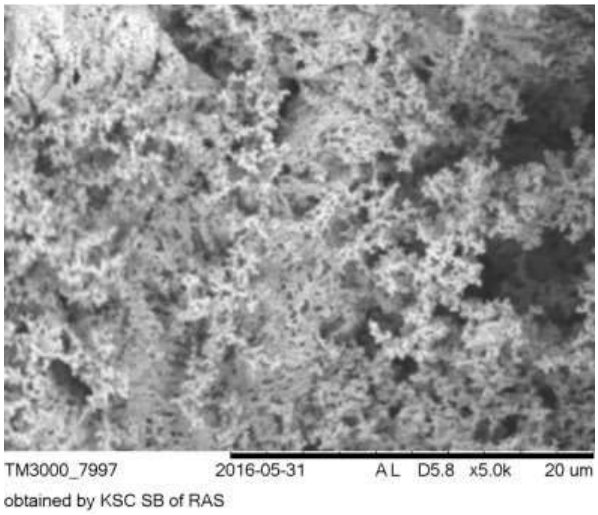


Рис. 2. СЭМ изображение иридия, 11 м^2/г

В методиках автоклавного растворения различных объектов используют кислоты (HCl, HF, HNO_3, $HClO_4$, HNO_3) разных концентраций и соотношений, с добавками окислителей (H_2O_2, $KMnO_4$, $NaClO_3$, MnO_2) [4]. Известно, что иридий растворяется в соляной кислоте с добавлением окислителя, однако, данный процесс кинетически заторможен и может быть реализован при повышенных температурах в закрытых системах. Точный механизм растворения иридия не установлен, вероятно, растворение связано с образованием в системе свободного хлора, который окисляет иридий. В настоящей работе для растворения иридия использовали соляную кислоту. Из ряда минеральных кислот HCl является наиболее часто используемой и позволяет перевести металл в хлоридные формы, удобные для анализа. 6М концентрация является оптимальной с точки зрения создаваемого давления паров, которое экспоненциально возрастает с увеличением температуры.

В качестве окислителя были опробованы MnO_2 и $KMnO_4$. Значительных отличий в степени растворения при использовании данных веществ обнаружено не было, поэтому в дальнейших исследованиях использовали диоксид марганца (IV).

Существенные отличия обнаружены при проведении экспериментов с добавками перекиси водорода и без нее (рис 3). Добавление перекиси приводит к увеличению растворимости иридия на более чем 25%.

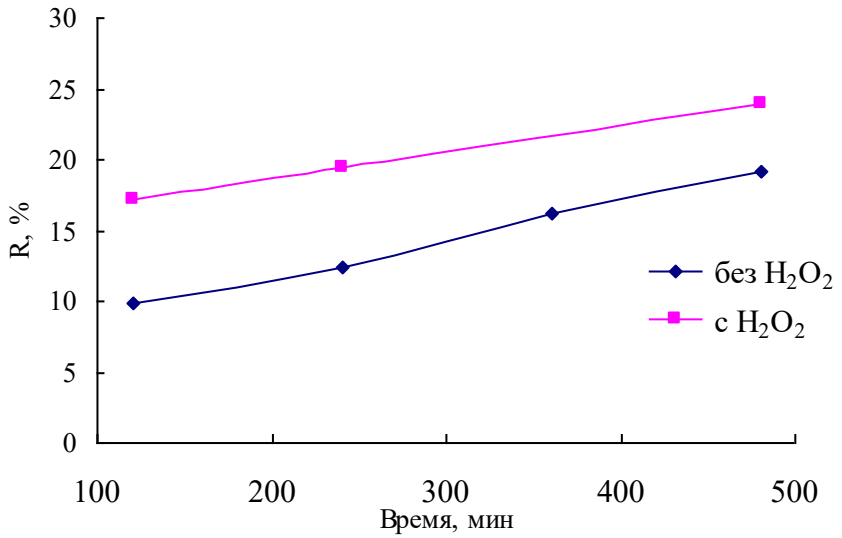


Рис. 3. Кинетические зависимости растворения иридия (образец №3) с добавкой перекиси водорода и без нее: 190°С, 6М HCl, MnO_2

С увеличением продолжительности автоклавирования степень растворения иридия увеличивается (рис. 3). При условиях, указанных на рисунке 3 за время 1800 мин с добавлением перекиси степень растворения иридия (образец №3) составила 54 %.

Значительное влияние на растворимость иридия оказывает температура: при увеличении температуры с 180°С до 190°С на образце №2 за (240 минут) степень растворения увеличилась с 24 до 38%.

На рисунке 4 показано влияние удельной поверхности порошков иридия на растворимость при 180°С в течение 240 минут. С уменьшением удельной поверхности снижается растворимость порошков: компактный иридий в данных условиях мало растворим (<0,1 %).

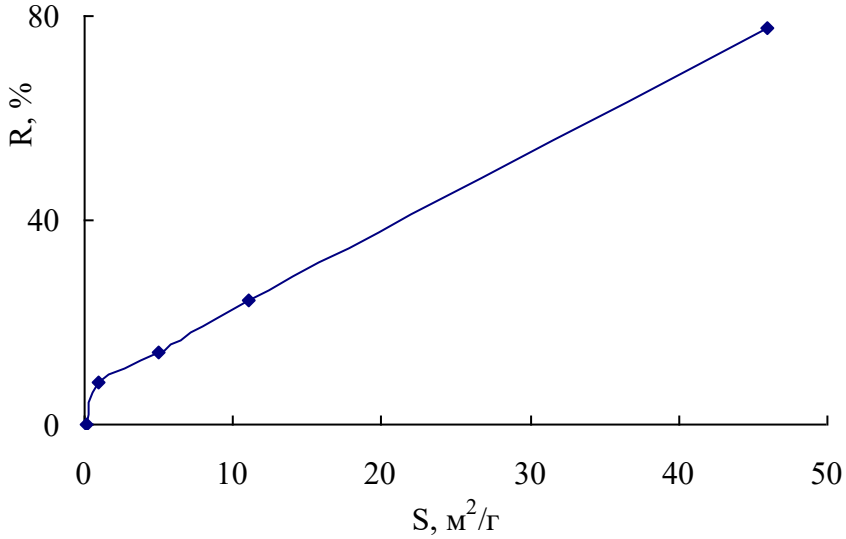


Рис. 4. Зависимость степени растворения порошков иридия (0) от дисперсности: 240 мин, 180°С, 6М HCl, MnO_2

Таким образом, получены данные о растворимости порошков иридия различной дисперсности. На растворимость иридия оказывает влияние температура, время процесса, присутствие перекиси водорода, дисперсность иридия. Процесс растворения протекает крайне медленно, даже при достаточно высокой дисперсности иридия. Для количественного растворения иридия (0), в том числе компактный, требуется дальнейшее проведение экспериментов с использованием других окислительных систем и при более высоких температурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. Часть 1. / 1969. М. «Мир». 298с.
2. Wichers E., Schlecht W. G., Gordon C. L. Attack of refractory platiniferous materials by acid mixtures at elevated temperatures //Journal of research of the National Bureau of Standards. 1944. V. 33. P. 363-381.
3. Гинзбург С. И. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. 1972. М. «Наука». 617с.
4. Белоусов О. В., Дорохова Л.И., Чмышкова Т.И., Жижаев А.М. Автоклавное окислительное вскрытие геологических проб золотосодержащих руд // Цветные металлы. 2005. № 3. С. 13-15.
5. Белоусов О. В., Калякин С. Н., Твердохлебов В. П., Исакова В. Г., Гризан Н. В.// Применение методов автоклавного растворения при исследовании катализаторов нефтепереработки. 2017. Т.17. № 1. С. 46-50.
6. Hodgson A. P. J. et al. Development of an iridium dissolution method for the evaluation of potential radiological device materials // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2016. V. 307. №. 3. P. 2181-2186.

7. Борисов Р. В., Белоусов О. В., Иртюго Л. А. Термостимулированные превращения высокодисперсных порошков металлов платиновой группы в атмосфере аргона //ЖФХ. 2014. Т. 88. №. 10. – С. 1544-1550.
8. Борисов Р.В., Белоусов О.В. Получение наноразмерных частиц палладия на углеродных носителях в автоклавных условиях// Вестник Кемеровского государственного университета. 2014. Т 3. Вып. 59. С.174-177.

DISSOLUTION CHARACTERISTICS FINE POWDER IRIDIUM (0) IN ACIDIC MEDIUM

R.V. Borisov, O.V. Belousov, L.I. Dorokhova, A.M. Zhizhaev

Institute of Chemistry and Chemical Technology of the SB RAS – a separate division of FSC KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

Platinum group metals under normal conditions are resistant to the action of mineral acids, however, in some cases they can dissolve (in the presence of some impurities, in a dispersed state). It is known that the iridium is dissolved in hydrochloric acid with the addition of the oxidizer, however, the process is kinetically inhibited and can be implemented at elevated temperatures in closed systems. The autoclave techniques dissolution of various objects using acid (HCl, HF, HNO_3, $HClO_4$, HNO_3) different concentrations and ratios with additive oxidizing (H_2O_2, $KMnO_4$, $NaClO_3$, MnO_2). The exact mechanism of dissolution of iridium is not established, probably, dissolution is associated with the formation of free chlorine in the system, which oxidizes iridium.

The purpose of this work is to obtain experimental data on the effect of conditions (temperature, time, particle sizes of iridium, oxidant) on the dissolution processes of disperse iridium powders (0).

The reduction of hydrochloric hydrochloric acid solutions of potassium hexachloroiridate(III) by sodium borohydride to metallic iridium (0) at temperatures of 130 ° C occurs within 30 minutes were established. Varying the time and pH of the initial systems, a series of iridium powders (0) was synthesized. Specific surfaces of powders are in the range from 1 to 46 m^2 / g.

In the present work, hydrochloric acid with additives of H_2O_2, MnO_2 and $KMnO_4$ was used to dissolve iridium. The addition of hydrogen peroxide leads to an increase in the solubility of iridium by more than 25%. The degree of dissolution of iridium increases with increasing duration of autoclave dissection and temperature.

Figure 1 shows the effect of the specific surface area of iridium powders on their dissolution at 180 ° C for 240 minutes. With the decrease in the specific surface area decreases the solubility of powders (bulk iridium under these conditions slightly soluble < 0,1%).

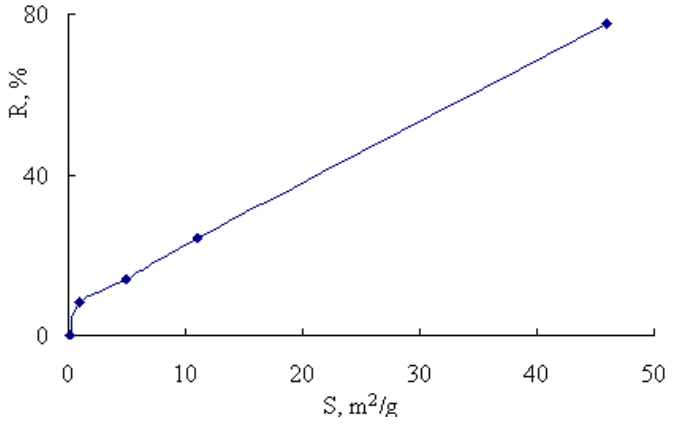


Fig. 1. Dependence of the degree of dissolution of iridium (0) powders on their dispersity

Thus, data on the solubility of iridium powders of different dispersity were obtained. It was shown that temperature, process time, the presence of hydrogen peroxide, the dispersity influence the solubility of iridium. The dissolution process proceeds very slowly, even with a sufficiently high dispersity of iridium. For the quantitative dissolution of iridium (0), including bulk iridium, further experiments are required using other oxidation systems and at higher temperatures.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ И ВЫСОКОСТАБИЛЬНЫХ ГИДРОЗОЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

С.А. Воробьев [1], С.В. Сайкова [2], Е.А. Вишнякова [1,3], А.С. Романченко [1], С.М. Жарков [1,4], Ю.Л. Михлин [1]

[1]Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия
[2]Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия
[3]Департамент химии и Институт Смолли-Керля, Университет Райса, г. Хьюстон, США
[4]Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, г. Красноярск, Россия

Наночастицы (НЧ) серебра используются для создания окислительных катализаторов, «чернил» для 2D- и 3D-печати, химических и биологических сенсоров, оптических и микроэлектронных устройств, антибактериальных материалов и многого другого. Наиболее распространенным методом синтеза НЧ серебра является «мокрое» химическое восстановление в растворах, однако ввиду метастабильности системы концентрация металла в конечном продукте редко превышает 1 мМ и необходимо использование высокомолекулярных ПАВ, чтобы получить более высокие концентрации золей. Исключением является предложенный в 1889 году американским ученым Carey Lea способ синтеза концентрированных до 1.0 М гидрозолей НЧ серебра, где нитрат серебра восстанавливается цитратным комплексом железа (II). Гидрозоль отличается высокой агрегативной стабильностью и способностью к неоднократной пептизации частиц после их коагуляции электролитами. До настоящего времени данная система изучена недостаточно и причины ее стабильности остаются непонятны. Кроме того, методика синтеза за 100 лет осталась неизменной, и практически нет работ по исследованию влияния реакционных условий на размер, дзета-потенциал и агрегативную стабильность частиц.

Целью данной работы было получение концентрированных золей Carey Lea и изучение влияния реакционных условий (температуры, концентрации реагентов, порядка и скорости перемешивания и введения реагентов и т.д.) и влияний условий центрифугирования (концентрация нитрата натрия, частота и продолжительность центрифугирования) при выделении продукта на свойства, размер и агрегативную стабильность частиц. В типичной методике при перемешивании смешивали водные растворы $FeSO_4$, Na_3Cit и $AgNO_3$, после чего золь осаждали с использованием в качестве коагулянта раствор KNO_3, раствор отделяли центрифугированием, осадок редиспергировали в деионизованной воде; операцию повторяли несколько раз. Полученные золи были исследованы in situ методом динамического рассеяния света (DLS) совместно с измерением дзета-потенциала на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания) для определения их гидродинамического диаметра, заряда и нахождения условий формирования наиболее стабильных гидрозолей. Наночастицы серебра были охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгеновской спектроскопии поглощения (XANES), малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР), инфракрасной и комбинационной спектроскопии (FTIR и SERS) и др.

В частности, было установлено (рис. 1), что с ростом температуры (3-90 ^{0}C) синтеза средний размер частиц и ширина распределения по размеру растет. Использование более низких температур способствует формированию наиболее стабильных и однородных по размеру частиц. Увеличение скорости введения растворов $AgNO_3$ (1-50 мл/с) и скорости перемешивания (100-1500 об/мин) также способствует формированию наиболее мелких и однородных по размеру наночастиц серебра. Увеличение количества стадий коагуляции-пептизации приводит к постепенному росту размера частиц и ширины их распределения, что вероятнее всего связано с вымыванием из золя стабилизирующих цитрат-ионов. Увеличение концентрации коагулянта (0.0-1.0 М) позволяет выделить фракции более мелких и слабее заряженных частиц. С ростом скорости центрифугирования гелей размер выделяемых частиц постепенно снижается, но при определнных высоких частотах происходит необратимый процесс их агрегации. Найденные

закономерности синтеза и фракционирования концентрированных гидрозолей серебра позволяют, таким образом, контролировать размер, заряд и агрегативную стабильность частиц в различных фракциях.

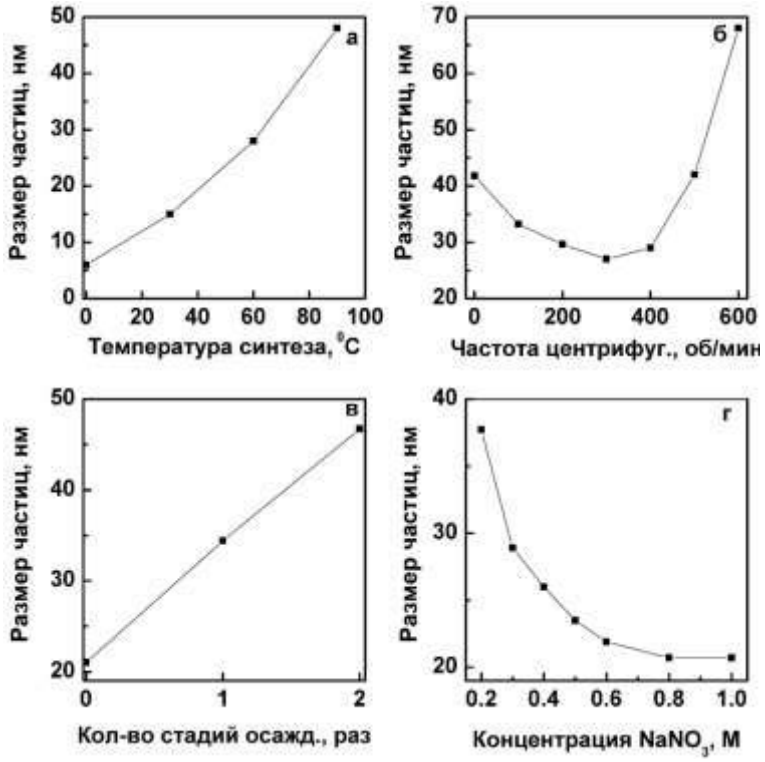


Рис. 1. Влияние температуры синтеза (а), скорости центрифугирования (б), количества стадий коагуляция-пептизация (в) и концентрации коагулянта (г) на средний гидродинамический размер частиц серебра

Вторая часть работы была посвящена изучению морфологии и состояния поверхности наночастиц серебра, необходимого для понимания механизма их высокой агрегативной стабильности. Исходные стабильные гидрозоли Carey Lea содержат, по данным ПЭМ, в основном сферические частицы с размером около 5-10 нм, что хорошо согласуется с данными МУРР, и более крупные плоские частицы с латеральным размером 20-100 нм. Спектры РФЭС показали, что серебро на поверхности частиц находится в металлическом состоянии. Спектры C 1s иммобилизованных наночастиц показывают сигналы алифатических, спиртовых и карбоксильных групп с отношением -OH : -COO^- отличным от 1:3, характерным для цитрат-ионов. Судя по смещению полос в спектре, все спиртовые и примерно 70% карбоксильных групп связаны с поверхностными атомами серебра наночастиц. После промывки и удаления наиболее «гидрофильных» наночастиц и остатков электролита доля карбоксилата снижается, и отношение спиртовых и карбоксильных групп изменяется до 1:2. Важно, что по данным РФЭС, TEY XANES C K- и O K-края, а также SERS и FTIR вклад кетоновых групп был очень незначительным, что противоречит общепринятому в литературе механизму окисления цитрат-иона до кетоглютаровой кислоты. Видимо, кислород спиртовой группы достаточно прочно связан с поверхностью наночастиц серебра, что защищает ее от окисления, которое протекает сначала за счет окисления и отщепления карбоксильных групп.

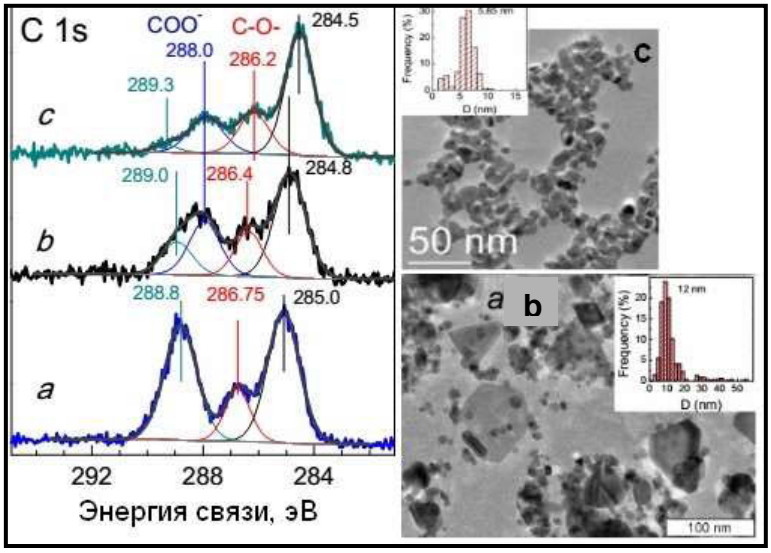


Рис. 2. РФЭС спектры C 1s цитрата натрия (a), наночастиц Carey Lea (b), и фракции наночастиц, остающихся в растворе после коагуляции растворами 0.5 M KNO_3 и соответствующие микрофотографии ПЭМ

Ступенчатое коагулятивное разделение частиц растворами 0.5 M и 1.0 M KNO_3 позволило выделить частицы еще двух фракций. По данным DLS в первой фракции оказались наиболее крупные (до 40 нм) и более заряженные частицы (дзета-потенциал порядка -50 мВ), а во второй, менее склонной к коагуляции, - напротив, наиболее мелкие, менее 10 нм, и слабее заряженные частицы. Исследование первой фракции методом РФЭС показало, что отношение -OH : $-COO^-$ около 1:1.7, причем часть карбоксильных групп находится в несвязанном состоянии. Можно предположить, что наиболее крупные и/или плоские наночастицы стабилизированы частично окисленными/декарбоксилированными анионами (рис. 3). Во второй фракции отношение -OH : $-COO^-$ около 1, и все группы связанны с поверхностью серебра, которое представлено, в основном, округлыми наночастицы с размером около 6 нм, покрытыми лигандами с одной карбоксилатной и одной спиртовой группой, связанными с поверхностью металла. Данные частицы имеют большую тенденцию к ассоциации, но более устойчивы к электролитической коагуляции из-за меньшего заряда.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что золи Carey Lea являются полимодальной дисперсией, состоящей, по крайней мере, из трех типов частиц, отличающихся размером, формой и природой стабилизирующих веществ (рис. 3). Возможно, именно полимодальность является причиной высокой стабильности данного гидрозоля даже при концентрации нанаочастиц Ag^0 вплоть до 100 г/л.

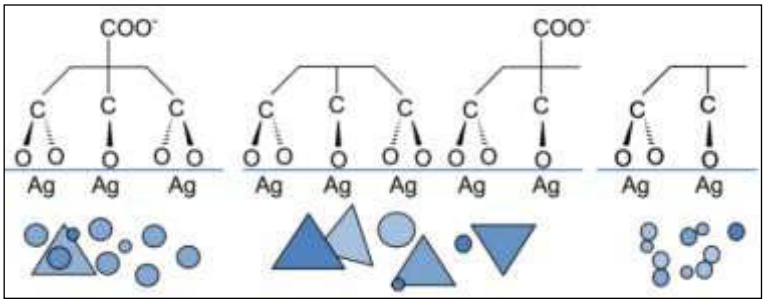


Рис. 3. Схема, иллюстрирующая типы наночастиц серебра и химическое состояние лигандов стабилизатора в гидрозоле Carey Lea.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HIGHLY STABLE CONCENTRATED HYDROSOLS OF SILVER NANOPARTICLES

S.A. Vorobyev [1], *S.V. Saikova* [2], *E.A. Vishnyakova* [1,3], *A.S. Romanchenko* [1], *S.M. Zharkov* [1,4], *Y.L. Mikhlin* [1]

[1] Institute of Chemistry and Chemical Technology of SB RAS, Krasnoyarsk, Russia
[2] Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia
[3] Department of Chemistry and The Smalley-Curl Institute, Rice University, Houston, USA
[4] Kirensky Institute of Physics of SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

The optical, chemical, bioactive, and other unique properties of Ag nanoparticles (AgNPs) and related materials can be tuned by varying the size, shape, and surface composition (capping). The solution-based synthesis and modification of AgNPs typically involve diluted sols (at most 10 mmol) due to the restricted colloidal stability. High concentration fluid dispersions such as inkjet inks can be obtained using large amounts of surfactants or/and polymer stabilizers, which generally should be removed to attain required characteristics of nanomaterials. The method of reduction of aqueous Ag^+ by ferrous ions in the presence of sodium citrate proposed by Carey Lea as long ago as 1889 is still a very rare example of colloidal AgNPs stable up to 1 mol concentration without high-molecular-weight reagents.

The aim of this research was to investigate citrate-related adsorbates at various fractions of the Carey Lea sol applying X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) in conjunction with soft X-ray absorption near-edge spectroscopy (XANES), electron microscopy (TEM, SEM), small-angle X-ray scattering (SAXS), dynamic light scattering (DLS) and zeta potential measurement.

We found that ligands adsorbed on Ag nanoparticles prepared via Fe^{2+}-mediated reduction of Ag^+ are largely products of citrate oxidation containing an alcohol, not ketone, group, one or two carboxylate bound to the surface Ag, and minor unbound carboxyl. The species differ for AgNPs with various size and shape; the multimodality was suggested to promote the colloidal stability of the high-concentration sols.

Carey Lea sols have been shown to be a multimodal system consisting of at least three types of particles differing in size, shape, and nature of the stabilizing agents. Uncompromised citrate anions, which bind to surface Ag atoms via two carboxylate and alcohol oxygen, appear to exist, in a mixture with other adsorbates, only on rounded AgNPs of ~ 10 nm. Ag nanoplates ~ 20-50 nm are preferentially covered with ligands having two carboxylates, either one or two of them bound to Ag atoms together with alcohol oxygen. The third type is ~ 6 nm rounded Ag NPs capped with ligands composed of one carboxylate anion and one alcohol group bound to the surface Ag atoms. These NPs bear a lower negative charge and tend to association but are more stable towards electrolytic coagulation.

ЭКСТРАКЦИЯ СЕРЕБРА ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ НЕЙТРАЛЬНЫМИ ФОСФОРТИОСОДЕРЖАЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

Н.А.Григорьева, И.Ю.Флейтлих

Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

Нейтральные серосодержащие органические соединения представляют несомненный интерес для экстракции металлов, как в технологии, так и в аналитической химии. Круг металлов, экстрагируемых этими соединениями, весьма ограничен, и включает в себя такие элементы, как золото, серебро, палладий и некоторые другие.

Следует отметить, что большинство работ посвящено извлечению серебра из нитратных растворов, например, экстракции серебра органическими сульфидами [1], или триизобутилфосфин сульфидом (Cyanex 471X), с помощью которого достигается высокая степень очистки технологических азотнокислых растворов от серебра [2] и другие. Однако не меньший, если не больший интерес, представляет экстракция серебра из хлоридных и солянокислых растворов.

Известно, что растворимость этого металла возрастает с увеличением содержания хлорида в водных растворах. Кроме того, серебро в растворах находится, как правило, в виде примеси на фоне достаточно большого количества других металлов, что значительно усложняет его селективное извлечение.

Извлечь серебро из таких растворов можно, например, с помощью (2,4,4-триметилпентил)монотиофосфиновой (Cyanex 302) или (2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой (Cyanex 301) кислот [3]. Однако эти экстрагенты являются совершенно не селективными, поскольку вместе с Ag(I) извлекаются медь(II), Pb(II), Sb(III) и другие металлы [4]. Органические соли фосфордитиокислот отличаются ещё меньшей селективностью.

Органические сульфиды, которые хорошо зарекомендовали себя при экстракции серебра из нитратных и азотнокислых растворов, оказались совершенно не пригодны для извлечения серебра из солянокислых растворов по причине низких коэффициентов распределения серебра [5].

Круг экстрагентов, которые могут быть использованы при извлечении серебра из солянокислых растворов, как в технологии, так и в аналитической химии, достаточно ограничен: это, в основном, экстрагенты типа триизобутилфосфин сульфида или экстрагенты на основе тиомочевинной группировки. При этом для всех экстракционных систем извлечение серебра падает с увеличением концентрации соляной кислоты.

В работе представлены данные по экстракции серебра из солянокислых растворов нейтральным серофосфорсодержащим реагентом: дисульфидом бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты, [$R_2P(S)$-S-S-$(S)PR_2$], (L). Этот экстрагент может быть достаточно просто синтезирован из бис(2,4,4-триметилпентил) – дитиофосфиновой кислоты [($R_2P(S)SH$, Cyanex 301], производство которой налажено в промышленном масштабе. Следует добавить, что сведения об экстракции металлов дисульфидами дитиофосфинатов практически отсутствуют [6]. Кроме того, также приведены данные по извлечению серебра из хлоридных растворов триизобутилфосфин сульфидом (TIBPS) в толуоле.

Изучена зависимость концентрации серебра в органической фазе от концентрации серебра в водной фазе. Показано, что дисульфид извлекает серебро достаточно сильно – коэффициенты распределения в зависимости от условий могут достигать величины 100 и более. На основании анализа экстракционных закономерностей сделан вывод, что экстракция серебра обусловлена образованием в органической фазе соединения состава $AgCl{\cdot}2L$.

Увеличение концентрации соляной кислоты в водной фазе приводит к ухудшению экстракции AgCl из-за образования неэкстрагирующихся анионных комплексов серебра. Таким образом, процесс экстракции серебра обусловлен протеканием реакции по уравнению:

$$[AgCl_n]_{(в)} + 2L_{(о)} \leftrightarrow [AgCl{\cdot}2L]_{(о)} + n\text{-}1(Cl)_{(в)}$$

Изучено влияние растворителей на экстракцию AgCl. Природа растворителя оказывает заметное влияние на экстракцию серебра.

В ряду растворителей эффективность экстракции дисульфидом изменяется в следующем порядке: октиловый спирт > декан > хлороформ > толуол. Видно, что экстракция, в основном, возрастает с ростом полярности растворителя, обусловленной преимущественной сольватацией экстрагируемого комплекса растворителем. Обращает на себя внимание высокий коэффициент распределения серебра в октиловом спирте в сравнении с другими разбавителями. Очевидно, что значительное увеличение экстракции хлорида серебра дисульфидом в присутствии октилового спирта обусловлено сильным взаимодействием спирта с экстрагируемым соединением, за счёт сольватации хлорид-иона октанолом.

Серосодержащие экстрагенты отличаются высокой избирательностью. Полученные данные показывают, что к высокоселективным экстрагентам можно отнести и исследуемый дисульфид.

В частности, показана возможность использования дисульфида для высокоселективного извлечения серебра из солянокислых растворов, содержащих примеси металлов (Ni, Cu, Co, Zn, Fe(III), Na). Степень извлечения серебра за одну ступень составила 98,62%, при этом имеет место высокая селективность экстрагента: коэффициенты разделения серебро – металл, $\beta_{Ag/Me}$, составили от 9000 до 30 000.

Реэкстрагировать серебро из серосодержащих экстрагентов можно растворами тиосульфата натрия или тиомочевины. С практической точки зрения предпочтительнее выглядит использование в качестве реэкстрагента растворов тиомочевины, в этом случае имеется возможность дальнейшего выделения серебра из растворов известными методами, например, электролизом.

Для сравнения изучена экстракция серебра из хлоридных растворов известным коммерчески доступным экстрагентом – триизобутилфосфин сульфидом. Показано, что синтезированный нами дисульфид по своим экстракционным свойствам намного превосходит триизобутилфосфин сульфид.

Увеличение экстракции при извлечении серебра дисульфидом дитиофосфиновой кислоты обусловлено, по-видимому, образованием экстрагируемых соединений с хелатной координацией лиганда.

Дисульфид бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты может быть эффективно использован при переработке различных технологических серебросодержащих растворов.

ЛИТЕРАТУРА

Хлебникова А.А., Торгов В.Г. Атомно-абсорбционное определение серебра с предварительной экстракцией сульфидами нефти // Журнал аналитической химии. – 1976. Т.31, вып.3. С.1090-1093.

Hubicki Z., Hubicki H., Studies of extractive removal silver (I) from nitrate solutions by CYANEX® 471 X // Hydrometallurgy. – 1995. V.37, I.2. P. 207-219.

Alam Shafiqul M., Inoue K., Yoshizuka K., Dong Y., Zhang P. Solvent extraction of silver from chloride media with some commercial sulfur-containing extractants // Hydrometallurgy. – 1997. V.44, I.1-2. P.245-254.

Facon S., Rodruguez M.A., Gote G. and Bauer D. General properties of bis(2,4,4-trimethyl-pentyl)dithiophosphinic acid (Cynex 301) in acidic liquid- liquid extraction systems. Solvent Extraction in the Process Industries // Proceedings of the ISEC'93. V.1. London. – 1993. P.P. 557-564.

Пронин В.А., Усольцева М.В., Шастина З.Н., Гусарова Н.К., Вялых Е.П. Экстракция благородных металлов органическими сульфидами // Журнал неорганической химии. – 1973. Т. 18, №11. С.3037 – 3039.

Ванифатова Н.Г., Серякова И.В., Золотов Ю.А. Экстракция металлов нейтральными серусодержащими соединениями // Издательство «Наука», Москва. – 1980. – 104 с.

SILVER EXTRACTION FROM HYDROCHLORIC ACID SOLUTIONS WITH NEUTRAL PHOSPHOR-SULFUR-CONTAINING ORGANIC COMPOUNDS

N.A. Grigorieva, I.Yu. Fleitlikh

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

Neutral sulfur-containing organic compounds are of great interest for metals extraction both in practical application and in analytical chemistry. The range of metals extracted by these compounds is very limited and consists of gold, silver, palladium, and some others. Of these metals, silver extraction is of particular interest. It is known that silver solubility increases as the chloride content in the aqueous solutions increases.

This paper presents data on silver extraction from hydrochloric acid solutions with the disulfide of bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid, [L] and triisobutyl phosphine sulfide (TIBPS) in toluene.

It was shown that the disulfide extracts silver quite efficiently; the distribution coefficients, depending on the conditions, can reach the values of 100 or more. On the basis of analysis of extraction regularities, it was concluded that the silver extraction is due to the formation of the compound $AgCl \cdot 2L$ in the organic phase. An increase in the concentration of hydrochloric acid in the aqueous phase leads to a decrease in the AgCl extraction because of the formation of anionic complexes of silver. According to its extraction characteristics, the disulfide extractant is far superior to the well-known commercially available extractant – triisobutylphosphine sulfide.

The solvent extraction efficiency decreases in the series octyl alcohol > decane > chloroform > toluene, which is due to the preferential solvation of the extracted complex by the solvent.

The possibility of using the disulfide for highly selective silver extraction from hydrochloric acid solutions containing metal impurities (Ni, Cu, Co, Zn, Fe(III), Na) has been demonstrated. The degree of silver extraction in one step was 98.62%, with a high selectivity of the extractant: the separation coefficients of silver-metal, $\beta_{Ag / Me}$, were from 9,000 to 30,000.

We propose to strip silver from various sulfur-containing extractants with sodium thiosulfate solutions or thiourea. From a practical point of view, the use of thiourea as the stripping agent is preferable. In this case, there is a possibility of further separation of silver from the solutions using well-known methods, for example, by electrolysis.

The disulfide of bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid can efficiently be used in the processing of various industrial silver-containing solutions.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГУМИНОВОГО СОРБЕНТА ИЗ САПРОПЕЛЯ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ПАЛЛАДИЯ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

Д.С. Платонова, Л.Н. Адеева, В.Ф. Борбат

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, г. Омск, Россия

Введение

Загрязнение окружающей среды, а также большие потери цветных металлов со сбросами предприятий является острой природоохранной проблемой. В соответствии с современными тенденциями, для очистки вод различной природы предпочтение отдается сорбционным технологиям. Также продолжаются поиски эффективных и недорогостоящих сорбционных материалов для извлечения платиновых металлов из бедных технологических растворов. Актуальным является создание новых сорбционных материалов, удовлетворяющих предъявляемым к сорбентам критериям, одним из которых может быть сорбент на основе сапропеля, повсеместно распространенного озерного ила. Сапропелем считают отложения пресноводных водоемов с содержанием органического вещества 15-96% масс., содержание минеральных веществ при этом составляет 4-85% масс. [1]. Кроме того, важным является привлечение в переработку местных сырьевых ресурсов и их рациональное использование.

Благодаря богатому химическому составу сапропеля, он является перспективным сырьевым источником для получения широкого спектра продуктов. Одним из продуктов, получаемых из сапропеля, могут быть сорбенты, получаемые карбонизацией сапропеля [2] или термической обработкой при доступе воздуха при температуре 300÷350ºС [3]. Поверхность термически обработанного сапропеля состоит из минеральных и углеродных фрагментов, что позволяет нековалентно модифицировать его. Модифицирование сорбентов для расширения их сорбционных возможностей - одно из перспективных направлений, активно развиваемых в настоящее время [4], при этом в качестве подложки для модифицирования широко используют кремнезем. Кремнеземные сорбенты обладают достоинствами: высокая емкость, наличие активных групп, позволяющих закреплять на его поверхности модифицирующие органические соединения. На поверхности минеральных сорбентов из сапропеля также имеются силанольные группы, что позволяет проводить их модификацию.

Экспериментальная часть

Для получения сорбента использовали сапропель оз. Пучай Омской области (содержание органических веществ – 54%, минеральных – 46%) [5]. Гуминовые кислоты (ГК) выделяли по стандартной методике выщелачиванием раствором щелочи [6].

Навеску сапропеля обрабатывали 3.5% раствором щелочи в течение 2 ч при температуре 50°С. Полученный экстракт фильтрованием отделяли от нерастворившейся минеральной части. Осаждение ГК из фильтрата осуществляли при pH 1÷2 раствором 20% HCl, далее осадок центрифугированием отделяли от раствора и высушивали в сушильном шкафу при температуре 80ºС. Отфильтрованную ранее и высушенную минеральную часть обрабатывали раствором 3% HCl до pH 1÷2, декантировали, промывали водой до pH 6÷7 и сушили. Высушенную минеральную часть помещали в муфельную печь, выдерживали при температуре 300ºС 30 минут, при этом процесс обуглероживания проводится в воздушной среде. Обуглероженную минеральную подложку модифицировали сначала полигексаметиленгуанидином (ПГМГ) [7, 8], а затем предварительно выделенными ГК [9]. Таким образом, гуминовые кислоты были предварительно выделены из сапропеля перед обжигом минеральной части сапропеля, а затем

нанесены на минеральную подложку через слой ПГМГ. Это позволяет рационально использовать возобновляемое природное сырье - сапропель, так как при синтезе нового сорбента будут использоваться и минеральная составляющая сапропеля и, входящие в состав сапропеля, ГК, имеющие большое количество функциональных групп.

Емкость сорбента определяли в статических условиях. Для этого сорбент массой 0.5000±0.0002 г помещали в колбы с притертыми пробками и приливали 20.0 мл раствора компонента, встряхивали с малой интенсивностью, через определенный промежуток времени сорбент отделяли от раствора декантацией и затем измеряли остаточное содержание компонента фотометрическим методом.

Метод спектрофотометрического определения палладия основан на образовании окрашенного комплекса $[PdCl_4]^{2-}$ с нитрозо-R-солью. Комплекс образуется при кипячении в водной среде с большим избытком реагента [10].

Фотометрическое определение никеля проводится с диметилглиоксимом. При проведении реакции в щелочной среде в присутствии окислителя (брома, йода и персульфата) образуется растворимое в воде комплексное соединение $[Ni(C_4H_6N_2O_2)_3]^{2-}$ коричневато-красного цвета [11].

Термический анализ проводили на термическом анализаторе Shimadzu DTG-60 при свободном доступе воздуха в печное пространство. Скорость подъема температуры составляла 10°С в минуту.

ИК-спектроскопическое исследование проводили на ИК-Фурье спектрометре модели ФК-801 фирмы "Simex". Образцы тонко измельчали в агатовой ступке с бромидом калия, прессовали в таблетки диаметром 3 мм и снимали спектры в диапазоне волновых чисел 5700-470 $см^{-1}$ с разрешением 8 $см^{-1}$ и числом сканирований 32.

Результаты и их обсуждение

Термическим анализом изучены превращения сорбента из сапропеля на воздухе в интервале температур 20-1000ºС (рис. 1). В области низкой температуры (до 150ºС) наблюдается эндотермический эффект, вызванный удалением адсорбционной воды. Потери массы составляют 2 мг (7%).

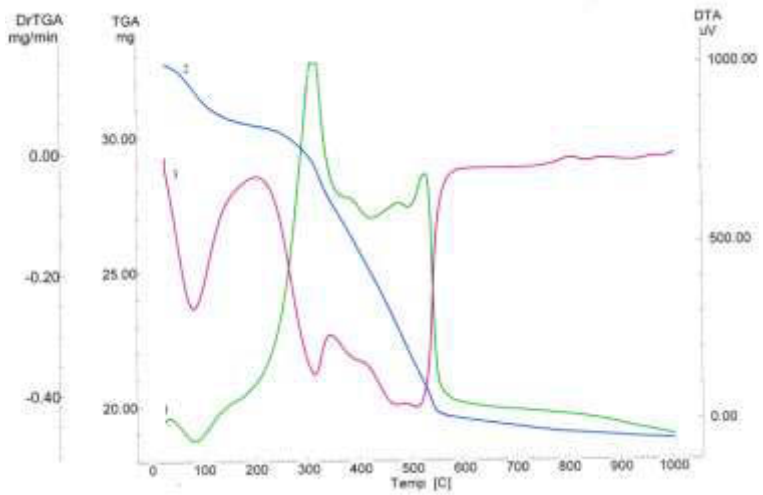


Рис. 1. Кривые термического анализа модифицированного гуминового сорбента:
1 – ДТА; 2 – ТГ; 3 – ДТГ

При дальнейшем повышении температуры наблюдаются экзотермические эффекты с существенной потерей массы 12 мг, что составляет 36%, связанные с интенсивным распадом органического вещества.

В области температур 150-330°С экзотермический эффект слабо выражен и отвечает за разрушение и окисление периферических цепей в гуминовом сорбенте. На кривой ДТГ данному эффекту соответствует отчетливый пик при 210°С [12]. Потери массы – 6.93%.

В интервале температур 330-380°С начинается интенсивный распад органического вещества, в частности гуминовых кислот и негидролизуемого остатка [12]. В области 380-520°С на кривых ДТА и ДТГ отмечен эндотермический эффект, отвечающий за термический распад органо-минеральных и минеральных структур. К основным процессам, происходящим в этом интервале, относятся реакции декарбоксилирования, дегидрирования.

Экзотермический эффект при температуре 520-560°С обусловлен карбонизацией органического вещества, а при температуре 780-1000°С протекает без изменения массы и может быть отнесен к разложению глинистых минералов [13].

ИК-спектроскопическое исследование полученного модифицированного гуминового сорбента позволяет определить наличие функциональных групп, которые будут определять области его применения. ИК-спектр гуминового сорбента представлен на рисунке 2.

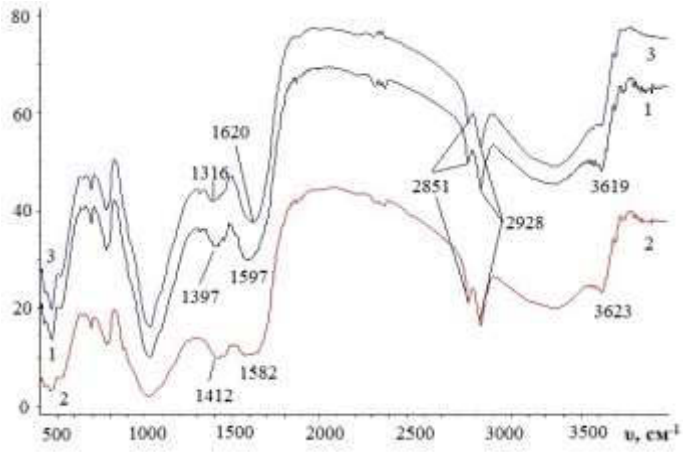


Рис. 2. ИК-спектры модифицированного гуминового сорбента:
1 – минеральная часть сапропеля; 2 – минеральная часть, модифицированная ПГМГ;
3 – минеральная часть, модифицированная ПГМГ и ГК

В ИК-спектре после модификации минеральной части сапропеля полигексаметилен-гуанидином наблюдается уменьшение интенсивности, уширение и смещение пиков в области 1397 $см^{-1}$, связанное с колебаниями связей С=С ароматического кольца сопряженных с карбоксильными группами [14, 15]. Поглощение в области 1871-2372 $см^{-1}$ может быть объяснено валентными колебаниями связи С=О карбоксильных групп, которые после модификации ПГМГ ослабевают. Также ослабевают валентные колебания, обусловленные присутствием –ОН и $–NH-NH_2$-групп, для которых характерна интенсивная полоса поглощения в области 3200-3600 $см^{-1}$.

При последующей модификации гуминовыми кислотами наблюдаются изменения в описанных интервалах полос поглощения. При этом происходит значительное увеличение интенсивности пиков и смещение в длинноволновую область, что связано с увеличением количества функциональных групп.

Во всех трех спектрах можно наблюдать интенсивные пики в области ≥ 1000 $см^{-1}$, что свидетельствует о присутствии связей С-О в полисахаридных фрагментах или Si-O-Si и Si-O-C [16].

Таким образом, ИК-спектроскопические исследования подтверждают наличие на поверхности минеральной подложки из сапропеля, модифицированной, предварительно выделенными, ГК через слой ПГМГ разнообразных функциональных групп, характерных для ПГМГ и ГК.

В ходе исследований были изучены сорбционные характеристики сорбента по отношению к металлам в форме анионов на примере палладия и в форме катионов на примере ионов никеля.

Экспериментально было установлено влияние pH среды, концентрации и продолжительности сорбции на величину сорбции на гуминовом сорбенте из сапропеля в статических условиях, определено максимальное значение величины сорбции.

Сорбция палладия проводилась из солянокислых растворов, в которых палладий находится в форме $[PdCl_4]^{2-}$. Концентрация исходных растворов палладия составляла от 0.2 до 3.7 мг/мл, pH среды 1, продолжительность сорбции – 24 часа (рис. 3).

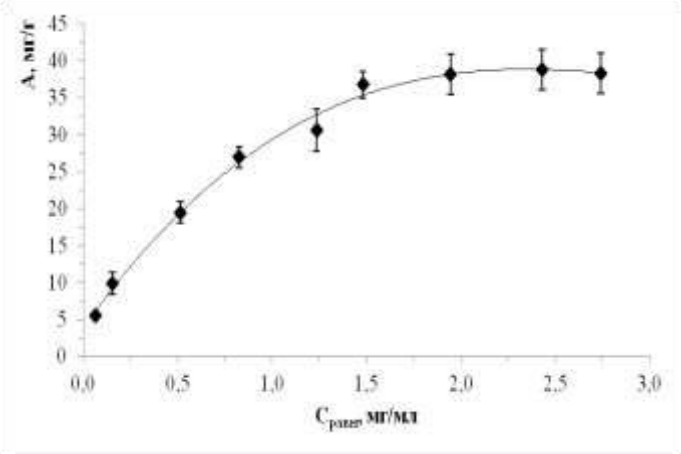


Рис. 3. Изотерма сорбции палладия на гуминовом сорбенте

Из рисунка видно, что при концентрации палладия превышающей 2.9 мг/мл сорбционная емкость достигает максимального значения и составляет 38.0±2.7 мг/г. Данные обработаны по уравнению изотермы Фрейндлиха, линеализированная изотерма приведена на рисунке 4.

Равновесие сорбции палладия описывается уравнением изотермы Фрейндлиха, n = 0.6, к = 28.8.

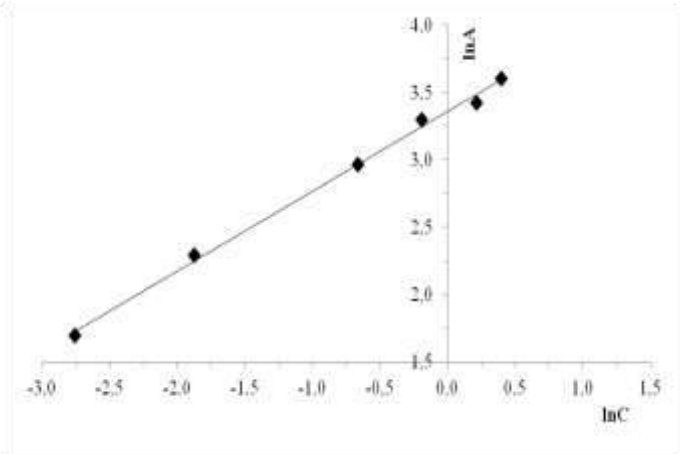


Рис. 4. Изотерма сорбции палладия модифицированным гуминовым сорбентом

Уравнение изотермы: $a = 28.8 \cdot C^{0.6}$, $R^2_{табл.} = 0.75$, $R^2_{расч.} = 0.99$.

При изучении влияния продолжительности сорбции на величину сорбционной емкости концентрация растворов составляла 3 мг/мл, продолжительность сорбции изменяли от 0.25 до 9 часов. Равновесие в системе устанавливается после 8 часов сорбции и достигает своего максимального значения (38.0±2.7 мг/г) в заданных условиях.

При сорбции $[PdCl_4]^{2-}$ в динамических условиях концентрация палладия составляла 1 мг/мл, pH 1, масса загрузки сорбента в колонку 6.86 г, скорость подачи раствора в колонку 1.0±0.02 мл/мин. Была рассчитана динамическая (рабочая) обменная емкость ДОЕ = 8.7 мг/г и полная динамическая обменная емкость ПДОЕ = 29.7 мг/г (рис. 5).

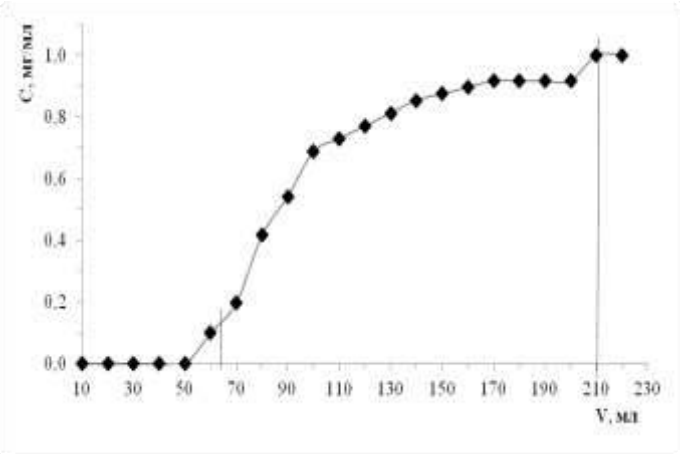


Рис. 5. Зависимость концентрации палладия от объема раствора, пропущенного через сорбент

Для выяснения механизма сорбции палладия на гуминовом сорбенте был записан ИК-спектр продуктов сорбции (рис. 6).

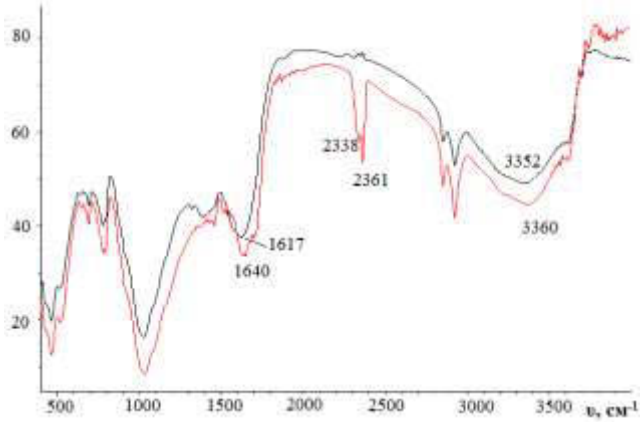


Рис. 6. ИК-спектр гуминового сорбента:
1 – до сорбции; 2 – после сорбции палладия

При насыщении сорбента палладием в ИК-спектре модифицированного гуминового сорбента наблюдается смещение в области 3352 $см^{-1}$ в длинноволновую область, связанное с валентными колебаниями NH-NH_2 –группы. Появление пиков в области 2338 и 2361 $см^{-1}$ является следствием связи N-Me и указывает на то, что в таких условиях помимо ионного обмена сорбция протекает путем дополнительного комплексообразования. Вместе с тем наблюдаются изменения в области 1617 $см^{-1}$ N-Me со смещением в длинноволновую область. Таким образом, изменения в ИК-спектре показывают, что сорбция палладия происходит с участием NH-групп.

В связи с тем, что в технологических растворах, как правило, помимо ионов платиновых металлов присутствуют ионы цветных металлов, нами изучалась также сорбция ионов никеля из хлоридных растворов. Получено, что при pH 4-5 величина статической емкости сорбента составляет 32±2мг/г, равновесие в системе достигается в течение 4 часов сорбции. Экспериментальные данные удовлетворительно описываются уравнением изотермы Фрейндлиха: $a = 21.9 \cdot C^{0.4}$.

Выводы

1. В результате проведенных исследований был синтезирован сорбент на основе комплексного использования возобновляемого природного сырья - сапропеля. Сорбент был получен путем предварительного выделения из сапропеля высокомолекулярных гуминовых кислот и последующей термической обработкой при доступе воздуха остатка сапропеля после выщелачивания гуминовых кислот. Полученная подложка была модифицирована последовательным нанесением полигексаметиленгуанидина и, предварительно выделенных из сапропеля, гуминовых кислот.

2. ИК-спектроскопический анализ подтверждает наличие различных функциональных групп характерных для полигексаметиленгуанидина и гуминовых кислот.

3. Синтезированный сорбент проявляет высокую сорбционную емкость по отношению к металлам, как в форме анионов $[PdCl_4]^{2-}$, так и в форме катионов Ni^{2+}. Сорбция описывается уравнениям изотерм Фрейндлиха $a = 28.8 \cdot C^{0.6}$ и $a = 21.9 \cdot C^{0.4}$, максимальная статическая емкость гуминового сорбента достигает 38.0±2.7 и 32±2 мг/г соответственно.

4. ИК-спектроскопические исследования показывают, что сорбция палладия из хлоридных растворов на модифицированном гуминовом сорбенте происходит с участием аминогрупп, а ионов никеля - карбоксильных и гидроксильных групп.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ договор № 16-45-550511/17 от 5 мая 2017 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кирейчева Л.В., Хохлова О.Б. Сапропели: состав, свойства, применение. М.: Наука, 1998.
2. Способ комплексной очистки сточных вод углеродминеральным сорбентом из сапропеля: пат. 2414430 Рос. Федерация: МПК C 02 F 1/28, B 01 J 20/16, B 01 J 20/20 / Л.Н. Адеева, Т.А. Коваленко; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Омский гос. университет им. Ф. М. Достоевского. - № 2009144870/05; заявл. 02.12.2009; опубл. 20.03.2011, Бюл. №8. - 2 с.
3. Способ получения углеродминерального сорбента из сапропеля для очистки воды от многокомпонентных загрязнений: пат. 2523476 Рос. Федерация: МПК C 02 F 1/28, B 01 J 20/30 / Л.Н. Адеева, Т.А. Коваленко; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Омский гос. университет им. Ф. М. Достоевского. - № 2012153560/05; заявл. 11.12.12; опубл. 20.07.14, Бюл. № 20. - 4 с.
4. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. 592 с.
5. Адеева Л.Н., Коваленко Т.А., Кривонос О.И. и др. Определение химического состава сапропеля // Изв. Вузов: Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. № 3. С. 121–123.
6. Адеева Л.Н., Платонова Д.С., Масоров М.С. и др. Гуминовые кислоты из кремнеземистого сапропеля: ИК-спектроскопический и термический анализ // Бутлер. сообщ. 2013. Т. 34. № 6. С. 65–69.
7. Лосев В.Н., Дидух С.Л., Буйко Е.В. и др. Применение кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином и 8-оксихинолин-5-сульфокислотой, для концентрирования и сорбционно-атомно-эмиссионного определения металлов в природных водах // Аналитика и контроль. 2009. Т. 13. № 1. С. 33-39.
8. Trofimchuk A.K., Maglyovana T.V., Leshchenko V.N. Development of the analytic form of reagents on the basis of silica gel impregnated with polyhexamethylenguanidine chloride // Polish. J. Chem. 2008. V. 82. P. 453.
9. Ветрова О.В., Бурметьева М.С., Гавриленко М.А. Закрепление гуминовых кислот на поверхности силикагеля через слой полиметиленгуанидина // Известия Томского политехнического университета: Химия. 2013. Т. 322. № 3. С. 18-21.
10. ГОСТ 19863.11-91. Сплавы титановые. Метод определения палладия. М. 1991. 6 с.

11. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.
12. Лопотко М.З., Евдокимова Г.А. Сапропели и продукты на их основе. Минск: Наука и техника, 1986. 191 с.
13. Коваленко Т.А., Адеева Л.Н. Исследование состава фракций органического вещества сапропеля // Эколого-экономическая эффективность природопользования на современном этапе развития Западно-сибирского региона: материалы II Международной научно-практической конференции. Омск: Изд-во ОмГПУ, 2008. С. 253–255.
14. Filip Z., Pecher W., Berthelin J. Microbial utilization and transformation of humic acid-like substances extracted from a mixture of municipal refuse and sewage sludge disposed of in a landfill. Environmental Pollution. 2000. Vol. 109. P. 83-89.
15. Shin H.S., Monsaliier J.M., Choppin G.R. Spectroscopic and chemical characterizations of molecular size fractionated humic acid. Talanta. 1999. Vol. 50. P. 641-647.
16. Корсунов В.М., Чиркова В.М. Особенности гумуса мерзлотных почв Забайкалья. Почвоведение. 2003. № 3. С. 301-307.

USE OF HUMIC SORBENT FROM SAPROPEL FOR EXTRACTION OF PALLADIUM IONS FROM CHLORIDE SOLUTIONS

D.S. Platonova, L.N. Adeeva, V.F. Borbat

F.M. Dostoevsky Omsk State University, Omsk, Russia

Environmental pollution, as well as large losses of non-ferrous and noble metals from effluents of enterprises, is an acute environmental problem. In accordance with current trends, sorption technologies are preferred to purify waters of different nature. Development of new sorption materials, which meet the criteria for sorbents, is of great current interest. One of them can be a sorbent based on sapropel. Moreover, it is important to take advantage of local raw materials for processing and use them rationally.

The aim of this work is to synthesize the modified humic sorbent from sapropel with pre-isolated humic acids (HA) through a layer of polyhexamethyleneguanidine (PHMG) capable of extracting both the ions of heavy and platinum metals from the solution.

The humic acids were pre-isolated from sapropel by treatment with alkali, followed by precipitation with an acid. The remaining mineral part of the sapropel was thermally treated with air access at a temperature of 300°C for 30 minutes. The presence of silanol groups on the surface of the heat-treated mineral part of sapropel allows one to modify it. The modification was carried out by successive applying a layer of PHMG from an aqueous solution, and then HA, pre-isolated from sapropel, which contain a large number of different functional groups.

The modified humic sorbent contains amino groups on the surface, which suggests the sorption of metals as anions. We carried out the sorption of palladium from hydrochloric acid solutions in which palladium is in the form of $[PdCl_4]^{2-}$. The concentration of palladium was from 0.2 to 3.7 mg/ml, pH 1. The value of the sorption capacity determined under static conditions was 38.8±2.7 mg/g. The time of capacity intake is 8 hours. Sorption of palladium on the humic sorbent is described by the Freundlich isotherm and obeys the equation $a = 28.8 \cdot C^{0.6}$.

Under dynamic conditions, the total dynamic exchange capacity of palladium at a concentration of 1 mg/ml, pH 1 and the weight of the sorbent in the column of 6.86 g was 29.7 mg/g.

When the sorbent is saturated with palladium in the IR spectrum of the modified humic sorbent, a displacement in the region of 3352 cm^{-1} to the long-wavelength one associated with the stretching vibrations of the $NH\text{-}NH_2$ group is observed. The appearance of a peak in the 2361 cm^{-1} region is a consequence of the N-Me bond and indicates that under these conditions, in addition to ion exchange, sorption proceeds by additional complexation. At the same time, the changes in the spectrum of the region of 1617 cm^{-1} N-Me are observed. Thus, the changes in the IR spectrum show that palladium sorption occurs with the participation of NH-groups.

In addition to the amino groups, carboxyl and hydroxyl groups can be found on the surface of a sorbent, which allows one to use it for sorption of heavy metal ions in the form of cations.

We carried out the sorption by the example of nickel ions from solutions with concentrations from 0.6 to 4.2 mg/ml. The static capacity of the sorbent is 32±2 mg/g at pH 4-5, equilibrium in the system is reached within 4 hours of sorption. The experimental data are satisfactorily described by the equation of the Freundlich isotherm: $a = 21.9 \cdot C^{0.4}$.

The work was supported by the financial support of the RFBR grant contract No. 16-45-550511/17 dated May 5, 2017.

СИНТЕЗ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА, ПОКРЫТЫХ ЗОЛОТОЙ ОБОЛОЧКОЙ

Т.В. Трофимова, С.В. Сайкова, Д.И. Чистяков

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

Магнитные наночастицы находят применение в разных областях науки и техники, таких как химия, физика, биология, медицина, нанотехнологии, биотехнологии и т.д. Благодаря высокой удельной намагниченности и возможности функционализации поверхности магнитные наночастицы на основе железа являются перспективным материалом для разработки селективных МРТ-контрастирующих агентов. Магнитные наночастицы, функционализированные биомолекулами (антителами, ферментами, нуклеотидами и др.) для нацеливания или узнавания биологических систем, могут быть использованы в качестве материалов для адресной доставки лекарственных препаратов. Областью применения таких наночастиц является также магнитная гипертермия в целях уничтожения опухолевых клеток [1].

Особого внимания заслуживают гибридные наночастицы типа «ядро–оболочка», обладающие способностью комбинировать свойства нескольких материалов в одной частице [2]. Для биомедицинского применения необходимы частицы, имеющие суперпарамагнитные свойства при комнатной температуре, устойчивые в воде и физиологической среде, нетоксичные и биосовместимые. Этим требованиям удовлетворяют наночастицы магнетита (Fe_3O_4), являющиеся на сегодняшний день наиболее часто используемым наноматериалом в биомедицине [3].

В качестве оболочки используют неорганические материалы, обеспечивающие стабильность, простоту функционализации и биосовместимость. Подходящим и оптимальным материалом для образования оболочки наночастиц является золото, обладающее биосовместимостью и стабильностью. Синтезу магнитных наночастиц, покрытых золотой оболочкой посвящено большое количество работ, однако существует проблема воспроизводимости предложенных методик синтеза. Для получения магнетита чаще используют щелочное осаждение из водных растворов. Однако, несмотря на популярность этого метода, влияние условий процесса на размер, морфологию и состав образующихся частиц исследовано крайне слабо. Сложность представляет и процесс получения частиц ядро–оболочка из-за большой разницы в природе двух поверхностей. Эта задача решается с помощью подбора условий получения магнитных наночастиц, восстановителя и стабилизатора.

Целью данной работы является изучение влияния различных факторов и поиск оптимальных условий синтеза наночастиц магнетита, а также оптимизация методики получения гибридных наночастиц типа «ядро-оболочка», в которых «ядро» – магнетит покрыто инертной оболочкой (золотом).

Магнетит Fe_3O_4 является оксидом железа в степенях окисления +2 и +3 ($FeO*Fe_2O_3$ или $Fe^{+2}(Fe^{+3}O_2)_2$). В соответствии со стехиометрией, молярное отношение ионов Fe^{+2} и Fe^{+3} в нем равно 1:2. Однако железо (II) в растворах легко окисляется кислородом воздуха и растворенным в воде кислородом до железа (III), поэтому при синтезе и в полученном продукте необходимо контролировать отношение $n(Fe^{2+})/n(Fe^{3+})$, а также предотвращать окисление путем снижения концентрации кислорода в реакционной среде.

Поиск оптимальных условий синтеза наночастиц магнетита методом щелочного соосаждения водных растворов железа (II) и (III) проводили с использованием метода математического планирования и обработки результатов (ДФЭ 2^{7-4}). Изучено влияние различных факторов на синтез магнитных наночастиц Fe_3O_4 (концентрация щелочи (4÷6 М), молярное соотношение $n(Fe^{2+})/n(Fe^{3+})$ в исходной смеси (1:1÷1:2), температура синтеза (40÷63 °С), время созревания осадка (1÷1,5 ч), время кипячения воды для приготовления растворов (0÷30 мин), время продувания раствора NaOH азотом (0÷30 мин) (два последних фактора связаны с концентрацией кислорода в системе)). Наиболее значимыми являются три фактора: молярное соотношение $n(Fe^{2+})/n(Fe^{3+})$ в исходной смеси, время кипячения воды для приготовления

растворов, время продувания раствора NaOH азотом. Меньшее влияние на синтез наночастиц оказывает объем добавленного восстановителя; незначимыми являются температура синтеза, концентрация щелочи и время созревания осадка.

Путем анализа полученной математической модели выявлены оптимальные условия получения наночастиц магнетита и предложена методика синтеза: к 100 мл NaOH (С =4М) при постоянном перемешивании на магнитной мешалке добавляют растворенные в 55 мл воды навески $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (0,1 г) и $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (0,2 г) в молярном соотношении 1:2, смесь оставляют перемешиваться на 1 ч. Перед синтезом растворы NaOH и солей железа продувают в течение 1 ч азотом (скорость продувания ~60 пузырьков в минуту) для удаления кислорода из реакционной зоны. Воду для приготовления щелочи и растворения навесок кипятили в течение 1 ч для снижения концентрации растворенного кислорода. Синтез проводился при температуре 40 °С.

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) полученного образца (Рис 1), свидетельствуют о получении монофазного продукта, соответствующего Fe_3O_4.

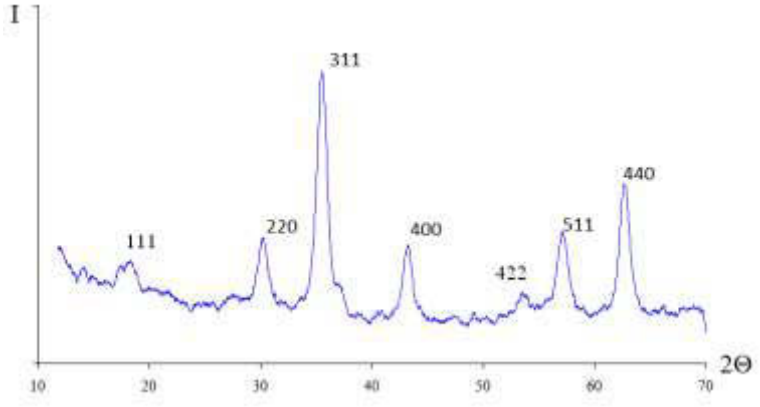
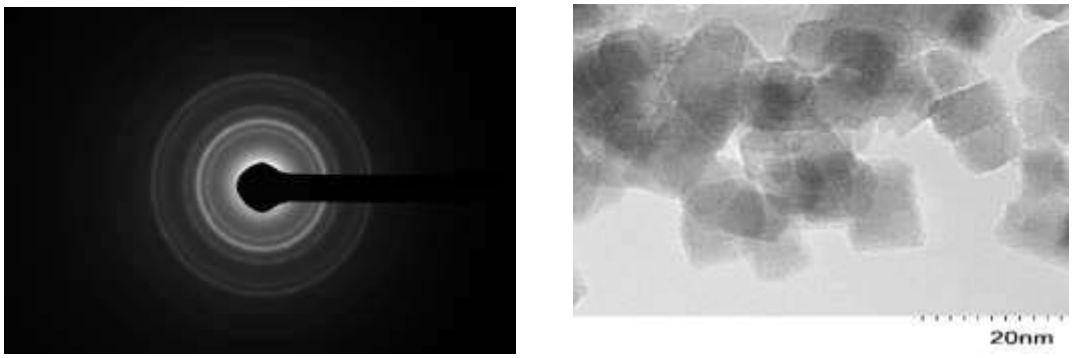


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа наночастиц Fe_3O_4

Этот вывод подтверждают данные электронной микродифракции полученных наночастиц (Рис. 2а) [4]. По результатам просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), полученные частицы магнетита имеют кубическую форму и размеры около 8-10 нм (Рис. 2б).



а б

Рис. 2. а) электронная микродифракция Fe_3O_4; б) микрофотография Fe_3O_4

Для покрытия наночастиц магнетита золотой оболочкой используют метод восстановления золотохлористоводородной кислоты ($HAuCl_4$) разными реагентами. В данной работе в качестве восстановителя применяли цитрат и борогидрид натрия ($NaBH_4$), гидроксиламин и глюкозу. Несмотря на то, что борогидрид натрия обладает высокой восстановительной способностью и был использован нами ранее для восстановления золотохлористоводородной

кислоты с целью получения наночастиц золота различной формы [5], в данных исследованиях, как и в случае использования цитрата натрия, нам не удалось получить гибридные наночастицы со структурой ядро-оболочка. По данным ПЭМ, в растворе отдельно находились крупные частицы золота (~50 нм) и мелкие наночастицы магнетита (~8-10 нм).

Гибридные частицы магнетит–золото получены реакцией восстановления золотохлористоводородной кислоты на поверхности магнетита смесью восстановителей (гидроксиламин и глюкоза).

Для синтеза наночастиц была использована видоизмененная методика, приведенная в [6]: в качестве стабилизатора использовали 10 % раствор реополиглюкина, содержащий 10 % декстрана (ср. мол. масса 30000-40000), 15 мл которого подщелачивали раствором аммиака до pH = 11,7 и нагревали при перемешивании до 25 °C. Затем в систему добавляли 5 мл свежеприготовленного водного раствора смеси солей $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (0,75 г) и $FeCl_2 \cdot 7H_2O$ (0,45 г) и перемешивали 30 мин, после чего полученную смесь центрифугировали 20 мин со скоростью 10000 об/мин. для осаждения крупных агрегатов. Отбирали 0,1 мл центрифугата, содержащего мелкие частицы магнетита, покрытые оболочкой реополиглюкина, смешивали с 8,9 мл воды, добавляли в систему 0,5г глюкозы и 20 мкл 10 % водного раствора аммиака до pH = 9. Затем, к полученной смеси четыре раза добавляли по 100 мкл 0,006 М $HAuCl_4$ через каждые 10 мин. Для того, чтобы избавиться от избытка стабилизатора полученный гидрозоль центрифугировали при 8000 об./мин. 6 мин, осадок редиспергировали в воде и еще раз центрифугировали при тех же условиях с целью дополнительной очистки частиц, затем вновь редиспергировали осадок в дистиллированной воде.

Особенностью данного метода является итерационное добавление золотохлористоводородной кислоты, стабилизатора и восстановителя до получения наночастиц магнетит–золото типа ядро–оболочка. По данным просвечивающей электронной микроскопии, полученные частицы имеют размер 50-100 нм (рисунок 3а).

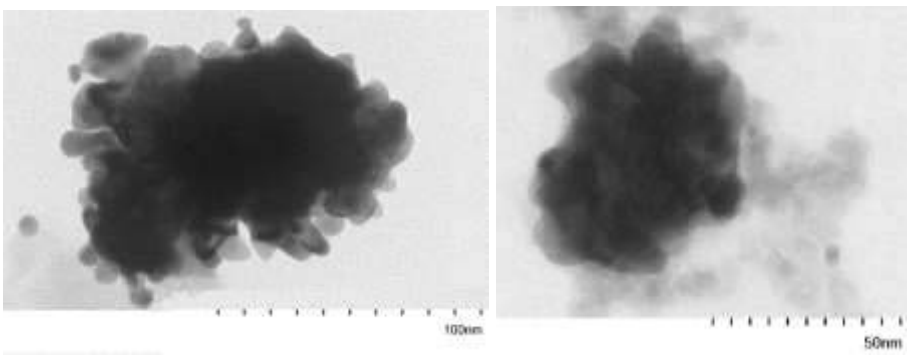
Оптические свойства гидрозолей полученных наночастиц исследовали методом оптической спектроскопии. Наночастицы золота сферической формы имеют пик поглощения вблизи 520 нм. Его положение и интенсивность зависят от размера, формы частиц и локального диэлектрического окружения. Согласно литературным данным [7], гидрозоли наночастиц магнетит-золото характеризуются положением максимума при 580 нм. На рисунке 3б представлен спектр полученных нами гибридных частиц с положением максимума при 600 нм, что хорошо согласуется с литературными данными.

На рисунке 4 представлены данные электронной микродифракции полученных частиц. Сравнение с данными электронной микродифракции для наночастиц магнетита (Рис 2а) позволяет говорить об изменении межплоскостных расстояний, кристаллической структуры вещества в процессе синтеза и формировании нового типа частиц (таблица 1).

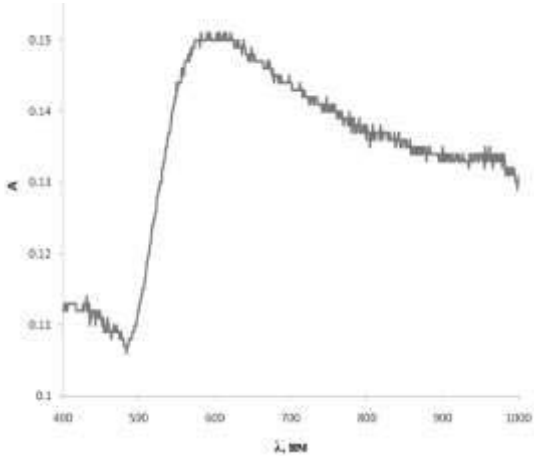
Таблица 1.

Межплоскостные расстояния

hkl	Fe_3O_4 (рисунок 2а)	Fe_3O_4@Au (рисунок 4)
	d, Å	d, Å
011	2,027	2,027
002	1,433	1,433
112	1,170	1,125
022	1,013	0,912



а)



б)

Рис. 3. а) микрофотография полученных наночастиц Fe_3O_4@Au;
б) оптический спектр гидрозоля наночастиц магнетит-золото

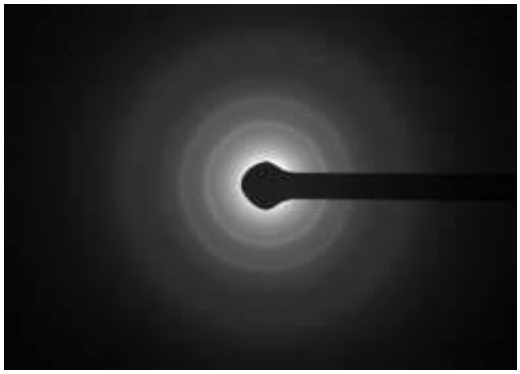


Рис. 4. Электронная микродифракция полученных гибридных наночастиц Fe_3O_4@Au

Заключение

Методом математического планирования и обработки результатов экспериментов ДФЭ 2^{7-4} изучено влияние различных факторов (температура, время, концентрация и объем реагентов) на синтез наночастиц магнетита. В соответствии с полученным уравнением регрессии усовершенствована методика синтеза НЧ магнетита: к 100 мл NaOH (С=4М) при постоянном перемешивании на магнитной мешалке добавляют растворенные в 55 мл воды навески $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (0,1 г) и $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (0,2 г) в молярном соотношении 1:2 и смесь оставляют перемешиваться на 1 ч. Перед синтезом растворы NaOH и солей железа продувают в течение 1 ч

азотом (скорость продувания ~60 пузырьков в минуту) для удаления кислорода из реакционной зоны. Воду для приготовления щелочи и растворения навесок кипятили в течение 1 ч для снижения концентрации растворенного кислорода. Синтез проводился при температуре 40 °С.

По данным ПЭМ и РФА, полученные осадки содержат наночастицы магнетита кубической формы с размерами около 8-10 нм.

Оптимизирована методика получения гибридных наночастиц типа «ядро-оболочка», в которых «ядро» – магнетит покрыто инертной оболочкой (золотом). Синтез осуществляли путем восстановления золотохлористоводородной кислоты на поверхности магнетита смесью восстановителей (гидроксиламин и глюкоза), в качестве стабилизатора использовали 10 % раствор реополиглюкина. В подобранных нами условиях формируются частицы, размером 50-100 нм с максимумом поглощения при 600 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рудаковская П.Г., Белоглазкина Е.К., Мажуга А.Г., Клячко Н.Л., Кабанов А.В., Зык Н.В. Синтез наночастиц магнетит-золото, имеющих структуру типа ядро-оболочка // Вестн. Моск. Ун-та. сер. 2. - Химия., 2015. - Т. 56., № 3. – С. 181-189.
2. Ghosh Chaudhuri R., Paria S. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications //Chemical reviews. – 2011. – Т. 112. – №. 4. – С. 2373-2433.
3. Akbarzadeh A. Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine / A. Akbarzadeh, M. Samiei, S. Davaran // springer. – 2012. – V.7. - №1. – P. 144 – 157.
4. Powder Diffraction File. Alphabetical Index. Inorganic Phases, JCPDS, International Centre for Diffraction Data / Pennsylvania, USA, 1970. – 1023 p. - № 19 – 0629.
5. Трофимова Т.В. Синтез наночастиц золота, обладающих анизотропией оптических свойств / Т.В. Трофимова, С.В. Сайкова, Д.И. Сайкова, Д.И. Чистяков // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2016. V.4. - С. 496-503
6. Ma L. L. et al. Small multifunctional nanoclusters (nanoroses) for targeted cellular imaging and therapy //ACS nano. – 2009. – Т. 3. – №. 9. – С. 2686-2696.
7. Liang G. et al. Magnetic relaxation switch and colorimetric detection of thrombin using aptamer-functionalized gold-coated iron oxide nanoparticles //Analytica chimica acta. – 2011. – Т. 689. – №. 2. – С. 243-249.

THE SYNTHESIS OF MAGNETIC NANOPARTICLES BASED ON IRON COMPOUNDS COATED WITH A GOLD SHELL

T.V. Trofimova, S.V. Saikova, D.I. Chistyakov

Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia

Magnetic nanoparticles have received significant attention recently and are actively investigated owing to their large potential for applications in various fields of science and technology, such as chemistry, physics, biology, medicine, nanotechnology, biotechnology, etc. Due to the high specific magnetization and the possibility of surface functionalization, magnetic iron-based nanoparticles can be used as materials for targeted drug delivery and for magnetic hyperthermia in order to destroy tumor cells. Synthesis and properties of core-shell hybrid nanoparticles are actively investigated because they have the ability to combine the properties of several materials in one particle.

Biomedical applications require particles that have superparamagnetic properties at room temperature, stable in water and physiological environments, non-toxic and biocompatible. Magnetite nanoparticles (Fe_3O_4), which are the most commonly used nanomaterial in biomedicine now, meet these requirements.

As a shell, inorganic materials are used that provide stability, ease of functionalization and biocompatibility. A suitable and optimal material for the formation of the nanoparticle shell is gold.

A large number of works devoted to the synthesis of magnetic nanoparticles coated with a gold shell, however, there is a problem of reproducibility of the proposed methods of synthesis. For the production of magnetite, alkaline precipitation from aqueous solutions is more often used. However, despite the popularity of this method, the effect of process conditions on the size, morphology and composition of the particles formed is extremely poorly investigated. The process of obtaining of core-shell particles is also complex because of the large difference in the nature of the two surfaces. This problem is solved by selecting the conditions, a reducing agent and a stabilizer for obtaining magnetic nanoparticles.

The aim of this work is to study the impact of various factors on the process and find the optimal conditions for the synthesis of magnetite nanoparticles, as well as to develop a technique for producing core-shell hybrid nanoparticles in which the core is magnetite coated with an inert shell (gold).

The search for optimal conditions of synthesis of magnetite nanoparticles was performed using the method of mathematical planning and processing of results. The influence of different factors (concentration of alkali (4-6 M), molar ratio $n(Fe^{2+}) / n(Fe^{3+})$ in the mixture (1:1÷1:2), temperature of synthesis (40÷63 °C), sedimentation time (1÷1.5 h), the time of boiling water for the preparation of solutions (0-30 min), the time of blowing the NaOH solution with nitrogen (0-30 min)) for the synthesis of magnetite nanoparticles is studied. The most important are three factors: molar ratio $n(Fe^{2+}) / n(Fe^{3+})$ in the mixture, the time of boiling water for the preparation of solutions and the time of blowing the NaOH solution with nitrogen. The amount of the added reducing agent, synthesis temperature, the concentration of alkali and sedimentation time are insignificant. By analyzing the obtained mathematical model the optimal conditions for the synthesis of magnetite nanoparticles are identified.

According to transmission electron microscopy (TEM) and X-ray data obtained product contains cubic magnetite nanoparticles with size of about 8-10 nm.

The method of obtaining core-shell hybrid nanoparticles is optimized. Synthesis was carried out by reduction of hydrochloric acid on the surface of magnetite with a mixture of reducing agents (hydroxylamine and glucose). As a stabilizer, a 10% solution of Rheopolyglukin (реополиглюкин, ГОСТ) was used. The obtained hybrid nanoparticles had size of about 50-100 nm and absorption maximum at 600 nm.