ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ 2012

СБОРНИК ДОКЛАДОВ
ЧЕТВЕРТОГО МЕЖДУНАРОДНОГО КОНГРЕССА
в составе
XVIII Международной конференции «Алюминий Сибири»
VI Конференции «Металлургия цветных и редких металлов»
VIII Симпозиума «Золото Сибири»

Ответственные редакторы
чл.-корр. РАН Г. Л. Пашков,
проф. П. В. Поляков

5–7 сентября 2012
Красноярск, Россия

УДК 669.2.8
ББК 65.305
Ц 27

Отв. редакторы: член-корр. РАН Пашков Геннадий Леонидович,
проф. Поляков Петр Васильевич

Отв. за выпуск: Моисеева Марина Александровна

Ц 27 Цветные металлы–2012: Сб. научн. статей. – Красноярск: Версо, 2012. – 1044 с.

В сборнике опубликованы материалы Четвертого международного конгресса «Цветные металлы–2012», которые представлены в двенадцати разделах: «Экономика, финансы, проекты в горно-металлургической отрасли», «Минерально-сырьевая база цветных металлов», «Производство цветных, редких и радиоактивных металлов», «Производство глинозема», «Получение алюминия», «Производство благородных металлов», «Литье цветных металлов и сплавов», «Обработка металлов давлением и термообработка металлов», «Производство и материаловедение полупроводников», «Углерод и углеродные материалы», «Актуальные проблемы и тенденции инженерного образования в России и за рубежом», «Новости науки и техники». В каждом разделе приводится информация о новейших технических решениях и последних научных достижениях в мировой горной, металлургической и металлообрабатывающей промышленности.

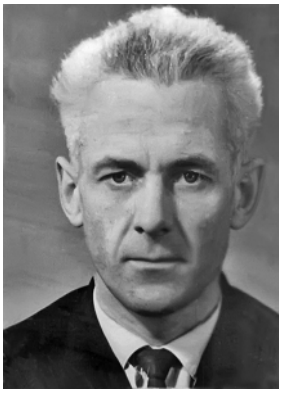
Сборник предназначен для инженеров, магистров, менеджеров и технологов горной, металлургической и перерабатывающей промышленности, специалистов в области охраны природы, профессорско-преподавательского состава вузов, аспирантов и студентов старших курсов.

ISBN 978-5-85981-344-5

В докладах сохранен авторский стиль. Авторы сохраняют свои авторские права на статьи, неся полную ответственность за их содержание.

© ООО «Легкие металлы», 2012

ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ КАФЕДРЫ МЕТАЛЛУРГИИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ СИБИРСКОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА



Николай Иванович Уткин

История кафедры своими корнями уходит в теперь уже далекий 1930 год, когда по Приказу высшего совета народного хозяйства СССР на базе факультета цветной металлургии, выделившегося в 1928 г. из металлургического факультета Московской горной академии, был создан Московский институт цветных металлов и золота. В 1958 г. вышло Постановление Совета министров СССР № 1371 от 20.12.1958 г. о переводе Московского института цветных металлов и золота имени М. И. Калинина в Красноярск и переименовании его в Красноярский институт цветных металлов и золота.

В 1962 году в составе института были созданы ***кафедры металлургии тяжелых и благородных металлов и металлургии легких и редких металлов***. Первым заведующим кафедрой «Металлургия тяжелых и благородных металлов» стал к. т. н., доцент Николай Иванович Уткин (1962–1965 гг.). Он был одним из разработчиков процесса плавки цветных металлов в жидкой ванне, ныне «плавки Ванюкова». Ученик А. В. Ванюкова, автор многих учебников по металлургии меди и никеля и общей металлургии для студентов высших и средних учебных заведений.

Затем кафедрой заведовали доцент, к. т. н. Геннадий Николаевич Шиврин (1965–1968 гг.), который продолжил возглавлять кафедру после защиты докторской диссертации, с 1972 г., и доцент, к. т. н. Борис Петрович Бледнов (1968–1972 гг.).

Обязанности заведующего кафедрой металлургии легких и редких металлов с 1962 по 1963 гг. исполняла доцент, к. т. н. Лидия Ивановна Иванова. В июне 1964 г. на должность заведующего кафедрой был избран Олег Андреевич Лебедев, переехавший из Ленинграда (Всесоюзного алюминиево-магниевого института).

Геннадий Николаевич Шиврин

Борис Петрович Бледнов

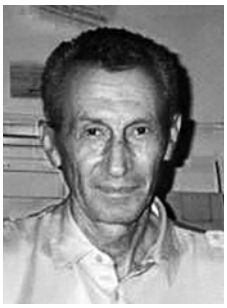
Лидия Ивановна Иванова

Преподавательский состав кафедры насчитывал на то время три человека и включал О. А. Лебедева, Л. И. Иванову и доцента Виталия Дмитриевича Семина. В декабре 1964 г. после окончания аспирантуры в Ленинградском политехническом институте в Красноярск приехал Петр Васильевич Поляков, и сотрудники кафедры в новом составе взялись за организацию лабораторий кафедры на пустом месте.

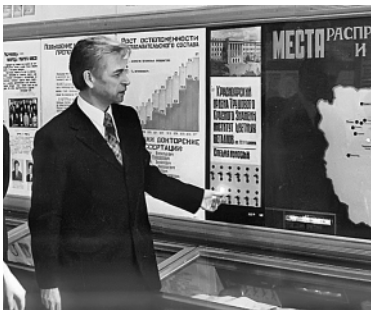
В 1966 г. О. А. Лебедев уехал в Ленинград, передав кафедру в руки к. т. н. П. В. Полякова. В 1969 г. была защищена первая кандидатская диссертация, выполненная на кафедре металлургии легких и редких металлов А. М. Орловым – «Процессы образования жидкой металлической фазы при электролизе расплавов».

В 1974 г. прошла реорганизация и реструктуризация металлургических кафедр, в результате чего появились ***кафедры металлургии благородных и редких металлов, металлургии легких металлов и производства глинозема и металлургии тяжелых цветных металлов***.

Первую из них возглавил ученик одного из крупнейших советских ученых-металлургов, члена-корреспондента АН СССР Игоря Николаевича Плаксина, доктор технических наук, профессор Владимир Семенович Стрижко (1974–1980 гг.), ставший ректором Красноярского института цветных металлов. Затем кафедрой заведовали: д. т. н., профессор Валерий Валентинович Мечев (1980–1984 гг.), ректор Красноярского института цветных металлов д. т. н., профессор Игорь Иванович Смирнов (1984–1986 гг.), тоже бывший ректор КИЦМ, член-корр. Международной академии экологии и природопользования, д. т. н., профессор Альберт Дмитриевич Михнев (1986–2007 гг.), д. х. н. Наталья Викторовна Белоусова (2008 г.).

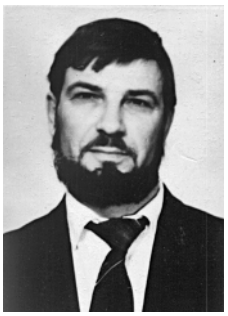


Альберт Дмитриевич Михнев



Профессор Г. Н. Шиврин перед стендом с картой мест распределения

Валерий Валентинович Мечев



Игорь Иванович Смирнов

Кафедру металлургии легких металлов и производства глинозема с 1974 по 2008 гг. возглавлял Петр Васильевич Поляков – заслуженный металлург РСФСР, член-корреспондент академии технологических наук, член-корреспондент Сибирского отделения Международной академии наук высшей школы, профессор, д. х. н.

В 1987 г. кафедра вышла на международную арену. Профессором П. В. Поляковым были прочитаны лекции по проблемам массопереноса при электролизе расплавов и самоорганизации в ряде университетов и институтов США и КНР, алюминиевых компаниях США, Норвегии, Австралии, Швейцарии.

Сотрудники кафедры металлургии легких металлов и производства глинозема в 1981 г.

Слева направо: 1-й ряд: м. н. с. Р. К. Попкова, техник Т. В. Филоненко, зав. кафедрой П. В. Поляков, лаборант Е. М. Попова, м. н. с. Л. П. Арская; 2-й ряд: с. н. с. Ю. Г. Михалев, доцент В. С. Шеститко, м. н. с. З. Ф. Семина, техник А. А. Филоненко, зав. лабораторией А. Н. Нерода, с. н. с. В. М. Шестаков, м. н. с. Ю. Н. Рогозин; 3-й ряд: ст. преподаватель Г. П. Медведев, доцент В. Д. Семин, лаборант В. В. Урванцев, доцент В. В. Бурнакин, м. н. с. Е. А. Панков

Сотрудники кафедр металлургии благородных и редких металлов и металлургии тяжелых цветных металлов в 1986 г.

Слева направо: 1-й ряд: к. т. н., с. н. с. Г.В. Кузьмичев, зав. лабораторией В.С. Ермолина, зав. кафедрой МБиРМ, профессор И.И. Смирнов, доцент, к. т. н. Т.С. Макарова, доцент, к. т. н. Н.М. Дергачев, старший преподаватель В.Е. Дульнева, техник Л.Н. Головко, с. н. с. М.Л. Блохина, аспирант Н.В. Якимова; 2-й ряд: аспирант В.А. Востриков, н. с. Л.В. Чвертко, ответственная по драгметаллам Г.С. Щипова, доцент, к. т. н. Л.П. Колмакова, машинистка кафедры МБиРМ Т.С. Петрова, лаборант Л.К. Говорова, доцент, к. т. н. Л.Г. Садилова, н. с. Л.И. Савельева, доцент, к. т. н. О.В. Спектор, м. н. с. Т. Мосеенок, доцент, к. т. н. В.С. Чекушин; 3-й ряд: зав. кафедрой МТЦМ, доцент, к. т. н. А.А. Колмаков, аспирант Н.И. Коннова, н. с. Н.С. Перфильева, н. с. Г.А. Соркинова, к. т. н., с. н. с. В.Г. Ковган, лаборант С., аспирант Н.М. Вострикова, н. с. Л.П. Чеботарев, с. н. с. А.И. Блохин, к. т. н., с. н. с. А.И. Рюмин

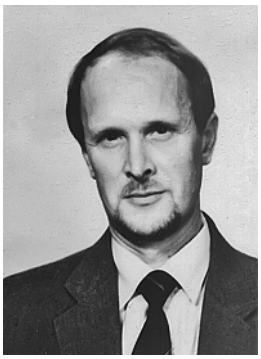
В 1992–1993 гг. доценты Л.А. Исаева, Ю.Г. Михалев и с. н. с. В.А. Блинов проходили стажировку в Техническом университете г. Трондхейма (Норвегия), в это же время в Красноярске по программе обмена работал норвежский аспирант Наас Тике.

Профессор П.В. Поляков и доценты Л.А. Исаева и Ю.Г. Михалев (сейчас профессор кафедры физической и неорганической химии) участвовали в работе Норвежских алюминиевых курсов.

Кафедрой металлургии тяжелых цветных металлов и общей металлургии с 1974 г. руководил Г.Н. Шиврин, затем доцент, к. т. н. Анатолий Александрович Колмаков (1986–1988 гг.), д. т. н., профессор Владимир Семенович Чекушин (до 2008 г.).

В 2008 году кафедра металлургии благородных металлов объединилась с кафедрой металлургии легких металлов и производства глинозема и кафедрой металлургии тяжелых цветных металлов под общим названием – ***кафедра металлургии цветных металлов***. С этого момента и по настоящее время заведующей кафедрой является д. х. н. Н.В. Белоусова.

Петр Васильевич Поляков



Владимир Семенович Чекушин

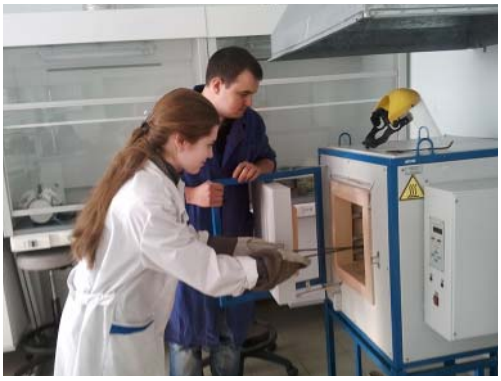
Наталья Викторовна Белоусова

Ветераны кафедры, проработавшие более 25 лет и работающие на сегодняшний день:
1. Вера Ефимовна Дульнева – старший преподаватель.
2. Любовь Алексеевна Исаева – канд. тех. наук, доцент.
3. Людмила Петровна Колмакова – канд. тех. наук, доцент.
4. Надежда Сергеевна Перфильева – канд. тех. наук, доцент.
5. Петр Васильевич Поляков – д. хим. наук, профессор, профессор-консультант.
6. Анатолий Иннокентьевич Рюмин – канд. тех. наук, доцент.
7. Галина Анатольевна Соркинова – старший преподаватель.

Перечень специальностей (направлений) подготовки

В настоящее время на кафедре ведется подготовка специалистов по направлению 150100 «металлургия». Специальности: 150102 «металлургия цветных металлов», 150109 «металлургия техногенных и вторичных ресурсов».

Специализации:
- металлургия меди и никеля;
- металлургия свинца и цинка;
- металлургия благородных металлов;
- металлургия тугоплавких и редких металлов;
- электрометаллургия алюминия и магния.



С 2011 г. осуществлен набор бакалавров по направлению 150400.62 «металлургия», по профилю 150400.62.00.02 «металлургия цветных металлов».

Для подготовки квалифицированных преподавательских кадров и научных работников в области металлургии на кафедре открыта аспирантура по специальности 05.16.02 «металлургия черных, цветных и редких металлов».

Стратегические партнеры

Кафедра металлургии цветных металлов готовит инженерные и научные кадры для металлургических предприятий, научно-исследовательских и академических институтов, работающих в области первичной и вторичной переработки металлургического сырья. Студенты проходят производственную и преддипломную практики в ОАО «РУСАЛ-Красноярск», ОАО «Красцветмет», ФГУП «Германий» (г. Красноярск), ЗАО ЗДК «Полюс», ООО «Соврудник», ОАО «РУСАЛ-Саяногорск», ЗАО «Карабашмедь» (г. Карабаш), ООО «Сорский ФМЗ» (г. Сорск), ОАО «Полюс-золото», ОАО «КрАМЗ», ОАО «Новосибирский оловянный комбинат» и т.д. Предприятия и компании, которые являются основными работодателями, принимающими выпускников, получивших образование по специальности 150102 – «металлургия цветных металлов»: ЗАО ЗДК «Полюс», ОАО «РУСАЛ», ЗФ ОАО ГМК «Норильский никель».

Научно-исследовательская работа

Основные направления научно-исследовательской деятельности кафедры на сегодняшний день следующие:
- разработка технологий переработки рудного и техногенного сырья, содержащего тяжелые цветные металлы;
- испытания новых материалов для высокотемпературного электролиза;
- физическое и математическое моделирование процессов высокотемпературного электролиза;
- совершенствование технологии выщелачивания упорных золотосодержащих руд;

- разработка технологий переработки бедных промпродуктов аффинажного производства;
- поиск и совершенствование методов переработки трудновскрываемого вторичного и техногенного сырья, содержащего благородные и редкие металлы;
- пробоподготовка образцов упорных руд и концентратов для экспрессного аналитического определения содержания в них ценных компонентов.

Работы ведутся как на госбюджетной основе, так и на хоздоговорной. Основные заказчики – ЗАО ЗДК «Полюс», ОАО «РУСАЛ», ОАО «Красцветмет».

Наиболее выдающиеся выпускники, которые в разные годы занимали или занимают сейчас руководящие должности на металлургических предприятиях:

1. Илай Узбекович Ахметов – генеральный директор АГК, затем КРАЗа, затем ЦБК «Енисей», мэр г. Ачинска.
2. Виктор Юрьевич Бузунов – директор Дирекции по технологии ООО «РУС-Инжиниринг» г. Красноярска.
3. Буркацкий Олег Владимирович – директор по развитию производственной системы РУСАЛа на Красноярском алюминиевом заводе (КрАЗ).
4. Алексей Юрьевич Волвенкин – генеральный директор КРАМЗ.
5. Геннадий Александрович Гордеев – директор Новосибирского аффинажного завода.
6. Владимир Николаевич Гулидов – директор КЗЦМ.
7. Александр Петрович Дугельный – генеральный директор ОАО «Новосибирский оловянный комбинат».
8. Владимир Андреевич Званцев – генеральный директор ЗАО «Васильевский рудник».
9. Евгений Аркадьевич Кишиневский – технический директор ОАО «Дальполиметалл».
10. Василий Андреевич Крюковский – д. т. н., профессор, советник компании РУСАЛ.
11. Павел Александрович Ли – директор ОАО «Дальполиметалл».
12. Мальцев Эдуард Владимирович – технический директор ОАО «Красцветмет».
13. Евгений Алексеевич Панков – зам. директора завода цветных металлов, г. Подольск.
14. Анатолий Михайлович Орлов, д. т. н., профессор, зав. кафедры, г. Ульяновск.
14. Виталий Валерьевич Пингин – директор департамента технологий Инженерно-технологического центра ООО «РУС-Инжиниринг».
16. Михаил Федорович Синани – директор Таджикского алюминиевого завода.
17. Анатолий Григорьевич Синичкин – заместитель генерального директора компании Angara Mining Plc.
18. Юрий Яковлевич Сухобаевский – директор Надеждинского металлургического завода НГМК, лауреат Государственной премии РФ.
19. Анатолий Васильевич Сысоев – генеральный директор Богословского алюминиевого завода (БАЗ, Свердловская обл.).
20. Сергей Николаевич Тихомиров – зам. директора Братского алюминиевого завода.
21. Юрий Михайлович Филатов – директор медного завода ГМК «Норильский никель»,
22. Евгений Геннадьевич Чувашов – директор департамента ИТЦ РУСАЛ.
23. Дмитрий Романович Шульгин – зам. генерального директора ОАО «Красцветмет» (по развитию и внешнеэкономическим связям).
24. Владимир Иванович Шуховцев – зам. генерального директора ОАО «Красцветмет» (по качеству и аналитическому обеспечению).

КАФЕДРЕ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ ДАВЛЕНИЕМ КРАСНОЯРСКОГО ИНСТИТУТА ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ 50 ЛЕТ

В 1959 году Московский институт цветных металлов был переведен в Красноярск и переименован в Красноярский институт цветных металлов имени М. И. Калинина. Датой основания кафедры ОМД на Красноярской земле считается **23 января 1962 г.**

Первый выпуск специалистов-обработчиков состоялся в 1964 году (32 человека), при этом на кафедре работало 2 штатных преподавателя. С этого времени кафедра уже 50 лет готовит высококвалифицированных специалистов для нужд народного хозяйства. В 1970 году за заслуги в подготовке инженерных кадров и развитии научных исследований институт награжден орденом Трудового Красного Знамени. В то время подготовку специалистов вели 7 факультетов: горный, электромеханический, металлургический, технологический, механико-технологический, вечерний и заочный. Количество студентов из года в год увеличивалось, появлялись новые кафедры и специальности, активно приглашались для работы в вузе высококвалифицированные преподаватели, и велась подготовка своих выпускников.

Среди них:

кандидаты технических наук: А. Д. Прокофьев, Л. М. Гайдарь, А. М. Старых, В. И. Брабец, В. Н. Истомин, В. К. Ромашов, В. С. Исупов, Е. А. Горячев, В. А. Кузьменко, А. Д. Латохин, Г. И. Сафонов, А. М. Жуков, С. В. Дранишников, Г. Ю. Востоков, В. А. Ослонович, В. И. Новоженов, И. Г. Русов, О. Г. Шишканов, В. М. Сергеев, А. А. Катарева, Д. Ю. Горбунов;

доктора технических наук: Ю. А. Журавлев, В. Г. Шеркунов, В. Н. Корнилов и др.

Следует отметить также преподавателей и сотрудников, в разное время работавших на кафедре и обеспечивающих ее продвижение и развитие.

преподаватели: А. Г. Заиграйкин, С. Б. Першин, В. Е. Синицын, А. К. Воеводин, В. М. Игнатова, В. И. Непомнящий, А. С. Плетюхин, И. С. Гоголь, В. А. Антич, М. В. Толстопятова, В. А. Красников и др.;

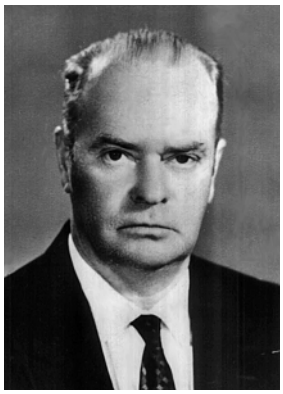
научные сотрудники: М. Г. Горбунов, П. В. Елистратов, Н. Б. Лаврова, В. А. Ждановская, В. З. Сулейманов, Н. К. Зинишин, В. И. Лысых, Ю. В. Шалаев, М. И. Кишмерешкин, В. М. Кузьмин, В. Н. Николаев, Б. В. Дранишников, П. В. Попов, А. В. Ешкин, Е. Г. Клюев и др.;

учебно-вспомогательный персонал: В. Г. Климов, О. М. Кашников, Н. Н. Семенов, А. М. Струк, С. М. Яковлев, П. И. Бондаренко, А. И. Кашкин, В. Г. Галабурда, М. И. Антончик, С. Н. Заглядов, М. Ш. Ибрагимов, С. В. Наумов, Н. П. Блинова, Г. П. Гудков, В. П. Никулин, В. В. Губаревич, Н. М. Капличенко, Е. Н. Боронова и др.

Организатором и основателем кафедры на Красноярской земле был д. т. н., профессор **Василий Захарович Жилкин,** который родился 3 июля 1926 года. Руководил кафедрой с 1959 по 1975. Известный ученый в области волочения труднодеформируемых сплавов. Является автором более 330 научных работ, в том числе 3 монографий, 2 учебных пособий, 25 авторских свидетельств. Награжден почетными грамотами министерства, знаками «За отличные успехи в работе», орденом Великой Отечественной войны и шестью медалями.

Уже с первых дней работы в Красноярском институте цветных металлов В. З. Жилкин был назначен деканом технологического факультета и заведующим кафедрой технологии металлов. Здесь в Красноярске проявились его незаурядные

организаторские способности, вместе с преподавателями и сотрудниками он создал новую кафедру – кафедру ОМД, которая спустя 5 лет стала одной из ведущих в стране с ежегодным приемом 250 человек. Проработав 18 лет в институте и защитив докторскую диссертацию, профессор В.З. Жилкин переезжает в г. Воронеж, где возглавляет кафедру МиТОМД Воронежского политехнического института. В 1996 году за заслуги в научной деятельности ему присвоено почетное звание «Заслуженный деятель науки Российской Федерации». Известны такие его научные труды, как «Основы теории и технологии волочения титана и его сплавов», «Обработка давлением гранул алюминиевых сплавов», «Обработка металлов резанием» и др.



В 1965 году на должность профессора кафедры был избран к. т. н. **Дмитрий Ильич Суяров**. Руководил кафедрой ОМД (председатель комиссии) с 1970 по 1972 годы. Известный ученый-металлург, крупный исследователь в области обработки черных, цветных металлов и специальных сплавов. Автор более 140 научных работ, в том числе более 100 научных статей, 14 авторских свидетельств, 7 монографий и учебных пособий. Награжден многими грамотами, медалями «За победу над Германией», «30 лет Вооруженных сил СССР», знаком «25 лет победы в Великой Отечественной войне» и др.

Д.И. Суяров родился в 1912 году в г. Харькове. Окончил Ростовский институт сельскохозяйственного машиностроения и работал на Мотовилихинском заводе (г. Пермь). После окончания войны поступил в аспирантуру, защитил кандидатскую диссертацию и стал работать старшим научным сотрудником Уральского филиала АН СССР в г. Свердловске. С его именем связано восстановление и организация производства белой жести на металлургических заводах Урала, освоение новых станов ленточной прокатки. Под руководством Д.И. Суярова подготовлено и защищено 7 кандидатских диссертаций, он являлся руководителем наиболее передовых направлений исследований в области современных технологических процессов обработки труднодеформируемых алюминиевых сплавов и, наряду с этим, вел большую работу по совершенствованию учебного процесса и воспитанию студенческого коллектива кафедры. На протяжении многих лет Д.И. Суяров – активный член общества металлургов, ему принадлежит одна из первых экспериментальных работ о наследственных свойствах металлов при горячей пластической обработке. Научная деятельность Д.И. Суярова всегда отличалась живой связью с промышленностью. Работая на кафедре, он принимал активное участие в разработке передовых методов прокатки алюминиевых сплавов на различных предприятиях отрасли, что дало возможность повысить экономическую эффективность производства. Автор таких монографий и учебных пособий, как «Механика пластической среды», «Упрочнение и разупрочнение металлов и сплавов при горячей пластической деформации», «Расчет оптимальных режимов при горячей прокатке широких полос на реверсивных станах», «Физико-механические основы расчетов параметров пластической обработки металлов» и др.

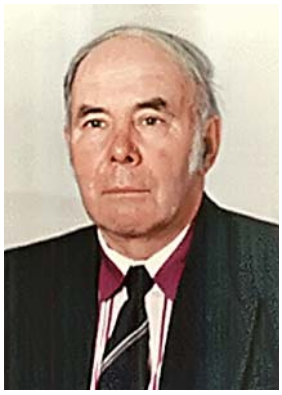
В период 1976–77 гг. кафедрой заведовал к. т. н., профессор **Аркадий Сергеевич Коньков** (председатель комиссии «Кузнечно-штамповочное производство»). Известный ученый в области кузнечно-штамповочного производства. Автор более 30 книг (монографий, учебников, справочников), изданных в нашей стране и за рубежом. Его научные труды изданы на болгарском, венгерском, чешском, китайском и др. языках. Известный изобретатель и рационализатор. Награжден многочисленными грамотами, дипломами и правительственными наградами.

А.С. Коньков родился в 1914 году и прошел большой трудовой путь от инженера до начальника технического отдела, работая на одном из оборонных предприятий Урала. Защитив после войны кандидатскую диссертацию в Горьковском политехническом институте, более 3 лет работал доцентом в Челябинском политехническом институте. В конце 60-х годов переехал в Красноярск и стал преподавать на кафедре ОМД института цветных металлов. Он занимался вопросами

повышения качества поковок и нормирования расхода металла в кузнечно-штамповочном производстве. Его перу принадлежат такие учебники и монографии, как «Экономия металла в кузнечном производстве», «Нормирование расхода материалов в машиностроении», «Кузнечное производство», «Справочник изобретателя и рационализатора» и др.

Представителем нового сибирского поколения обработчиков стал д. т. н., профессор **Николай Васильевич Шепельский**, который работал в должности заведующего кафедрой ОМД с 1978 по 1986 годы. Научная деятельность была связана с разработкой нового научного направления по получению гранулированных материалов из алюминиевых сплавов и технологий их обработки методами ОМД. Является автором более 200 публикаций, в том числе статей, монографий, учебных пособий, авторских свидетельств и патентов. Награжден почетными грамотами и знаками Министерства образования России и Украины, памятными медалями.

Н. В. Шепельский родился в 1936 году. По окончании Сибирского металлургического института в г. Новокузнецке работал на Сибирском заводе тяжелого машиностроения. После успешной защиты кандидатской диссертации в 1978 году был избран на должность заведующего кафедрой ОМД Красноярского института цветных металлов. Проявил себя как деятельный организатор, руководитель важнейших научно-исследовательских работ, талантливый педагог. Благодаря ему на кафедре ОМД создан кадровый потенциал преподавателей высшей квалификации из ее выпускников, обучавшихся в целевой аспирантуре таких ведущих вузов страны, как Московский институт стали и сплавов, Уральский политехнический институт, Челябинский политехнический институт и др. Наиболее тесная связь и работа по науке осуществлялась на Красноярском металлургическом заводе, где и были внедрены основные технические идеи переработки алюминиевых гранул и получены новые материалы для авиастроения. В 1982 году Н. В. Шепельский защитил докторскую диссертацию и получил звание профессора. Им опубликованы такие книги, как «Прокатка гранул», «Обработка давлением гранул алюминиевых сплавов», «Производство проката из гранулированных алюминиевых сплавов» и др.



В 1986 году на должность заведующего кафедрой избран один из первых выпускников кафедры ОМД в 1964 г. к. т. н., доцент **Франц Сабинович Гилевич.**

Кандидатскую диссертацию он защищал по листовой прокатке цветных металлов и сплавов. Работал в должности декана механико-технологического факультета. Организатор нового научного направления, связанного с исследованиями процессов непрерывного прессования методом Конформ, по которому под его руководством подготовлены и защищены 2 кандидатские диссертации. За разработки в этой области в 1988 г. награжден серебряной медалью ВДНХ. Автор более 100 научных публикаций, 5 учебных пособий, 15 изобретений. Руководитель специализации «Обработка цветных металлов и сплавов давлением». Награжден медалями «Ветеран труда» и «За доблестный труд», почетными знаками «За отличные успехи в работе», «Почетный работник высшего профессионального образования России».

В 1992 году на должность заведующего кафедрой избран **Николай Николаевич Довженко**, который уже через несколько месяцев был назначен проректором по научной работе вуза.

Выпускник кафедры ОМД, который прошел путь от ассистента до профессора. В настоящее время – доктор технических наук, профессор директор института, много лет работал

в должности проректора по научной и инновационной деятельности, член-корр. САН ВШ, ведущий ученый в области прессования и волочения цветных металлов и сплавов. Тема докторской диссертации была посвящена повышению эффективности производства длинномерных изделий из цветных металлов и сплавов.

Общее количество научных работ – более 200, в том числе опубликованы 3 монографии и получено более 40 авторских свидетельств и патентов на изобретения. Автор более 15 учебных и методических пособий. В настоящее время является руководителем нескольких научных направлений, таких как разработка новых технологий и модульного оборудования для совмещенных процессов получения изделий из цветных металлов и сплавов; исследование технологических процессов получения изделий из тугоплавких металлов и разработка новых технологий получения высококачественной вольфрамовой проволоки. Награжден медалью ордена «За заслуги перед Отечеством» II степени, многими грамотами и благодарственными письмами.

В связи с переходом Н. Н. Довженко на должность проректора по научной работе заведующим кафедрой в 1992 году был назначен, а в 1993 году избран **Сергей Борисович Сидельников**, который проработал в этой должности 14 лет.

Выпускник кафедры 1981 года, защитил кандидатскую диссертацию в Уральском политехническом институте и с 1985 года работает на кафедре преподавателем. Специалист в области комбинированных и совмещенных методов обработки цветных металлов и сплавов на основе применения операций прокатки и прессования. Именно этой тематике была посвящена докторская диссертация. Является автором 180 публикаций, в том числе 3 монографий, 14 учебных пособий и 40 изобретений. В 2006 году назначен проректором по учебной работе Университета цветных металлов и золота, а затем, после создания СФУ, работал заместителем директора Института по научной и инновационной деятельности. За заслуги в области образования и многолетнюю научно-педагогическую деятельность награжден Почетной грамотой Министерства образования Российской Федерации и нагрудным знаком «Почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации».

В 2006 году заведующим кафедрой избран к. т. н., доцент **Николай Наильич Загиров.**

Специалист в области обработки давлением некомпактных материалов с акцентом на решение задач по получению продукции из вторичных металлов и сплавов. Кандидатская диссертация была посвящена разработке процессов комбинированного нагружения малопластичных материалов, в том числе обладающих остаточной пористостью. Автор более 90 научных публикаций, 2 монографий, 2 учебных пособий, 13 патентов и авторских свидетельств на изобретение. За заслуги в области образования и многолетнюю научно-педагогическую деятельность награжден Почетной грамотой Министерства образования Российской Федерации и нагрудным знаком «Почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации».

В 2011 году на должность заведующего кафедрой вновь избран д. т. н., профессор С. Б. Сидельников, который руководит кафедрой и в настоящее время.

Кратко характеризуя достижения кафедры, отметим следующее.

В 2012 году в составе кафедры работает **21 преподаватель**:

- д. т. н., профессор Юрий Александрович Горбунов,
- д. т. н., профессор Николай Николаевич Довженко,
- д. т. н., профессор Сергей Борисович Сидельников,
- д. т. н., доцент Сергей Владимирович Беляев,
- к. т. н., доцент Николай Наильич Загиров,

- к. т. н., доцент, Николай Александрович Барков,
- к. т. н., доцент, Василий Иванович Белокопытов,
- к. т. н., доцент, Игорь Лазаревич Константинов,
- к. т. н., доцент Владимир Иванович Бер,
- к. т. н., доцент Юрий Васильевич Горохов,
- к. т. н., доцент Николай Андреевич Грищенко,
- к. т. н., доцент Роман Илсурович Галиев,
- к. т. н., доцент Иван Николаевич Довженко,
- к. т. н. Руслан Евгеньевич Соколов,
- к. т. н. Эдвард Анатольевич Рудницкий,
- к. т. н. Алексей Сергеевич Пещанский,
- доцент Виктор Петрович Катрюк,
- ст. преподаватель Евгений Владимирович Иванов,
- ст. преподаватель Иван Юрьевич Губанов,
- ассистент, к. т. н. Денис Сергеевич Ворошилов,
- ассистент, к. т. н. Олег Олегович Виноградов.

В обеспечении работы кафедры принимают участие **7 сотрудников**:
- заведующий лабораторией Владимир Иванович Горелкин,
- заведующий лабораторей художественной ковки Сергей Анатольевич Колчин,
- заведующий лабораторей ювелирных технологий Александр Валентинович Столяров,
- ведущий инженер Виктор Феофанович Деминов,
- ведущий инженер Сергей Владимирович Шпилев,
- ведущий программист Сергей Александрович Плетюхин,
- инженер Дора Сергеевна Колчина.

На кафедре проходят обучение **6 аспирантов**:
- Ольга Сергеевна Лебедева,
- Дмитрий Владимирович Богданов,
- Андрей Леонидович Киселев,
- Евгений Владимирович Гладков,
- Вадим Михайлович Беспалов,
- Игорь Юрьевич Маслов.

В качестве достижений кафедры следует отметить, что за прошедшие 50 лет по дневной, заочной и вечерней формам обучения было подготовлено и выпущено более 5000 инженеров по специальности «обработка металлов давлением». Преподавательский состав кафедры вырос более чем в 10 раз. Подготовлено 10 докторов и 49 кандидатов технических наук. За это время кафедра стала одной из ведущих в России как по учебно-методическому потенциалу, так и по научным достижениям. Создана база подготовки специалистов по обработке давлением в Саяногорском представительстве вуза, дисциплины по ОМД читаются студентам родственных специальностей в ачинском филиале вуза при получении второго высшего образования, а также используются в программах повышения квалификации и переподготовки специалистов.

Многие выпускники кафедры стали ведущими руководителями и специалистами металлургических и машиностроительных предприятий России, в числе которых Кольчугинский завод ОЦМ, Кировский завод ОЦМ, Верхне-Салдинское металлургическое производственное объединение, Каменск-Уральский металлургический завод, Ревдинский завод ОЦМ, завод «Саянская Фольга», Санкт-Петербургский фольгопрокатный завод, Костромская ювелирная фабрика, Туимский завод ОЦМ, Норильский механический завод, Красноярский завод цветных металлов, Красноярский металлургический завод, Железногорский прокатный завод «Алюком», литейно-прессовый завод «СЕГАЛ», Красноярский завод «Сиблента» и др.

Кафедра имеет прочные научно-производственные связи с ведущими кафедрами ОМД страны таких вузов, как Уральский федеральный университет, Московский институт стали и сплавов (технологический университет), Московский государственный технический университет им. Баумана, Липецкий государственный технический университет, Белорусский технический университет, Санкт-Петербургский технический университет,

Магнитогорский технический университет им. Носова, Южно-Уральский государственный университет, Сибирский государственный индустриальный университет и др.

Подготовка инженеров по специальности 150106 «обработка металлов давлением» ведется по пяти специализациям:

– обработка цветных металлов и сплавов давлением;
– кузнечно-штамповочное производство;
– художественная обработка металлов;
– САПР процессов ОМД;
– производство ювелирных изделий.

Разработаны учебные планы многоуровневой подготовки, и начат прием для обучения бакалавров и магистров, открыта и успешно действует аспирантура по двум научным специальностям 05.03.05 «технологии и машины обработки давлением» и 05.16.05 «обработка металлов давлением».

Проводится подготовка специалистов в саяногорском представительстве вуза, при этом за последние годы дипломные проекты и работы успешно защитили 40 студентов.

Всего на кафедре подготовлено и читается более 30 лекционных курсов, в том числе авторских по материалам обзоров мировой научно-технической литературы, диссертационных работ, монографий.

Кафедра является одной из ведущих в вузе по разработке методического обеспечения учебного процесса. По всем читаемым дисциплинам созданы учебно-методические комплексы (УМКД), большая часть из которых представлена в виде подготовленных к изданию материалов и электронных ресурсов и включает учебную программу, конспект лекций, организационно-методические указания и указания для самостоятельной работы студентов, презентационные материалы и банк тестовых заданий.

Только за последние 5 лет объем изданных монографий и учебных пособий составил более 100 печатных листов, при этом 7 учебным пособиям присвоен гриф учебно-методического объединения по образованию в области металлургии и Сибирского регионального учебно-методического центра, и они рекомендованы для обучения студентов специальности «обработка металлов давлением» высших учебных заведений.

Научные исследования проводятся учеными кафедры в рамках государственных и региональных научно-технических программ Министерства образования и науки РФ, а также по заказам предприятий, различным грантам, инновационным и молодежным научно-техническим проектам.

Основными направлениями научных исследований кафедры являются:

1. Разработка наукоемких технологий для получения продукции из благородных металлов и сплавов (руководитель д. т. н. Н. Н. Довженко).
2. Получение электропроводных материалов с высокой износостойкостью методами порошковой металлургии из порошков и стружки цветных металлов и сплавов (руководитель к. т. н. Н. Н. Загиров).
3. Разработка новых технологий и оборудования для производства пресс-изделий из цветных металлов и сплавов комбинированными и совмещенными методами обработки (руководитель д. т. н. С. Б. Сидельников).
4. Создание поточных линий для реализации малоотходных производительных технологий непрерывного прессования (руководитель к. т. н. Ю. В. Горохов).

Важнейшими результатами исследований являются новые технологии и виды оборудования, разработанные учеными кафедры и внедренными в производство на ряде предприятий России. Так, продукция, полученная с использованием новой технологии производства вольфрамовой проволоки, удостоена высшей награды на всемирной выставке в Мексике. На Красноярском заводе цветных металлов предложены новые сплавы и опробованы новые технологии для получения проволоки из сплавов золота, палладия и серебра. Установка совмещенной прокатки-прессования по производству алюминиевых прутков внедрена на Верхне-Салдинском металлургическом производственном объединении. В настоящее время в лаборатории кафедры ОМД монтируется первая установка совмещенного литья и прокатки-прессования для обработки алюминиевых сплавов.

Учеными кафедры получено более 170 патентов и авторских свидетельств РФ, опубликовано более 500 статей, издано 25 монографий и научных брошюр.

В 2009 году в вузе открыт диссертационный совет Д 212.099.10 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата технических наук по специальности 05.16.05 «обработка металлов давлением». За время его работы преподавателями кафедры защищено 5 кандидатских и 1 докторская диссертации.

Студенты, активно занимающиеся научными исследованиями, ежегодно участвуют во всероссийских конференциях, олимпиадах, конкурсах на лучшую научную работу, становятся победителями и занимают призовые места. Среди них А. В. Коробко (1995 г.), И. Ю. Губанов (1997 г.), П. В. Бушуев (1998 г.), А. А. Архипова (1999 г.), О. В. Федорова (2000 г.), А. А. Гирев (2001 г.), И. Н. Довженко (2001 г.), Д. Ю. Горбунов (2003), Ю. Г. Востоков (2006 г.), Д. В. Лыков (2007 г.), А. В. Пещанский (2007 г.), А. В. Пучнин (2008 г.), Д. С. Ворошилов (2009 г.), А. Л. Киселев (2010 г.) и др.

За время существования кафедры выпускниками и преподавателями кафедры были защищены диссертации на соискание ученой степени доктора и кандидата наук. В этом списке:

доктора наук – В. З. Жилкин, Н. В. Шепельский, Ю. А. Горбунов, Ю. А. Журавлев, В. Г. Шеркунов, В. Н. Корнилов, В. В. Иванов, Н. Н. Довженко, С. Б. Сидельников, С. В. Беляев и др.;

кандидаты наук – Ф. С. Гилевич, А. М. Старых, В. И. Ковригин, Н. А. Дроздова, О. М. Зотков, В. И. Езерский, В. К. Ромашов, Н. А. Грищенко, В. А. Ослонович, С. В. Дранишников, Н. А. Барков, В. И. Новоженов, М. П. Боргояков, И. Е. Кулешов, И. Г. Русов, В. Н. Толстов, Г. В. Архипов, В. М. Сергеев, Ю. В. Горохов, В. И. Белокопытов, Н. Н. Загиров, М. Г. Мотков, О. Г. Шишканов, Р. И. Собачко, В. Н. Алферов, В. Г. Кокоулин, Ю. А. Клейменов, С. В. Усольцев, В. А. Бурый, Е. Н. Осокин, А. В. Филиппов, Р. И. Галиев, А. А. Катарева, М. Н. Дьяконов, Д. Ю. Горбунов, И. Н. Довженко, Р. Е. Соколов, А. С. Пещанский, О. О. Виноградов, Д. С. Ворошилов и др.

Такие достижения стали возможны лишь благодаря творческой и самоотверженной работе наших учителей-педагогов. Поэтому каждое новое поколение обработчиков должно помнить свою историю и знать тех людей, которые стояли у истоков создания **кафедры обработки металлов давлением** с первых шагов ее становления и развития.

С. Б. Сидельников

ИТЦ РУСАЛ
10 ЛЕТ НЕПРЕРЫВНОГО РАЗВИТИЯ

Идея организации мощного современного Инженерного центра в компании РУСАЛ появилась сразу после ее объединения весной 2000 года. Проводниками идеи стали уважаемые и опытные руководители подразделений по технологии и техническому развитию, которые перешли на работу в центральный офис РУСАЛа и стали во главе его технической политики. Среди них были Михаил Петухов, Василий Крюковский, Владимир Берстенев и Виктор Манн. В то время достаточно многочисленные службы технического развития были на каждом заводе, они проводили собственную политику, что создавало ряд серьезных для Компании проблем:

1. Инженерные разработки зачастую дублировались, что при низком уровне деловых контактов приводило к неоправданным затратам.
2. Заводы неохотно делились своими лучшими разработками, это зачастую обуславливало низкий уровень применяемых технических решений.
3. Совокупная численность служб развития было неоправданно высокой.

Для преодоления этих недостатков в мае 2002 года приказом по Компании была создана рабочая группа по организации Инженерно-Технологического центра компании РУСАЛ (далее ИТЦ). В нее вошли Виктор Манн, Дмитрий Макаров, Евгений Чичук, Виктор Бузунов, Александр Попов, Евгений Аникин и другие специалисты в основном Красноярского и Братского алюминиевых заводов. Рабочая группа предложила базовую организационную структуру Центра, принципы набора персонала, финансирования, взаимодействия с заводами.

В августе 2002 года приказом по Компании был учрежден ИТЦ, генеральным директором которого был назначен Виктор Манн.

Основные цели создания ИТЦ:

1. Ускорение технического развития заводов.

2. Обеспечение технической и инновационной независимости компании.

Сразу после выхода приказа началось формирование кадрового состава: ИТЦ собирался из лучших работников подразделений технологии и технического развития, центров автоматизации и производственно-коммерческих отделов, на работу были приглашены научные специалисты и ученые из исследовательских институтов. Головной офис был сформирован в г. Красноярске, а в течение IV квартала были образованы филиалы на алюминиевых заводах в Братске, Саяногорске и Новокузнецке.

В 2002–2003 гг. основаны департаменты ИТЦ: технологический, инженерный и департамент перспективных разработок. По мере развития в 2003–2004 гг. были образованы проектный департамент и департамент управления проектами. Таким образом, были полностью обеспечены все стадии технического развития предприятий: от исследований через проектный, детальный и строительный инжиниринг до внедрения новых технологий и обеспечения их технической поддержкой.

Уже в 2003–2004 годах ИТЦ разработал и начал внедрять:

- технологии увеличения плотности тока на всех типах электролизеров;
- ТЭО и программы масштабной модернизации Красноярского и Саяногорского алюминиевых заводов;
- систему АПГ для модернизации КрАЗа;
- унифицированные конструкции самых распространенных электролизеров Компании;
- электролизеры РА 300 для строительства будущих заводов;
- корпоративную систему контроля и управления технологиями электролиза, анода и литейного производства.

В это время начали развиваться перспективные проекты:
– экоСодерберг;
– инертные аноды;
– технология РА-400.

В 2004 году ИТЦ принял участие в организации новых производств металлургического оборудования:
– СП Компании «Mechetherm» и НПЦ «МГД» по производству литейных миксеров;
– подразделения компании HENCON для производства дизельной техники.

2005–2007 годы прошли под флагом масштабных модернизаций Крсноярского и Саяногорского алюминиевых заводов, стремительного роста производительности заводов.

В Красноярске специалисты ИТЦ и завода развернули экологическую модернизацию:
- построили 19 «сухих» газоочистительных установок;
- внедрили АПГ, а для этого:
  – модернизировали аппаратное и программное обеспечение АСУТП;
  – построили компрессорные станции и системы осушки воздуха;
  – оснастили корпуса новыми машинами;
- реконструировали цех анодной массы для расширения производства анодной массы на высокотемпературном пеке и осуществили перевод на технологию сухого анода 8 корпусов завода;
- интегрировали четыре «коротких» серии в две «длинных» и модернизировали оборудование КПЦ, что дало возможность повысить силу тока на 18 кА;
- установили 8 дополнительных ванн в двух корпусах.

К концу модернизации внедрение мероприятий позволило снизить выбросы загрязняющих веществ на 18 % и повысить производительность на 90000 т/год.

В Саяногорске специалисты ИТЦ и алюминиевого завода:
- пустили восемнадцать дополнительных электролизеров;
- увеличили силу тока на 40 кА, для стабилизации электролиза при повышении плотности тока изменили многие рабочие практики.

Все это позволило поднять производительность завода на 115 000 тонн в год.

В декабре 2006 года была пущена первая очередь Хакасского алюминиевого завода с собственной технологией РА 300. В 2007 ИТЦ после слияния РУСАЛа и СУАЛа открыл филиалы в Волгограде, Иркутске, Каменск-Уральске и Краснотурьинске. Тогда же наши инженеры и специалисты Иркутского алюминиевого завода запустили в эксплуатацию современную пятую серию завода на силе тока 300 кА.

В кризисных 2008–2009 годах ИТЦ пришлось нелегко, многие проекты были приостановлены, часть высококвалифицированных специалистов покинули Центр, оставшиеся активно разрабатывали программы выживания.

Но Центр сохранил свой потенциал и сегодня активно развивается:
– при финансовом содействии фонда «Сколково» успешно развивается проект «Инертные аноды»: наши исследователи полностью прошли стадию лабораторных испытаний нового инертного материала и готовят опытные промышленные испытания;
– активно развивается проект экоСодерберг: результаты экологических испытаний на опытном участке показали перспективность этой технологии, и она принята за базовую для модернизации старых заводов;
– испытываются энергоэффективные ванны, позволяющие снизить расход энергии на 500–1000 кВт·час на тонну;
– в 2013–2014 гг. намечены пуски Богучанского алюминиевого завода на технологии РА 300 и Тайшетского алюминиевого завода на технологии РА 400;
– идет освоение новых видов товарной продукции, осваиваются импортозамещающие технологии литейного производства.

В 2011 году специалисты ИТЦ сформулировали основные положения Технической политики и продуктовой стратегии компании РУСАЛ, сегодня развитие всех заводов координируется этими документами.

За 10 лет своей работы ИТЦ доказал, что его создание было одним из самых успешных и прибыльных проектов компании РУСАЛ. **Но все еще впереди!**

Крюковский Василий Андреевич – юбиляр

10 марта 2012 г. исполнилось 70 лет советнику по новым проектам ОК РУСАЛ, лауреату премии Правительства РФ 1997 г. в области науки и техники, доктору технических наук, профессору Василию Андреевичу Крюковскому.

Василий Андреевич хорошо известен в мировой алюминиевой промышленности как один из ведущих специалистов, исследователей, разработчиков нового поколения электролизеров большой мощности. Свой трудовой путь Василий Андреевич начал в 1960 г. бетонщиком Красноярского алюминиевого завода (КрАЗа) и прошел все ступени производственной лестницы: электролизник, производственный мастер, руководитель научно-исследовательской лаборатории ВАМИ, главный металлург КрАЗа, заместитель директора ВАМИ по научной работе – главный конструктор электролизеров большой мощности МЦМ СССР, советник по новым проектам Объединенной компании РУСАЛ.

Без отрыва от производства Василий Андреевич окончил в 1967 г. Красноярский институт цветных металлов и золота им. М. И. Калинина (кафедра металлургии легких и редких металлов), в 1974 г. защитил диссертацию на соискание степени кандидата технических наук на базе исследований, проведенных на кафедре, в 1993 г. – диссертацию на соискание степени доктора технических наук.

В активе Василия Андреевича Крюковского огромный опыт металлурга-практика: пуск большого числа корпусов на КрАЗе и освоение проектных показателей на электролизерах Содерберга на силу тока 150–175 кА; с обожженными анодами на силу тока 100–255 кА; опытных электролизеров на 300 кА. С 1980 по 1983 гг. – руководство строительством, пуском и защитой гарантийных показателей алюминиевого завода БАЛКО в Индии; в 1987 г. – руководство модернизацией электролизеров Египетского алюминиевого завода; в 1992 и 1994 гг.— подготовка индийских специалистов по программе ЮНИДО ООН. Василий Андреевич является постоянным и активным участником международных металлургических конгрессов TMC, Алюминий Сибири, ИКСОБА и др.

Работников кафедры он поражал и поражает до сих пор большой работоспособностью, умением быстро понимать суть проблемы, неиссякаемым чувством юмора и физической силой.

За достижения в области исследований и разработок в алюминиевой промышленности Василий Андреевич включен в международный сборник «Who's Who in Science and Engineering 2008–2009».

В период с 1986 по 1994 гг. под руководством В. А. Крюковского выполнен комплекс работ в рамках программы Госкомитета науки и техники СССР «Разработка автоматизированных электролизеров большой мощности нового поколения», проведена модернизация серии на 255 кА Таджикского алюминиевого завода, разработаны конструкции на 255 и 300 кА Саянского алюминиевого завода. Были организованы масштабные исследования МГД-процессов, завершившиеся разработкой программ математического моделирования процессов тепло-, массо- и электропереноса в электролизерах большой мощности, которые в обновленном виде используются до настоящего времени при проектировании электролизеров, в т. ч. на силу тока 400 и 500 кА. Приказом министра И. Ф. Ломако Василий Андреевич назначен главным конструктором алюминиевых электролизеров, и этот приказ не был отменен.

За работы по созданию мощных ванн Василию Андреевичу в составе группы специалистов ВАМИ, СОЮЗАЛЮМИНИЯ и заводов в 1997 г. была присуждена премия Правительства РФ в области науки и техники.

Василий Андреевич является автором более 90 статей и 80 изобретений, более 20 из которых были внедрены в производство.

Василий Андреевич был признан лучшим изобретателем Министерства цветной металлургии СССР, удостоен многих наград в СССР и Индии. Василий Андреевич продолжает трудиться над созданием новых технологий электролиза с применением биполярных электродов, комплексной переработки техногенных отходов алюминиевой промышленности и др.

Желаем ему крепкого здоровья и творческих успехов!
Спокойствие и борьба.

РАЗДЕЛ I

ЭКОНОМИКА, ФИНАНСЫ, ПРОЕКТЫ В ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ

МОДЕРНИЗАЦИЯ ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ ФАБРИК. ИНЖИНИРИНГ И ОБОРУДОВАНИЕ

А. И. Степаненко [1], *А. В. Бауман* [1], *Е. А. Макарова* [2]

[1] ЗАО «Гормашэкспорт», г. Новосибирск, Россия

[2] НИУ Высшая Школа Экономики, г. Санкт-Петербург, Россия

Масштабы использования полезных ископаемых непрерывно возрастают, однако их качество ухудшается, а стоимость увеличивается вследствие перехода от разработки месторождений богатых руд к разработке месторождений руд забалансовых, к добыче сырья, содержащего большое количество глинистых материалов и т. д. Изменение вещественного состава сырья не может не отражаться негативным образом на установленном технологическом процессе обогащения. Рано или поздно возникает необходимость принятия решений по модернизации производства.

Основные этапы данной работы: постановка задачи, анализ существующей ситуации, выработка стратегии и планов модернизации, реализация мероприятий в действующее производство.

Модернизация, как и любая дисциплина, требует определенных системных подходов. Любую машину или аппарат нельзя рассматривать вне общей технологической схемы и процесса. Оставим за рамками данной статьи вопросы корректного выбора оборудования и технологий при новом проектировании, рассмотрим проблемные моменты модернизации уже существующих фабрик и роль технологической экспертизы как главного инструмента в принятии решений по реконструкции оборудования и технологических процессов работающих обогатительных фабрик.

Обогащение руд и нерудных материалов осуществляется методами механической обработки, не связанной с химическими превращениями сырья. Химический состав минералов при этом остается прежним, изменяются лишь количественные соотношения между содержанием ценных минералов и пустой породы в исходном сырье и продуктах обогащения. Общие принципы интенсификации технологических процессов обогащения сводятся к использованию совокупности факторов, эффективно влияющих на скорость процесса и выход продуктов [1].

Традиционно сложившаяся система техники и технологии добычи полезных ископаемых и их обогащения создавалась, главным образом, для извлечения только одного основного рудного компонента и в настоящее время уже не отвечает все расширяющейся практике безотходной переработки сырья. Для ее достижения необходимо совершенствовать отдельные процессы и методы обогащения, применять комбинированные схемы; увеличивать производительность отдельных предприятий путем интенсификации процессов и оборудования; максимально автоматизировать производство; обеспечивать минимальное загрязнение окружающей среды.

Постановка задачи

Обогащение и химическая промышленность сегодня ненамного ушли вперед от технологий, разработанных столетия назад. В последние годы на Западе сформировалась и выделилась в самостоятельную дисциплину инжиниринга новая – интенсификация процессов («process intensification»). Это, прежде всего, новое оборудование и методики, благодаря которым возможно создавать компактные, энергетически эффективные и безопасные производства. Речь идет не только об уменьшении размеров заводов и оборудования. Интенсификацией считается и существенное увеличение производительности на том же оборудовании, и значительное уменьшение энергозатрат, потерь или количества побочных продуктов при производстве [2].

Так или иначе, интенсификация связана с инновациями. В настоящее время в инновационной сфере есть немало противоречий [3]. С одной стороны, Россия выступает на мировом рынке как государство с высоким научно-техническим потенциалом, с другой – характеризуется как технологически отсталая страна. Разработку и освоение инноваций, по данным различных источников, осуществляет от 5 до 11 %

промышленных предприятий. По статистическим данным, уровень затрат на НИОКР в доле выручки от реализации готовой продукции в России от 10 до 15 раз ниже чем в странах ЕС, Японии, США или Канаде.

Сегодня предприятия вынуждены сами организовывать себе стык с наукой и инновационную инфраструктуру, т.к. рынок потребовал более точного бизнес-планирования, чем даже плановая экономика, потребовал огромное количество бумаг на оформление документов, порождая эффект, когда за отдельными деревьями не видно леса. В большинстве случаев заказчик вынужден прибегать к услугам инжиниринговых компаний.

Пришедшее к нам вместе с рыночной экономикой слово «инжиниринг» стало привычным и, вроде бы, не вызывает вопросов. С другой стороны, достаточно пролистать главные страницы сайтов многочисленных инжиниринговых компаний, чтобы понять, насколько широко каждая трактует данное понятие в рамках своей профессиональной деятельности и своих представлений о предмете. В апрельском номере «Профессионального журнала» за 2010 год опубликована интересная, на наш взгляд, статья «Современный инжиниринг: определение и предметная область» [4]. Приводя около десятка различных определений и расшифровок термина, автор отмечает главное,– «**инжиниринг, как род деятельности, находится между наукой и производством, формируя технологическую (в том числе техническую) базу производственной деятельности. Основой инжиниринга является разработка, изменение (в целях улучшения) и контроль воплощения в жизнь технологических, организационных и финансово-экономических моделей технических систем (объектов) в соответствии с поставленными целями**».

В дальнейшем, употребляя этот термин, мы будем подразумевать именно эту трактовку понятия **инжиниринг**.

Модернизация предполагает, прежде всего постановку задачи. От корректного определения вопросов, требующих разрешения, будет зависеть и конечный результат. На этом этапе важную роль играет технологический аудит или экспертиза действующего производства. Аудит может проводиться своими силами при наличии определенных человеческих ресурсов, собственного научно-исследовательского центра, лабораторной базы и т. д. Однако, в существующих условиях для проведения аудита приглашаются, как правило, специализированные консалтинговые организации.

Неоднозначность терминологии, разнонаправленность и отсутствие четко определенных границ инжиниринговой деятельности различных компаний предполагают соблюдать заказчику некоторую осторожность в выборе экспертов для проведения технологического аудита.

На практике часто приходится наблюдать ситуацию, когда к решению вопросов предстоящей модернизации привлекаются непосредственно производители оборудования или реагентов. Не вникая в общую технологию процесса, проведя ряд зачастую логически не связанных между собой исследований, эти компании выдают отчеты, рекомендации которых содержат по факту один вывод – «используемое в настоящее время оборудование или реагенты плохое, надо покупать наши (зачастую очень даже недешевые) аппараты или реагенты».

Второй, достаточно распространенный вариант – привлечение недостаточно компетентных в конкретном вопросе экспертов. Отчеты этого рода содержат, как правило, 70–80 % по объему реферативной информации с представлением библиографических ссылок на нескольких страницах. Далее следует перечисление исходных данных, полученных от заказчика, и выводы в виде рекомендаций, сделанных на основании того же пресловутого литературного обзора, но абсолютно оторванных от реалий заказчика.

Как же правильно организовать экспертизу и получить при этом рекомендации, которые могли бы служить основой для проектирования реконструкции и модернизации производства? При выборе эксперта, на наш взгляд, необходимо руководствоваться определенными критериями:

- опыт работы и успешной реализации проектов по данной тематике;
- опыт и достижения в области НИР (публикации, патенты, собственные ноу-хау);
- наличие собственной лабораторно-исследовательской базы;
- соответствие методов и принципов организации работы уровню решаемой задачи.

Таким образом, на начальном этапе необходимо выполнение двух условий:
- четкое понимание целей и постановка проблем заказчиком;
- компетентность и возможность выработки исполнителем предложений по разрешению поставленных вопросов и определения путей достижения этих целей.

Методология модернизации ОФ

«Гормашэкспорт» более десяти лет разрабатывает и поставляет горно-обогатительное оборудование и обогатительные комплексы. Стандартное оборудование, которое мы производим для горно-обогатительных, угольных, металлургических, энергетических и химических производств хорошо зарекомендовало себя на многих предприятиях РФ и зарубежья, рисунок 1. Стабильное качество, подтвержденные технические, технологические и ресурсные показатели оборудования исключают ошибки в проектировании новых производств и прогнозировании результатов применения того или иного аппарата в технологическом процессе.

Рынок производителей оборудования на сегодняшний день практически сложился, он достаточно обширен и дает возможность потребителю выбирать нужное ему оборудование. Казалось бы, на этом можно тему и закрыть. Действительно, есть набор кубиков (аппаратов), выбирая и используя которые можно собирать любые технологические схемы.

Однако, компонуя производство из стандартных аппаратов, приходится вписывать новое оборудование в существующую технологию, идти на компромисс и, в конце концов, чем-то из требований к конечному результату жертвовать.

Частая повторяемость подобных ситуаций, когда потребителю при проведении модернизации приходится подстраивать свою технологию под вновь приобретенные аппараты и оборудование, привела нас к необходимости выделения технологического инжиниринга в отдельное направление нашей работы.

Более половины поставляемого нами оборудования является нестандартным, изготавливается в единичных экземплярах под конкретную задачу и требования заказчика.

На сегодняшний день нами проведено более семидесяти технологических экспертиз действующих обогатительных фабрик угля, руд и нерудных материалов, что потребовало разработки определенной методологии, постоянно дополняемой и изменяемой в соответствии с приобретенным опытом.

Определим некоторые основные положения и термины, регламентируемые дисциплиной инновационного менеджмента, к которому относится и направление модернизации и реконструкции действующих производств.

Рис. 1. Производственная база ЗАО «Гормашэкспорт» в Новосибирске

Согласно теории «Инновационного менеджмента» [5], производственные технологии относятся к сложным системам, изучение которых возможно только при системном подходе. Сущность системного подхода раскрывается в методике его организации, т. е. в выделении объекта системного анализа (вещества, явления, процесса, структуры), границы раздела внешней и внутренней среды объекта, целевой функции и структуры объекта, описания и критериев оценки состояния объекта, классификации элементов и способах их агрегирования.

Под системным подходом в анализе производственных технологий, равно как и других объектов, понимают всестороннее систематизированное, т. е. построенное на основе определенного набора правил, изучение сложного объекта в целом, вместе со всей совокупностью его внешних и внутренних связей, проводимое для выяснения возможностей улучшения функционирования объекта.

От правильного понимания и выбора объекта анализа зависят его результаты и их адекватность процессам развития производственных отношений.

Вопросы проектирования новых и модернизации существующих аппаратов тесно связаны с проблемой математического моделирования процесса. Учет всех факторов, влияющих на протекание процесса обогащения от поступления сырья до выхода готового продукта, в рамках одной модели практически невозможен. По нашему мнению, важной задачей при планировании модернизации является выявление основных факторов, влияющих на процесс, и построение на этой основе достаточно простой теоретической модели.

Нами был разработан метод частичного моделирования, или **декомпозиции процессов,** с применением системных моделей, каждая из которых как подпроцесс описывается с достаточной точностью одним или двумя определяющими параметрами [6]. В этом случае выявляются закономерности каждого элемента процесса с получением представления о связях между отдельными частями.

Любая фабрика представляет собой совокупность двух цепочек. Цепь, или последовательность технологических процессов, и цепь аппаратов для их осуществления. Выпадение или неэффективная работа одного из звеньев этой цепи резко снижает эффективность всего процесса. Методика комплексного подхода подразумевает детальное обследование принятой технологической схемы и нахождение оптимальных решений для каждой из стадий процесса. Важно четко осознать определяющие условия и факторы управляющего воздействия на каждый из подпроцессов.

Модернизация действующих ОФ предполагает как технологические, так и конструкторские решения. В некоторых случаях достаточно лишь определения и расшивки «узких» мест процесса для достижения требуемых результатов по оптимизации. Проще говоря, на основании многолетнего практического опыта нами категорически не рекомендуется при проведении модернизации воздействовать одновременно на несколько подпроцессов, взаимосвязанных друг с другом. Необходимо определить самое слабое звено технологической цепочки, требующее принятия однозначных решений, произвести расшивку «узкого места» в технологии, а далее отталкиваться от достигнутых результатов. Данный подход обеспечивает целевое расходование материальных ресурсов и защищает от неоправданного вложения средств.

При переходе одной из флюоритовых ОФ на сырье, содержащее большие объемы глинистого материала (преимущественно каолинита и алеврита), возникли проблемы с работой участка дробления из-за налипания материала на внутренние поверхности дробилок, бункеров и течек. Кроме того, накопление данного материала в оборотной воде привело к снижению показателей флотации и выходу концентрата. Решался вопрос об изменении типа дробилок, а также о приобретении флотомашин иного типа, чем используемые по проекту.

По результатам экспертизы нами было предложено ввести перед стадией дробления схему отмывки руды с выведением из процесса глины, что позволило бы обеспечить нормальную работу дробильно-сортировального комплекса, восстановить качество оборотной воды и соответственно показатели участка флотации.

Таким образом, проблема разрешалась на одном переделе, а не на нескольких одновременно, как предполагалось первоначально. Вопрос о замене флотомашин был снят с повестки дня.

Очень часто при решении определенной технологической проблемы выясняется, что точка приложения воздействия находится не в первоначально установленном месте, а предполагаемые изначально мероприятия меняются на другие, менее затратные и более эффективные.

Несколько лет назад на одной из ОФ Компании «Казахмыс» в связи с повышением объемов производства возникла проблема обеспечения регламентной влажности медного концентрата, отгружаемого потребителям из-за достижения потолка паспортной

производительности фильтр-прессового отделения. Вопрос, поставленный перед нами, состоял в определении типа и количества дополнительных фильтров на фабрике.

При экспертизе технологической схемы нами было предложено оптимизировать работу участка сгущения, так как питание фильтров составляла разгрузка сгустителей концентратной пульпы флотации. Повышение же плотности пульпы, как известно, способствует повышению производительности фильтрации. Для улучшения показателей сгущения оказалось достаточным модернизировать участок приготовления флокулянта, разбавить рабочий раствор реагента с концентрации 0,1 до 0,05% и произвести частичную модернизацию существующих сгустителей. Кроме увеличения пропускной способности участка сгущения данное решение позволяло значительно увеличить плотность шлама разгрузки сгустителей, что автоматически повышало производительность последующего передела – фильтрации – на 25%. Вопрос о приобретении дополнительных фильтров был снят.

Довольно часто на только что введенных в работу новых фабриках возникают ситуации, требующие принятия решений по расшивке выявившихся «узких мест» технологического процесса.

На одной из запускаемых в работу новых обогатительных фабрик возникли проблемы с работой схемы внутреннего водооборота. Процессы сгущения и осветления не соответствовали по своим технологическим показателям проекту. Рассматривался вопрос о необходимости проектирования дополнительных мощностей по водообороту и приобретению дополнительных аппаратов сгущения.

При проведении технологической экспертизы мы обратили внимание на высокое содержание твердого в пульпе питания сгустителей как медного концентрата, так и сгустителей хвостов обогащения. Последующие лабораторные исследования подтвердили, что содержание твердого, регламентированное по проекту водно-шламовой схемой для питания сгустителей медного концентрата, в два раза превышало максимально допустимое для обеспечения нормального процесса разделения. Пульпа с таким содержанием твердого находилась в агрегативно устойчивом состоянии вне зависимости от наличия и дозировки флокулянта. Показатели питания, слива и шлама сгустителей практически не различались. Было предложено для сгущения медного концентрата ввести в водно-шламовую схему ветвь разбавления питания перед сгущением за счет ретура (возврата с питанием) части осветленной воды.

Для снятия излишней нагрузки с хвостового сгущения была предложена установка батарейного гидроциклона перед сгустителем с отправкой песков разгрузки гидроциклонов непосредственно на фильтрацию, минуя сгущение.

Общая стоимость мероприятий по оптимизации оказалась в два с половиной раза меньше стоимости варианта с приобретением дополнительных аппаратов и реализовывалась на существующих площадях без дополнительного строительства.

Обеспечение оптимальной работы участка оказалось связано не с «удачной» или «неудачной» конструкцией выбранных для схемы аппаратов, а с оптимизацией технологических мероприятий, не затрагивающих вопросы реконструкции аппаратов или приобретения новых.

В любом случае корректность, эффективность и экономичность принимаемых решений определяются в результате проведения технологической экспертизы.

Если такие виды экспертиз, как *промышленной безопасности, экологическая, метрологическая* и т. д. регламентируются соответствующими нормативными документами, то содержание и цели технологического аудита, безусловно относящегося к научно-исследовательской работе, определяются в каждом конкретном случае поставленной задачей, целями и определенным желаемым результатом. Подразумевая творческий характер работы, технологическая экспертиза, тем не менее, подчиняется вполне определенным правилам и порядку, следование которым обеспечивает ее результативность. Определим терминологию и структуру технологического аудита.

Технологическая экспертиза

Технологическая экспертиза обогатительных производств – это оценка эффективности технических и технологических решений на действующих обогатительных производствах на основе комплексного изучения отдельных операций, циклов и технологических схем в целом.

Цель технологической экспертизы (аудита) – оптимизация деятельности обогатительной фабрики.

Результатом технологической экспертизы являются обоснованные рекомендации:

– по повышению извлечения основных и попутных ценных компонентов;
– по снижению эксплуатационных затрат;
– по оптимизации технологических процессов.

Предметом технологической экспертизы является установление с использованием данных и методов технических наук свойств сырья, материалов, продуктов производства, технологических процессов и соответствия их требованиям нормативной документации и научно-техническим данным.

Объектом исследования технологической экспертизы является технологическая документация – совокупность документов, которые определяют технологический процесс изготовления продукции, а также образцы сырья, полуфабрикатов и готовой продукции. В перечень технологической документации входят и документы технического контроля производства продукции.

Процесс проведения экспертизы состоит из следующих этапов:

– предварительный этап;
– заключение договора, устанавливающего порядок проведения экспертизы;
– непосредственно экспертиза;
– выдача заключения.

На основании проведенного анализа составляется отчет или заключение. В заключении должна быть дана характеристика и состояние технологии производства, ее возможность обеспечить выпуск продукции в соответствии с требованиями ТЗ, а также приводятся предложения и рекомендации, направленные на оптимизацию производства.

Заключение экспертизы должно содержать:

– наименование заключения экспертизы;
– вводную часть, включающую основание для проведения экспертизы;
– перечень объектов экспертизы, на которые распространяется действие заключения экспертизы;
– цель экспертизы;
– сведения о рассмотренных в процессе экспертизы документах (проектных, конструкторских, эксплуатационных, ремонтных и т. д.), оборудовании и технологических схемах;
– результаты проведенной экспертизы;
– заключительную часть с обоснованными выводами, а также рекомендациями по техническим решениям и проведению компенсирующих мероприятий.

Заключение экспертизы подписывается руководителем экспертной организации, заверяется печатью экспертной организации, прошивается с указанием количества сшитых страниц и передается заказчику.

Порядок проведения экспертизы в каждом случае определяется уровнем решаемой задачи. На первоначальном этапе для оценки уровня задачи эксперты выезжают непосредственно на предприятие ознакомиться с производством, ситуационным планом и определить возможные пути решения проблем. При проведении переговоров на месте определяются объем, направление, перечень документации и план мероприятий, необходимых для проведения технологической экспертизы, выработки рекомендаций и мероприятий по модернизации. Данный этап является очень важным с позиции выработки взаимопонимания при дальнейшей совместной работе.

Далее, после заключения договора, могут проводиться лабораторные исследования по подбору реагентов для процесса, пилотные испытания и т. д.

Лабораторная отработка реагентных режимов может проводиться как на территории ОФ с привлечением ОТК фабрики, так и в лаборатории эксперта (рис. 2) на образцах материалов и пульп, предоставленных заказчиком.

В случае, когда мероприятия по модернизации предполагают использование в технологическом процессе нового для фабрики оборудования, пилотные испытания оборудования по согласованию с заказчиком проводятся непосредственно на фабрике. Пилотные установки включаются параллельно существующим аппаратам

Рис. 2. Лаборатория ЗАО «Гормашэкспорт», г. Новосибирск

Рис. 3. Испытания пилотного тонкослойного сгустителя непосредственно на обогатительной фабрике

в технологическую цепочку, что позволяет оценить работу оборудования в динамике в реальных технологических условиях (рис. 3). Программа подобных испытаний разрабатывается в каждом случае исходя из местных условий, а также целей, которые планируется достичь.

Заключение

Мы рассмотрели вопросы, касающиеся общей организации мероприятий по модернизации и реконструкции действующих предприятий. В частностях вопрос этот объемен и заслуживает отдельных монографий по каждому виду обогащаемого сырья. Это связано как со спецификой перерабатываемых продуктов, так и с многообразием существующих технологий, схем и аппаратов для их обогащения.

Решение вопроса целесообразности тех или иных решений по модернизации основывается на выявлении главных закономерностей и особенностей конкретного процесса, для конкретных производственных условий, с учетом расчетов, лабораторных данных, а при необходимости и данных пилотных испытаний. Важную роль при планировании модернизации и реконструкции действующего производства играют технологическая экспертиза и работы по ее организации и проведению.

Модернизация действующих обогатительных фабрик предполагает как технологические, так и конструкторские решения. В некоторых случаях достаточно лишь определения и расшивки «узких мест» процесса для достижения требуемых результатов по оптимизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шилаев В. П. Основы обогащения полезных ископаемых: Учебное пособие для вузов – М.: Недра, 1986. 296 с.

2. Станкевич И. А. Химпром юрского периода // Химия и жизнь. 2006. № 11. С. 6–11.

3. Барашов Н. Г. Инновационно-технологический кризис как структурная и экономическая проблема // В мире научных открытий. 2010. № 5 (11), часть 2. –Красноярск.

4. Осика Л. Современный инжиниринг: определение и предметная область // Профессиональный журнал. 2010. № 04 (76). С. 10–21.

5. С. Д. Ильенкова, Л. М. Гохберг, С. Ю. Ягудин и др. Инновационный менеджмент: Учебник для вузов / под ред. С. Д. Ильенковой. – 2-е изд., перераб. и доп. –М.: ЮнитиДана. 2003. 343 с.

6. Степаненко А. И., Бауман А. В. Интенсификация процессов глиноземного производства // Алюминий Сибири – 2008 г.: Сборник научных статей / Красноярск: Версо, 2008. С. 385–388.

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ИННОВАЦИОННЫХ РЕШЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЕКТА ОСВОЕНИЯ МИХЕЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ МЕДНО-ПОРФИРОВЫХ РУД

И. А. Алтушкин, Ю. А. Король, А. Е. Череповицын

ЗАО «Русская медная компания», Россия

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»,
г. Санкт-Петербург, Россия

Введение

Уральские медеплавильные заводы испытываю большой дефицит в медном сырье в связи с истощением запасов традиционных медно-колчеданных руд. Наряду с этим в данном регионе расположены медные месторождения с запасами руд, позволяющими обеспечить работу комбинатов на десятки лет. Одной из причин не вовлечения этих руд в переработку является низкое содержание меди в них. Кроме этого, высокие прочностные характеристики руд, отсутствие попутных полезных металлов делают эти месторождения низкорентабельными даже при существующих ценах на медь. Для эффективной отработки подобных руд требуется применение новых инновационных процессов, технологий и оборудования, способных повысить экономическую привлекательность проектов и снизить сроки окупаемости инвестиций. На примере Михеевского месторождения показана возможность успешной реализации проекта за счет использования инноваций.

Михеевское месторождение медно-порфировых руд, находящееся в Челябинской области, имеет запасы 352 млн тонн руды. Особенностью медных руд является их высокая крепость, низкое содержание меди и практически отсутствие попутных металлов.

Использование инновационных технологий и современного оборудования на стадиях добычи руды и ее обогащения позволяет повысить эффективность проекта и довести окупаемость проекта до 10–11 лет.

Запасы меди и проблемы освоения месторождений медно-порфировых руд

По данным министерства природных ресурсов Российской Федерации в соответствии с российской классификацией, объем запасов меди в медных рудах РФ категории $A+B+C_1$ примерно равен 63 млн т. Запасы категории C_2 равны 20 млн т меди. Прогнозные ресурсы меди оцениваются в 66,5 млн т.

В отличие от зарубежных производителей, где большая часть меди добывается из медно-порфировых руд, в РФ около половины разведанных запасов составляют медно-никелевые месторождения Кольского полуострова и Таймырского автономного округа (рис. 1).

Медистые песчаники сосредоточены, в основном, в Читинской области в Удоканской группе месторождений, которые до настоящего времени активно

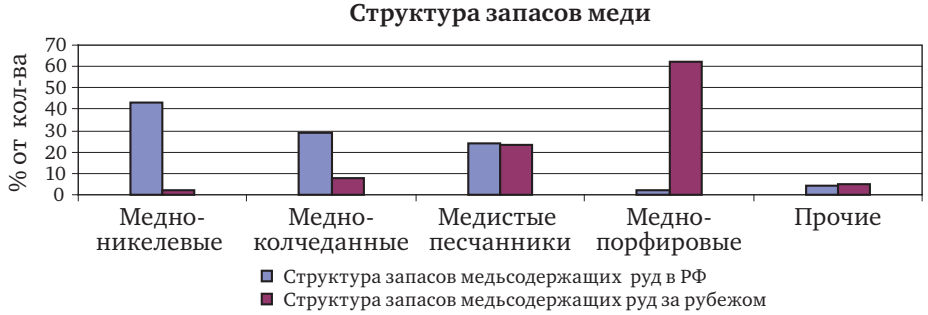


Рис. 1. Структура запасов меди в России и за рубежом

не отрабатываются из-за сложного минералогического состава руд, тяжелейших климатических условий Сибири и значительной удаленностью от существующего перерабатывающего металлургического комплекса

В связи с этим в структуре фактической добычи меди в РФ ее доля из медно-никелевых руд составляет около 70%. Из медных колчеданов, в основном Уральского региона, доля ее добычи приближается к 29%. И если запасы медно-никелевых руд обеспечивают работу металлургического комплекса на 40–50 лет, то для предприятий Урала запасы медно-колчеданных руд будут исчерпаны через 20–30 лет.

Все предприятия Урала по добыче, обогащению и металлургической переработке медьсодержащих руд расположены в так называемых моногородах, экономика которых формируется за счет работающих горно-металлургических комплексов. Угроза прекращения работы этих производств и большие социальные последствия для десятков тысяч работающих и сотен тысяч жителей этих городов требуют поиска и освоения новых источников медного сырья.

Одним из таких источников может являться разведка, добыча и эксплуатация медно-порфировых месторождений. Только на Урале, в пределах одной Челябинской области, запасы и прогнозные ресурсы превышают 800 млн т медно-порфировой руды, в том числе запасы по категории $A+B+C_1$ для Михеевского месторождения достигают 400 млн т, оцененные запасы Томенского месторождения оцениваются в 380 млн т.

Отличительной особенностью руд данного типа в России является низкое содержание полезных компонентов. Если в медно-колчеданных рудах Урала содержание меди колеблется от 1,5 до 3,5%, то в медно-порфировой руде оно находится в пределах от 0,3 до 0,5%.

Для примера, содержание меди в отвальных шлаках существующих металлургических переделов, как правило, от 0,4 до 0,6%, а содержание меди в хвостах обогатительных фабрик находится в интервале 0,2–0,5%. Из этого вытекает, что использование традиционных имеющихся в России технологий для данного типа руд невозможно как по техническим возможностям, так и по экономическим соображениям.

Кроме этого, порфиры Южного Урала практически не содержат других попутных металлов в количествах, позволяющих повысить эффективность переделов за счет их попутной добычи.

Физические и химические свойства медно-порфировых руд, их высокая твердость, низкое содержание основного металла – меди, количества попутных металлов на грани чувствительности основных аналитических приборов, низкая контрастность руд требуют разработки инновационных решений в областях эффективной добычи руды, ее обогащения и последующей переработки.

Возникает ситуация, что при острейшем дефиците медьсодержащего сырья для горно-металлургических предприятий Уральского региона разведанные запасы медно-порфировых руд не вовлекаются в сферу добычи и переработки минеральных ресурсов.

Для повышения комплексности использования природных ресурсов, обеспечения деятельности обогатительного и металлургического комплексов, сохранения традиционных мест расположения предприятий и обеспечения жизнедеятельности моногородов требуется решение следующих проблем:

- разработка инновационных технологических процессов по эффективной добыче порфировых руд с максимальным извлечением полезного компонента при минимальном разубоживании руды в условиях отсутствия внешних отличительных признаков между рудой и пустой породой;
- поиск и разработка новых способов дробления и измельчения руд с целью минимизации расходов энергоресурсов для этих целей;
- разработка новых инновационных технологий обогащения медно-порфировых руд, содержащих значительные количества окисленных, рыхлых и других типов руд;
- разработка новых технических решений обогатительных процессов для максимального извлечения полезных компонентов из руд с их низким содержанием;
- изучение передового мирового опыта в вопросах горно-обогатительного оборудования с целью его адаптации для решения выше указанных проблем или разработка нового добычного и обогатительного оборудования, обеспечивающего его эффективное применение.

Инновационные проектные решения при освоении Михеевского месторождения

Далее, на примере освоения Михеевского месторождения покажем использование инновационных подходов для решения выше указанных проблем.

Михеевское месторождение медно-порфировых руд расположено на территории Варненского муниципального района Челябинской области.

В соответствии с утвержденным протоколом, балансовые запасы составляют 352 млн тонн двух типов руд, в том числе 10,3 млн тонн – окисленные руды и 341,7 млн тонн – первичные сульфидные руды. Количество меди в руде равно 1,6 млн тонн. Среднее содержание молибдена составляет 40 г/т, золота – 0,14 г/т и серебра – 1,23 г/т.

Содержания попутных металлов находятся за гранью их извлечения существующими обогатительными и металлургическими процессами. В России, да и за рубежом, золото с содержанием ниже 0,2 г/т в сульфидных и окисленных рудах специальным образом не извлекается и не концентрируется. Аналогичная ситуация и для серебра, и для молибдена.

Использование традиционных технических решений в выделении этих элементов приводит к получению низкокачественных продуктов, имеющих крайне ограниченный спрос при больших дополнительных передельных затратах не окупающих попутную добычу металлов из бедных руд рассматриваемого месторождения.

Для решения вышеуказанных проблем были использованы следующие инновационные решения:

- проектирование рудника и обогатительной фабрики на высокую мощность с использованием горной техники и обогатительного оборудования высокой удельной производительности;
- размещение дробильного комплекса в карьере с целью его естественного заглубления и использования пространства карьера;
- сбор и использование всех карьерных и подотвальных вод для внутреннего водопотребления обогатительной фабрики;
- использование эффективного современного дробильно-измельчительного оборудования;
- сочетание схем обогащения сульфидных руд с гидрометаллургической переработкой окисленных руд;
- оптимизация соотношения первичных и вторичных (смешанных) руд в шихте обогатительного цикла;
- использование новых реагентов и высокой тонины помола для повышения извлечения полезных компонентов и достижения высокого качества медного и молибденового концентратов;
- максимальная автоматизация ведения горных работ с организацией компьютерного учета всех производственных циклов как при планировании, так и при практическом их осуществлении.

Учитывая небольшую глубину залегания рудных тел, предполагается отработка этого месторождения открытым карьером (рис. 2).

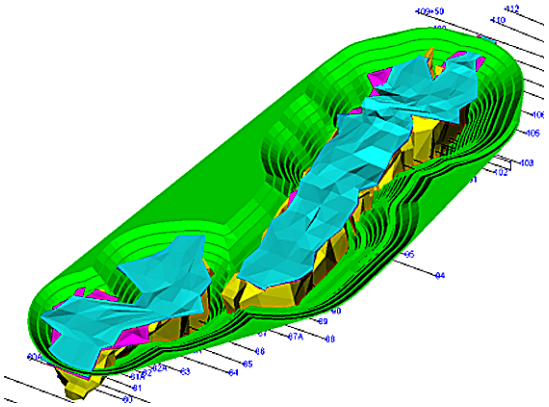


Рис. 2. Оптимизированные границы карьера Михеевского месторождения

Руководствуясь экономической эффективностью, производительность рудника принята на уровне 18 млн т руды в год.

В соответствии с техническими условиями обогащения медно-порфировых руд, предполагается совместная переработка разных типов руд при их одновременной загрузке в производство.

В основе проектирования карьера было принято бортовое содержание меди 0,2 % для сульфидных руд, 0,25 % для смешанных руд и 0,5 % для окисленных руд. Разубоживание было учтено в размере 10 %, и потери руды предполагаются в размере 5 %.

В соответствии с предполагаемыми проектными решениями по отработке Михеевского месторождения, ожидается добыча и переработка 377,8 млн тонн товарной руды, содержащей 1 535,3 тыс. т меди, при среднем содержании меди в руде 0,41 %.

При добыче этого количества руды будет извлечено 319,9 млн $м^3$ горной массы, в том числе вскрыши скальных пород – 142,5 млн $м^3$, вскрыши рыхлых пород – 38,4 млн $м^3$.

Из всего объема руды, около 10,8 млн тонн окисленной руды предполагается перерабатывать по гидрометаллургической схеме методом кучного выщелачивания, остальная руда будет переработана на вновь построенной обогатительной фабрике мокрого флотационного обогащения.

В целом по месторождению коэффициент вскрыши составит 0,48 $м^3$/т руды, что является одним из основных условий эффективной реализации проекта.

Срок отработки месторождения по представленному графику составит 28 лет с учетом трехлетнего периода строительства, завершением всех проектных работ и выполнения госэкспертизы проекта.

Результаты балансовых опытов по флотационному обогащению хорошо согласуются с данными, полученными в коллективном цикле и цикле селекции медно-молибденового концентрата. Извлечение в коллективный концентрат, содержащий 20,3 % меди и 0,14 % молибдена, составило 78,1 % меди и 53,87 % молибдена. Извлечение золота в коллективный концентрат было равно ~55 %, серебра ~50 %.

С целью улучшения экономических показателей обогатительных процессов и осуществления самой возможности переработки медно-порфировых руд с содержанием меди 0,4–0,5 % при возможных колебаниях мирового рынка по ценам и спросу на цветные металлы компанией ЗАО «Михеевский ГОК» продолжаются исследовательские работы по следующим направлениям:

- разработка, поиск и исследования по применению высокопроизводительного оборудования в процессах дробления и измельчения руды Михеевского месторождения, обладающей вдвое большей крепостью по сравнению с аналогичными порфировыми рудами;
- применение дробильно-измельчительного оборудования с низкими удельными энергетическими затратами с целью экономии электроэнергии;
- повышение извлечение меди до 85 %;
- обеспечение возможности получения кондиционного молибденового концентрата;
- уменьшение водопотребления в технологической схеме и обеспечение замкнутого водооборота;
- получение медного концентрата с содержанием меди не ниже 25 % при сохранении высокого уровня извлечения;
- вовлечение в переработку смешанных рыхлых руд с допустимыми технико-экономическими показателями;
- упрощение технологических схем и цепочек оборудования с целью минимизации капитальных вложений;
- применение новейших типов обогатительного оборудования мировых производителей для уменьшения трудозатрат и повышения производительности труда.

После проведенного анализа альтернативных технологий было отдано предпочтение технологии кучного выщелачивания окисленной части руд.

Применение данной открытой гидрометаллургической схемы для предприятий, расположенных в засушливых климатических зонах с длительным сезоном среднесуточных температур ниже +13 °С, и для большого объема ежегодной переработки медно-порфировых руд с содержанием меди ниже 0,5 % не характерно и практически не имеет российских аналогов.

В то же время данная технология позволяет на несколько порядков сократить удельные расходы по электроэнергии для дробления и измельчения руд, повысить комплексность использования сырья по извлечению в готовую продукцию меди, молибдена и, возможно, и золота, и рения.

Для разработки технологии кучного выщелачивания и выполнения технологического регламента ЗАО РМК заключило ряд договоров с ЗАО «Полиметалл Инжиниринг», ОАО «ИРГИРЕДМЕТ» и фирмой Outotec.

На результатах НИР обоснован выбор оптимального способа и режимов переработки окисленных руд Михеевского месторождения, выбрано оборудование, составлена принципиальная технологическая схема переработки руды.

По результатам проведенных технологических исследований и выполненным регламентным работам финской фирмой Outotec выполнен базовый проект горно-обогатительного комплекса Михеевского ГОКа, в котором были уточнены и дополнены работы по оптимизации технологических решений и выбору эффективного оборудования.

Проект технологической схемы обогатительной фабрики был подготовлен компанией на основе результатов испытаний дробления, измельчения и флотации, выполненных «Механобром», AMMTEC, KHD и другими организациями.

При выборе основного обогатительного оборудования компания руководствовалась и руководствуется следующими основными моментами:

– максимальные технико-экономические показатели оборудования;
– максимальная удельная мощность и производительность;
– удобство монтажа, ремонта и обслуживания;
– обеспечение безопасных условий работы как для обслуживающего персонала, так и для окружающей природной среды;
– закупаемое оборудование должно соответствовать самым последним мировым достижениям как по технологическим показателям, так и по исполнению машин и механизмов.

Это наиболее актуально для дробления и измельчения крепких руд Михеевского месторождения. Показатели по энергосбережению по выбранным типам дробилок и мельниц и их единичная мощность лучше показателей аналогов в России на рудниках цветной металлургии более чем в разы и превышают показатели по зарубежным предприятиям.

Рис. 3. Рудник и объекты инфраструктуры на начало и конец отработки месторождения

Использование высокоэффективного оборудования позволяет добиться и высоких показателей по качественной переработке руд с максимальной комплексностью использования природных ресурсов при переработке очень бедных медно-порфировых руд.

На рисунке 3 показаны модели размещения горно-капитальных объектов открытого рудника по состоянию на первые годы строительства и конец отработки Михеевского месторождения медно-порфировых руд.

Как видно из рисунка, все объекты инфраструктуры предприятия находятся в непосредственной близости от промплощадки. Снабжение электроэнергией будет осуществляться от линии ЛЭП 110кВ, с железной и автомобильной дорогами предприятие планирует соединиться соответствующими ответвлениями. Воду для питьевых целей планируется обеспечить с подруслового водозабора реки Карталы-Аят. Воду для производственных нужд предполагается обеспечить из реконструированного водохранилища на реке Карталы-Аят и подземных вод не питьевого качества в пределах 20 км зоны от промплощадки. Для обеспечения предприятия природным газом предполагается подключение к магистральному газопроводу, проходящему в непосредственной близости от будущего предприятия.

Экономические показатели реализации инновационных решений

Общий объем инвестиций в проектирование и строительство Михеевского ГОКа составит 21 712,9 млн руб., или 723,8 млн долл., в том числе оборудование – 8 169,0 млн руб.

При выполнении экономического анализа эффективности инвестиционных вложений были выполнены расчеты в двух вариантах (табл. 1).

Таблица 1

Сравнительная экономическая эффективность вариантов освоения Михеевского месторождения

Показатель	Ед. изм.	**Вариант 1**	**Вариант 2**
Извлечение меди из первичной руды	%	78	85
Извлечение меди из окисленной руды	%	65	65
Капитальные вложения			
Рудник	млн долл.	166,736	166,736
Фабрика	млн долл.	506,632	452,868
НИР, ПИР, лицензии	млн долл.	50,396	50,396
Итого капитальные вложения	млн долл.	**723,764**	**670,000**
Цены			
медь	долл./т	6 000	6 000
золото	долл./гр	32,2	32,2
серебро	долл./гр	0,48	0,48
Скидки на переработку			
Т/С	долл.	60	60
R/C	долл.	0,06	0,06
Оплачиваемая медь за минусом	%	1	1
Оплачиваемое серебро за минусом	%	30	30
Курс рубля к долл.		30	30
Процент по кредитам	%	10	10
Коэффициент дисконтирования	%	11,55	11,55
Итоги расчетов			
Переработка руды	млн смт	367,878	377,804
Медь, извлеченная в товарную продукцию	тыс. т	1 167,435	1 305,009
Прибыль нарастающим итогом	млн долл.	1 082,8	1 891,6
NPV	млн долл.	489,7	895,1
IRR	%	19,9	24,1
Дисконтированный срок окупаемости	лет	13,7	11,4

В первом варианте показаны технико-экономические и финансовые результаты при осуществлении проекта на достигнутых технологических показателях при стандартном решении обозначенных проблем. Во втором варианте экономических расчетов сделан экономический прогноз по результатам проводимых НИР

по совершенствованию технических решений и использованию инновационных решений по выбору оптимального и эффективного оборудования и технологических схем.

Результаты экономических расчетов показывают, что с использованием инновационных решений экономические показатели растут: чистый дисконтированный доход (ЧДД) вырастет более чем 1,8 раза, внутренняя норма доходности возрастет на 121%, что показывает лучшую динамику роста инвестируемого капитала, а срок окупаемости снизится более чем на 2 года.

Выводы

Истощение сырьевой базы для уральских предприятий, перерабатывающих медные концентраты, стремление сохранить металлургические мощности градообразующих предприятий приводит к необходимости поиска и освоения новых источников медного сырья.

Одним из таких источников могут являться медно-порфировые руды, располагающиеся в меридиальном направлении вдоль уральского хребта.

Вовлечение данного типа руд в переработку на существующих обогатительных мощностях невозможно из-за крайне низкого содержания меди в руде и чрезвычайно высокой прочности руд. В связи с этим требуется разработка новых подходов в обогащении данного типа руды с использованием самого современного инновационного высокопроизводительного оборудования.

Русская медная компания активно занимается разработкой новых технологий и проектных решений с целью обеспечения освоения двух лицензированных месторождений Михеевское и Томенское, находящихся в Челябинской области. Суммарные запасы по этим объектам достигают 800 млн т руды. Среднее содержание меди в руде равно 0,4%.

Выбранные компанией направления НИР, проектных разработок и инновационных решений уже сейчас позволяют существенно улучшить технико-экономические показатели проекта.

Из сравнительной таблицы экономической оценки двух вариантов видно, что инновационное развитие выражается более высокой коммерческой эффективностью, по ЧДД второй вариант больше первого на 406 млн долл., срок окупаемости инвестиций сокращается с 13,7 до 11,4 лет.

По результатам выполненных расчетов оправдано продолжение финансирования работ по повышению проектных показателей Михеевского горно-обогатительного комбината и отмечается целесообразность ускорения работ по освоению данного месторождения на базе инновационных технологий и современного высокопроизводительного оборудования.

РОЛЬ КАЧЕСТВА ЖИЗНИ В ФОРМИРОВАНИИ ТЕРРИТОРИАЛЬНОГО ИННОВАЦИОННОГО КЛАСТЕРА

В. В. Медведев

Глава ЗАТО г. Железногорск, Россия

Активный переход экономики России на инновационный путь развития предполагает поиск новых направлений решения поставленных задач. Одним из таких важнейших направлений является использование потенциала районов, отнесенных к ЗАТО (закрытые административно-территориальные образования), среди которых в настоящее время насчитывается 42 закрытых территориально-административных образования, относящихся к Министерству обороны, Росатому – 10, и Роскосмосу – 1. Сформированные преимущественно в период 1950–1980-х годов, они обладают специфическими особенностями, позволяющими развить имеющийся у них инновационный потенциал, обеспечить рост промышленного производства, выпуск конкурентоспособной продукции и, в конечном счете, обеспечить качество жизни их населения. Среди ЗАТО можно выделить отдельную группу районов, относящихся к ГК «Росатом» [1]. Анализ ретроспективы и оценка современного состояния развития ЗАТО позволяют выделить их особенности с точки зрения возможности включения в инновационное развитие страны и регионов:

1. Градообразующей основой выделенных ЗАТО являются предприятия оборонной промышленности, специализацией которых являются ядерные технологии, где Россия сохраняет лидирующие позиции в мире.

2. Созданная система замыкания ядерного топливного цикла, обеспечивающая безопасность использования ядерной энергетики, имеет долгосрочную перспективу. Так, на ФГУП «Горно-химический комбинат» (ГХК) осуществляются услуги по хранению отработанного ядерного топлива, по переработке, в том числе в рамках программ лизинга топлива, по производству перспективных видов МОКС-топлива.

3. Базовые предприятия ЗАТО имеют потенциал реализации двойных технологий, выпуска высокотехнологичной гражданской продукции в пропорции 50/50, что определено в Стратегии развития оборонных предприятий.

4. Сохраненный научный потенциал ЗАТО, непосредственно участвующий в создании и развитии новых технологий, воспроизводится на базе ведущих вузов и отраслевых научных центров. Например, практически в каждом ЗАТО имеются или крупные научно-исследовательские институты (Саров, Снежинск), или филиалы ведущих вузов страны (Северск, Озерск и др.), с которыми установлены устойчивые связи.

5. В ряде ЗАТО представлены предприятия других оборонных отраслей, формирующих объединенный научный потенциал инновационного развития. Среди этих городов уникальным является г. Железногорск, базовыми предприятиями которого, кроме ФГУП «ГХК», являются также ОАО «Информационные спутниковые системы» (ИСС), выступающее головной организацией в космической отрасли страны по созданию автоматических космических аппаратов (около 70% доля на внутреннем рынке, 7% мирового рынка) и новое производство ОАО «Завод полупроводникового кремния», имеющее большие перспективы в экспортном производстве и создании производственных цепочек.

6. Для ЗАТО характерен высокий образовательный уровень населения, значительная доля научных работников. Так, в г. Новоуральске в отраслевом научно-промышленном комплексе работает около 100 докторов и кандидатов наук.

7. В ЗАТО исторически сложился высокий уровень жизнеобеспечения населения, создана особая культурная среда, что способствовало, несмотря на закрытый режим, сохранению кадров и обеспечению роста научного потенциала.

Роль закрытых территориальных образований в социально-экономическом развитии регионов и страны определяется их возможностями и направлениями

использования высокого совокупного научного потенциала. Решая задачи обороноспособности страны, данные регионы имеют возможности:

- наращивания своего научного потенциала (потенциал роста), использования сложившихся научных школ при сокращении государственного оборонного заказа в интересах инновационного развития регионов и страны;
- коммерциализации двойных технологий на базе создаваемых инновационных предприятий малого и среднего бизнеса;
- развития компактных промышленных агломераций (потенциал расширения производства). Так, многие ЗАТО имеют в своем составе сельские населенные пункты, единую территорию, органы местного самоуправления и т. д. Это позволяет расширять производственную базу, создавать новые организационные формы социально-экономического развития муниципальных районов;
- использовать финансовые ресурсы, определенные государственной поддержкой функционирования ЗАТО, потенциал госкорпораций и других форм, определенных стратегиями инновационного развития страны.

Особое значение это имеет с учетом задач перевода экономики страны на инновационный путь развития. В настоящее время в России формируется национальная инновационная система, отрабатываются механизмы инновационного развития на локальных территориях. Приняты меры поддержки городам, получившим статус наукограда, созданы особые экономические зоны технико-внедренческого типа. Как ведущий центр инновационного развития страны создается инновационный центр Сколково (табл. 1). Условия, предусмотренные для Сколково, распространяются на отдельные территории, заключившие договора с ним. Предусматривается, что в дальнейшем этот опыт должен получить распространение. В исследовании, посвященном кластерному развитию ЗАТО, обосновывается, что в рамках реализации инновационной стратегии развития России специальные районы имеют все необходимые предпосылки стать центрами инновационного развития.

Таблица 1

Бюджетное финансирование инновационной инфраструктуры, млрд руб.

	2010	2012	2015
Сколково	3,99	10	20
Технико-внедренческие зоны	7,7	10	11,8
Инновационные кластеры	0,54	1	5
Наукограды	0,1	1	10

Особенности и перспективы социально-экономического развития ЗАТО позволяют выделить их как специальные районы, обладающие высоким научным потенциалом, связанным с развитием критических технологий, входящие в федеральные технологические платформы и обладающие потенциалом формирования нового бизнеса мирового уровня. Необходимость выделения специальных районов как особых объектов управления предопределяется потенциалом их влияния на экономику регионов, возможностью отработки современных форм инновационного развития на основе государственно-частного партнерства и дальнейшим распространением полученного опыта. Специальные районы – ЗАТО – могут выступать как «точки инновационного роста» и полигон отработки механизма инновационного развития региона.

На формирование и развитие инновационного кластера оказывают влияние многие факторы. Представленные в таблице 2 факторы сгруппированы по основным направлениям, имеющим определяющее значение в формировании инновационной структуры ЗАТО: представление его как центра инновационного развития; потенциал кооперационных связей и база для создания малых инновационных предприятий; инфраструктурное обеспечение жизненного цикла инновационных проектов (научные исследования – производство – коммерциализация); кадровое обеспечение, рассматриваемое как основное условие реализации новых форм организации промышленного производства, обеспечение высоких стандартов жизнеобеспечения населения ЗАТО.

Таблица 2

Факторы, оказывающие влияние на социально-экономическое развитие специальных районов (ЗАТО)

Направления	Факторы
Центр инновационного развития – «точки роста»	Конкурентоспособность базовых предприятий на отечественном и мировом рынках
	Развитие и рост научного потенциала, устойчивые связи с отраслевыми НИИ и учреждениями РАН
	Производственный потенциал и перспективы его развития
	Потенциал международного взаимодействия
	Потенциал двойных технологий
Центр кооперационных связей	Возможность развития аутсорсинговых связей
	Возможность развития малых инновационных предприятий
	Финансовая поддержка развития инновационных технологий (совместное участие)
Агломерационное развитие	Потенциал развертывания производственных цепочек
	Наличие и доступность территорий для развития производств
Инфраструктурное обеспечение	Развитость транспортной инфраструктуры
	Энергетическое обеспечение
	Уровень развития инновационной инфраструктуры по всему инновационному циклу
Кадровое обеспечение	Образовательный и профессиональный уровень населения
	Устойчивые взаимосвязи с ведущими вузами страны и региона
	Активная кадровая политика базовых предприятий
Обеспечение высоких стандартов качества жизни населения	Развитость инфраструктуры досуга
	Малоэтажное строительство
	Обеспеченность жильем молодых специалистов
	Развитость здравоохранения, обеспеченность детсадами и т. д.

Рассмотренные факторы являются основой определения направлений, показателей, мероприятий, включаемых в программы социально-экономического развития ЗАТО и формирования кластерных структур.

В настоящее время в России формируется перечень пилотных программ развития инновационных территориальных кластеров (ИТК), под которыми понимается совокупность размещенных на ограниченной территории предприятий и организаций (участников кластера). Она характеризуется наличием объединяющей участников кластера научно-производственной цепочки в одной или нескольких отраслях (ключевых видах деятельности); механизма координации деятельности и кооперации участников кластера; синергетического эффекта, выраженного в повышении экономической эффективности и результативности деятельности каждого предприятия или организации за счет высокой степени их концентрации и кооперации.

На основе анализа отечественного опыта функционирования ЗАТО, зарубежного опыта создания локальных территориальных инновационных образований обоснована необходимость учета особенностей развития специальных районов при разработке программ развития ИТК:

1. Следует в таких образованиях делать акцент на научно-инновационную деятельность. Так как только наличие высокого уровня научного потенциала, развитие исследований и разработок по использованию военной техники в гражданских отраслях позволит решать поставленные перед ЗАТО задачи по инновационному развитию.

2. Цели ИТК должны быть расширены за счет создания и распространения инновационных технологий в регионе и стране. ИТК должны выступать как «точки инновационного роста».

3. Необходим новый взгляд на оценку синергетического эффекта. В концентрированном территориальном образовании формируется дополнительный эффект за счет совместной деятельности достаточно большой группы ученых и специалистов (создание новых знаний).

4. Особое значение при формировании ИТК должно быть уделено качеству жизни населения, которое по своим стандартам должно превышать среднероссийский уровень (обеспеченность жильем и другими объектами социальной инфраструктуры, уровень заработной платы).

В рассмотренной концепции кластерного развития специальных районов нашли отражение вышеизложенные положения. Концепция включает: цели кластерного развития, основные направления и требования к кластерной структуре, принципы реализации кластера, инструменты управления социально-экономическим развитием и ресурсного обеспечения.

К основным целям формирования кластерной структуры можно отнести:

– развитие и использование научного потенциала участников кластерной структуры;
– диверсификацию и коммерциализацию инновационных технологий, формируемых на базовых предприятиях ЗАТО;
– развитие инновационных производств на базе технологических цепочек с использованием агломерационных эффектов.

Формирование кластера должно базироваться на следующих принципах:

- реализация потенциала специального района как инновационного центра для региона;
- реализация преимуществ, заложенных во взаимодействии с госкорпорациями, участием в федеральных программах, технологических платформах;
- использование кластерной структуры для организационного преобразования базовых предприятий;
- комплексный подход к развитию кластера с решением проблем достижения высоких стандартов качества жизни населения.

К инструментам формирования кластерной структуры можно отнести создание в его рамках развитой инновационной инфраструктуры (центра трансфера технологий, технопарка, промышленного парка и др.). Так, в рамках инновационного территориального кластера г. Железногорск формируется энерго-космический кластер, в структуру которого входит промышленный парк и другие объекты инновационной инфраструктуры. На двух промышленных площадках планируется размещение более 50 инновационных предприятий с созданием около 2,5 тыс. рабочих мест. Новые предприятия должны отвечать требованиям инновационного развития, а общая стоимость проектов в сфере космических и ядерных технологий до 2020 года составит более 110 млрд рублей.

В основе формирования и развития инновационного территориального кластера должны лежать программы инновационного развития базовых предприятий, определенные решением Правительственной комиссии по высоким технологиям и инновациям (от 3 августа 2010 г.) [2, 3]. Особенность таких программ заключается в том, что осуществляется оценка технологического уровня предприятий по сравнению с лучшими отечественными и зарубежными аналогами. Они должны включать в себя комплекс мероприятий, направленных на разработку и внедрение новых технологий, вывод на рынок новых продуктов и услуг, а результативность экономической деятельности должна ориентироваться на достигнутые в мировой практике показатели. При формировании ИТК, где определяющими являются программы инновационного развития базовых предприятий, необходимо интегрировать разрабатываемые инновационные технологии в структуру кластерных образований. В системе оценки эффективности инновационного развития предприятий включены показатели по развитию НИОКР, показатели технологического лидерства и др. В структуре программ – разделы по взаимодействию с ведущими вузами, научными организациями, малыми и средними инновационными предприятиями.

Все эти направления инновационной деятельности напрямую связаны с концептуальными положениями формирования инновационного территориального кластера, и на территории ЗАТО возникает возможность комплексного подхода к инновационному развитию предприятий и социально-экономическому развитию ЗАТО. Без решения социальной составляющей реализация программ инновационного развития предприятий невозможна, что находит отражение в структуре развития ИТК.

Многие показатели эффективности предприятий и ИТК могут быть сквозными и на основе имеющихся методических рекомендаций по разработке ИТК, экспертных оценок выделена группа показателей, которую можно рассматривать как результирующую по выделенным направлениям: научно-исследовательское, производственное, развитие инфраструктуры, развитие малого и среднего инновационного предпринимательства, кадровое обеспечение, качество жизни населения. Среди предлагаемых показателей следует обратить особое внимание на такие показатели, как выпуск несырьевой продукции на внутреннем и внешних рынках, объем выпускаемой продукции на одного работающего. Для вновь создаваемого инновационного предприятия производительность труда должна составлять не менее 3–4 млн рублей, что позволит решить проблему уровня заработной платы, которая должна иметь 100 % превышение по соотношению со средней заработной платой в регионе. В систему показателей включены: уровень развития кооперационных связей, интегрированность в международные научно-производственные цепочки и др.

Принятие решения о создании кластера осуществляется инициативной группой под руководством администрации ЗАТО на основе аналитического материала, отражающего соответствие основных направлений развития кластера современным требованиям инновационного развития страны. Для энерго-космического кластера это критические технологии, федеральные технологические платформы и т.д. Параллельно оценивается потенциал социально-экономического развития муниципального образования, ключевых предприятий и программы их инновационного развития.

Так, основой создания энерго-космического кластера является реализация базовыми предприятиями инвестиционных проектов в рамках федеральных программ развития атомной и космической отраслей (табл. 3).

Таблица 3

Крупные инвестиционные проекты базовых предприятий

Предприятия	Общая стоимость проектов, млрд руб.	Создание рабочих мест
ФГУП «Горно-химический комбинат»	свыше 35	более 100 человек
ОАО «Информационные спутниковые системы имени академика М. Ф. Решетнева»	свыше 20,0	более 2000 человек
ОАО «Завод поликристаллического кремния»	15	более 1000 человек

После принятия решения по формированию кластера проводятся более детальные исследования стратегии развития. Определяются основные структуры его формирования с учетом реализации основных принципов кластерного построения. Так, прослеживаются производственно-технологические цепочки и потенциал развития малого и среднего предпринимательства, формируется инновационная инфраструктура, разрабатываются базовые целевые программы, оцениваются отечественный и зарубежноый рынок. По основным направлениям кластерного развития формируются целевые программы (рис. 1).

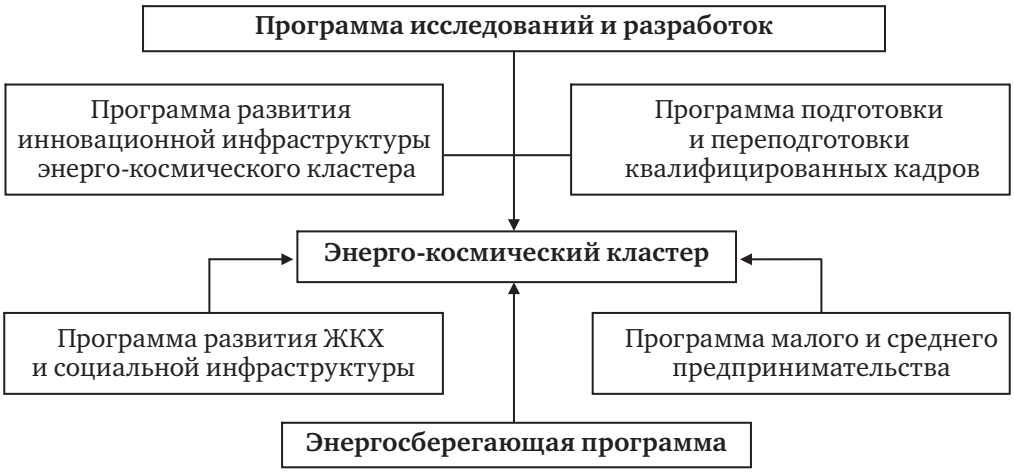


Рис. 1. Основные программы развития энерго-космического кластера

Из приведенных программ видно, что основное внимание при формировании кластера уделяется проблемам социально-экономического развития, повышению качества жизни населения ЗАТО.

В дальнейшем формируется система управления кластером с включением основных участников и заинтересованных сторон (стейхолдеров), уточняются финансовые ресурсы и разрабатываются необходимые меры государственной поддержки (стимулирования инновационной деятельности). Основными функциями управляющей компании является: экспертная оценка проектов, методическое обеспечение формирования кластера; аналитическое обоснование принимаемых решений; маркетинговые исследования, информационное обеспечение. Данные функции распределяются по структурным подразделениям. На этом этапе уточняются необходимые финансовые ресурсы, их источники, меры государственной поддержки и разрабатываются показатели мониторинга. Показатели эффективности энерго-космического кластера ЗАТО представлены в таблице 4.

Таблица 4

Система критериев и показателей, определяющих эффективность функционирования инновационного территориального кластера

Направления	Критерии	Данные ЗАТО
Научно-исследовательское	объем затрат на исследования и разработки, млн руб.	250
	удельный вес инновационной продукции, %	45
	число исследователей в рамках кластерной структуры, чел.	250
Производственно-технологическое	выпуск несырьевой продукции на внутреннем рынке, млрд руб.	40
	выпуск несырьевой продукции на внешнем рынке, млрд. руб.	10
	объем выпускаемой продукции на одного работающего, млн руб.	3-4 млн руб.
	уровень развития кооперационных связей, % в общем объеме	15
	интегрированность участников кластера в международные научно-производственные цепочки, % объемов производства	10
Развитие инфраструктуры	объем финансовых ресурсов, направляемых на развитие инновационной инфраструктуры, млн руб.	7000
Развитие малого и среднего инновационного предпринимательства	число малых и средних инновационных компаний, кол.	50
	доля малых и средних инновационных компаний в выпуске продукции кластера, %	7
	удельный вес занятых на малых инновационных предприятиях, %	12–14
Кадровое обеспечение	удельный вес высококвалифицированных работников, %	70
	число созданных высококвалифицированных рабочих мест	2000
	число студентов на 1000 жителей, чел.	40
Качество жизни населения	уровень заработной платы по соотношению с средней по региону, %	100 % превышение
	обеспеченность жителей жилой площадью, кв. м/чел.	с 23,4 до 25,5
	объем социальной инфраструктуры на одного жителя, млн руб.	0,07
	обеспеченность детскими садами, %	с 89 до 95
	индивидуальное жилье (малоэтажное), %	3

Выделенные направления отражают важнейшие результаты функционирования кластера, обеспечивают взаимосвязь показателей инновационного развития базовых предприятий [2, 3] и социально-экономического развития территории ЗАТО. Особое внимание при этом должно уделяться условиям жизнедеятельности населения как основы кадрового обеспечения инновационного развития наукоемких производств. Высокие стандарты качества жизни должны соответствовать уровню реализуемых проектов и привлекаемых высококвалифицированных кадров.

Из приведенных показателей можно также сделать выводы о направлениях, необходимых для дальнейшего развития кластера и в частности, по показателям качества жизни населения.

ЛИТЕРАТУРА

1. ЗАТО атомной отрасли./ http://www. rosatom.ru

2. Методические материалы по разработке программ инновационного развития акционерных обществ с государственным участием, государственных корпораций и федеральных государственных унитарных предприятий. – Распоряжение Минэкономразвития № 3р-ОР от 31.01.11.

3. Методические материалы по разработке плана по участию акционерного общества с государственным участием, государственной корпорации, федерального государственного унитарного предприятия, реализующего программу инновационного развития, в деятельности технологических платформ по приоритетным для компании направлениям технологического развития на 2012 г. – Минэкономразвития. – 2012 г.

МОДЕРНИЗАЦИЯ И ИННОВАЦИОННОЕ РАЗВИТИЕ ЭКОНОМИКИ СЕВЕРА

Н. Г. Шишацкий, В. И. Кирко
ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет»,
г. Красноярск, Россия

В статье рассматриваются проблемы развития экономики Севера в условиях структурных преобразований. Формулируются принципы новой социально-экономической политики на Севере, предлагаются подходы к созданию механизма защиты исконной среды обитания и традиционного образа жизни коренных народов при промышленном освоении Севера.

Ключевые слова: территории традиционного природопользования, коренные малочисленные народы Севера, этноэкологическая экспертиза инвестиционных проектов, функциональное зонирование северных территорий.

В стратегии экономического развития России на ближайшее десятилетие и более отдаленную перспективу вопросы модернизации экономики северных территорий и перехода ее на инновационный путь развития занимают особое место.

В настоящее время северные территории являются основной кладовой минерально-сырьевых ресурсов страны. Здесь, по имеющимся оценкам, сосредоточено до 80% всех полезных ископаемых России. При этом на северных территориях проживает менее 10% населения страны, но здесь производится свыше 20% валового внутреннего продукта, четверть промышленной продукции, десятая часть продукции животноводства, выполняется почти треть всех строительных работ, добывается более 90% природного газа и 75% нефти, почти 100% всех российских алмазов и платиноидов, 90% никеля и меди, 83% серебра, более 60% золота.

Север в целом выпускает промышленной продукции на душу населения в два раза больше, чем в среднем по стране. Колоссальны потенциальные возможности Северного морского пути. Согласно расчетам Минтранса России, грузопоток Северного морского пути к 2020 году превысит 50 млн тонн (сейчас менее 2 млн тонн) [1]. Здесь проживает большая часть малочисленных народов, сохранивших свой традиционный образ жизни. Север – это и уникальный природный комплекс, являющийся глобальным экологическим резервом не только России, но и всей планеты. Северные территории не утратят своей геостратегической роли и в обозримой перспективе, поскольку борьба за природные ресурсы, воду, лесные ресурсы и т.п. в мировой экономике будет только обостряться. Противостоять таким угрозам и вызовам Россия может, опираясь лишь на современную экономику, в том числе и в регионах Севера.

Возрастающее значение Севера для развития экономики России требует сбалансированного решения как важнейших экономических задач, связанных с дальнейшим освоением природных богатств этих территорий, так и социальных вопросов, касающихся качества жизни и интересов коренного и укорененного здесь населения.

В связи с этим требуется совершенствование концептуальных основ освоения территории и природных ресурсов, методологии оценки социально-экономического потенциала и разработка методических положений комплексной оценки природных ресурсов.

Нельзя не сказать, что в последние годы усилено внимание органов государственной власти Российской Федерации к решению проблем социального и экономического развития северных территорий. В 2008 году утверждены «Основы государственной политики Российской Федерации в Арктике на период до 2020 года и на дальнейшую перспективу» [2], в 2009 году – «Стратегия социально-экономического развития Дальнего Востока и Байкальского региона на период до 2025 года» [3], а в 2010 году – «Стратегия социально-экономического развития Сибири до 2020 года» [4]. Однако их реализация разворачивается очень медленно.

Обобщение подходов изложенных в научной литературе [5, 6], а также богатого (как позитивного, так и негативного) опыта развития северных территорий в нашей стране (в дореволюционный, советский и постсоветский периоды) и опыта зарубежных

северных стран (Канады и Скандинавии) позволяет выделить и сформулировать следующие принципиальные положения современного подхода к развитию северных территорий:

1. Нуждается в замене парадигма развития северных территорий. Необходим переход от стратегии «освоения» к стратегии «обживания». В экономической теории в советский период под «процессом освоения» понимались: взаимодействие общества и природы; освоение ресурсов; территориальная организация хозяйства; социально-экономическое развитие; размещение производительных сил, которые в разной степени отражали отдельные стороны данного процесса.

В современных условиях, наряду с освоением природных ресурсов, требуется «обживание» тех или иных северных регионов. Данный процесс рассматривается как система социальных и экономических отношений по поводу освоения территории и природных ресурсов, представляющих собой взаимодействие частных типов освоения (промышленного и транспортного) и заселения определенной территории для использования ее ресурсного потенциала в хозяйственных целях, с учетом интересов коренных жителей и оценки последствий для коренного и пришлого населения и природной среды.

2. Возрастает значение воспроизводственного подхода к организации природно-ресурсных и социально-экономических систем Севера – «от использования к воспроизводству». Это предполагает материализацию на месте значительной части создаваемого здесь капитала, переход от моно- к полиспециализации на основе научно-технологических инноваций, от трансляции чужих идей к выработке собственных, от государственного патернализма к координации всех субъектов хозяйственной и общественной деятельности. Жизненный уклад, язык, культуру, здоровье народов Севера необходимо рассматривать как воспроизводимую самоценность.

3. Промышленное освоение Севера в перспективе должно основываться на признании коренных народов партнерами в процессах развития, подкрепленном реализацией обширных прав коренных жителей на земли, ресурсы и самоуправление. Выработка договоров и соглашений с народами Севера – это инструмент восстановления справедливых отношений, уменьшения информационной неопределенности в вопросах собственности и управления землями и ресурсами. Необходима комплексная политика, пробуждающая в коренных жителях экономическую активность, стремление к переменам, желание работать ради этих перемен. Основные положения такой политики выражаются, как правило, в концепциях партнерских отношений государства, бизнеса и некоренного большинства населения с народами Севера.

4. Необходимость более высокой, чем в других регионах, роли государственного сектора экономики и государственных инициатив в деле формирования «механизмов запуска» крупных народнохозяйственных программ и инновационных проектов. Кратко это можно обозначить как «от повсеместного присутствия государства к выборочному государственному предпринимательству». Но при этом принципиальным остается приоритет общественных интересов и национальной безопасности, особенно в зоне Арктики. Указанные положения взаимосвязаны и имеют единый выход на проблему соотношения сырьевых и постиндустриальных начал современной экономики. Северу они крайне необходимы для создания здесь новой основы хозяйственного и общественного развития.

5. Стратегия северной политики должна иметь пространственную проекцию, предусматривающую выделение типов регионов и определение того, где и какие инструменты региональной политики наиболее эффективны. Инструментами регионального развития и преодоления воспроизводственных кризисов на Севере могут быть: государственные дотации, субсидии; диверсификация хозяйства; программы образования и повышения квалификации северян; строительство социальной и производственной инфраструктуры; сочетание традиционного и промышленного хозяйства; налоговые и кредитные льготы; протекционизм в реализации продукции, произведенной на Севере; создание мягкого инвестиционного климата; исследовательские и научно-технические проекты; создание геологических баз данных и информирование; обеспечение социальных гарантий населению Крайнего Севера и Арктики; оптимизация численности населения; инвестиционное межрегиональное сотрудничество; строительство региональных и межрегиональных инфраструктур.

6. Необходимо уточнить границы Севера. Назрела необходимость по-новому взглянуть на Север, на его признаки и территорию с учетом отечественного и зарубежного опыта. По существу, речь идет, во-первых, о выявлении разнофакторных специфических черт Севера, которые характеризуют течение природно-климатических процессов, а также изменение социально-экономической и медико-биологической обстановки; во-вторых, о систематизации внутрифакторных показателей и определении территории Севера раздельно по природно-климатическому, социально-экономическому и медико-биологическому факторам; в третьих, об интегрировании факторных границ Севера в единую границу. Важно отметить, что природно-климатический фактор изменяется очень медленно, тогда как процессы, обусловленные социально-экономическими и медико-биологическими факторами, очень динамичны. Данную особенность природно-климатического фактора можно считать ведущей для выделения территории Севера по сравнению с другими факторами.

7. Основные проблемы экономики Севера, жизнедеятельности населяющих его людей, сохранения экологического потенциала и последнего в мире резерва свободных территорий должны решаться с позиций национальной стратегии России. Многое будет зависеть от успешности макроэкономической политики, стимулирующей спрос на продукцию ведущих отраслей северной экономики и, соответственно, на геологоразведочные работы, загрузку транспорта, осуществление капитального строительства. Особенно важно удешевление кредитов и регулирование транспортных тарифов с целью поддержания устойчивых экономических связей с внутренними районами страны.

Для обеспечения комплексного развития зоны Севера как интегрированной части России необходимо сформулировать и реализовать комплекс экономических стимулов, направленных на формирование и воспроизводство трудовых ресурсов для новых северных проектов. Освоение (обживание) новых территорий, полярных и приполярных районов должно быть согласовано с программой социально-экономического развития в целом.

Особую и очень острую проблему представляют собой взаимоотношения проектов промышленного освоения Севера и традиционного образа жизни коренных народов Севера, в том числе малочисленных.

Сохранение традиционного образа жизни народов РФ, в том числе коренных малочисленных народов Севера, гарантируется Конституцией РФ.

Права коренных малочисленных народов на ведение традиционного образа жизни, защиту исконной среды обитания закреплены рядом специальных федеральных законов «О гарантиях прав коренных малочисленных народов Российской Федерации», «Об общих принципах организации общин коренных малочисленных народов Севера, Сибири и Дальнего Востока Российской Федерации» и «О территориях традиционного природопользования коренных малочисленных народов Севера, Сибири и Дальнего Востока Российской Федерации».

Наряду с нормами федерального законодательства гарантии прав коренных народов на ведение традиционного образа жизни содержатся в конституциях, уставах и других законодательных актах субъектов Российской Федерации.

В то же время ситуация с реализацией указанных законодательных положений далека от идеальной. Правительство РФ действует в направлении жесткого введения коренных малочисленных народов в условия рыночной экономики, нарушая тем самым как нормы Конституции РФ, так и международные принципы и нормы, в частности, отраженные в Конвенции № 169 Международной организации труда «О коренных народах и народах, ведущих племенной образ жизни в независимых странах», принятой в г. Женеве 27 июня 1989 г. [7].

На федеральном уровне отсутствуют четкие нормы по оценке воздействия проектов промышленного освоения на исконную среду обитания и традиционный образ жизни коренных народов, а также механизмы справедливого возмещения ущерба.

Только в 5 из 27 северных субъектов, где живут коренные народы (Ненецком, Ямало-Ненецком и Ханты-Мансийском автономных округах, Республике Саха (Якутия), Сахалинской области) приняты специальные нормативные акты об обязательстве для промышленных компаний вести переговоры и заключать соглашения с представителями коренных народов. Но так как соответствующих норм в федеральном

законодательстве нет, компании вправе оспаривать эти региональные требования или диктовать свои условия их выполнения. Для крупных компаний гораздо проще выплатить оговоренные суммы органам власти субъектов РФ и органам местного самоуправления муниципальных образований, в некоторых случаях, конкретным крупным хозяйствам коренных малочисленных народов. От активного взаимодействия с коренными народами Севера в области этноэкологического мониторинга проектов, совместного принятия решений (соуправления природными ресурсами), коррекции проектов, обучения и приема на работу местного населения компании, в большинстве случаев, воздерживаются.

Вопросы легитимного взаимодействия инициаторов проектов с коренным и местным населением должны решаться на государственном уровне. Для того, чтобы принципы цивилизованных взаимоотношений, партнерства и обеспечения прав граждан в области защиты исконной среды обитания и традиционного образа жизни малочисленных этнических общностей коренных народов и местного населения стали правилом, необходимо федеральное регулирование в этой области. В федеральном законодательстве должны быть четко определены обязательства представителей бизнеса и государства по отношению к коренным малочисленным народам и местному населению, в случаях, когда промышленное освоение природных ресурсов и строительство энергетических объектов ведется в местах традиционного проживания и природопользования этих групп населения. В федеральном законодательстве должен быть прописан весь механизм обеспечения права малочисленных этнических групп на защиту исконной среды обитания и традиционный образ жизни, в соответствии с Конституцией Российской Федерации.

Этот механизм должен включать следующие элементы:

– научные исследования основных характеристик традиционного образа жизни и исконной среды обитания малочисленных народов и этнических общностей, находящихся в зоне влияния намечаемой хозяйственной и иной деятельности;

– определение возможных негативных последствий этого влияния;

– разработку мер по уменьшению и предотвращению негативных последствий;

– оценку воздействия в ходе реализации проекта и выработку корректирующих мер по предотвращению негативных влияний этой деятельности на традиционный образ жизни и исконную среду обитания коренного и местного населения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пономарев В. Северным путем // Expert Online. 16 августа 2011.

2. «Основы государственной политики Российской Федерации в Арктике на период до 2020 года и на дальнейшую перспективу» (утв. Президентом РФ 18.09.2008 N Пр-1969).

3. Распоряжение Правительства РФ от 28.12.2009 N 2094-р «Об утверждении Стратегии социально-экономического развития Дальнего Востока и Байкальского региона на период до 2025 года».

4. Распоряжение Правительства РФ от 05.07.2010 N 1120-р «Об утверждении Стратегии социально-экономического развития Сибири до 2020 года».

5. Пилясов А.Н. И последние станут первыми. Северная периферия на пути к экономике знания – Издательство: Либроком. 2009. 544 с.

6. Лаженцев В.Н. Актуальные проблемы Севера России (теория и рекомендации) //Социальные перспективы и экологическая безопасность. Третий Северный социально-экологический конгресс. Сыктывкар, 18–20 апреля 2007 г. с. 55–63.

7. Конвенции и рекомендации, принятые Международной организацией труда. 1957–1990: В 2 т. Женева, 1991. Т. 2. – с. 2193–2207.

ПРОБЛЕМЫ КАДРОВОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ИННОВАЦИОННОГО РАЗВИТИЯ ЭКОНОМИКИ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ

В. В. Новиков [1], Г. Я. Белякова [2]

[1] Агентство труда и занятости населения Красноярского края, г. Красноярск, Россия

[2] ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Современный этап экономического развития сопровождается активной инвестиционной деятельностью во многих регионах страны. Концепцией долгосрочного социально-экономического развития Российской Федерации на период до 2020 года определена фундаментальная задача перехода российской экономики от экспортно-сырьевого к инновационному социально ориентированному типу развития [1]. Развитие инновационной деятельности, модернизация экономики на основе знаний – приоритетные направления развития Российской Федерации. Необходимость развития новых районов в Сибири и на Дальнем Востоке связана с решением одновременно двух задач: экономическое их развитие как регионов сохранения и привлечения населения, и использование богатейших природных ресурсов.

На территории Красноярского края реализуется ряд крупных инвестиционных проектов по развитию традиционных и созданию новых высокотехнологичных производств: «Освоение Ванкорского нефтегазового месторождения», «Комплексное развитие Нижнего Приангарья», «Строительство железнодорожной линии Кызыл – Курагино в увязке с освоением минерально-сырьевой базы Республики Тыва». Общий портфель инвестиционных проектов Красноярского края составляет более 130 проектов в отраслях, формирующих экономику региона: лесопромышленном комплексе, металлургическом производстве, в сфере добычи нефти и газа, в производстве машин и оборудования и других. По прогнозным оценкам, на обеспечение планируемых темпов социально-экономического развития и реализацию крупных инвестиционных проектов дополнительно необходимо более 20 тысяч квалифицированных специалистов. Дополнительно ежегодная кадровая потребность для возмещения естественного выбытия работников составляет около 65,5 тысячи человек. В целом дополнительная потребность экономики Красноярского края в кадрах на ближайшую перспективу оценивается на уровне 190–200 тысяч человек [2].

Преимущественно крупные инвестиционные проекты реализуются (и планируются к реализации) в труднодоступных районах, где наблюдается острая диспропорция между осваиваемыми природными ресурсами и уровнем социально-экономического развития территории – так называемых «районах нового освоения» (территории со значительным потенциалом инвестиционных проектов и не соответствующим поставленным целям состоянием инфраструктуры: производственной (дороги, транспортная доступность и др.) и социальной (наличие и качество трудовых ресурсов, сложившимися миграционными потоками, привлекательностью региона и т.п.) [3]). Вместе с тем, в инвестиционных проектах основное внимание уделяется решению преимущественно отраслевых задач – за пределами проектов остаются проблемы комплексного подхода к осваиваемым районам, отсутствует взаимосвязь инвестиционной деятельности с программами социально-экономического развития и потенциалом кадрового обеспечения, что предопределяет неоправданно высокий оборот кадров без создания действенного механизма их закрепления.

В результате реализация инвестиционных проектов, способных оказать существенный положительный эффект на социальное развитие территорий, находится под угрозой срыва из-за текущего состояния социальной среды регионов, а также нарастающего дефицита квалифицированных кадров, все более резко проявляющейся проблемы кадрового обеспечения потребностей экономического роста.

Низкие показатели рождаемости в 90-х годах привели к сокращению численности населения в трудоспособном возрасте (рис. 1). По данным Территориального органа федеральной службы государственной статистики по Красноярскому краю [4], только за 2009–2010 годы численность трудоспособного населения в крае снизилась на 12,2 тысячи человек (с 1812,0 в 2008 году до 1799,8 в 2010 году), за десять лет (с 2000 по 2010 годы) снижение составило 26,6 тысячи человек, по сравнению с максимальными значениями (2002 год – 1855,3 тысяч человек) – на 55,5 тысяч человек.

В органы службы занятости населения Красноярского края в 2011 году обратилось 10,5 тысяч работодателей за содействием в подборе необходимых работников. Потребность в работниках для замещения свободных рабочих мест, заявленная работодателями в органы службы занятости, составила 170,7 тысяч человек, в том числе порядка 80 % составляют вакансии по рабочим профессиям. По направлению службы занятости закрыто 89,8 тысяч вакансий, или 53,4 % от заявленной кадровой потребности.

При высоком спросе на краевом рынке труда на рабочие кадры наблюдается снижение числа обучающихся в системе начального и среднего профессионального образования. За 5 лет (с 2007 по 2011 годы) численность контингента уменьшилась на 3,7 тысячи человек.

К основополагающим проблемам кадрового обеспечения инновационного развития экономики региона можно отнести:

– отставание темпов прироста рабочих кадров от темпов потребностей в них вследствие как имеющей место «демографической ямы», так и завышенной потребности в кадрах со стороны работодателей;
– изменение структуры возможных источников рабочей силы. Безработные уже не являются массовым источником, значения безработицы приходят в нормативное состояние с минимальными процентами. Для регионов Сибири и Дальнего Востока характерна отрицательная миграция, которая может усилиться (учитывая конкуренцию регионов на рынке труда за счет более высокого уровня жизни);
– отсутствие механизмов стабилизации кадров в условиях неразвитой (или даже при отсутствии) социальной инфраструктуры. В этих условиях растет стоимость труда как в абсолютных цифрах (конкурентоспособный уровень заработной платы), так и в относительных – удорожание инвестиционных проектов за счет решения проблем социального обеспечения и создания привлекательных условий жизни.

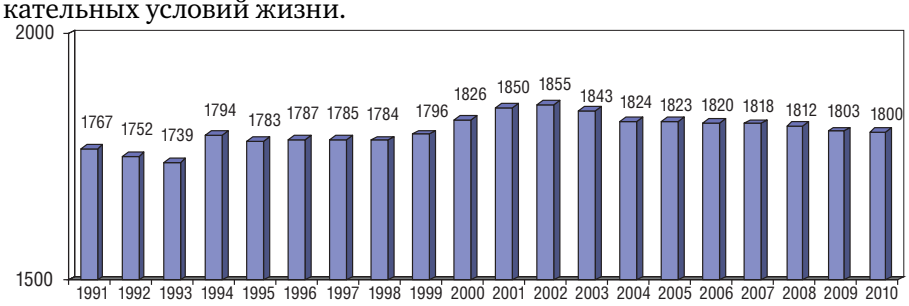


Рис. 1. Динамика численности трудоспособного населения в трудоспособном возрасте в Красноярском крае (тыс. человек)

Отсутствие качественного и своевременного прогноза кадровой потребности по ведущим отраслям экономики усиливает отрицательное воздействие демографических проблем на рынок труда и не позволяет выработать адекватные меры по решению задач в обеспечении экономики необходимыми кадрами.

Возникновение проблемы, сдерживающей эффективное и своевременное решение задач по кадровому обеспечению экономики Красноярского края, обусловлено рядом причин:

– территориальная трудовая мобильность населения;
– незавершенный комплекс работ по созданию и внедрению системы прогнозирования кадровой потребности в систему управления развитием региона;
– отсутствие единого подхода к качеству рабочей силы, несовпадение требований работодателей к качеству рабочей силы с существующими программами подготовки;

– отсутствие базовой информации для оптимизации программ в учреждениях профессионального образования по территории Красноярского края;
– низкая привлекательность значительного количества рабочих мест для квалифицированных кадров (низкий уровень оплаты труда, тяжелые условия труда);
– отсутствие эффективного опыта в вопросах системного подхода при прогнозировании кадровой потребности и дальнейшего кадрового обеспечения.

Анализ сложившейся ситуации с инвестиционными проектами показывает, что необходим концептуальный подход к кадровому обеспечению районов нового освоения на основе выработки региональной стратегии управления трудовыми ресурсами во взаимодействии с инфраструктурным обеспечением территорий. Организация крупного производства должна осуществляться в условиях недостаточно развитой инфраструктуры, практического отсутствия рабочих кадров, что предполагает выработку определенных подходов к эффективному размещению:

– тщательное обоснование размеров предприятия, позволяющее обеспечить рентабельность как за счет масштабов производства, так и за счет оптимальности транспортных перевозок;
– размещаемые предприятия по своему техническому уровню должны значительно опережать действующие производства.

С целью достижения границ рентабельности, характеристики районов нового освоения должны иметь следующие параметры:

– опережающие по сравнению со старыми районами темпы развития, они должны стать локомотивами, точками роста;
– развитие их должно быть основано на освоении богатейших природных ресурсов – энергетических, минеральных, земельных, лесных, что определяет специализацию новых районов и их место в развитии экономики страны;
– повышенная по сравнению со старыми районами отдача на одного занятого в экономике. Речь идет о производительности труда как синтетическом показателе, отражающем уровень технического развития новых производств и уровень организации труда и производства;
– более высокий уровень технического оснащения, плацдарм для самых современных наукоемких технологий, обеспечивающих на долгосрочную перспективу конкурентоспособность будущей продукции.

Совершенствование системы планирования и управления кадровым обеспечением инвестиционных проектов в районах нового освоения предполагает выработку нового подхода в системе принятия решений, включающего:

– минимизацию кадровой потребности за счет использования в районах нового освоения самых современных технологий, опирающихся на научные исследования, зарубежный опыт ведущих корпораций;
– обеспечение показателей эффективности использования ресурсной базы новых предприятий и особенно показателя производительности труда, сопоставимого с лучшими параметрами, достигнутыми в мировой практике. Высокий уровень производительности труда связан с капиталоемкостью инвестиционных проектов, по которому также необходимо международное сравнение;
– изменение структуры привлекаемой рабочей силы за счет высококвалифицированных рабочих кадров и специалистов, сопровождаеме созданием конкурентоспособных условий жизнедеятельности.

Показатели производительности труда в новых проектах должны стать критериями эффективности использования рабочей силы и уровня ее технической оснащенности.

В районах нового освоения необходима разработка концепции долгосрочного обеспечения кадрами инвестиционных проектов на принципиально новой основе. На рис. 2 представлена структура нового концептуального подхода, включающего три блока:

– блок по расчету общей потребности в кадровом обеспечении районов нового освоения;
– блок закрепления кадров;
– блок по источникам обеспечения районов нового освоения.

Рис. 2

Принципиально новым в первом блоке является то, что потребность в кадровом обеспечении нового района рассматривается не изолировано по каждому инвестиционному проекту, а совместно. Такой подход позволяет определить критическую численность потребного населения и рабочих кадров, а также потребность кадров для обеспечения развития производственной и социальной инфраструктуры. Последнее в представленных проектах не находит отражения. При условии формирования постоянного населения такой подход позволит предусмотреть занятость других членов семьи как по конкретному проекту, так и в смежном варианте.

По второму блоку (закрепление кадров) предусматривается система мер не только по привлечению рабочих кадров, но и максимальному их закреплению. Это очень сложный раздел кадровой политики в районах нового освоения. Достаточно отметить, что в советское время для строек в Сибири, и в частности, Красноярском крае привлекалось значительное количество рабочих при использовании разных форм: организованный набор, вахтовый метод труда. Но закрепление кадров было очень низкое. Причины – низкий уровень организации работы с кадрами по их закреплению, социально-экономическим условиям и главное – отсутствие достойного жилья. Проблема жилищного обеспечения существовала десятилетиями в советское время, актуальна она и в настоящее время.

Для районов нового освоения необходимо создать целенаправленную систему подготовки кадров для всего блока предприятий, исходя из поэтапности их ввода. Закрепление кадров связано и с системой переподготовки кадров для тех, кто хотел бы сменить свою профессию или повысить квалификацию. Возникают условия для создания центров подготовки и переподготовки кадров. Безусловно, это дополнительные расходы, но окупаемые в долгосрочной перспективе через снижение затрат на привлечение кадров.

К источникам кадрового обеспечения можно отнести как внутренние (региональные), так и внешние (из других регионов страны и иностранных рабочих).

Таким образом, при размещении инвестиционных проектов в районах нового освоения должны быть учтены следующие положения:

1. Необходимо выделять этапы кадрового обеспечения с учетом создания системы перераспределения кадров по этапам освоения инвестиционных проектов.

В настоящее время в практике планирования кадровых ресурсов выделяются этап строительства, рассчитывается потребность в кадрах; запуска производств с указанием потребностей в профессиональном разрезе, но программ закрепления кадров нет.

2. При планировании потребности в кадровом обеспечении инвестиционных проектов необходимо максимально использовать комплексный подход по всем составляющим кадровой политики, реализуя принципы взаимосвязи и взаимодополняемости.

3. Инвестиционные проекты в районах нового освоения требуют дополнительных затрат на привлечение и закрепление кадров, что повышает стоимость инвестиционных проектов, и эти затраты должны быть включены в проекты.

4. Инвестиционные проекты должны сопровождаться и проектами по градостроению. При условии развития районов нового освоения на стационарной основе градостроительная программа должна стать определяющей в эффективном функционировании нового района.

5. Комплексный подход к кадровому обеспечению предполагает целенаправленное использование других членов семей, тем самым снижая потребность в дополнительном привлечении трудовых ресурсов. Варианты трудоустройства необходимо сразу указывать при привлечении рабочих кадров (с учетом возможностей переподготовки по необходимым в районах профессиям).

6. Развивая социальную инфраструктуру, необходимо формировать более высокий уровень предоставления социальных услуг, особенно в сфере обучения детей, студентов с последующим их закреплением в районах нового освоения. Социальные стандарты жизнедеятельности – один из важнейших факторов закрепления кадров.

7. В области проектирования необходимо приоритетно предусматривать размещение наукоемких производств с высокой производительностью труда и минимальной потребностью в кадрах. Максимальное использование наукоемких, современных технологий будет способствовать созданию в регионе новых пропорций в квалификации занятых с высоким удельным весом квалифицированных работников.

Для реализации представленных направлений совершенствования планирования управлением трудовыми ресурсами в районах нового освоения необходимо оптимизировать систему взаимодействия власти и бизнеса, принимать целенаправленные меры по развитию механизмов частно-государственного партнерства. Если данные положения не будут учтены в системе планирования, то надеяться на стабильное развитие региона бесполезно, как это показывает опыт развитых стран. Необходимы:

- создание координационных органов управления размещением инвестиционных проектов с функциональными обязанностями по кадровому обеспечению;
- координация власти и бизнеса на всех этапах реализации проектов;
- обеспечение при принятии управленческих решений комплексности в области экономических и социальных задач, взаимосвязи градостроительных и инвестиционных проектов;
- осуществление постоянного мониторинга за системами планирования и управления в районах нового освоения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Концепция долгосрочного социально-экономического развития Российской Федерации на период до 2020 года (утверждена Распоряжением Правительства Российской Федерации от 17.11.2008 N 1662-р).

2. Концепция долгосрочной целевой программы «Формирование системы кадрового обеспечения развития отраслей экономики Красноярского края» на 2013–2015 годы, г. Красноярск, 2012. / http://www.rabota-enisey.ru/project/kadrob.

3. Новиков, В. В. Управление кадровым обеспечением инвестиционных проектов в районах нового освоения / В. В. Новиков. – Красноярск: СибГАУ, 2008. – 25 с.

4. Баланс трудовых ресурсов / Экономическая таблица. № 10–91. – Красноярск: Красноярскстат, 2011.

РАЗДЕЛ II

МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВАЯ БАЗА ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

ИНФОРМАТИВНОСТЬ ЛИТОГЕОХИМИЧЕСКИХ И БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ЗОЛОТОРУДНЫХ ОБЪЕКТОВ НА ДЮБКОШСКОЙ ПЛОЩАДИ ЕНИСЕЙСКОГО КРЯЖА

В. А. Макаров, А. И. Фертиков, А. А. Белозерова, С. М. Макеев, Г. В. Белоконов

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Представленное исследование выполнено в рамках геолого-поисковых работ на Дюбкошской золотоносной площади, ограничивающей фрагмент одноименного грабена, заключенного в структурах складчатого обрамления. Целью исследования являлась оценка поисковой информативности лито- и биогеохимических методов и изучения возможности использования их для разбраковки природных и техногенных геохимических аномалий золота.

Введение

На Дюбкошской площади уже более 100 лет интенсивно эксплуатируются месторождения золота различного генезиса. Большое распространение здесь получили золотоносные россыпи и переотложенные коры выветривания, из которых за всю историю добыто около 60 т золота.

Географически исследуемый район расположен в северной части Енисейского кряжа, который как структура горстового типа представляет собой выступ фундамента Сибирской платформы [1]. По результатам профиля глубинного сейсмозондирования «Батолит», Дюбкошская площадь расположена между двумя крупными структурами, относящимися на западе к Татарской покровновно-складчатой зоне и к Ангаро-Тунгусской покровно-складчатой зоне на востоке [4].

Территориально площадь входит в состав Советского золоторудного узла, приуроченного к Центрально-Енисейской золотоносной металлогенической зоне. В пределах узла расположены золоторудные объекты золото-кварцевой формации с различным морфологическим типом оруденения: кварцево-жильный, жильно-прожилковый в березитизированных породах (минерализованных зон), прожилково-жильный.

В геологическом строении изучаемого района принимают участие породы нижнего протерозоя, рифея, палеогена, неогена и четвертичной системы (рис. 1). Протерозойские и рифейские породы метаморфизованы в условиях амфиболитовой, эпидот-амфиболитовой и зеленосланцевой фаций, прорваны телами гранитов Татаро-Аяхтинского комплекса. Рифейские породы вмещают известные коренные месторождения, проявления и пункты минерализации золота. Более молодые отложения протерозоя слагают одноименный грабен, в морфоструктурном плане представляющий собой изолированную внутригорную впадину, вытянутую в северо-западном направлени и выполненную преимущественно породами терригенного состава. С северо-восточной стороны грабен ограничен Дюбкошским разломом, а с юго-западной – гранитоидами Татаро-Аяхтинского комплекса. Все известные коренные золоторудные объекты и выявленные пункты минерализации располагаются северо-восточнее Дюбкошского разлома и образуют цепочку, вытянутую в северо-западном направлении.

Постановка задачи и методика исследования

Геохимические методы поисков золотого оруденения являются ведущими в пределах Енисейского кряжа. Их эффективность и информативность зависят от правильности выбора материала опробования и анализа всей совокупности факторов, влияющих на трансформацию геохимических ореолов в зонах техногенеза в определенных ландшафтных условиях. Учитывая особенности геоморфологического строения

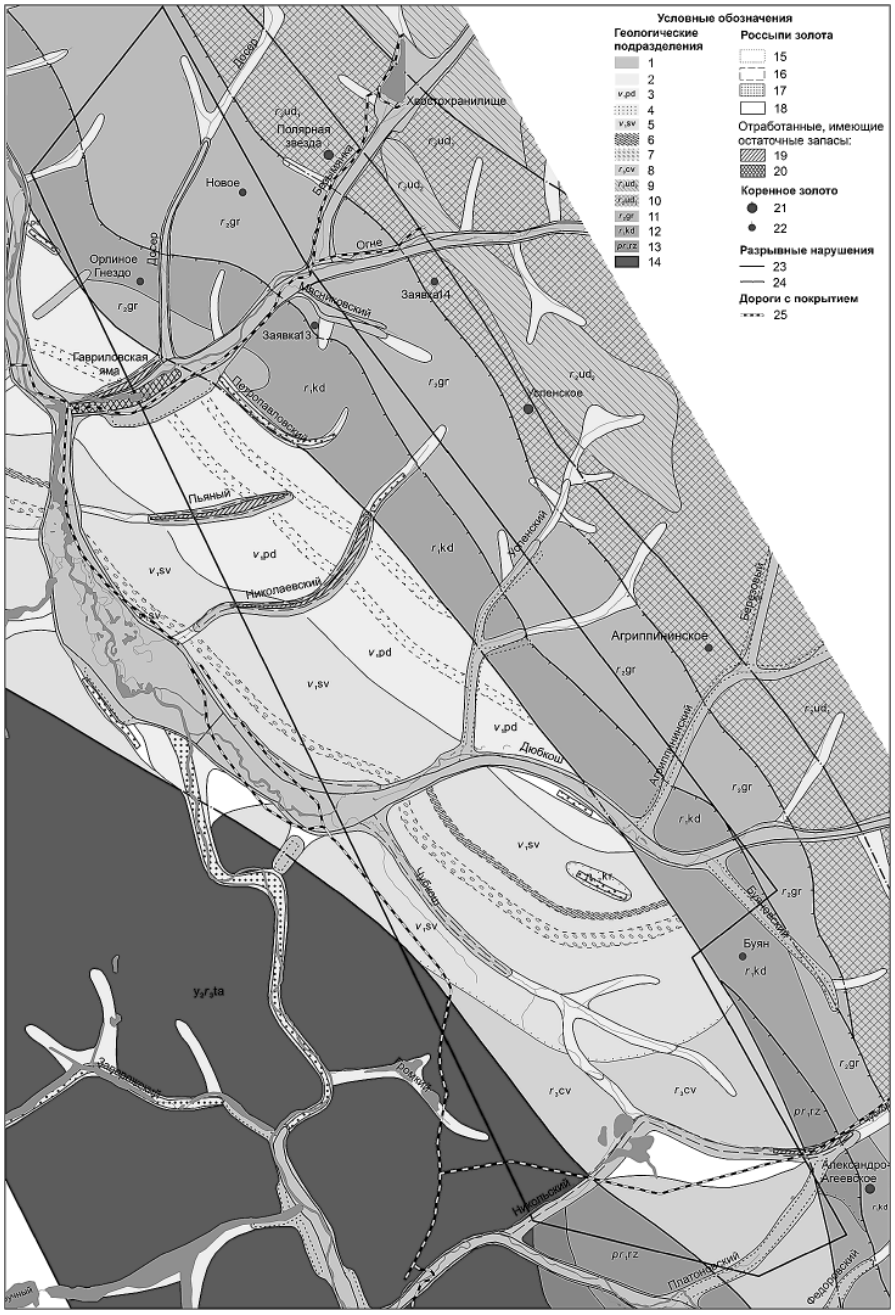


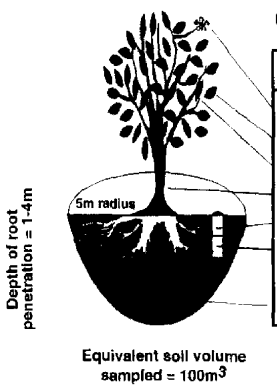
Рис. 1. Геологическая карта Дюбкошской площади и прилегающей территории. Карта составлена по материалам А. А. Стороженко и Н. Ф. Васильева (2008 г.). Геологические подразделения: 1) техноген намывной, перемывной; 2) аллювий поймы; 3) подъемская свита – доломиты, прослои кварцевых песчаников, конгломераты; 4) подъемская свита – песчаники; 5) суворовская свита; 6) суворовская свита – известняки; 7) суворовская свита – конгломераты; 8) чивидинская свита – песчаники известковистые, переслаивающиеся с алевролитами; 9) удерейская свита, средняя подсвита – сланцы хлорит-серицитовые; 10) удерейская свита, нижняя подсвита – сланцы серицит-углеродистые; 11) сухопитская серия, горбилокская свита – сланцы серицит-хлорит-кварцевые алевролитистые; 12) кординская свита – сланцы биотит-серицит-кварцевые, в основании метагравелиты; 13) тейская серия, рязановская свита – мраморы, кристаллические сланцы, амфиболиты; 14) Татаро-Аяхтинский комплекс гранитовый. Россыпи золота: 15) россыпи промышленные малые; 16) россыпи промышленные средние; 17) целиковые непромышленные россыпи; 18) рядовые россыпи. Отработанные, имеющие остаточные запасы: 19) рядовые; 20) богатые. Коренное золото: 21) малое месторождение золота; 22) проявление золота. Разрывные нарушения: 23) достоверные; 24) надвиги, взбросо-надвиги, 25) рудовозная дорога

изучаемой территории, перекрытой на большей части чехлом элювиально-делювиальных отложений, а также высокую техногенную нагрузку, было принято решение провести комплекс методических геохимических работ для выявления и разбраковки техногенных и природных аномалий золота и его элементов спутников. Комплекс полевых работ включал выполнение площадного и профильного лито- и биогеохимического опробования. *Литогеохимическая съемка* выполнена по сети 200×20 м. Пробы отбирались из делювиально-элювиальных отложений. Глубина отбора зависела от мощности почвенно-растительного слоя и составляла 20–40 см. Материал проб в большинстве случаев был представлен песчано-глинистыми фракциями в различных сочетаниях от чисто глинистых до чисто песчаных.

Биогеохимическая съемка выполнена по сети 200×40 м с целью увеличения глубинности поисков за счет анализа подвижных форм элементов, благодаря их растворению и накоплению в растениях.

В качестве объекта анализа выбрана береза как типичный представитель высшей растительности данного района, имеющая широкое распространение на поисковой территории. Анализ литературных данных также позволяет выделить березу как биообъект, количественно-информативный на большое число элементов-индикаторов при поисках золота на территории Сибири [3]. Всего по площади отобрано 9480 проб коры березы.

В пробу бралась кора (береста) из прикорневой части ствола, так как именно она является наиболее информативной составляющей для высших растений. По данным зарубежных авторов [6], в коре деревьев отмечается максимальная концентрация золота (рис. 2).



Gold concentrations (ppb in ash/soil)

Sample#	1	2	3	4	5	6
Flowers	3	5	-	8	-	-
Leaves	3	7	2	8	4	16
Twigs	3	2	6	15	8	5
Bark	1	4	19	248*	562	140
1m soil	18	11	123	544	3230	1430
2m soil	14	5	70	816	1230	4180
Roots	7	-	-	-	-	-

*1988 sample = 255 ppb Au
1989 sample = 248 ppb Au
- not sampled

Рис. 2. Почвенный и растительный профили концентрации Au в шести различных пробах, представляющих образцы с низким (1 и 2), средним (3 и 4) и высоким содержанием его в почвах [3]

Лабораторные исследования

Определение содержаний элементов в пробах осуществлялось с использованием атомно-эмиссионного спектрального (установка Горный Поток) и рентгенофлуоресцентного (Mobilab X-50 ALPHa SERIES (США)) анализов. Литогеохимические пробы анализировались в порошке методом просыпки (ЭСА) и в кювете (РФА). Кора березы анализировалась в высушенном брикете без озоления. Данный метод анализа позволил избежать потерю летучих компонентов, обычно наблюдаемую при озолении биогеохимических проб.

Математическая и графическая обработка результатов анализов проводилась с использованием традиционного программного обеспечения (Microsoft Office Excel, Statistica, ArcGIS, Surfer). Для анализа структуры геохимических полей применялся *факторный [5] и системный анализ* геохимических данных, основанные на установлении пространственной статистической и визуальной связи геохимических полей с геологическими структурами, а также с техногенными и природными объектами. Факторный анализ позволяет решить две важные проблемы исследователя: описать объект измерения всесторонне и в то же время компактно.

Характеристика геохимических полей

По результатам аналитических работ построены карты лито- и биогеохимических аномалий по 32 элементам. Наибольшее внимание привлекают такие элементы как As, Fe, K, Ca, Mn, Rb, Sr, Zr.

Мышьяк и железо в лито- и биогеохимических полях ведут себя по-разному. В биогеохимическом поле оба элемента отчетливо картируют техногенные объекты: Гавриловская яма, россыпные отработки вдоль р. Огне, а также рудовозную дорогу на юго-западе площади (рис. 3). В литогеохимическом поле мышьяка отражаются уже известные рудные объекты: рудопроявление Новое, техногенная россыпь Гавриловская яма, и менее контрастно отображены рудопроявления Орлиное гнездо и участок северо-западнее рудопроявления Буян. В южной части площади вдоль долины р. Чубкош проявлена цепочка аномалий мышьяка средней контрастности.

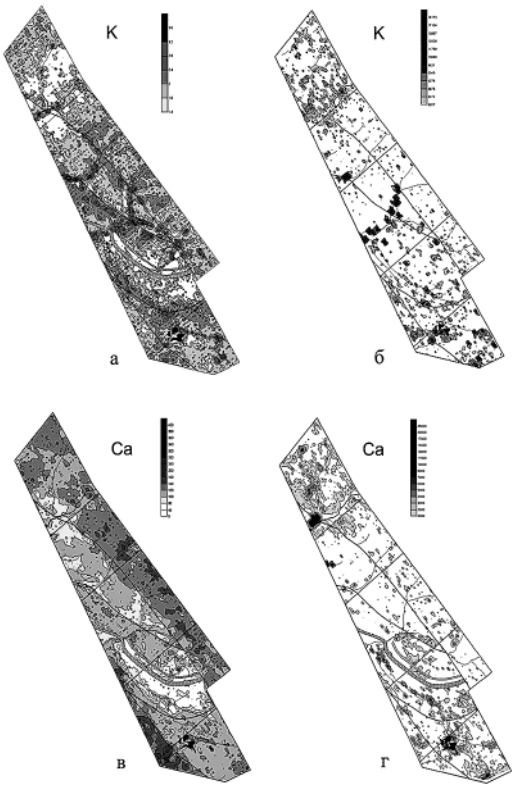


Рис. 3. Карты литогеохимических (а, в) и биогеохимических (б, г) аномалий As и Fe

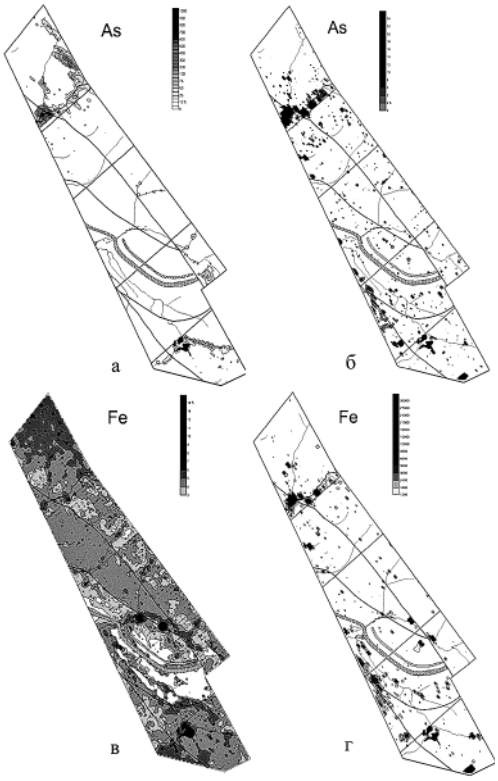


Рис. 4. Карты литогеохимических (а, в) и биогеохимических (б, г) аномалий K и Ca

Литогеохимические поля железа неплохо картируют карбонатные породы подъемской свиты. Они характеризуются малоконтрастным полем средней интенсивности. Породы суворовской свиты (терригенные, с прослоями карбонатов) характеризуются контрастным полем с пониженными значениями содержаний железа над слоями известняков и конгломератов. Две контрастные локальные аномалии железа выделяются в средней части площади, на границе подъемской и суворовской свит.

Калий и кальций в биогеохимических полях геологических структур не отображают, но отчетливо картируют техногенные загрязнения в долинах рек Дюбкош, ручья Успенский и Пьяный, а также уже упоминавшуюся техногенную россыпь Гавриловской ямы (рис. 4). В породах суворовской свиты выделяются вытянутые аномальные зоны биогеохимических ореолов кальция, которые, очевидно, соответствуют пластам карбонатных пород. В геологическом плане литогеохимическими аномалиями калия отбиваются геологические границы подъемской свиты с породами сухопитской серии и суворовской свиты. Литогеохимическим полем кальция четко картируются карбонатные породы подъемской свиты и слои известняков среди терригенных пород суворовской свиты, а также известковистые песчаники чивидинской свиты.

Биогеохимическое поле *марганца* картирует карбонатные породы подъемской свиты – они характеризуются пониженными его содержаниями. Выделяются контрастные аномалии в районе рудопроявления Орлиное Гнездо, вблизи Гавриловской ямы, вдоль долин руч. Чубкош и р. Дюбкош.

Рубидий и стронций в биогеохимических полях ведут себя схоже: отображают породы сухопитской серии (кристаллические сланцы) и граниты Татаро-Аяхтинского комплекса, характеризующиеся повышенными значениями содержаний на фоне пород Дюбкошского грабена (рис. 5). Контрастные аномалии данных элементов проявлены в районе Гавриловской ямы, рудопроявления Орлиное гнездо, в долинах рек Чубкош, Пьяный. Татаро-Аяхтинский комплекс так же характеризуется повышенными содержаниями рубидия и стронция в литогеохимических полях. Карбонатные слои в терригенных породах суворовской свиты характеризуются пониженными значениями обоих элементов.

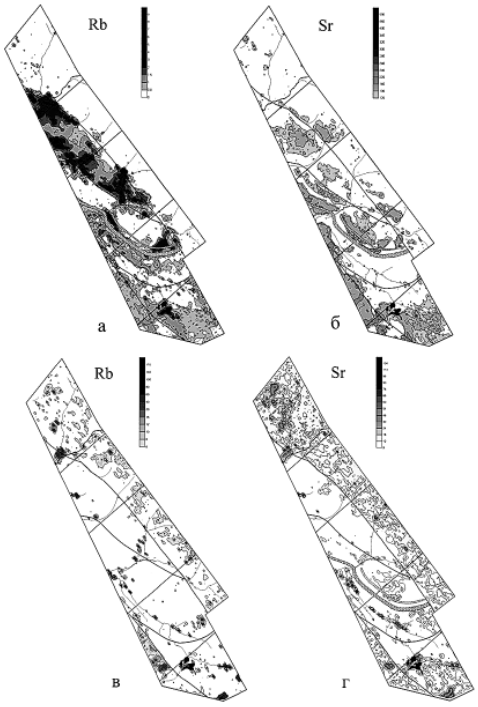


Рис. 5. Карты литогеохимических (а, б) и биогеохимических (в, г) аномалий Rb и Sr

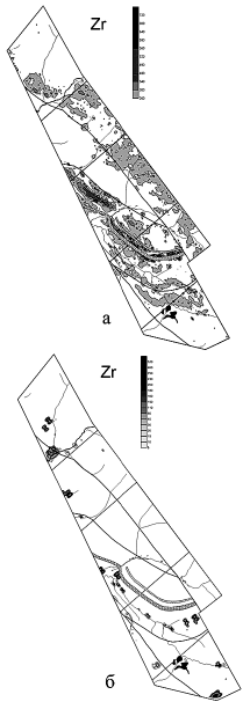


Рис. 6. Карты литогеохимических (а) и биогеохимических (б) аномалий Zr

Цирконий пониженным содержанием в литогеохимическом поле хорошо картирует горизонты развития карбонатных пород подъемской свиты (рис. 6). Повышенные значения его характерны для горизонтов конгломератов суворовской свиты.

Золото в литогеохимическом поле с сочетанием положительных аномалий мышьяка характеризует известные золоторудные объекты, относящиеся к золото-кварцевому типу – рудопроявления Новое, Орлиное Гнездо, Заявка 13, Буян, а также техногенный объект Гавриловская яма (рис. 7). Также узкая цепочка аномалий отбивается на юге площади вдоль р. Чубкош. Исходя из анализа геохимических полей рудопроявление Новое, Орлиное Гнездо, Буян, представляют поисковый интерес.

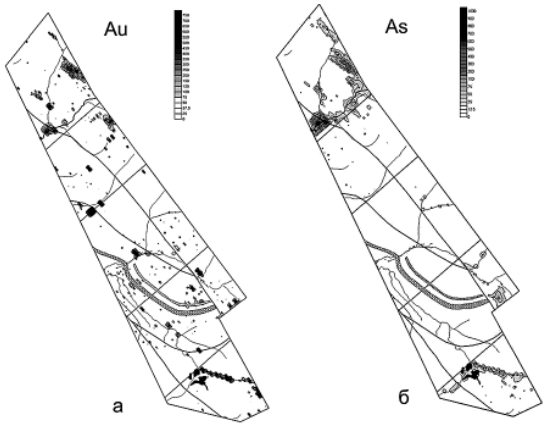


Рис. 7. Карты литогеохимических аномалий золота (а) и мышьяка (б)

Результаты факторного анализа

Методом факторного анализа для изучаемой площади выделено 8 ассоциаций элементов. Четыре устойчивых ассоциации элементов выделены для литогеохимического поля и четыре для биогеохимического (табл. 1).

Таблица 1

Ассоциации элементов в литогеохимических и биогеохимических полях

№ фактора	Литогеохимическое поле	Биогеохимическое поле
1	Карбонатно-терригенный (марганцевый) (FI (16%) = Mn_{78} $Fe_{64}Ca_{56}/Zr_{60}$)	Карбонатный (марганцевый) (FI (14%) = Mn_{85} Zn_{84} Ca_{47})
2	Калиевый (титановый) (FII (19%) =Ti_{80} $K_{78}Rb_{62}Fe_{54}/Ca_{50}$)	Калиевый (FII (10%) = K_{88} Rb_{47})
3	Гранитный (FIII (9%) = Sr_{82} Rb_{54} Pb_{38})	Гранитный (FIII (11%) = Sr_{68} $Ca_{60}Rb_{24}/Cu_{67}$)
4	Мышьяковый (FIV (6%) = As_{98})	Мышьяковый (железный) (FIV (26%) = Fe_{80} Ti_{78} As_{67} Rb_{64})

Величины собственных значений и веса факторов показывают, что значимый вес в структуре литогеохимического поля имеет фактор FII (19%). Нагрузка этого фактора значимо определяется концентрациями таких элементов, как K, Ti, Rb, Fe, имеющими отрицательную связь с Ca. Повышенные значения данного фактора пространственно соответствуют породам сухопитской серии, отмечаются вдоль крупных разломов, вдоль рек и ручьев, а также в пределах развития гранитоидов Татаро-Аяхтинского комплекса. Отрицательные значения пространственно коррелируют с карбонатными породами Дюбкошского грабена. Такой набор признаков позволяет предполагать, что данный фактор отражает сочетание нескольких геологических составляющих. Значительную нагрузку определяет терригенная (Ti, Fe) и калиевая составляющие. Присутствие калия, очевидно, обусловлено технологией отработки золотоносных аллювиально-терригенных россыпей, о чем свидетельствуют долинные аномалии этого фактора.

Фактор FI несет в себе 16% дисперсии геохимического поля. Положительные значения данного фактора пространственно совпадают с карбонатными породами подъемской свиты (Ca), в пределах которой развиты мел-палеогеновые коры выветривания (Mn, Fe). Повышенные отрицательные значения данного фактора отмечаются в пределах грубообломочных пород суворовской свиты. Таким образом, фактор FI образует терригенно-карбонатную составляющую.

Фактор FIII несет в себе незначительную долю (9%) информации и выделен как гранитный, так как содержит в своей структуре преобладающее количество Sr и Rb. Распространенность данного фактора отмечается в пределах развития гранитов Татаро-Аяхтинского комплекса.

Информационная нагрузка фактора FIV составляет небольшой вес. Значимость данного фактора определяется непосредственной корреляцией с содержаниями золота. Повышенным значениям фактора FIV соответствуют известные объекты – Гавриловская яма, рудопроявления Новое, Орлиное Гнездо, северная часть рудопроявления Буян. Кроме того, аномалиями значений данного фактора выделяются объекты севернее рудопроявления Новое и в долине руч. Чубкош. В связи с низким содержанием мышьяка в породах и рудах мышьяковые аномалии довольно слабо отражены на картах, чем обусловлена низкая информационная нагрузка данного фактора.

Выделенные литогеохимические факторы нашли свое отражение и в биогеохимических полях, но уже с другими весовыми коэффициентами. Особое внимание стоит обратить на фактор FIV, информационная нагрузка которого в биогеохимическом поле возросла до 26%. Высокая нагрузка железа и мышьяка в данном факторе указывает на то, что он отражает процессы преобразования первичных руд с арсенопиритом минералом, парагенетически связанным с золотой минерализацией. Положительные аномалии этого фактора пространственно совпадают с околорусловыми участками р. Огне и с рудовозной дорогой, пересекающей Дюбкошскую площадь в южной части. Такой характер пространственного распределения аномального поля фактора FIV

позволяет установить две основные причины техногенного загрязнения ландшафта. В первом случае, это мутьевые сбросы с отстойников хвостохранилища Советской золотоизвлекающей фабрики, расположенной в верховьях р. Огне. Во втором – это выщелачивание Fe и As из потерянной руды в виде пыли и просыпи вдоль рудовозной дороги от месторождения Эльдорадо до ЗИФ.

Выводы

Изучение биогеохимических полей позволяет сделать выводы о степени техногенного воздействия на ландшафт процесса золотодобычи в пределах Дюбкошской площади. В частности, положительными аномалиями мышьяка и железа характеризуется долина реки Огне, выше по течению которой находятся хвостохранилище и отстойник Советского рудника. Менее контрастными аномалиями мышьяка и железа картируется рудовозная дорога в юго-западной части площади. Кроме того, в долинах ручьев Успенского, Пьяного, Новоникольского, Чубкош выделяются контрастные аномалии калия, связанные с отработкой россыпей в долинах этих водотоков. Повышенные значения калия объясняются наличием глинистых эфельных отвалов в долинах рек и ручьев Дюбкошской площади. Техногенную природу упоминавшихся выше аномалий подтверждают результаты факторного анализа, в частности выделенный калиевый фактор, сочетающий терригенную составляющую (Ti) с глинистой (K).

Применение полученных результатов позволит надежнее разбраковывать природные и техногенные аномалии в пределах золотоносных площадей Енисейского кряжа и повысит качество проводимых поисковых работ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Восточная Сибирь /Геология и полезные ископаемые России. В шести томах / Гл. ред. В. П. Орлов. Т. 3. Ред. Н. С. Малич. СПб.: Из-во ВСЕГЕИ, 2002. – 366 с. (МПР РФ, РАН, ВСЕГЕИ).

2. Еханин А. Г., Домаренко В. А., Молчанов В. И. Золото-урановые с платиноидами месторождения «типа несогласия» и перспективы их обнаружения в Красноярском крае // Геология и минеральные ресурсы Центральной Сибири. Красноярск: КНИИГиМС, 2000. С. 133–143.

3. Ковалевский А. Л. Биогеохимия растений и поиски рудных месторождений. Дисс. на соискание степени докт. геол.– мин. наук. Москва, 2007. 360 с.

4. Сурков В.С., Старосельцев В. С. Отчет по контракту № 28 с «Красноярскгеолкомом»: «Строение земной коры междуречья Подкаменной Тунгуски и Ангары». Новосибирск, 1998.

5. Факторный анализ в геологии: Учебное пособие / Авт.-сост.: А. И. Бахтин, Н. М. Низамутдинов, Н. М. Хасанова, Е. М. Нуриева. Казань: Казанский государственный университет, 2007. 30 с.

6. Brent I.A. McInnes, Colin E. Dunn, Eion M. Cameron, Linus Kameko. Biogeochemical exploration for gold in tropical rain forest regions of Papua New Guinea // Journal of Geochemical Exploration 57. 1996. 227–243 c.

МЕТАЛЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ В ЗОЛОТОНОСНЫХ РУДАХ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ ЕНИСЕЙСКОГО КРЯЖА

Н. Ф. Усманова [1, 2], В. И. Брагин [2, 1], А. М. Жижаев [1]

[1] ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

[2] ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Как в России, так и за рубежом одним из общеизвестных нетрадиционных источников металлов платиновой группы (МПГ) являются железорудные месторождения [1, 2, 3, 4]. В последние годы в литературе появляется все больше работ по обнаружению благородных металлов в нетипичных для них рудных комплексах [5, 6, 7, 8, 9]. На многих золоторудных месторождениях обнаружены концентрации металлов платиновой группы, пригодные для попутного извлечения [10, 11]. В работах [12, 13, 14, 15], отмечается присутствие платиноносных и редкоземельных элементов в природных золотоносных россыпях Сибири, Приполярного Урала, техногенных объектах россыпной золотодобычи Дальнего Востока [16]. Как правило, основная масса минералов в таких объектах представлена микро- и наноразмерной крупностью [17, 18]. В последние годы в связи с широким внедрением методов сканирующей электронной микроскопии в минералогических исследованиях появилась возможность подробного изучения минеральных частиц размером меньше 1 мкм, детального исследования тонких взаимопрорастаний минералов, что позволяет по-новому взглянуть на уже изученные объекты, более детально исследовать новые рудные объекты. В науке сформировались новые направления – наноминералогия и наногеохимия [19, 20, 21].

Золотоносные руды, приуроченные к корам выветривания на территории Енисейского кряжа, в силу сложившихся традиций рассматриваются только как источник добычи золота. Поисковыми работами, проведенными в 70–80-х гг. XX века, установлены проявления различного масштаб,а принадлежащие к смешанным линейно-площадным корам выветривания [16], содержание золота в которых в среднем до 5 г/т. Авторы в работе [18] отмечают, что в корах выветривания Южно-Енисейского рудного района золото присутствует как в свободной форме, так и в связи с сульфидами, гидроокислами железа и имеет преимущественно мелкую и микроскопическую размерность.

С целью выявления возможных минеральных ассоциаций платиновых элементов в в золотоносных рудах коры выветривания Енисейского кряжа было проведено электронно-микроскопическое изучение шлифов руды участка Верхнеталовский и техногенных илов участка Центральный месторождения Самсон.

Микроскопическое изучение проводили на сканирующих электронных микроскопах Hitachi TM-1000, TM-3000 (Hitachi, Япония) с системами микроанализа SwiftED (Oxford Electronics, Англия) и Quantax 70 (Bruker, Германия) соответственно.

Рентгенофазовый анализ исходной руды был проведен на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, с излучением Cu-Kα, шагом сканирования 0,02 град, временем накопления в точке 1 сек.

Рентгенофазовый анализ золотоносной руды коры выветривания участка Верхнеталовский показал, что основные нерудные минералы представлены каолинитом, кварцем, гидрогетитом и мусковитом. Рудными минералами являются золото, пирит, арсенопирит и их сростки с кварцем и гетитом.

В материале техногенной пробы илов участка Центральный основные минеральные фазы представлены кварцем, каолинитом, слюдами (мусковит, серицит), оксидами и гидроксидами железа.

Электронно-микроскопическое изучение образцов исходной руды и классов крупности участка Верхнеталовский показало наличие в руде помимо золота металлов платиновой группы: Pt, Ir, Os (рис. 1–3). В шлифах образцов руды обнаружены две генерации платины: частицы платины заключенные в железосодержащих агрегатах (рис. 1), и платины в сростках с преобладанием титан- и железо-титансодержащих минералов

(рис. 2). Кроме того отмечена платина в свободной форме, крупность частиц платины от 3–5 до 10 мкм, форма частиц разнообразная.

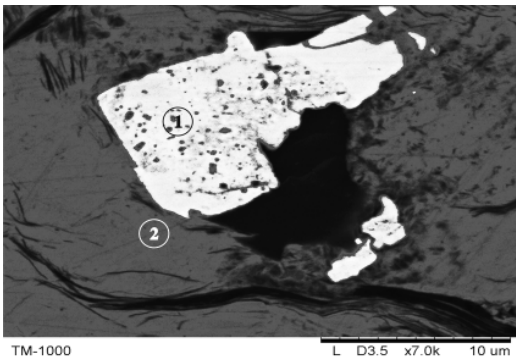


Таблица 1

Результаты микроанализа (рис. 1)

№ точки	Элементы, %		
	Si	Fe	Pt
1	24,9	30,8	44,3
2	6,5	93,5	–

Рис. 1. Микрофотография образца исходной руды участка Верхнеталовский (платина)

В шлифах образцов руды и в классах крупности участка Верхнеталовский присутствуют платиновые элементы с преобладанием Ir, Os. Иридиевые частицы имеют удлиненную кубическую форму, искаженную гексагональную форму с хорошо сохранившимися углами и гранями.

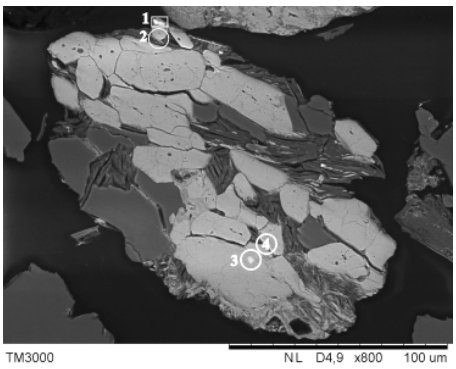


Таблица 2

Результаты микроанализа (рис. 2)

№ точки	Элементы, %							
	Ti	O	Fe	C	Si	Al	Pt	Ir
1	3,4	31,2	11,2	–	7,4	1,5	–	45,4
2	29,9	40,2	26,1	–	3,0	0,7	–	–
3	15,4	29,3	9,6	–	12,7	1,3	31,7	–
4	29,2	28,3	25,8	12,6	3,3	0,8	–	–

Рис. 2. Микрофотография образца исходной руды участка Верхнеталовский, класс крупности –0,315+0,16 (платина, иридий)

На рис. 3 представлено SEM-изображение в обратноотраженных электронах трех зерен МПГ, два из которых платина, одно иридия (точка 4). Одна частица с неустойчивым фазовым составом, в центре которой содержание Pt достигает 57% (точка 2) к периферии снижается до 30% (точка 3), находящаяся в сростке с титаномагнетитовыми минералами (точка 1). Вторая платиновая частица (точка 5) находится в сростке с кварцем.

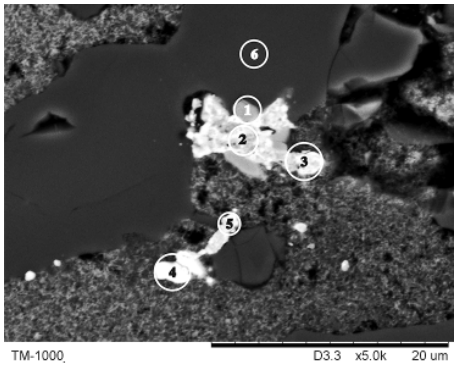


Таблица 3

Результаты микроанализа (рис. 3)

№ точки	Элементы, %						
	Si	Fe	Al	Ti	Pt	Mn	Ir
1	12,6	42,3	1,1	44,0	–	–	–
2	21,7	18,9	2,2	–	57,2	–	–
3	21,8	44,3	3,8	–	30,1	–	–
4	6,4	23,3	1,9	–	–	10,6	57,7
5	21,9	23,8	2,5	–	51,8	–	–
6	75,8	24,2	–	–	–	–	–

Рис. 3. Микрофотография образца исходной руды участка Верхнеталовский, класс крупности –5+3 (платина, редкие земли)

Помимо исходной руды коры выветривания изучены шлифы образцов, техногенных илов участка Центральный, месторождения Самсон, которое на данный момент уже отработано по россыпной технологии с применением гравитационного оборудования, большая часть золота переведена в техногенное месторождение – илонакопитель.

В исследуемых образцах помимо золота, также обнаружены частицы Pt, Ir (рис. 4). Зерна платины находятся в сростках с кварцем.

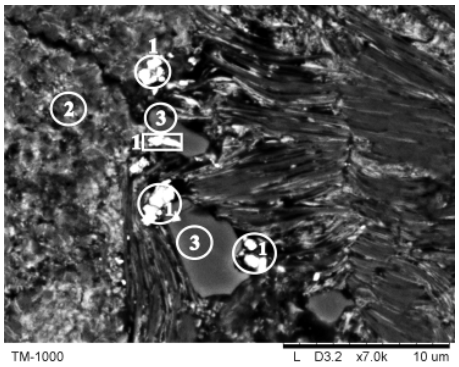


Таблица 4

Результаты микроанализа (рис. 4)

№ точки	Элементы, %				
	Al	Si	Cl	Fe	Pt
1	2,2	20,8	1,6	8,1	67,3
2	16,9	24,8	–	58,3	–
3	1,8	89,3	–	8,9	–

Рис. 4. Микрофотография образца техногенных илов участка Центральный, платина

Впервые в исходной золотосодержащей руде коры выветривания Енисейского кряжа (шлифы образцов участка Верхнеталовский и техногенных илов участка Центральный месторождения Самсон) обнаружены микро- и наночастицы металлов платиновой группы в ассоциации с гипергенными минералами.

Обнаруженная платинометалльная минерализация позволяет рассматривать золотоносные коры выветривания в качестве нетрадиционного минерального ресурса для получения МПГ.

ЛИТЕРАТУРА

1 Додин Д. А. Платинометалльные месторождения России / Д. А. Додин, Н. М. Чернышов, В. А. Яцкевич. – С. – Пб., 2000. – 755 с.

2. Изоитко В. М. Исследование минералого-технологических особенностей благороднометалльной минерализации железистых кварцитов Михайловского ГОКа /В. М. Изоитко, С. В. Петров // Материалы ЗАО «Механобр Инжиниринг». – С. – Пб., 2002. – С. 1–21.

3. Cabral A. Rafael. Lehmann B., Kwitko R., Jones P. D., Pires F. R.M., Rocha Filho O. G., Innocentini M. D. Palladium-oxygenated compounds of the Gongo Soco mine, Quadrilatero Ferrifero, central Minas Gerais, Brazil //Miner. Mag. – 2001. – 65. – № 2. – P. 169–179.

4. Olivo G. R., Gauthier M., Bardoux M. Palladium gold from Caue iron mine. Itabiro District, Minas Gerais, Brazil // Miner. Mag. – 1994. – Vol. 58, № 4. – P. 579–587.

5. Коробейников А. Ф. Нетрадиционные комплексные золото-платиноидные месторождения складчатых поясов / А. Ф. Коробейников. – Новосибирск: НИЦ ОИГГМ СО РАН, 1999, 237 с.

6. Ворошилов В. Г. Металлогения (Au, Pt, Pd) магматических комплексов Томь-Яйского междуречья / В. Г. Ворошилов, А. Ф. Коробейников, А. И. Чернышев, А. Я. Пшеничкин и др. – Томск: STT, 2001. – 220 с.

7. Коробейников А. Ф. Платинометалльные месторождения мира. Т. III. Комплексные золото-редкометалльно-платиноидные месторождения /А. Ф. Коробейников. – М.: Научный мир. – 2004, 236 с.

8. Середин В. В. Au-PGE минерализация на территории Павловского буроугольного месторождения, Приморье / В. В. Середин // Геология рудных месторождений.– Т. 46. № 1, 2004. – С. 43–74.

9. Черников А. А. Особенности распределения благородных металлов и форма их нахождения в зоне окисления уран-ванадиевых месторождений Онежского типа

в Ю. Карелии / А. А. Черников, В. Т. Дубинчук, Д. О. Ожогин, Н. И. Чистякова // «Роль минералогии в познании процессов рудообразования»: Материалы Годичной сессии МО РМО, посвященной 110-летию со дня рождения академика А. Г. Бетехтина (1897–2007). Москва: ИГЕМ РАН, 2007. – С. 330–334.

10. Мельников А. В. Платиноносность золоторудных месторождений плутогенно-метаморфогенного класса (Верхнее Приамурье) /А. В. Мельников, С. М. Радомский, В. Д. Мельников, В. Г. Моисеенко // Доклады Академии Наук. – № 2, Т. 423, 2008. – С. 248–250.

11. Гончаров В. И. Наталкинское золоторудное месторождение / В. И. Гончаров, С. В. Ворошин, В. А. Сидоров. – Магадан: СВКНИИ, 2002. – 250 с.

12. Баданина И. Ю. Благороднометалльные россыпи Гулинского массива (север Сибирской платформы): новые данные о необычных минеральных ассоциациях золота и платиноидов / И. Ю. Баданина, К. Н. Малич, М. М. Гончаров, Е. В. Туганова // Материалы Всероссийской конференции «Самородное золото: типоморфизм минеральных ассоциаций, условия образования месторождений, задачи прикладных исследований». – http://econf.info/Samarodnoe-zoloto-Petrovskaya-100.

13. Александров В. В. Золото-платиноидное оруденение в корах выветривания Екатерининского рудно-россыпного узла (Северный Урал) / В. В. Александров, А. Г. Баранников // Материалы Всероссийской конференции «Самородное золото: типоморфизм минеральных ассоциаций, условия образования месторождений, задачи прикладных исследований». – http://econf.info/Samarodnoe-zoloto-Petrovskaya-100.

14. Майорова Т. П. Включения теллурида палладия в россыпном золоте Щугорского района (Приполярный Урал) / Т. П. Майорова, В. Н. Филиппов // Теория, история, философия и практика минералогии: Материалы IV Международного минералогического семинара. – Сыктывкар: Геопринт, 2006. – С. 152–153.

15. Кузнецов С. К. Минералы золота, серебра и платиноидов Тимано-Североуральского региона / С. К. Кузнецов, М. Б. Тарбаев, Т. П. Майорова, М. Ю. Сокерин, Г. В. Чупров, В. Н. Филиппов // Теория, история, философия и практика минералогии: Материалы IV Международного минералогического семинара. – Сыктывкар: Геопринт, 2006. – С. 136–137.

16. Ван-Ван-Е А. П. Ресурсная база природно-техногенных золотороссыпных месторождений. А.П. Ван-Ван-Е. – М.: Горная книга, Издательство Московского государственного горного университета, 2010. – С. 120–134.

17. Сазонов А. М. Ассоциации микро- и наноразмерных обособлений благороднометалльного комплекса в рудах / А. М. Сазонов, Е. А. Звягина, С. И. Леонтьев, М.Ф. Вульф, Т. В. Полева, В. С. Чекушин, Н. В. Олейникова // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. – № 1, 2008. – P. 17–32.

18. Василевский Б. Б. Новые данные о вещественном составе золотых руд месторождения Мурунтау / Б. Б. Василевский, Р. И. Конев, А. И. Рустамов, А. Х. Туресебеков, Е. Н. Игнатиков, Д. Я. Мирталипов, Р. Р. Рахимов // Руды и металлы. – № 2, 2004. – С. 67–79.

19. Моисеенко В. Г. Вопросы наногеохимии золота / В. Г. Моисеенко // Наногеохимия золота: Труды симпозиума – Владивосток: Дальнаука. 2008. – С. 6–30.

20. Конев Р. И. Наноминералогия золота эпитермальных месторождений Чаткало-Кураминского региона (Узбекистан) / Р. А. Конев – СПб: DELTA, 2006.– 220с.

21. Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минеральных веществ.– СПб.: Наука, 2005. – 581 с.

22. Сердюк С. С. Систематика золотоносных формаций Центральной Сибири / С. С. Сердюк // Золотоносные коры выветривания Сибири. Красноярск, КНИИГиМС, 2002. – С.4–17.

23. Цыкин Р. А. Золотоносные коры выветривания и карстовые образования Енисейского кряжа / Р. А. Цыкин, С. Р. Цыкин // Геология и полезные ископаемые Красноярского края. – Красноярск: КНИИГиМС, 1998. – С. 186–192.

СТРУКТУРНЫЕ УСЛОВИЯ ЛОКАЛИЗАЦИИ БАЗИТОВЫХ ИНТРУЗИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ НА Cu-Ni ОРУДЕНЕНИЕ (ЗАПАД СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ)

С. Н. Прусская

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Специфические черты проявления базитового магматизма в пределах западной части Сибирской платформы были выявлены в процессе проведения комплекса региональных геолого-геофизических работ, включающего структурно-колонковое и глубокое бурение (ПГО «Енисейнефтегазгеология», «Енисейгеофизика» за период 1970–2000 гг.). Проведенные работы показали, что основным структурообразующим фактором этого региона является весьма разнообразное интенсивное проявление базитового магматизма в пермо-триасовый промежуток времени. Период становления трапповой формации Сибирской платформы сопровождался повышением тектонической активности земной коры, способствующей возникновению растягивающих напряжений, приведших к появлению глубинных разломов и заложению рифтовых зон преимущественно меридиональной и диагональной ориентировки. По разломам происходил подъем и излияние огромных масс мантийного вещества.

Как показали исследования [6], толеитовая магма образуется на относительно небольших глубинах, что способствовало ее быстрому подъему по зонам разломов.

Проведенный комплекс геолого-геофизических работ (геологическое картирование, бурение, сейсмо- и гравиразведка) показал, что платформенный чехол по своим структурно-вещественным особенностям разделяется на верхнюю часть (ВЧР), имеющую очень сложную блоковую и контрастную структуру, сложенную преимущественно верхнепалеозойско-нижнемезозойскими комплексами. Нижняя же, вендпалеозойская, часть чехла имеет весьма пологие структурные формы. Сложный, блоковый характер структурного плана верхнепалеозойского-нижнемезозойского комплекса связан с особенностями проявления вулканизма, становлением трапповых разнофазных интрузивных комплексов.

Наиболее крупные тектонические структуры I порядка – Бахтинский мегавыступ, Нижне-Тунгусский прогиб, Больше-Бирамбинская впадина – отличаются высокой степенью насыщенности трапповыми интрузиями (до 28–30 %) в среднем от мощности вскрытого осадочного чехла. Выполненные гравиметрические съемки (М. Э. Прусаков и др., 1991 г.) выявили наиболее крупные морфоструктурные формы фундамента – Суринг даконский свод, Бахтинский, Нижне-Тунгусский и Хурингдинский прогибы (рис. 1). Поверхность фундамента представляется очень плоской, о чем свидетельствуют близкие отметки глубин его залегания в глубоких скважинах с величинами от 3 до 5 км (скв. Кчм-3, Мкт-2, 3, 6 и др.). В прогибах сейсмическая поверхность «Ф» фиксируется на глубинах 6–8 км. С учетом комплексной интерпретации геолого-геофизических данных, по-видимому, фундамент этой части геоблока платформы представляет собой геотектоническую зону (в виде «пластины»), осложненную пологими сколовыми деформациями юго-западного простирания. В пределах площади Бахтинского прогиба некоторыми исследователями (Чернышев, 1986; Четвергов, 1990; Юнаковская, 1990 – фондовые материалы) выделяется глубинная структура рифтогенного типа широтной ориентировки. Есть основание предполагать наличие в прогибе рифейского промежуточного комплекса, о чем свидетельствует характер дифференциации волнового поля. Возможными границами распространения рифейского комплекса служат зоны Суринг даконского и Верхне-Фатьяниховского разломов.

Целый ряд положительных локальных структур закартирован по данным сейсморазведки (горизонт Б или УБ в нижней части платформенного чехла). В их числе – Ангидинское, Моктаконское, Восточно-Моктаконское, Южно-Моктаконское, Хурингдинское, Ланчакское и другие поднятия (рис. 1). При этом некоторые из них, такие

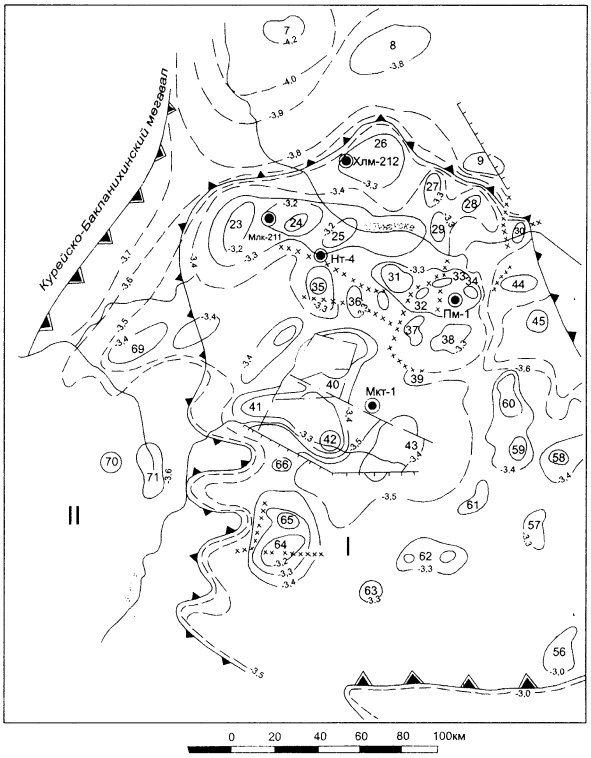


Рис. 1. Структурно-тектоническая схема по отражающему горизонту Б (IV) западной части Сибирской платформы (по данным ПГО «Енисейнефтегазгеология»).
Условные обозначения к рис. 1. Структурно-тектоническая схема по отражающему горизонту Б (IV) западной части Сибирской платформы (по данным ПГО «Енисейнефтегазгеология»)

как Ланчакское, Хурингдинское поднятия, Мало-Бахтинская антиклиналь и другие, следует считать типичными вулканоструктурами, выполненными эксплозивным материалом включающими субвулканические интрузивные образования.

Эти структуры приурочены к развитию региональных линейных зон положительных магнитных аномалий интенсивностью 500–1000 нТл и более. Пространственная связь тектоно-магматических зон и положительных магнитных аномалий скорее парагенетическая, чем генетическая. Очевидно, магнитное поле обусловлено не трапповыми интрузиями, а гидротермально-метасоматическими и контактово-метаморфическими проявлениями – как в чехле, так и в фундаменте. На это, в частности, указывают большие расчетные глубины до магнитных объектов (Суринг-даконская и более мелкие зоны развития пиритизации и сульфидной минерализации).

Проведенные петрологические исследования (1990–2010 гг.) на площадях бурения позволили существенно дополнить представления о петрогенезисе пород базитовой формации платформы. С учетом петрологических данных выделен и охарактеризован онекский гипербазит-базитовый интрузивный комплекс (тип), представленный крупно-объемными расслоенными трапповыми интрузиями (онекский интрузив и его ветви. Прусская С. Н., 1993; Васильев Ю. Р., Прусская С. Н., 2005–2007 гг.). Установлено, что структурная составляющая таких тектоно-магматических комплексов характеризуется наличием штокообразных и хонолитоподобных интрузий, находящихся в сложном соотношении с ветвящимися дайковыми телами и апофизами, часто имеющими кольцевую и дугообразную форму. Это весьма своеобразные каркасоподобные магматические комплексы, в том числе и вулкано-структуры, динамика становления которых связана с особенностями расположения магматических очагов на уровне нижней части земной коры – мантии, а также с характером их разгрузки и петрохимическими особенностями расплавов. Учитывая результаты глубинного сейсмического зондирования, не исключено, что для подобных тектоно-магматических структур характерно многоярусное расположение магматических очагов, действующих довольно длительно в пермо-триасовое время.

Значительный объем интрузивных траппов в разрезах верхней части осадочного чехла вскрыт скважинами Таначи-Моктаконской зоны (рис. 2). В пределах этой зоны выделяется ряд пликативных поднятий, картируемых по горизонту Б. Эти локальные поднятия сгруппированы в валообразную гряду, вытянутую в северо-западном направлении. Развитие этой зоны контролируется глубинным разломом того же простирания. Разлом выделен по комплексу геолого-геофизических данных. Считается, что он раннерифейского заложения, но в процессе становления осадочного чехла разлом неоднократно подновлялся, проявляя свою тектоническую активность.

Моктаконское поднятие по горизонту Б представляет собой куполовидную складку, оконтуренную по изогипсе 3300 м с размерами 11×13 км, площадью 160 км^2, амплитудой 110 м. Южное крыло складки срезано тектоническим нарушением. По зоне разлома Моктаконское поднятие граничит с Южно-Моктаконским поднятием, оконтуренным изогипсой 3300 м, площадью 20 км^2, амплитудой 80 м. По горизонту Б это брахиантиклиналь с размерами 20×10 км.

Таначинское поднятие в центральной части разбито серией нарушений сквозного характера, с преимущественной ориентировкой запад-восток и северо-восток-юго-запад. Структура вытянута в направлении северо-запад-юго-восток и имеет размеры по длинной оси около 30 км, по короткой – в пределах 15 км. Размеры пликативной части поднятия в западном блоке по изогипсе 650 м и составляют по длинной и короткой осям 16×9 км, амплитудой около 100 м. Размеры пликативной части Таначинского поднятия в центральном блоке по изогипсе 500 м и составляют 9×7 км, при амплитуде около 150 м. В пределах Таначи-Моктаконской зоны разрезы скважин, вскрывшие осадочный чехол на полную мощность, от 15–45 % представлены интрузивными образованиями. Причем по отдельным разрезам (скважины 6, 8, 9 и др. см. рис. 2) отложения верхней части осадочного чехла, вплоть до уровня устьпелядкинской, устьмундуйской свит, полностью замещены интрузивными образованиями. В верхней части разреза отмечаются «перескоки» интрузий с уровня на уровень стратиграфического разреза, создавая тем самым характерную блоковую мозаику. Относительно стабильно выдерживает уровень своей локализации пластовая интрузия в соленосных отложениях Суринградаконской и Бурусской свит. Эта интрузия прослежена практически во всех скважинах Таначи-Моктаконской зоны, где ее мощность изменяется от 70 до 218 м. Распределение пластовых интрузий в пределах Таначи-Моктаконской зоны, согласно выделяемым стратигафическим подразделениям, отражено в таблице 1.

Таблица 1

Насыщенность осадочного чехла базитовыми интрузиями по разрезам скважин Таначинско-Моктаконской приподнятой зоны

Подразделение	Мрс*-217		Тнч-8		Мкт-1		Мкт-2		Мкт-3		Мкт-5		Мкт-6		Тнч-7		Тнч-9		Кчм-3	
	β	%	β	%	β	%	β	%	β	%	β	%	β	%	β	%	β	%	P	%
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Верхний палеозой	492	80	–		124	30	265	57	103	27	155	63	279	93	147	20	1253	94	–	
Девон	–				174	50	–		–		–		–		–		–		–	
Силур	158	37	–		179	38	21	8	163	37	166	37	261	50	10	3	–		478	50
Ордовик	61	19	1163	90	150	40	216	50	-		74	25	52	18	–		–		110	52
Верхний-средний кембрий	57	14	89	21	27	7	284	46	385	55	24	6	31	8	201	37	114	25	90	21
Таначинская + дельтулинская свиты	–		260	33	–		–		–		–		–		–		108	16	253	33
Булайская свита	–		–		–		–		–		–		–		–		–		–	
Суринградаконская + бурусская свиты	70	10	218	42	90	17	133	20	148	24	87	17	153	24	126	21	149	25	141	20
Кочумдекская свита	–		–		–		–		–		–		–		–		–		–	
Венд-кембрий	–		–		–		–		–		–		–		–		–		–	
Осадочный чехол	842	22	1730	45	744	19	919	24	799	21	806	21	776	20	482	13	1624	43	1072	28

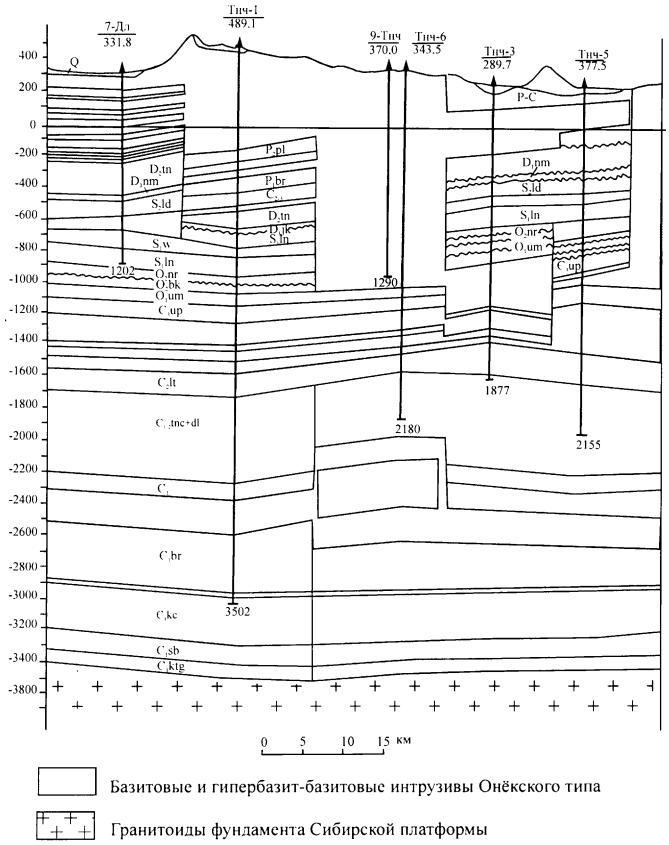


Рис. 2. Геологический профиль по разрезам скважин 7-Дл – Тнч-5

Характерна их приуроченность к трем блокам земной коры, где зафиксировано пересечение субширотных и субмеридиональных систем разломов глубинного заложения. К таким блокам относятся:

1) блок расположения поисковых скважин 4, 6, 7 и колонковых скважин 6, 7 Таначинской площади;
2) блок расположения поисковых скважин 1, 3, 4, 7 и колонковой скважины 2 Моктаконской площади (табл. 2).

Приведенные данные свидетельствуют о контролирующей роли разрывных нарушений в становлении не только интрузивных тел секущего характера, но и субпластовых крупнообъемных силлов интрузий.

Таблица 2

Аномальные в тектоническом отношении разрезы скважин, пробуренных в пределах Таначинско-Моктаконской зоны

Площади бурения, скважины	Характер тектонического нарушения	
	Перекрытие разрезов осадочных пород секущими интрузиями	Повторение разрезов, аномальное гипсометрическое положение блоков
Моктаконская (колонковое)	скв. –1,3	скв. – 2, 5
Моктаконская (поисковое)	–	скв. – 4, 7
Таначинская (колонковое)	скв. – 5, 6, 9	скв. – 6
Таначинская (поисковое)	скв. – 9	–
Усть-Дельтулинская (колонковое)	скв, – 1,2,7	скв. –4
Дулькумская (колонковое)	скв. – 4	скв. – 2
Делимакитский профиль (колонковое)	–	скв. – 3

Сопоставление особенности химизма онекского интрузивного комплекса и интрузий Таначи-Моктаконской зоны с ранее выделенными петрохимическими типами интрузивных траппов Сибирской платформы [5] показало, что исходный расплав, формирующий все многообразие пород этого интрузивного комплекса близок к петрохимическому типу западного сектора Сибирской платформы по большинству породообразующих оксидов, а по содержанию TiO_2, MgO и K_2O приближается к петрохимическому типу, характерному для дифференцированных интрузий Норильско-Хараелахской провинции. Единство исходного расплава, сформировавшего онекский интрузивный комплекс, подтверждено петрохимическими, геохимическими и изотопными исследованиями (Васильев Ю. Р., Прусская С. Н. и др., 1997–2010 гг.).

Наиболее мощный (595,5 м) расслоенный дифференцированный интрузив вскрыт скважиной 1-Мкт. В контактовых зонах интрузива на уровне подошвы прослеживаются различные породы метаморфического комплекса мощностью до 180 м. Зональность выражена в последовательной смене от контакта интрузива метаморфизованных пород пироксен, амфибол- и мусковит-роговиковой фации. В зонах эндоконтакта отмечается рассеянная вкрапленность и прожилки сульфидов пирит-пирротинового состава. Сам интрузив имеет четкое расслоенное строение. Верхняя его часть содержит горизонты лейкократовых габбро-долеритов и гранофиров, состоящих из удлиненных таблиц калиевого полевого шпата, частично проросших кварцем. В центральной и приподошвенной частях интрузива отмечаются горизонты троктолитовых и токситовых долеритов. В целом, по своим петрохимическим характеристикам и содержанию породообразующих окислов (табл. 3) интрузив сопоставим с расслоенными интрузиями онекского комплекса, выделенными ранее в районе озера Онека – онекский расслоенный крупнообъемный интрузив и его ветви (Прусская С. Н., 1992–2008 гг.; Васильев Ю. Р., Прусская С. Н. и др., 2005–2011 гг.).

Таблица 3

Содержание породообразующих окислов (вес. %) в дифференцированных интрузиях по разрезам скважин западной части Сибирской платформы

Скважина интрузив	SiO_2	TiO_2	$FeO+Fe_2O_3$	MgO	Na_2O+K_2O
1-Мкт, силл интервал глубин 267,5–863,0 м	46,18–51,74	1,01–1,99	9,85–17,21	3,46–12,51	1,09–4,15
5-Мкт интервал глубин 875,0–1097,0 м. Отдельные интрузии	46,95–49,38	1,15–1,61	12,32–15,59	6,74–8,68	0,47–2,94
6-Мкт интервал глубин 90,0–1060,0 м. Отдельные интрузии	46,52–55,07	0,74–1,73	10,42–15,19	5,74–12,57	2,16–8,43
Скв. 5-Внм онекский	44,27–51,34	0,22–3,04	6,62–19,70	3,33–17,94	1,14–3,91

Становление тектоно-магматических структур Таначи-Моктаконской зоны, также как и онекского расслоенного крупнообъемного интрузива, очевидно было связано с глубинными, мантийными процессами, формировавшими тектоно-магматические очаговые зоны (в том числе и рудоконтролирующие), разгрузка которых происходила с излиянием лав, внедрением расслоенных интрузий, сопровождавшаяся сложными процессами деформации пород литосферы и осадочного чехла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Прусская С. Н., Васильев Ю. Р. Геолого-тектонические условия проявления базитового магматизма на западе Сибирской платформы. //Петрология магматических и метаморфических комплексов, вып. 4. Томск: ЦНТН. 2004. С. 18–186.

2. Прусская С. Н., Васильев Ю. Р. Крупнообъемные базитовые и гипербазит-базитовые интрузивы нефтегазперспективных площадей Западной части Сибирской платформы (петрология, динамика становления) // Петрология магматических и метаморфических комплексов, т. 1. Томск: ЦНТН. 2005. С. 119–124.

3. Васильев Ю. Р., Прусская С. Н., Мазуров М. П. Новый тип крупнообъемных проявлений внутриплитного интрузивного траппового магматизма (запад Сибирской платформы) // Докл. РАН, 2007, т. 413, № 2. С. 213–217.

4. Прусская С. Н. Петрология и структурное положение интрузивных траппов запада Сибирской платформы // Красноярск: НПК СФУ. 2008. С. 247.

5. Васильев Ю. Р., Прусская С. Н., Мазуров М. П., Медведев А. Я., Альмухамедов А. И., Гора М. П. Онекский интрузивный комплекс – новый структурный тип крупнообъемных проявлений интрузивного траппового магматизма на Сибирской платформе // Геология и геофизика, 2008, т. 49, № 5. С. 395–409.

6 Harris P. G. Geotermal environment and basalt magma type. J. Earth. Sci., 1972, V. 8, № 2. P. 275–281.

ОСНОВНЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ СОЗДАНИЯ ОПЫТНОЙ УСТАНОВКИ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ РУД

Е. В. Гизатулин, А. А. Марченко, А. В. Бажитов

ОАО «Сибцветметниипроект», г. Красноярск, Россия

Роль минерально-сырьевых ресурсов в промышленном развитии является важной и будет только возрастать. Значительная часть богатых руд и месторождений, залегающих непосредственно у поверхности земли или на небольших глубинах, уже истощена. И сегодня проблема восполнения ресурсов имеет особую актуальность. Возникает необходимость вовлечения в сферу промышленного освоения труднообогатимых бедных по содержанию ценных компонентов руд. Рентабельность отработки данных месторождений, учитывая слабую инфраструктурную подготовку территорий и удаленность потребителей продукции, во многом будет зависеть от применяемой технологии извлечения основных и попутных минералов.

Также в решении проблемы восполнения минерально-сырьевой базы необходимо учитывать и ресурсный потенциал техногенных месторождений. В лежалых хвостах многих обогатительных фабрик содержание ценных компонентов на уровне общепринятого в настоящий момент промышленного содержания. Это определяет рост интереса промышленности к техногенному минеральному сырью, эффективное вовлечение в переработку которого, помимо продления жизнедеятельности многих предприятий, позволит экономически реабилитировать районы добычи. Однако переработка данного сырья по существующим схемам фабрик малоэффективна. Необходима разработка новых технологических решений, позволяющих создать стабилизированный процесс извлечения ценных компонентов из техногенных месторождений.

Учитывая данную проблему, а также отсутствие исследовательской базы в Красноярском крае, ОАО «Сибцветметниипроект» приняло решение о создании опытной установки непрерывного действия с целью выполнения научных работ по исследованию руд на обогатимость и поиску технологий переработки как новых месторождений, так и техногенного сырья. Специалистами института разработана аппаратурная схема установки производительностью 30–50 кг/ч, способной полностью моделировать производственный процесс, и выполнен проект с целью сопряжения всех узлов и операций от рудоподготовки до сгущения. Принятые решения позволяют легко трансформировать различные варианты технологических схем и операций для исследований и проверки технологий обогащения монометаллических, полиметаллических и золотосодержащих руд. Принципиальная технологическая схема опытной установки представлена на рисунке 1.

Аппаратурной схемой предусмотрена сортировка исходной руды с определением возможности выделения ее части из технологического процесса. Измельчение производится в шаровой мельнице, сопряженной со спиральным классификатором, при необходимости возможно использование высокочастотного грохота. Обогащение включает гравитацию, флотацию и магнитную сепарацию. Способ флотации применим в вариантах:

– при обогащении мономинеральных руд (кварц-флюоритовых, шеелитовых, баритовых, богатых медно-сульфидных руд и др.) в схему включаются основная, контрольная флотации и перечистные операции с получением одного концентрата и отвальных хвостов;

– при обогащении сульфидно-флюоритовых руд проводится цикл сульфидной флотации, состоящий из первой основной операции с перечисткой. Цикл флюоритовой флотации, включающий вторую основную и контрольную флотации с перечистками, позволяющий получить флюоритовый концентрат и отвальные хвосты;

– при обогащении руд с получением двух концентратов и отвальных хвостов (Pb-Zn руды Озерного и Горевского месторождения, Cu-Mo руды Сорского и Жирекенского месторождений и др.) используется вся схема флотации;

– при переработке полиметаллических руд с получением трех концентратов

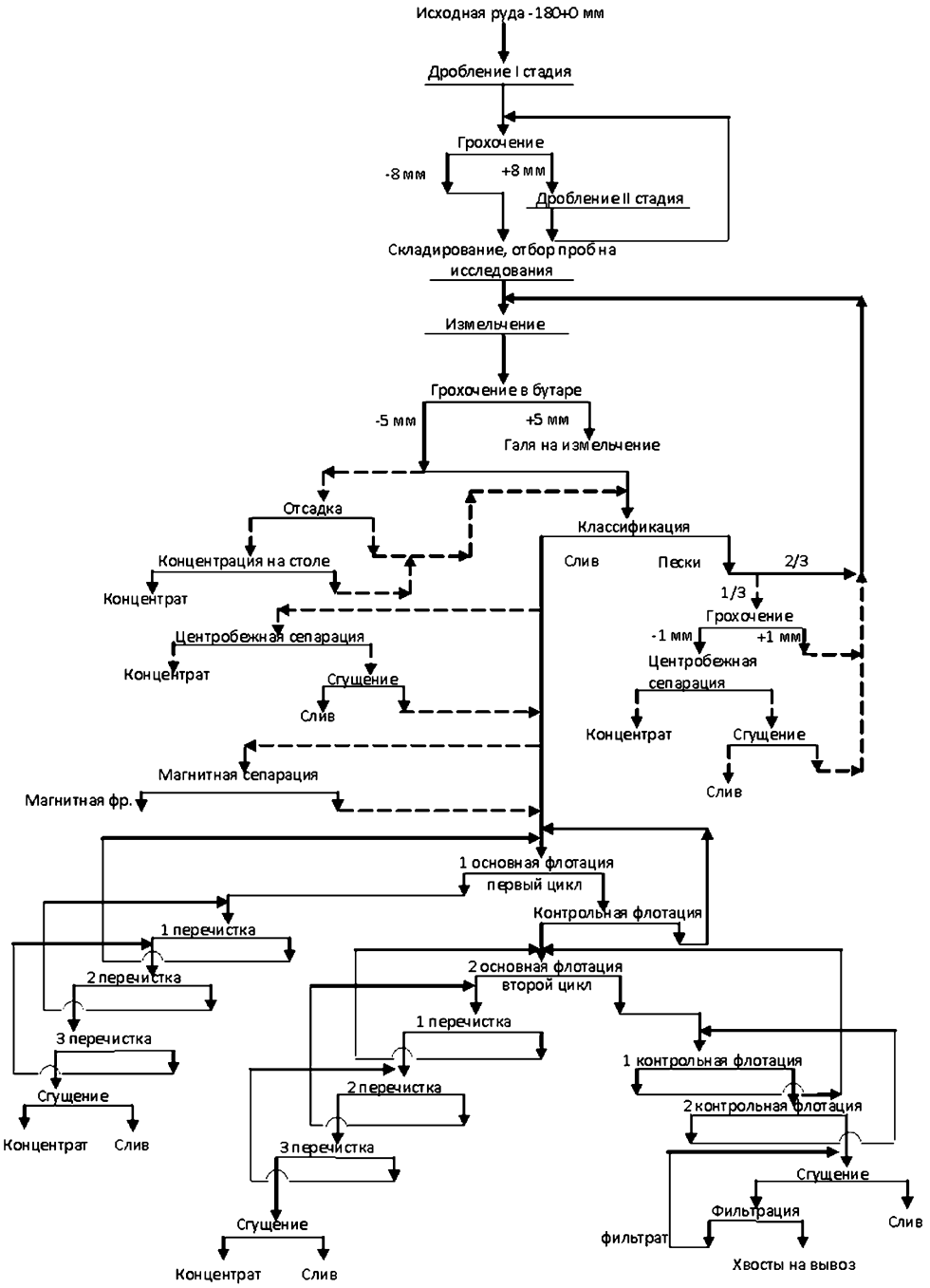


Рис. 1 . Принципиальная схема опытной установки по переработке руд

(руды Кызыл-Таштыгского месторождения и др.) селекцию коллективного концентрата предусмотрено проводить по двум вариантам. В случае малого выхода коллективного концентрата (бедные руды) селекцию с получением медного и свинцового концентратов можно выполнить в лабораторных условиях. При относительно большом выходе коллективного концентрата для селекции используется модульная флотационная установка.

Проектом предусмотрена автоматическая система дозирования реагентов в любую операцию флотации.

Гравитационный способ применим как в голове процесса обогащения (слив мельницы, пески и слив классификации), так и на хвостах флотации. Кроме золотосодержащих руд гравитационным способом можно проводить испытания на обогатимость марганцевых, флюоритовых и оловянных руд.

Все полученные продукты обогащения подвергаются обезвоживанию в радиальных сгустителях и вакуум-фильтрах и передаются для дальнейших испытаний металлургическими способами или складирования. Благодаря этим операциям возможна организация замкнутого водооборота.

Опытная установка позволяет решать большое количество технологических задач. Для руды нового месторождения может быть подобрана вся технологическая схема переработки руды. А для уже известных и перерабатываемых руд различных месторождений могут быть испытаны различные технологические режимы. Принятыми проектными решениями сводится к минимуму воздействие опытной установки на окружающую среду и решен вопрос утилизации полученных отходов обогащения.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ОБОГАЩЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА (ДТА)

В. Г. Самойлов, С. М. Маркосян, С. А. Анциферова, Л. И. Тимошенко

ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН,
г. Красноярск, Россия

Поведение сульфидных минералов при термическом воздействии подробно изучено, в том числе в связи с необходимостью их дальнейшей металлургической переработки, включающей стадию обжига.

Дифференциально-термический (ДТА) и гравиметрический (ТГ) анализы широко применяются в геологии для идентификации минералов и горных пород, а также определения состава полиминеральных природных смесей без разделения их на мономинеральные фракции благодаря однозначной связи температур и величин тепловых эффектов термических превращений с природой и содержанием минерала в смеси. Однако эти анализы редко используются в практике обогащения минерального сырья.

В то же время в лабораторной практике часто возникает необходимость оценки (анализа) продуктов обогащения руд до выполнения трудоемкого и длительного во времени химического анализа. Таким экспресс-методом может служить метод ДТА. Помимо скорости анализа, несомненно, удобной стороной ДТА является возможность получения результата без предварительного вскрытия образца. Преимуществом данного метода является также возможность анализа небольшого количества материала благодаря высокой чувствительности прибора. Особенно полезным метод может оказаться для анализа руд и продуктов их обогащения, содержащих золото в сульфидах, в силу особой трудоемкости и сложности пробирного метода.

Общим термическим диагностическим признаком для минералов класса сульфидов является интенсивный экзотермический эффект, обусловленный окислением сульфидных минералов при нагревании в окислительной атмосфере [1]. При увеличении содержания сульфида в образце на кривой ДТА наблюдается смещение максимума и конца экзотермического эффекта вправо, в область высоких температур, а сам экзотермический пик приобретает пологий, растянутый вид, в отличие от узкого пика в случае низкого содержания сульфида. Это объясняется более длительным процессом окисления и высокой температурой, при которой заканчивается процесс окисления.

Нами применен метод ДТА для анализа продуктов флотационного обогащения пробы золотосодержащей руды, в которой, по данным минералогического анализа, основное количество золота сконцентрировано в сульфидах (пирит, арсенопирит).

Сравнивая относительные величины экзотермических пиков, отнесенных к окислению сульфидов, на дериватограммах, полученных при нагреве проб исходной руды, концентратов и хвостов флотационного обогащения, можно судить о содержании сульфидов в соответствующих образцах.

Проба исходной руды измельчалась до крупности –0,074 мм, пробы концентратов основной флотации и хвостов отбирались из материалов, подготовленных для химического анализа. Нагрев образцов проводился на компьютерном дериватографе К (МОМ, Венгрия) до 1200 °С в атмосфере воздуха, что является умеренно окислительной средой по сравнению с экспериментом в атмосфере кислорода. Режим нагрева линейный, скорость нагрева 10 °С/мин. Образцы массой 50 мг помещались в корундовые тигли цилиндрической формы без крышек для свободного доступа кислорода воздуха. В качестве эталонного образца использовался отожженный до 1200 °С оксид алюминия. Пробы флотоконцентратов предварительно «разбавлялись» оксидом алюминия в соотношении 1:1; исходная руда и хвосты обогащения анализировались без смешивания с оксидом алюминия. В процессе нагрева фиксировались изменения массы образца (кривая TG), скорость изменения массы (кривая DTG), скорость изменения температуры (кривая DTA) в зависимости от времени нагрева.

На рисунках 1, 2, 3 приведены дериватограммы образцов исходной сульфидной руды, концентрата основной флотации и хвостов соответственно.

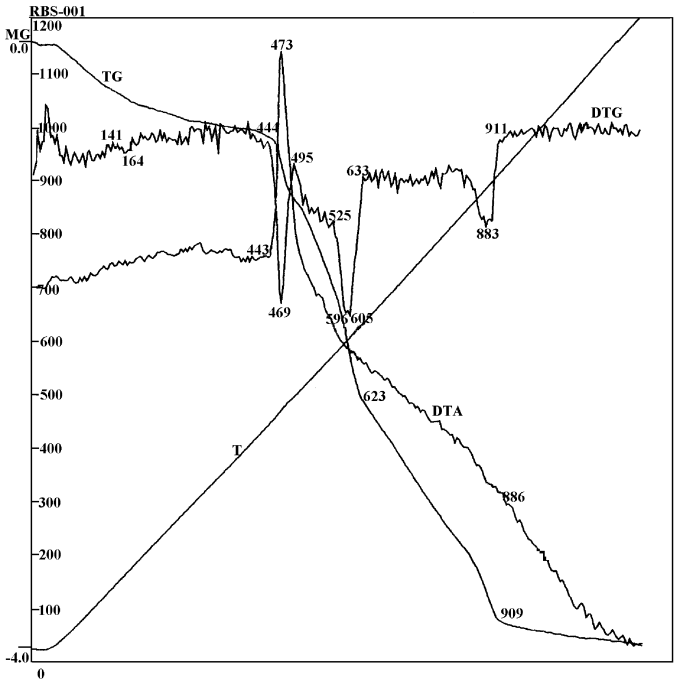


Рис. 1. Дериватограмма исходной (первичной) золотосодержащей сульфидной руды

На дериватограмме образца исходной руды (рис. 1), содержащей, по данным рентгенофазового и минералогического анализов, сульфидные минералы, наблюдается узкий экзотермический эффект с максимумом при температуре 473 °С, который можно отнести к окислению пирита и арсенопирита. По данным [1], температуры начала экзотермических пиков окисления пирита и арсенопирита составляют 380 °С и 440 °С соответственно (при скорости нагрева 70 °С/мин.).

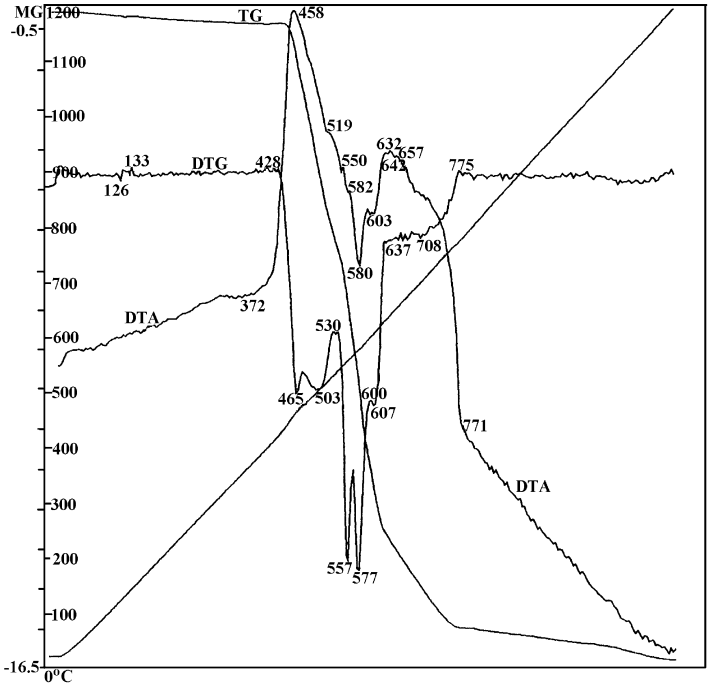


Рис. 2. Дериватограмма образца концентрата основной флотации сульфидной золотосодержащей руды («разбавлено» Al_2O_3 в соотношении 1:1)

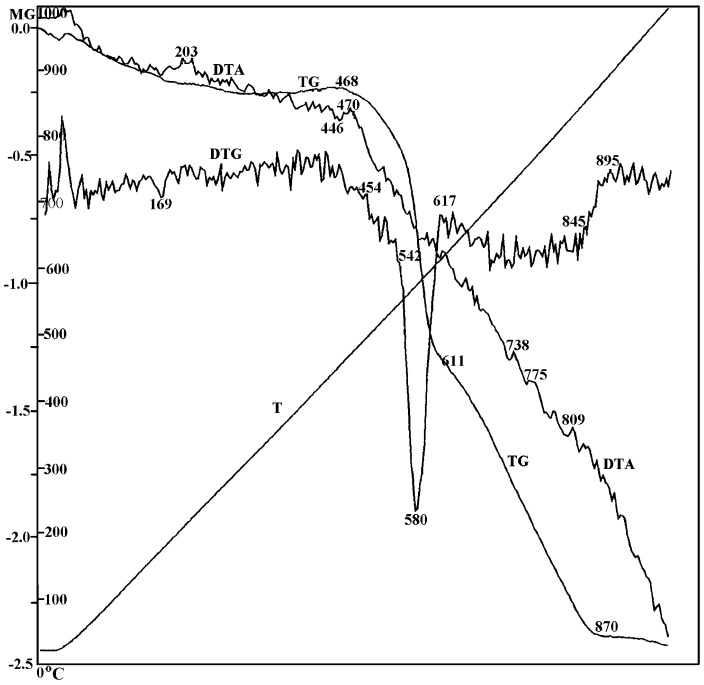


Рис. 3. Дериватограмма образца хвостов основной флотации сульфидной золотосодержащей руды

На дериватограмме, полученной при нагреве образца флотационного концентрата этой же руды (рис. 2), в интервале температур 380–580 °С (с максимумом при температуре 458 °С) наблюдается уширенный экзотермический пик с наличием на второй из его ветвей нескольких максимумов, что свидетельствует о присутствии смеси сульфидов, термические эффекты окисления которых расположены в узком интервале температур и находятся очень близко друг к другу на кривой ДТА. При этом площадь пика многократно возрастает в сравнении с аналогичным пиком в исходной руде.

В то же время, на дериватограмме образца хвостов основной флотации (рис. 3) в этом интервале температур соответствующий окислению сульфидов экзотермический эффект не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии в хвостах флотации руды сульфидных минералов.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что:

1) метод ДТА можно использовать для предварительной оценки эффективности обогащения сульфидных минералов;

2) в случаях, когда содержание золота в руде коррелирует с содержанием сульфидов, дифференциальный термический анализ может служить экспресс-методом оценки эффективности обогащения золотосодержащих руд в лабораторных условиях.

Работа выполнена при поддержке Проекта 5.5.4. Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН и гранта Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванова В. П., Касатов Б. К., Красавина Т. Н., Розинова Е. Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. 399 с.

К ВОПРОСУ О КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ

В. К. Косарев[1], Б. Н. Смирнов[1], Е. П. Май[1], В. В. Орнатов[1], В. М. Рытвин[2], В. Г. Игнатенко[2]

[1] ОАО «Уралгипромез», г. Екатеринбург, Россия

[2] ООО «Ключевская обогатительная фабрика», г. Карабаш, Россия

Комплексное использование сырья, как энерго- и ресурсосберегающий фактор, является на современном этапе одной из приоритетных задач промышленности. Особенно остро эта проблема стоит перед предприятиями металлургии, которые перерабатывают большие объемы сырья и, соответственно, имеют значительное количество отходов производства. Основными отходами металлургии являются шлаки.

Из всего многообразия техногенных, искусственно образованных месторождений особое место занимают именно шлаковые отвалы металлургических производств.

В подавляющем большинстве металлургические шлаки имеют в своем составе полезные компоненты в количестве, соизмеримом с перерабатываемым первичным сырьем [1].

Анализы химического и минералогического составов шлаков ряда уральских металлургических заводов свидетельствуют о том, что в них содержится до 50% полезных элементов и соединений в различной минеральной форме, пригодной для дальнейшего использования и от 3 до 15% массовой металлофазы в виде сплесов, скордовин, корольков и т. д.

При комплексном безотходном использовании металлургического сырья совокупная прибыль от переработки вторичных минеральных ресурсов соизмерима, а чаще всего выше, чем при использовании первичного природного сырья.

В связи с этим уместно утверждение, что потенциальные ресурсы техногенных месторождений, образованные металлургическими предприятиями, являются вторым главным богатством старопромышленных регионов, к которым относится Урал. В то же время необходимо отметить, что шлаковые отвалы, находясь вблизи металлургических заводов, а исторически и вблизи крупных городов, нарушают ландшафт и отчуждают земельные угодья, негативно воздействуют на окружающую природную среду, ухудшают экологическую обстановку.

Структура техногенных образований зависит от вида и условий складирования отходов. На крупных предприятиях отвалы разделяют по видам производств, которые складируются отдельно. На малых заводах обычно устраивают общие отвалы, часто смешивая шлаки с мусором. При хранении отходов происходят процессы, изменяющие свойства исходной отвальной массы, химический, минеральный и гранулометрический составы, прочность, плотность и др.

По физико-технической оценке составляющие техногенных образований можно отнести к искусственно измененным связанным породам, пригодным для выемочно-погрузочных и транспортных работ. По степени связности они ближе к связно-сыпуче-разрушенным породам. Гранулометрический состав техногенных образований зависит от вида шлака, способа уборки, первичной переработки, условий содержания и сроков хранения отвальной массы. В отвалах, где складируют шлак, минуя первичную переработку, преобладают крайние классы: >120 и < 10 мм. Здесь большое количество включений металла и негабаритного шлака.

Учет этих факторов позволяет подобрать соответствующий способ разработки и состав оборудования для выполнения выемочно-погрузочных работ и вторичной переработки.

Рядом проектных организаций, в том числе проектным институтом ОАО «Уралгипромез», разработан комплекс технологических решений, успешно используемых при создании дробильно-сортировочных комплексов для извлечения полезных составляющих из шлаков.

Одним из примеров эффективного способа переработки сложных по составу шлаков ферросплавного производства в Уральском регионе является технология, созданная для переработки шлакового отвала «Ключевского завода ферросплавов» (ОАО «КЗФ»).

Среди многочисленных (около 300) техногенных месторождений Северного, Среднего и Южного Урала наибольшую ценность имеют отвалы металлургических предприятий, специализирующихся на выплавке специальных сплавов на основе хрома, титана, вольфрама, молибдена, ниобия, циркония, ванадия, меди, алюминия и редкоземельных лигатур. К числу последних относятся ОАО «ЧЭМК» (г. Челябинск), ОАО «Опытный завод Гиредмета» (г. Верхняя Пышма), ОАО «Ключевский завод ферросплавов» (пос. Двуреченск Сысертского района Свердловской области), ЗАО «Карабашмедь» (г. Карабаш Челябинской области), ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод» (г. Ревда Свердловской области) и др. Среди указанных предприятий наиболее интересным техногенным месторождением Урала является шлаковый отвал ОАО «Ключевский завод ферросплавов», содержащий около 2,5 миллиона тонн полифункционального металломинерального сырья.

Примерный состав отвала по видам шлаков приведен в таблице 1 [2, 3].

ОАО «КЗФ» – единственное в РФ и СНГ предприятие, выпускающее более 30 наименований уникальных ферросплавов и лигатур способом алюминотермического восстановления металлов из оксидных и других соединений. Алюминотермическое восстановление металлов (Me) протекает по следующей химической реакции:

$$2/m\mathrm{MenOm} + 4/3\ \mathrm{Al} \rightarrow 2\ n/m\mathrm{Me} + 2/3\ \mathrm{Al_2O_3} \qquad (1)$$

В связи с этим в отличие от всех других шлаков черной и цветной металлургии химической основой алюминотермических шлаков (АТШ) является глинозем, среднее содержание которого в них составляет не менее 60% масс, а также достаточно дефицитные и дорогие цветные металлы.

Распределение шлаков в отвале по видам сплавов приведено в таблице 1.

Таблица 1

Распределение шлаков в отвале по видам сплавов

Наименование шлака	Содержание, % масс	Количество, тыс. т.
Смесь шлаков и твердых сплавов отходов ферросплавного производства (отвальная масса)	100,0	2500,0
Шлак от производства ферротитана, в т. ч. включения сплава	42,0	1050,0
Шлак от производства хрома металлического и включения сплава	33,0	825,0
Шлак от производства феррохрома и включения сплавов	14,0	350,0
Шлак от производства ферониобия низкокремнистого, вентиляционная пыль, в т. ч. от производства лигатуры, и включения сплавов	6,5	162,5
Шлак от производства ферросиликоциркония и включения сплава	1,7	44,0
Шлак от производства ферровольфрама	0,8	20,0
Прочие шлаки и включения сплавов	0,7	17,5
Лом черных металлов (ориентировочно)	0,2	5,0
Бой огнеупоров, угольной футеровки, производственный мусор	0,8	20,0

Исходя из вышеизложенного становится понятной сложная задача, стоявшая перед проектантами и производственниками, решившими создать эффективное производство по переработке шлаков с извлечением полезных компонентов, при этом решить еще и экологическую проблему.

Коммерческая либо технологическая ценность добываемых из шлакоотвала материалов наступает только тогда, когда шлаки отделены от металлов, металлы и шлаки разделены по видам сплавов.

В основу технологии заложена покусковая рентгено-радиометрическая сепарация (РРС) на оборудовании фирмы «Радос» (г. Красноярск), при этом рудоподготовка (шлакоподготовка) решена в классическом ключе через дробильно-сортировочный комплекс с подбором материалов по классам крупности для каждого сепаратора, с раскрытием куска и обновлением его поверхности для снижения погрешности при сепарации в потоке подаваемого материала на РРС [4, 5].

После выбора технологии и оборудования была выполнена проектная и рабочая документация, по которым построена « Ключевская обогатительная фабрика», первая ее очередь на производство до 100 000 тыс. т/год по перерабатываемому сырью.

До настоящего времени на шлакоотвалах металлургических предприятий преимущественно используется ручная выборка немагнитных металлических включений.

Метод рентгенорадиометрической сепарации, базирующейся на результатах самого современного пути развития методов обогащения, ведет к новым высокоэффективным, экологически чистым и низкозатратным технологиям.

Рентгенорадиометрическая сепарация относится к «сухим» методам обогащения, выделяет те элементы, которые составляют ценные и сопутствующие минералы. В подавляющем большинстве сепарация не требует отмывки сепарируемого материала, обладает высокой чувствительностью, позволяющей обнаруживать многие элементы с содержанием 0,01–0,1 %, рассортировывать руды, шлаки и т. д., выделять концентраты заданного качества, в том числе обогащенные продукты, готовые для металлургического производства или для продажи. Принцип действия рентгенорадиометрических сепараторов основан на возбуждении атомов элементов, входящих в состав куска материала, потоком рентгеновского излучения и регистрации потоков характеристического и рассеянного рентгеновского излучения от каждого куска по двум каналам с их последующей обработкой и принятием решения о сортировке (отстреле) данного куска по заданному алгоритму в зависимости от установленного порога разделения.

Результаты исследований показали, что шлаки ферросплавного производства ОАО «КЗФ» отличаются в целом благоприятными технологическими свойствами для реализации технологии обогащения методом РРС. Вещественный состав шлаков, несмотря на большое разнообразие по элементному и минеральному составам, позволяет проводить четкое разделение измерительной системой сепаратора (по рентгеновским спектрам) практически всех разновидностей шлаков по выбранной технологической схеме (рис. 1).

Эффективность выделения (или отделения) данных продуктов и разновидностей по результатам испытаний на относительно чистом кусковом материале (малозагрязненном с поверхности) составляет более 90 %. При этом относительная засоренность продуктов, в зависимости от загрязненности исходного шлака или сплава, по многим опытам не превышала 1–10 %. По этим критериям и сам метод РРС, и технологические свойства шлаков могут быть охарактеризованы как высокоэффективные для обогащения и сортировки.

Отсепарированные шлаки находят свое применение в производстве клинкеров и полупродуктов. Так, шлак хрома металлического текущего производства, а также шлак с отвала перерабатываются в клинкера высокоглиноземистые КВЦ-75, КВЦ-70, используемые для изготовления огнеупорного цемента [6].

Из шлака хрома металлического выплавляется хромистый полупродукт ХПГ-70, применяемый для получения рафинирующих синтетических шлаков, используемых при внепечной обработке стали. Производство клинкера и полупродукта осуществляется путем расплавления шлака с подшихтовкой извести и отсевов кокса в качестве восстановителя оксидов хрома в шлаке в электропечах. В процессе производства данных продуктов образуется попутный металл – хром углеродистый.

Из шлака ферротитана выплавляются глиноземистые клинкера марок КГЦ-50, КГЦ-60, которые используются в изготовлении глиноземистых цементов [6, 7, 8].

Освоена в промышленных условиях технология получения высокоглиноземистых цементов на основе клинкеров КВЦ-75, КВЦ-70, КГЦ-50, КГЦ-60. Эти цементы широко применяются для производства огнеупоров, сухих бетонных смесей и жаростойких бетонов.

Таким образом, разработанная и внедренная технология для вторичной переработки шлаков на Ключевской обогатительной фабрике демонстрирует возможность применения высокоэффективной, экологически чистой и низкозатратной технологии

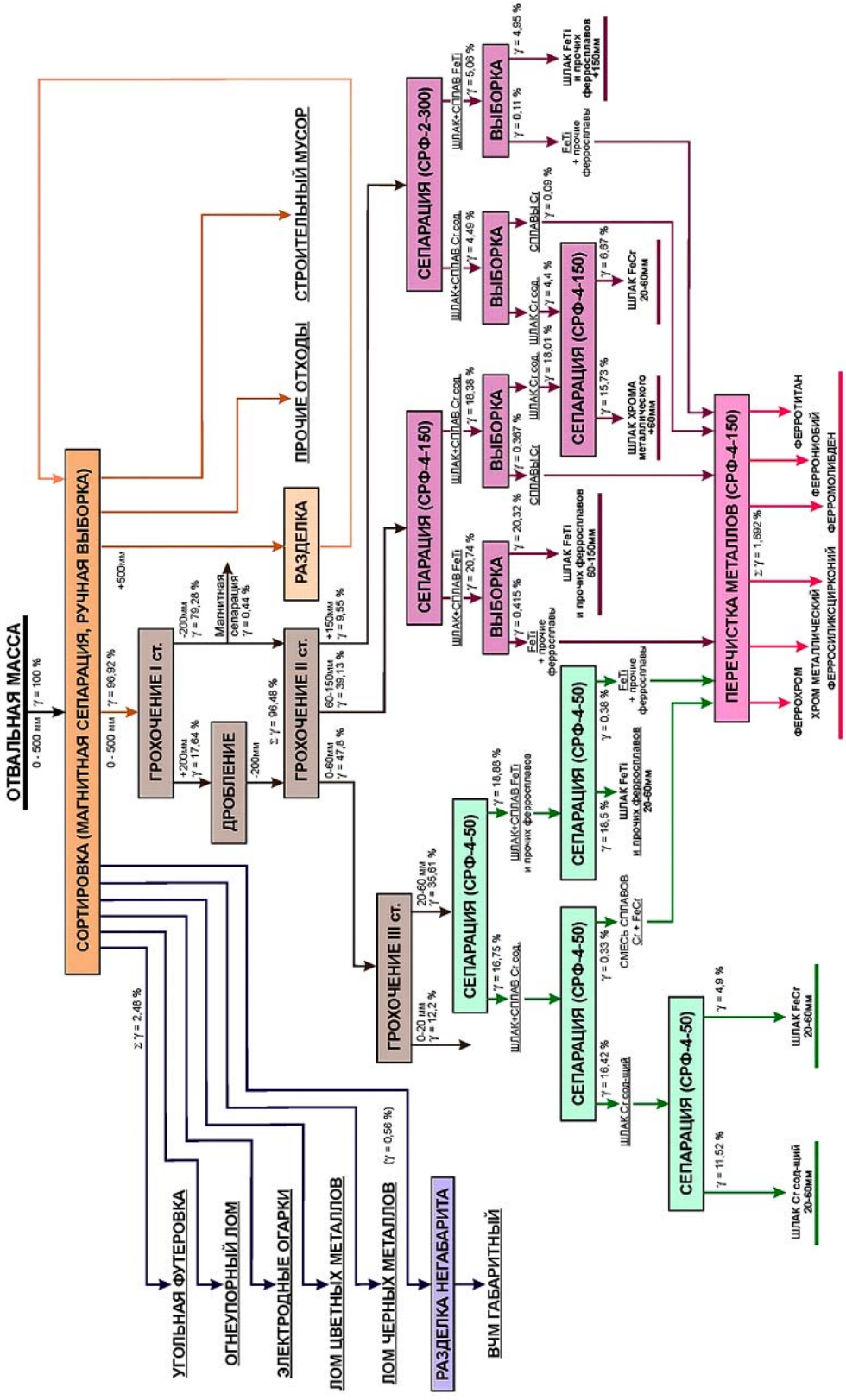


Рис. 1. Технологическая схема

обогащения вторсырья, позволяет провести комплексную переработку металлургических шлаков Ключевского завода ферросплавов.

Продукты переработки внедренной технологии могут эффективно использоваться и в других отраслях промышленности.

Необходимо отметить, что в настоящее время нет единой технологии переработки металлургических шлаков, и приведенная выше технология не является универсальной, в каждом конкретном случае необходим индивидуальный подход. Опыт работы ОАО «Уралгипромез» позволяет не только подобрать оптимальную технологию и оборудование, но и выполнить проектно-изыскательские работы по данному направлению с участием института вплоть до ввода предприятия на проектные показатели.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мазур И. И., Молдованов О. И., Шишов В. Н. Инженерная экология. В 2-х т.м. Высш. Шк., 1996. – 655 с.

2.Рытвин В.М., Перепелицын В. А., Абызов А. Н. Комплексная переработка ферросплавных алюминотермических шлаков // Огнеупоры и техническая керамика. 2008. № 10. С. 47–51.

3. Перепелицын В. А., Рытвин В. М., Кормина И. В., Игнатенко В. Г. Состав и свойства главных разновидностей алюминотермических шлаков ОАО«Ключевский завод ферросплавов» // Новые огнеупоры. 2006. № 9. С. 15–20.

4. Рытвин В. М., Гильварг С. И., Игнатенко В. Г., Федоров Ю. О., Кузьмин Н. В. Рентгенорадиометрическая сепарация отвальных шлаков на Ключевском заводе ферросплавов. // Академия инженерных наук им. А. М. Прохорова РУО. Труды международной научно-практической конференции «Топливно-металлургический комплекс», т. 4, часть II, Екатеринбург, издательство «Инженерная мысль». 2007. С. 144–148.

5. Рытвин В. М., Гильварг С. И., Игнатенко В. Г., Федоров Ю. О., Шемякин В. С., Скопов С. В. Рентгенорадиометрическое разделение минеральных и металлических фаз шлакового отвала «Ключевской обогатительной фабрики». // Материалы III международной научно-технической конференции «Рентгенорадиометрическая сепарация минерального сырья и техногенных отходов», г. Екатеринбург, 2007. С. 33–37.

6. Кравченко И. В. Глиноземистый цемент/ М.: Госстройиздат, 1961, С. 176.

7. Robson T. D. High alumina cements and Concretes / London: Contractora Record Limited. 1962. P. 421.

8. Кузнецова Т. В., Талабер Й. Глиноземистый цемент / М.: Стройиздат, 1988. С. 268.

МИНЕРАЛЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ШЛАКАХ АФФИНАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА

П. Н. Самородский, Л. П. Костененко

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет»,
г. Красноярск, Россия

Металлургические шлаки представляют собой, с одной стороны, источник экологических проблем, а с другой – скопление различных полезных ископаемых (от строительных материалов до руд цветных и благородных металлов). Содержание полезных компонентов в шлаках может достигать и даже превышать их содержание в рудах месторождений. Разработка эффективных технологий переработки шлаков позволит ввести их в промышленную эксплуатацию, расширить минерально-сырьевую базу России, снизить экологическую напряженность в металлургических провинциях. Актуальность изучения металлургических шлаков подтверждается отечественными и зарубежными публикациями [1–4].

Представлены предварительные результаты изучения проб оборотных шлаков одного из аффинажных заводов России. Для выделения ценных минералов проба была подвергнута дроблению и гравитационному обогащению. Специфичность ряда фаз, не всегда соответствующих природным минералам-аналогам, потребовала детальных исследований. Полученный концентрат был изучен комплексом методов, включающим: визуальное исследование под бинокулярным микроскопом, рентгенфлюоресцентный, рентгенофазовый анализы, рудную микроскопию и электронно-микроскопический (микрорентгеноспектральный) анализ. Рудно-микроскопические исследования осуществлялись на микроскопе «Axioscope 40 A Pol» (минералогическая лаборатория горно-геологического факультета СФУ). Съемка дифрактограмм осуществлялась на автоматизированном рентгеновском дифрактометре XRD-6000 фирмы Shimadzu, Япония, аналитик Дерикова С. А., расшифровка – Залога А. Н. Рентгеноспектральный анализ выполнен на волновом рентгенофлюоресцентном спектрометре XRF-1800 фирмы Shimadzu, аналитик Пиксина О. Е. (центр коллективного пользования СФУ). Микрорентгеноспектральный анализ выполнен на сканирующих электронных микроскопах (СЭМ) Hitachi TM-1000 и TM-3000, Япония (Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, аналитик Жижаев А. М.).

Исходный материал пробы, содержащий, по данным рентгенфлюоресцентного анализа, около 16 процентов серебра, а также элементы платиновой группы, был представлен раздробленным материалом крупностью 1–5 мм темно-зеленого цвета.

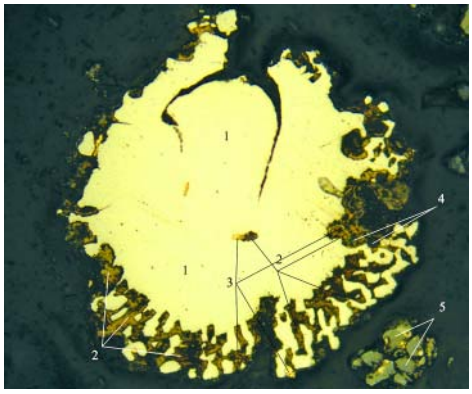


Рис. 1. Частица никелистого железа (1) в отраженном свете (ширина частицы около 1,1 мм). Самое светлое – никелистое железо с примесью Pt и Pd. По краю частицы наблюдается эвтектоидное срастание с сульфоселенидом меди 2; в последнем наблюдаются включения самородного серебра (3) и силикатного стекла 4 (капли шлака). Сложная частица в правом нижнем углу изображения представлена преимущественно фазой (5), близкой по составу к Te-Ag-берцелианиту (Cu_2Se)

С помощью вышеописанного комплекса методов был идентифицирован сложный комплекс техногенных минералов. Нерудные минералы представлены периклазом коричневого и зеленого цвета, окрашенного примесями железа, карбонатами (кальцит и доломит), стеклом (аморфная фаза), кварцем, монтичеллитом. Из рудных минералов преобладают металлические фазы и сплавы (никелистое железо, серебро, медь, минералы элементов группы платины (далее – ЭПГ)) магнетит, гематит, сульфиды (валлериит и др.), селениды, теллуриды и переходные формы, куприт, графит.

Из металлических фаз наиболее распространено никелистое железо. Содержание никеля варьирует от следов до первых десятков весовых процентов. Минерал представлен округлыми, продолговатыми, сложными по форме частицами размером до первых мм (рис. 1). Фактически это застывшие капли расплава, содержащие округлые включения металлического или силикатного состава и разнообразные минеральные включения. По результатам микрорентгеноспектрального анализа, в частицах железа, кроме никеля, содержатся серебро и ЭПГ: как в виде примеси, обогащающей отдельные участки железо-никелевого сплава, так и в виде самостоятельных фаз (см. ниже); встречаются агрегаты и цепочки кристаллов куприта, прожилки самородной меди и др.

Самородное серебро образует округлые и сложные, пористые, неправильной формы ковкие частицы темно-серого цвета размером до первых мм в поперечнике. В отраженном свете минерал имеет серебристо-белый цвет, быстро окисляется, демонстрируя неоднородность строения. В срастании с серебром отмечен ряд оксидных, сульфидных и самородных фаз. С помощью микрорентгеноспектрального анализа в выделениях серебра установлено самородное золото, самородный палладий и полярит (PdPbBi) (рис. 2). Включения самородного серебра обнаружены также в никелистом железе (рис. 4). Палладий и медь, помимо обособленных включений собственных минералов, встречаются в серебре в виде примеси переменного содержания (от следов до 10–20 %).

Элементы платиновой группы (Pt, Pd, Ru, Rh) представлены как составными компонентами железо-никелевых сплавов (содержание ЭПГ может варьировать от первых весовых процентов до десятков процентов), так и собственными минералами. Очевидно, обособленность ЭПГ в собственных минеральных фазах обусловлена высокой изначальной концентрацией платиноидов в расплаве. Из собственных минеральных фаз ЭПГ отмечены ферроплатина, самородный палладий и полярит. Необходимо отметить, что палладиевая минерализация тяготеет преимущественно к выделениям самородного серебра и сплавам на его основе, в то время как для рутения и родия более характерна ассоциация с самородным железом (рис. 1–5).

Ферроплатина в виде ярко-белых, хорошо полирующихся выделений отмечена в виде сростков преимущественно с сульфоселенидами меди, медно-палладиево-серебряными сплавами и самородным серебром. Представлена, как правило, небольшими (0,05–0,1 мм) выделениями округлой и вытянутой формы (рис. 5).

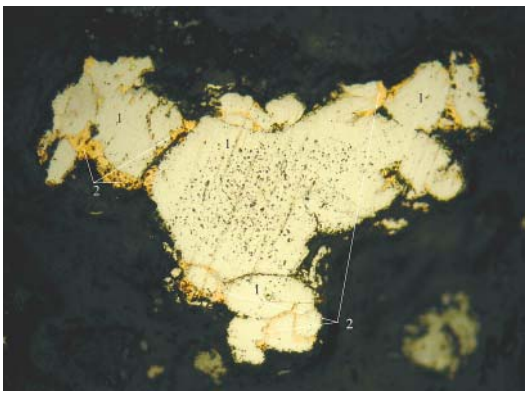


Рис. 2. Сросток частиц никелистого железа (1) в отраженном свете (ширина частицы около 1,3 мм). Каймы и прожилки сложены самородной медью с примесью Ni и Ag (2). Содержание никеля возрастает к краям зерен. Никелистое железо содержит до нескольких весовых процентов Pt и Pd. По периферии агрегата развиты силикаты Mg и Al с примесью Te (на фото различимы слабо из-за низкой отражательной способности)

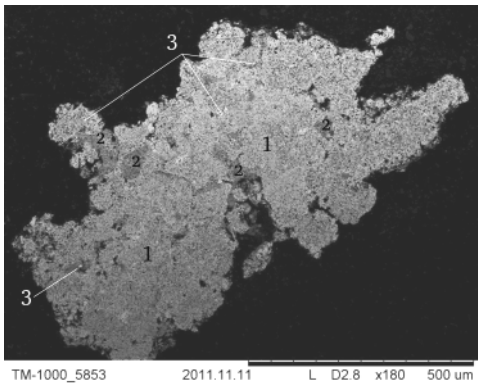


Рис. 3. Частица серебра (1) сложной формы, содержащая включения сульфидов меди (2) (темно-серые участки), самородного палладия и полярита (светлые включения (3) размером 5–10 мкм). Изображение СЭМ в обратнорассеянных электронах

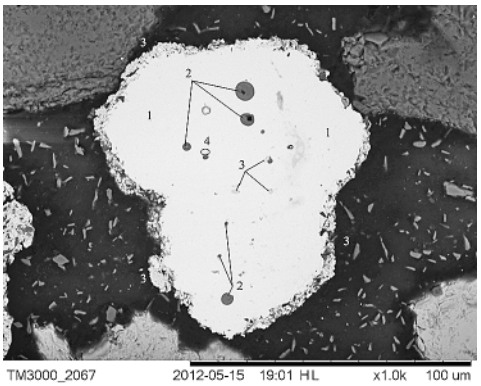


Рис. 4. Округлая частица Rh-Pt-Ru-Fe-сплава (1), содержащая каплевидные включения Al-Si-Fe-шлака (2), включения и каймы аргентита (3) и самородного серебра (4). Каплевидное включение самородного серебра выделено кружком Ag_2S

Самородная медь образует каймы и прожилки среди выделений никелистого железа (рис. 2). Также образует округлые частицы и прожилки в силикатной и оксидной матрице шлака. Размер их составляет, в среднем, сотые доли мм. Как правило, содержит примесь никеля и серебра.

Из сульфидных и родственных им фаз наибольший интерес представляет минерал, при микроскопическом изучении в отраженном свете изначально принятый за аргентит благодаря зеленовато-серому цвету и плохой полируемости (рис. 1, 5). Однако по результатам микрорентгеноспектрального анализа его состав оказался значительно более сложным. Рассматриваемая фаза имеет следующий усредненный состав – $Ag_{10}Cu_{55,0}Fe_5S_5Se_{15}Te_{10}$; по преобладающим компонентам минерал наиболее соответствует берцелианиту (Cu_2Se) [5]. Рассматриваемый минерал буроватого и зеленовато-серого цвета (интенсивность зеленоватого оттенка возрастает по мере роста содержания серебра) образует сростки с минералами элементов платиновой группы, реже – с другими минералами шлака (рис. 1, 5).

Аргентит (Ag_2S) был обнаружен в виде кайм вокруг частиц Pt-Rh-Ru-Fe-сплава и включений в них (рис. 4). Размер индивидуальных частиц не превышает 0,004 мм; ширина кайм составляет 0,003–0,01 мм.

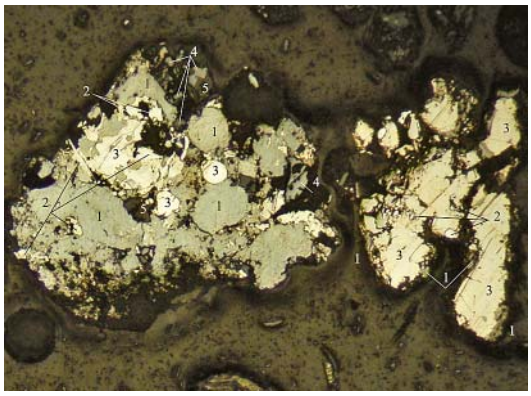


Рис. 5. Две многофазные частицы с благороднометалльной минерализацией (отраженный свет, ширина поля зрения около 1,5 мм). Левая частица сложена преимущественно агрегатом каплевидных частиц Te-Ag-берцелианита (1). В верхней ее части находится сложный сросток, состоящий из частиц ферроплатины (2), погруженных в Pd-Cu-Ag-сплав (3). Из нерудных минералов присутствуют магнетит (4) и периклаз (5). Правая частица, представленная преимущественно Pd-Cu-Ag-сплавом (3), обрастает прерывистой каймой Te-Ag-берцелианита (1) и содержит многочисленные вростки ферроплатины (2)

Магнетит образует как хорошо ограненные выделения октаэдрического габитуса, так и скелетные формы; характерно совместное нахождение скелетного и яснокристаллического магнетита. Гематит наблюдается в ассоциации с магнетитом (в том числе в виде псевдоморфоз), а также в виде самостоятельных пластинчатых выделений. Интересной оксидной фазой, выявленной в шлаке, является купрошпинель. Подобно магнетиту, купрошпинель образует скелетные и яснокристаллические формы, но отличается от него более низкой отражательной способностью.

По некоторым сульфидным (селенидным) фазам образовались пушистые агрегаты вторичных сульфатов (селенатов?). Время их образования составило около двух недель, что указывает на весьма низкую устойчивость к окислению исходного минерала.

Изученная минеральная ассоциация во многом напоминает сульфидные руды ликвационного генезиса. На это указывает, например, каплевидная форма обособлений многих минеральных фаз. Однако пониженное содержание никеля и повышенное серебра указывают на смешение руд различного типа при плавке. С точки зрения технологической минералогии данные шлаки могут представлять интерес для повторной переработки с целью извлечения из них благородных металлов, содержание которых для этого вполне достаточно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Изоитко В. М. Технологическая минералогия и оценка руд. СПб: Наука. 1997. 582 с.

2. Переработка техногенных образований – эффективный путь реабилитации горнопромышленных территорий. Екатеринбург: УРО РАН. 2000. 72 с.

3. Anthony, John W., Bideaux, Richard A., Bladh, Kenneth W., and Nichols, Monte C.: Handbook of Mineralogy (Volume I – Elements, Sulfides, Sulfosalts): Mineral Data Publishing, Tucson, Arizona. 2001. 588 p.

4. Extraction of noble metals from the recycle slag of refining production. Algebraistova N. K. et.al., Russian journal of non-ferrous metals, 2008, N 5. Pp .325–327.

5. Nadine M. Piatak, Robert R. Seal II. Mineralogy and the release of trace elements from slag from the Hegeler Zinc smelter, Illinois (USA). Applied Geochemistry N 25 (2010). Pp. 302–320

СХЕМА ДОВОДКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ ШЛИХОВ НА ГРАВИТАЦИОННОЙ ОБОГАТИТЕЛЬНОЙ УСТАНОВКЕ С ГИДРОЭЛЕВАТОРНОЙ ЗАГРУЗКОЙ

А. В. Зашихин [1], *А. Е. Гурьянов* [2]

[1] ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

[2] ОАО «Артель старателей Ангара-Север», г. Красноярск, Россия

В артелях старателей одной из актуальных проблем является выбор эффективного способа подачи концентрата промприборов на доводочные установки особенно при отсутствии возможности использования рельефа местности для обеспечения самотечной загрузки.

Как правило, при открытой добыче золотосодержащих песков транспортировка концентратов промывочных приборов с различных участков месторождения осуществляется в закрытых пломбируемых емкостях, которые необходимо с помощью тяжелых механизмов поднимать на уровень питающего доводочный модуль бункера. Как показывает практика, высота подъема составляет до 7 м, т. к. бункер, классифицирующие аппараты и сепараторы располагаются друг над другом для обеспечения самотека продуктов.

Известные средства механизации процесса загрузки твердых частиц мокрым способом, такие как шнековые, ковшовые, конвейерные и пр. были исключены из-за высокой металлоемкости, стоимости и необходимых площадей для их устройства. К применению был принят гидроэлеваторный способ как наименее затратный при эксплуатации [1, 2].

Обзор коммерческих предложений показал, что средняя цена заводского элеватора для данных условий (без напорного оборудования) составляет около 200 тыс. рублей. Наиболее экономичным решением оказалось приспособление элеватора, применяемого в системах отопления (его цена около 2,5 руб.), заключающееся в изменении зоны смешения и диффузора, что легко выполнимо в полевых условиях средствами механического участка артели. Стоит отметить, что среди прочего немаловажным преимуществом использования струйного насоса является эффект дезинтеграции концентрата с промприбора перед его доводкой.

Схема цепи аппаратов представлена на рис. 1.

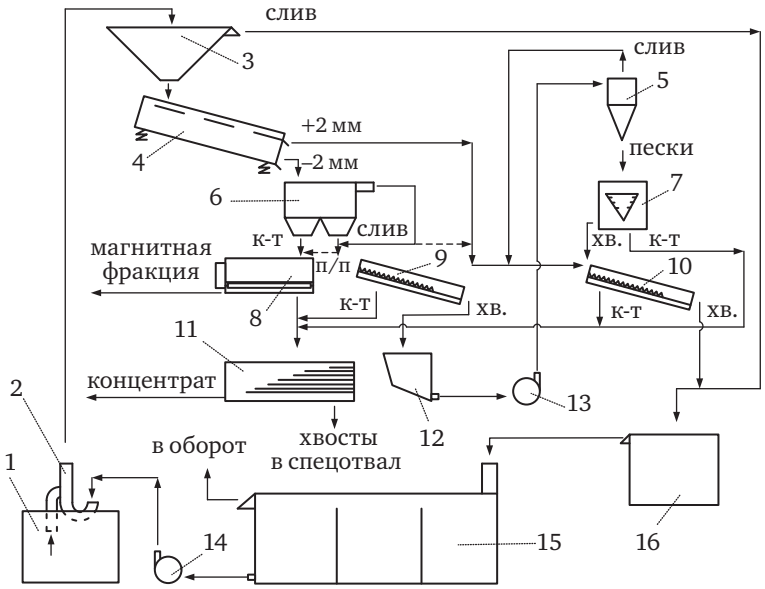
Особенность гранулометрии золота, а именно отсутствие существенного количества металла размером менее 0,16 мм, позволила избежать необходимости устройства массивного бункера при отсутствии потерь ценного компонента со сливом.

Сквозное извлечение золота по схеме составляет не менее 98 %.

При обогащении материала на концентрационном столе было отмечено существенное количество тяжелых минералов, не извлекаемых магнитным сепаратором, что затрудняет процесс доводки.

Образцы шлихов были проанализированы в ИХХТ СО РАН (А. М. Жижаев, лаборатория рентгеновских и спектральных методов анализа) на сканирующем электронном микроскопе с рентгеноспектральным анализатором, что позволило идентифицировать следующие минералы: циркон, титаномагнетит, галенит, шеелит и серебро (рис. 2).

Рекомендовано провести исследования по возможности применения тяжелосредной, высокоградиентной и электрической сепарации для извлечения тяжелых минералов при доводке золотосодержащего материала, а также гидрометаллургических методов для извлечения серебра из складируемых хвостов доводки.



1 – емкость для транспортировки концентрата промприбора; 2 – струйный насос; 3 – приемный бункер с устройством слива рабочей жидкости струйного насоса; 4 – грохот инерционный (ЗАО «Итомак»); 5 – илоотделитель Swaco 2Т4 (M–I Swaco); 6 – отсадочная машина МОД-0,2 (ОАО «Завод ТРУД»); 7 – центробежный концентратор iCon i-150 (iCON Gold Recovery Corporation); 8 – магнитный сепаратор СМЖ 100*600 (НПО «Эрга»); 9 – неподвижный шлюз ШН-1; 10 – неподвижный шлюз ШН-2; 11 – концентрационный стол PR4 (U-TECH); 12 – зумпф; 13 – песковый насос; 14 – консольный насос; 15 – отстойник; 16 – емкость для транспортировки хвостов обогащения

Рис. 1. Схема цепи аппаратов гравитационной обогатительной установки с гидроэлеваторной загрузкой материала

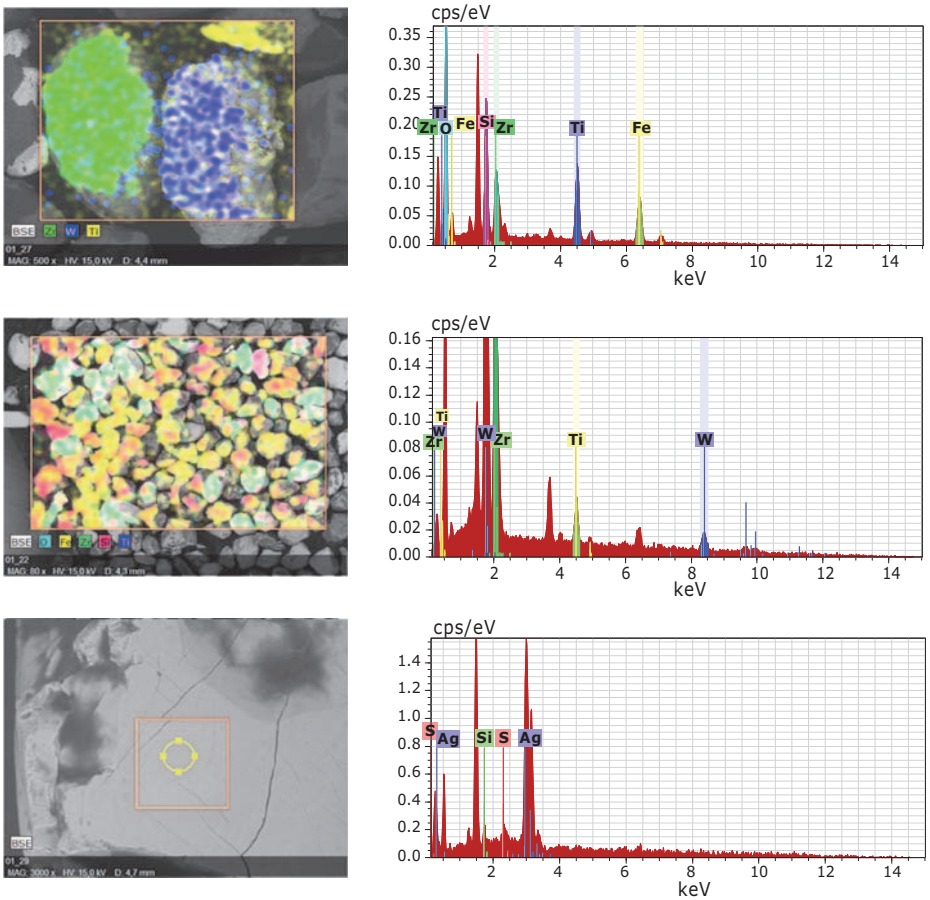


Рис. 2. Снимки образцов шлиха и результаты рентгеноспектрального анализа

Выводы

1. Разработана и внедрена схема гравитационной обогатительной установки с гидроэлеваторной загрузкой материала для обогащения золотосодержащих песков с использованием современного обогатительного оборудования.

2. Проведены микроскопические анализы отходов обогатительной установки. Показано, что в шлихах содержится серебро, извлечение которого представляет коммерческий интерес для предприятия.

3. По результатам работы рекомендовано провести исследования возможности извлечения тяжелых минералов методами тяжелосредной, высокоградиентной и электрической сепарации.

Работа выполнена при поддержке гранта Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности и проекта партнерских фундаментальных исследований СО РАН № 89.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фридман Б. Э. Гидроэлеваторы. – М.: Машгиз, 1960. – 323 с.

2. Бондарчук И.Б., Рябчиков С. Я. К вопросу о расчете гидроэлеваторов для подъема пульпы на поверхность при скважной гидродобыче твердых полезных ископаемых // Проблемы геологии и освоения недр: Труды Десятого международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 100-летию первого выпуска сибирских инженеров и 110-летию основания Томского политехнического университета, 2006. – 724 с.

3. Федотов К. В., Никольская Н. И. Проектирование обогатительных фабрик: Учебник для вузов.– М.: Горная книга, 2012. – 536 с.

4. Ковлеков И. И. Техногенное золото Якутии.– М.: Издательство МГГУ, 2002. – 303 с.

РАЗДЕЛ III

ПРОИЗВОДСТВО ЦВЕТНЫХ, РЕДКИХ И РАДИОАКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА КАТОДНОЙ МЕДИ ИЗ ПЕРВИЧНОГО И ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

Ю. В. Колесов, Л. Ф. Тазетдинова, А. И. Загудаев, Е. А. Степанов, Б. Н. Смирнов

ОАО «Уралгипромез», г. Екатеринбург, Россия

ОАО «Уралгипромез» – это современная комплексная организация по разработке технологических процессов, оборудования, проектированию и строительству объектов промышленного и гражданского назначения.

В последние годы сотрудники института принимали участие в проектировании ряда предприятий по получению катодной меди как из первичного, так и вторичного сырья, в связи с этим был проведен анализ технологий современного производства на ведущих отечественных и зарубежных предприятиях с целью выбора оптимальных технологических решений и оборудования.

Основным способом получения катодной меди до настоящего времени остается метод электролитического рафинирования меди, полученной из первичного или вторичного сырья пирометаллургическим способом.

К первичному сырью относят руды и концентраты, получаемые в результате добычи и обогащения полезных ископаемых. К вторичному сырью – лом, отходы металлической меди и сплавы на ее основе, образовавшиеся в результате потери потребительских свойств изделий из этих металлов и сплавов.

Производство анодной меди из первичного сырья включает в себя плавку концентрата на штейн, конвертирование штейна с получением черновой меди, огневое рафинирование черновой меди с получением анодной меди [1].

Технология получения анодной меди из вторичного сырья состоит из следующих операций: подготовка лома (сортировка, разделка, пакетирование), плавка подготовленного лома с совмещенной операцией очистки от примесей [2].

Согласно выше изложенному, непосредственно электролитическому рафинированию меди предшествует большое количество технологических операций.

В отечественной практике производства меди сложилась определенная модель разделения предприятий по направлениям: медеплавильные заводы и рафинировочные заводы. На медеплавильных заводах технологическая цепочка, как правило, обрывается на получении черновой меди. Рафинировочные предприятия осуществляют огневое рафинирование, электролиз меди, аффинаж благородных и редких металлов из шламов, производство медного и никелевого купороса [3, 4].

Формула описанной модели разделения предприятий по специализациям основывается на том, что производительность медеплавильных заводов гораздо ниже, чем экономически оправданная производительность рафинировочных предприятий, на которых, как правило, перерабатывают сырье двух-трех медеплавильных заводов. Однако, данная концепция имеет некоторые экономические недостатки, связанные с дополнительным расходом энергетических ресурсов. На рафинировочном предприятии возникает необходимость в затратах энергии для повторного расплавления поступившей меди для последующего огневого рафинирования.

Рациональным представляется вариант организации на медеплавильном заводе передела огневого рафинирования с получением готовых анодов, пригодных для электролиза. В этом случае черновая медь из конвертеров передается в рафинировочный агрегат в расплавленном виде. В результате исключаются затраты энергии для «повторного» переплава меди и отпадает необходимость в установке «промежуточного» оборудования разливки меди в чушки. Одновременно снижается негативное воздействие на окружающую среду.

Однако при этом возможны дополнительные расходы, связанные с обеспечением сохранности формы анодов при транспортировке их на рафинировочный завод и возврата оборотных материалов (анодных остатков, катодов регенеративных ванн) на медеплавильный завод.

Рациональным вариантом организации металлургического завода является создание полного цикла получения чистой меди на одном предприятии. Данный вариант позволяет существенно снизить эксплуатационные расходы, повысить энергоэффективность производства в целом, снизить негативную нагрузку на окружающую среду, что в конечном итоге позволит снизить себестоимость продукции. Этот вариант легко реализуется при организации новых производств, направленных на получение катодной меди как из первичного, так и в большей степени из вторичного сырья. Он воплощен в жизнь на большинстве зарубежных предприятиях и некоторых отечественных, например на ОАО «Новгородский металлургический завод».

ОАО «Новгородский металлургический завод» полностью специализируется на получении катодной меди из вторичного сырья. Имеет в своем составе уникальное для России оборудование: троф-конвертер, используемый для переработки низкосортного вторичного сырья.

Специалистами ОАО «Уралгипромез» разработана технология и выполнен технологический регламент для проектирования производства катодной меди из вторичного сырья для одного из действующих предприятий по обработке цветных металлов, расположенного в районе крупной гидроэлектростанции. В составе комплекса по переработке вторичной меди в катодную предусмотрена организация участка подготовки медного лома, участка огневого рафинирования и цеха электролитического рафинирования меди.

На участке подготовки медного лома предусмотрено производить классификацию и обработку сырья для последующего огневого рафинирования. Подготовка медьсодержащего сырья включает в себя следующие основные технологические операции: приемка сырья; взвешивание; маркировка; разделка, пакетирование стружки и кабельно-проводниковой продукции; сортировка; контроль качества; упаковка, маркировка, взвешивание и складирование; передача подготовленного медьсодержащего сырья в медеплавильный цех.

С 2009 года введен в действие ГОСТ 1639–2009 «Лом и отходы цветных металлов и сплавов. Общие технические условия». Однако классификация лома и отходов цветных металлов в этом ГОСТе, на наш взгляд, неудачна и не позволяет сортировать должным образом поступающее вторичное сырье. Поэтому нами рекомендовано ломоперерабатывающим предприятиям составлять собственные технические условия на основе предыдущего (1993 год) издания данного ГОСТа.

Следующим основным переделом, после первичной подготовки медьсодержащего сырья, является получение медных анодов. В настоящее время на отечественных и зарубежных медерафинировочных заводах преимущественно используют три разновидности газовых печей: стационарные отражательные, наклоняющиеся типа конвертера и вращающиеся барабанного типа. Однако в условиях рассматриваемого предприятия (отсутствует газ, однако имеется достаточно дешевая электроэнергия) для осуществления выплавки и рафинирования анодной меди нами было решено применить индукционный плавильный комплекс GWTJ 25–5500.

Однако применение электрических печей чаще всего затрудняет огневое рафинирование и увеличивает себестоимость меди, поэтому на ряде спроектированных нами медерафинировочных комплексах Урала применены современные газовые печи, например агрегаты фирмы «Maerz offen – Bau GmbH», работающие с анодноразливочными комплексами карусельного типа и оснащенные весовым дозированием.

Процесс огневого рафинирования в электрической печи принципиально не отличается от рафинирования в газовых печах и включает следующие основные операций: загрузка, плавление, окисление и съем шлака, восстановление, розлив меди. Разработанная нами технология позволяет получать медные аноды, соответствующие ГОСТ 797–91. В качестве основного оборудования, применяемого в технологическом процессе получения медных анодов при отсутствии газа, предусмотрено использовать рафинировочную печь (в нашем случае электропечь) и карусельную разливочную машину.

Заключительный этап производства катодной меди – медеэлектролитное производство. Различают следующие технологические варианты электролитического рафинирования меди: «основный» процесс, при котором в качестве катодной матрицы используют медный лист-основу (стартерные катоды); «безосновный» процесс,

при котором осаждение меди производят на катодных матрицах, изготовляемых из титана или нержавеющей стали.

Важным обстоятельством в обосновании нами технологических решений послужила ориентация разрабатываемого производства на использование медьсодержащего сырья, которое включает, в основном, медный лом, кусковые отходы, медную стружку, кабельно-проводниковую продукцию, т. е. высококачественное сырье. Поскольку оно содержит значительно меньше примесей по сравнению с черновой медью, количество получаемых в процессе рафинирования шламов, примесей, переходящих в электролит, и других технологических отходов существенно меньше.

Кроме того, исходя из нашего опыта, оптимальная катодная плотность тока выше при использовании классической технологии (катод – медная основа), по сравнению с использованием безосновной технологии (катод – титановый лист или нержавеющая сталь), и, соответственно, выше расход электроэнергии, затраченной непосредственно на электролиз. Однако эксплуатационные затраты во втором случае существенно ниже. Это связанно, в основном, с более низкими трудозатратами. Одновременно конструкционные особенности катодных матриц позволяют снизить количество металла, находящегося в производственном цикле, и исключить ряд нежелательных технологических неполадок.

В таблице 1 приведены сравнительные экономические показатели двух вариантов электролиза меди. Вариант 1 – традиционная технология электролиза (осаждение меди на медный лист-основу) с использованием современного оборудования и достаточно высокой степенью механизации. Вариант 2 – электролиз с использованием матриц из нержавеющей стали или титана для осаждения товарных катодов с их последующей механизированной сдиркой, степень механизации прочих трудоемких операций одинакова. Данные приведены в процентах (за 100% приняты затраты по варианту 1).

Таблица 1

Сравнительные экономические показатели двух вариантов электролиза меди

Показатели	Вариант	
	1	2
Трудозатраты	17,64	11,76
Энергия	37,12	35,63
Химические вещества	2,45	2,45
Переплавка анодных остатков	5,42	4,88
Техническое обслуживание	11,98	13,38
Административные и прочие расходы	7,35	7,35
Металл в производственном цикле	18,04	16,02
Всего:	100%	91,47

Согласно данным, приведенным в таблице 1, оптимальной является технология с использованием безосновных катодов (матриц).

При выборе материала безосновной матрицы мы воспользовались методом сравнения показателей, приведенных в таблице 2.

Таблица 2

Технико-экономические показатели электролитического рафинирования меди при использовании различных материалов катодных матриц

Показатель	Ед. измерения	Значение	
		Титан	Нерж. сталь
Срок службы	лет	10	10
Катодная плотность тока	$А/м^2$	300	230–305
Расход электроэнергии	кВт·ч/т	400	405
Напряжение на ванне	В	0,28–0,48	0,28–0,51
Сила тока на ванне	кА	13–17,3	10–15
Выход по току	%	97	96,7 (расч.)

Сравнительный анализ данных, приведенных в таблице, позволяет сделать следующие выводы:

– удельный расход электроэнергии при использовании матриц из титана несколько ниже, чем при использовании матриц из нержавеющей стали;
– среднее значение катодной плотности тока, обеспечивающей оптимальный расход электроэнергии на получение качественной катодной меди, составляет при использовании матриц из титана 300 А/м^2, а нержавеющей стали – 270 А/м^2;
– напряжение на ванне практически одинаково в обоих случаях.

Следовательно, технико-экономические показатели в обоих случаях практически одинаковы, однако стоимость титана превышает стоимость нержавеющей стали. Этот факт является достаточным в пользу выбора нержавеющей стали в качестве материала матриц для электролиза.

Процесс электролитического рафинирования включает следующие основные технологические операции: загрузка в серии ванн медных анодов и катодных матриц; обслуживание электролизеров в процессе электролиза; корректировка, фильтрация, подогрев электролита; регенерация электролита; приготовление поверхностно-активных веществ; выгрузка катодных матриц с катодным осадком из ванн на стрип-машину; промывка и сдирка катодных осадков; стопирование, взвешивание и маркировка катодных осадков; выгрузка анодных остатков из ванн, промывка и стопирование анодных остатков на участке; чистка ванн, сбор шлама в вакуум-систему.

Для проведения процесса электролитического рафинирования медных анодов предусмотрено использование следующего технологического оборудования: электролизные ванны (конструкцию разрабатывают при проектировании), теплообменники, баковая аппаратура (для приготовления ПАВ, дегазации, промывки, сборники и др.), механизированная линия по обработке матриц и катодной меди, устройство укладки анодных остатков, бороны для загрузки анодов и катодных матриц.

Разработанная технология позволяет получать катодную медь высокого качества.

При реконструкции медерафинировочного комплекса ЗАО «КМЭЗ» нами были приняты технологические решения, которые позволили увеличить выпуск товарной электролитической меди (медных катодов), увеличить мощности предприятия по производству анодной меди (огневого рафинирования меди), улучшить условия труда, снизить вредное воздействие производства на окружающую среду.

Принципиально существенным обстоятельством при выборе технологических решений явилась ориентация проектируемого производства на переработку меди из черновой меди, получаемой как из первичного, так и вторичного сырья, с выпуском катодной меди марки М00К, а также возможность извлечения сопутствующих драгоценных и ряда других металлов (селен, теллур, никель и др.).

Опираясь на наш опыт, в данной работе мы показываем возможные подходы к проектированию предприятий, позволяющие найти наиболее рациональные решения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гидрометаллургия меди. Набойченко С. С., Смирнов В. И. М., «Металлургия», 1974. 272 с.

2. Вольхин А. И., Елисеев Е. И., Жуков В. П., Смирнов Б. Н. Анодная и катодная медь / Под общей редакцией Смирнова Б. Н. Челябинск: Южно-Уральское книжное издательство. 2001.431 с.

3. Козлов В. А., Набойченко С. С., Смирнов Б. Н. Рафинирование меди. М: Металлургия. 1992. 268 с.

4. Елисеев Е. И., Вольхин А. И., Михайлов Г. Г., Смирнов Б. Н. Расчеты металлургических процессов производства меди / Под общей редакцией Елисеева Е. И. Челябинск: Издание ЮУрГУ. 2012. 185 с.

РАСЧЕТ СПЛОШНОСТИ ГАЗОВОГО ПОТОКА ПРИ БАРБОТАЖЕ ШТЕЙНО-ШЛАКОВОГО РАСПЛАВА

Д. А. Толокнов, Е. Н. Селиванов

Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Автогенные процессы переработки медно-никелевых концентратов позволяют использовать теплотворную способность сульфидов, что значительно сокращает затраты на энергоносители, обеспечивает высокую скорость протекания реакций как в потоке газа, так и в расплаве. Интенсивный тепло- и массобмен между частицами шихты (крупность до 5 мм), расплава и газа в агрегатах плавки сырья в жидкой ванне (ПВ, конвертер) сопряжены с формированием барботажной зоны вследствие продувки шлакового расплава кислородо-воздушной смесью и природным газом. Одним из недостатков процесса является образование и осаждение твердых частиц магнетита ($T_{пл} \approx 1590\,^{\circ}C$) в виде промежуточного слоя на границе шлак-штейн. Это приводит к осложнениям в работе агрегата, связанным с разделением и выпуском продуктов плавки. В связи с этим представляет интерес оценить скорости конвективных потоков в барботируемом штейно-шлаковом расплаве и связать их со скоростями осаждения капель штейна и частиц магнетита.

Подвод газообразных агентов через боковую поверхность печи (рис. 1) накладывает некоторые особенности на поведение газовой струи в расплаве, что влияет на формирование вспененной ванны, циркуляцию расплава и его расслаивание на шлак и штейн.

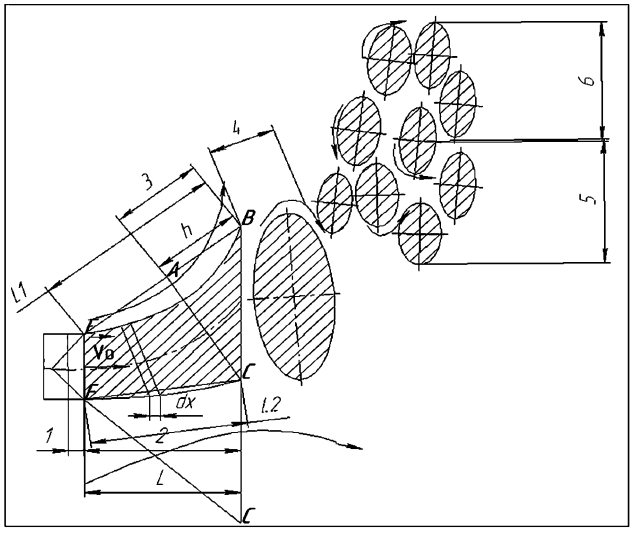


Рис. 1. Поведение струи газа в раплаве

Для расчета конвекции в печи Ванюкава были выделены 6 гидродинамических зон: сплошности струи (1), деформации газового потока (2), его разрыва (3) и образования пузыря (4), дробления пузырей и их всплывания на поверхность расплава (5, 6).

Расчеты выполнены со следующими допущениям: газовый поток является сплошным, коэффициент динамической вязкости расплава принят постоянным, движение газа в ламинарном режиме, скорость газа по направлениям, перпендикулярным оси потока, меняется по квадратичной зависимости, вращательная составляющая газового потока не учитывается, взаимное влияние соседних струй пренебрежимо мало.

Исходя из рассмотренных предпосылок, было получено выражение для расчета продолжительности пребывания сплошной струи в расплаве без разрыва, затем оценено время, необходимое для разрыва потока.

Для установившегося режима вдувания газа в шлаковый расплав, учитывая баланс сил по второму закону Ньютона:

$$\frac{m_1 du_{1x}}{dt} = -\beta u_{1x}, \tag{1}$$

$$L_1 = \int_0^{\tau_{kp}} u_1(\tau)\, d\tau \ , \tag{2}$$

$$\frac{m_2 du_{2x}}{dt} = -\beta u_{2x}, \tag{3}$$

$$L_2 = \int_0^{\tau_{kp}} u_2(\tau) d\tau \ , \tag{4}$$

где: m_1 – масса газа, заключенного в объеме верхней части струи,
m_2 – масса газа, заключенного в объеме нижней части струи,
u_{1x} – скорость точки, принадлежащей верхней образующей струи,
u_{2x} – скорость точки, принадлежащей нижней образующей,
β – коэффициент сопротивления среды (шлака),
L_1 – длина верхней образующей,
L_2 – длина нижней образующей,
$\tau_{кр}$ – время существования струи.

Уравнения (1) и (3) представляют обычное однородное дифференциальное уравнение первого порядка:

$$\int_{u_0}^{u_{кр}} \frac{du_x}{u_x} = -\frac{\beta\tau}{\rho_г V_г}, \quad \ln\frac{u_x}{u_0} = -\frac{\beta\tau}{\rho_г V_г}, \text{ откуда } u_x = u_0 \cdot \exp\left[-\frac{\beta\tau}{\rho_г V_г}\right]; \tag{5}$$

где: u_{1x} – величина продольной составляющей (по направлению ОХ) скорости газовой струи,
u_0 – начальная скорость вдувания,
$\rho_г$ – плотность газа,
$V_г$ – объем газа.

В направлении оси ординат баланс сил выглядит следующим образом:

$$\frac{m\, du_y}{d\tau} = (\rho_{шл} - \rho_г)g - \beta u_y; \tag{6}$$

где: u_y – составляющая скорости по ординате,
m – масса газа, заключенного во всем объеме струи,
$\rho_{шл}$ – плотность среды (шлака),
$\rho_г$ – плотность газа.

Уравнение (6) представляет собой линейное неоднородное дифференциальное уравнение, решение которого складывается из корней однородного уравнения дифференциального уравнения: $\frac{m_1 du_y}{d\tau} = -\beta u_y$, имеет вид $u_y = c \cdot \exp\left[-\frac{\beta\tau}{\rho_г V_г}\right]$ (7)

и частного решения неоднородного:

$$-\rho_г V_г \frac{\beta}{\rho_г V_г}\left[c \cdot \exp\left(-\frac{\beta\tau}{\rho_г V_г}\right)\right] = (\rho_{шл} - \rho_г)g - \beta \cdot c \cdot u_y \Rightarrow$$

$$u_y = \frac{V_г g(\rho_{шл} - \rho_г)}{\beta} + C \cdot \exp\left[-\frac{\beta\tau}{\rho_г V_г}\right]$$

$$c = \frac{V_г g(\rho_{шл} - \rho_г)}{\beta} \tag{8}$$

$$u_y = \frac{V_г g(\rho_{шл} - \rho_г)}{\beta} \cdot \left(1 + \exp\left[-\frac{\beta\tau}{\rho_г V_г}\right]\right). \tag{9}$$

Подставляя выражения (5) и (9) в (2) или (4) после преобразований получаем:

$$L=\int_0^{\tau_{кр}}\left(\sqrt{u_x^2+u_y^2}\right)d\tau=\int_0^{\tau_{кр}}\left(\sqrt{u_0^2\cdot\exp\left[-\frac{\beta\tau}{\rho_г V_г}\right]+\left(\frac{gV_г(\rho_{шл}-\rho_г)}{\beta}\right)^2\cdot\left(1+\exp\left[-\frac{\beta\tau}{\rho_г V_г}\right]\right)^2}\right)d\tau=$$

$$=\left(\sqrt{u_0^2\cdot\exp\left[-\frac{2\beta\tau}{\rho_г V_г}\right]+\left(\frac{gV_г(\rho_{шл}-\rho_г)}{\beta}\right)^2\cdot\left(1+\exp\left[-\frac{2\beta\tau}{\rho_г V_г}\right]+2\exp\left[-\frac{\beta\tau}{\rho_г V_г}\right]\right)}\right)=$$

$$=\left(\sqrt{\exp\left[-\frac{2\beta\tau}{\rho_г V_г}\right]\cdot\left(u_0^2+\left(\frac{gV_г(\rho_{шл}-\rho_г)}{\beta}\right)^2\right)+\left(\frac{gV_г(\rho_{шл}-\rho_г)}{\beta}\right)^2\left(1+2\exp\left[-\frac{\beta\tau}{\rho_г V_г}\right]\right)}\right)=$$

$$=\sqrt{\left(1+\left(\frac{\beta u_0}{gV_г(\rho_{шл}-\rho_г)}\right)^2\right)\cdot\left(\frac{1+2\exp\left[-\frac{\beta\tau}{\rho_г V_г}\right]}{\exp\left[-\frac{2\beta\tau}{\rho_г V_г}\right]}\right)}$$

$$=\sqrt{\left(1+\left(\frac{\beta u_0}{gV_г(\rho_{шл}-\rho_г)}\right)^2\right)\cdot\left(\left(1+\exp\left[\frac{\beta\tau}{\rho_г V_г}\right]\right)^2-1\right)}=$$

$$=\int_0^{\tau_{кр}}\sqrt{\left(1+\left(\frac{\beta u_0}{gV_г(\rho_{шл}-\rho_г)}\right)^2\right)\cdot\left(\left(1+\exp\left[\frac{\beta\tau}{\rho_г V_г}\right]\right)^2-1\right)}d\tau. \qquad (10)$$

Данный интеграл решаем подстановкой:

$$A=\left(1+\exp\left[\frac{\beta\tau}{\rho_г V_г}\right]\right),\quad \tau=\frac{\rho_г V_г}{\beta}\ln(A-1),\quad d\tau=\frac{\rho_г V_г}{\beta}\cdot\frac{1}{A-1}dA.$$

После чего выражение (10) имеет вид:

$$\int_0^{\tau_{кр}}\sqrt{\left(1+\left(\frac{\beta u_0}{gV_г(\rho_{шл}-\rho_г)}\right)^2\right)\cdot\frac{\rho_г V_г}{\beta}\frac{1}{A-1}\left(A^2-1\right)}\cdot dA=\frac{2}{3}\sqrt{\left(1+\left(\frac{\beta u_0}{gV_г(\rho_{шл}-\rho_г)}\right)^2\right)\cdot\frac{\rho_г V_г}{\beta}\cdot(A+1)^3}=$$

$$=\frac{2}{3}\sqrt{\left(1+\left(\frac{\beta u_0}{gV_г(\rho_{шл}-\rho_г)}\right)^2\right)\cdot\frac{\rho_г V_г}{\beta}\cdot\left(1+\exp\left[\frac{\beta\tau}{\rho_г V_г}\right]\right)^3} \qquad (11)$$

$$L_1=\frac{L}{\cos\frac{\alpha}{2}}, \qquad (12)$$

где: L– глубина проникновения струи в расплав,

α – угол раскрытия струи.

Согласно данным [1] эмпирически установлена зависимость глубины проникновения газовой струи в расплав в зависимости от параметров дутья:

$$L=10,7(Fr')^{0,48}\cdot\left(\frac{\rho_г}{\rho_{шл}}\right)^{0,35}, \qquad (13)$$

где: Fr' – модифицированный критерий Фрунда, характеризующий влияние подъемных сил, $Fr'=\frac{\rho_г u_0^2}{\rho_{шл} g}$.

Приравнивая (11) к (13), выражаем время существования струи в расплаве:

$$\frac{10{,}7(Fr')^{0{,}48}\cdot\left(\frac{\rho_г}{\rho_{шл}}\right)^{0{,}35}}{\cos\frac{\alpha}{2}}=\frac{2}{3}\sqrt{\left(1+\left(\frac{\beta u_0}{gV_г\left(\rho_{шл}-\rho_г\right)}\right)^2\right)\cdot\frac{\rho_г V_г}{\beta}\cdot\left(1+\exp\left[\frac{\beta\tau}{\rho_г V_г}\right]\right)^3},$$

$$\tau_{kp}=\frac{\rho_г V_г}{\beta}\cdot\ln\left[\left(\sqrt[3]{\frac{\frac{\beta}{\rho_з V_з}171{,}7(Fr')^{0{,}96}\cdot\left(\frac{\rho_г}{\rho_{шл}}\right)^{0{,}7}}{\left(1+\left(\frac{\beta u_0}{gV_з\left(\rho_{шл}-\rho_г\right)}\right)^2\right)\cos\frac{\alpha}{2}}}-1\right)\right].$$

Для расчета продолжительности разрыва выполнены дополнительные построения (рис. 1), позволяющие вычислить объемы верхней и нижней частей потока. Тогда:

$$V_1=\frac{1}{2}\cdot V_{EFBC'}=\frac{1}{24}\pi l\left[\mathrm{EF}^2+EF\cdot BC+BC^2\right];EF=d_0;$$

$$\frac{\pi d_{пуз}^3}{6}=\mathrm{V_{ABC}}=\frac{1}{2}\pi AC^2h=\frac{1}{8}\pi d_{кр}^3\sin\frac{\alpha}{2}\cos^2\frac{\alpha}{2},$$

$$d_{кр}=d_{пуз}\cos\frac{\alpha}{2}\sqrt[3]{\frac{3}{4}tg\frac{\alpha}{2}},$$

$$V_1=\frac{1}{24}\pi L\left[\mathrm{d}_0^2+d_0d_{кр}+d_{кр}^2\right]\Rightarrow\ d_{кр}=d_{пуз}\cos\frac{\alpha}{2}\sqrt[3]{\frac{3}{4}tg\frac{\alpha}{2}},$$

$$V_2=\frac{1}{24}\pi d_0^2L,$$

$$\Delta\tau_{kp}=\frac{\rho_г V_г}{\beta}\cdot\ln\left[\left(\sqrt[3]{\frac{\frac{\beta}{\rho_г V_г}171{,}7(Fr')^{0{,}96}\cdot\left(\frac{\rho_г}{\rho_{шл}}\right)^{0{,}7}}{\left(1+\left(\frac{\beta u_0}{gV_г\left(\rho_{шл}-\rho_г\right)}\right)^2\right)\cos\frac{\alpha}{2}}}-1\right)\right]-\frac{\rho_г V_г}{\beta}\cdot\ln\left[\left(\sqrt[3]{\frac{\frac{\beta}{\rho_г V_г}171{,}7(Fr')^{0{,}96}\cdot\left(\frac{\rho_г}{\rho_{шл}}\right)^{0{,}7}}{\left(1+\left(\frac{\beta u_0}{gV_г\left(\rho_{шл}-\rho_г\right)}\right)^2\right)\cos\frac{\alpha}{2}}}-1\right)\right],$$

$$\Delta\tau_{kp}=\frac{\rho_г}{\beta}\left[V_1\ln\left(\sqrt[3]{\frac{\frac{\beta}{\rho_г V_{1г}}171{,}7(Fr')^{0{,}96}\cdot\left(\frac{\rho_г}{\rho_{шл}}\right)^{0{,}7}}{\left(1+\left(\frac{\beta u_0}{gV_{1г}\ \left(\rho_{шл}-\rho_г\right)}\right)^2\right)\cos\frac{\alpha}{2}}}-1\right)-V_2\ln\left(\sqrt[3]{\frac{\frac{\beta}{\rho_г V_{2г}}171{,}7(Fr')^{0{,}96}\cdot\left(\frac{\rho_г}{\rho_{шл}}\right)^{0{,}7}}{\left(1+\left(\frac{\beta u_0}{gV_{2г}\ \left(\rho_{шл}-\rho_г\right)}\right)^2\right)\cos\frac{\alpha}{2}}}-1\right)\right].$$

Выведенное уравнение позволяет оценить продолжительность существования струи в различных состояниях (сплошность, разрыв, пузыри) в зависимости от интенсивности дутья.

МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ПЛАВКЕ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ В ПЕЧИ ВАНЮКОВА НА ОАО «СУМЗ»

Р. З. Зарипов[1], *В. В. Беляев*[2], *Е. Н. Селиванов*[1], *Р. И. Гуляева*[1]

[1] Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

[2] ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод», г. Ревда, Россия

На ОАО «СУМЗ» с 1994 года внедрена технология плавки сульфидных медных цинковых концентратов в печах Ванюкова [1 и 2]. В настоящее время в медеплавильном цехе работают две печи Ванюкова, вторая – ПВ-2 – введена в эксплуатацию в 2009 г. Печь ПВ-2 в области фурм, в плавильно-окислительной зоне, имеет следующие размеры: длина – 8,4 м, ширина – 2,46 м, высота фурм от пода – 1,65 м. Через 26 фурм в зоне плавления и 14 фурм в газовой среде подается кислородно-воздушная смесь и природный газ.

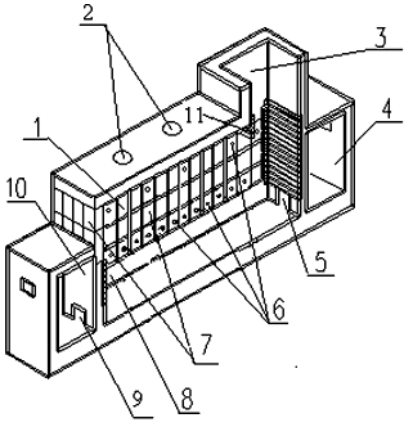


Рис. 1. Печь Ванюкова – 2 (СУМЗ): 1 – плавильно-окислительная зона, 2 – загрузочные устройства, 3 – аптейк, 4 – шлаковый сифон, 5 – шлаковый переток, 6 – фурмы, 7 – кессоны, 8 – горн (огнеупорная кладка), 9 – штейновый переток, 10 – штейновый сифон, 11 – центральная перегородка

ПВ-2 состоит из плавильно-окислительной зоны, сифонов для непрерывной выдачи штейна и шлака. Кессонированные элементы печи охлаждаются оборотной, химически очищенной водой при ее расходе до 1000 м^3/час, давлении перед кессонами и фурмами до 0,35 МПа. Согласно режимной карте, при плавке сырья получают штейны с содержанием меди от 40 до 65 % и богатые по цинку шлаки – около 5 %. Отходящие газы содержат более 24 % SO_2, их направляют на производство серной кислоты.

В печь конвейерами загружают концентраты уральских, сибирских и алтайских обогатительных фабрик, полученные флотационным обогащением сульфидных медных, медно-цинковых и полиметаллических руд. Основные минеральные составляющие концентратов: халькопирит – $CuFeS_2$, борнит – Cu_5FeS_4, халькозин – Cu_2S, пирит – FeS_2, пирротин – Fe_7S_8, сфалерит – ZnS, галенит – PbS, алюминийсодержащие шпинели, кристобалит – SiO_2, кальцит – $CaCO_3$ и магнезит – $MgCO_3$. Кроме того, концентраты содержат соединения мышьяка, сурьмы, висмута, кадмия, селена, теллура, благородных металлов – золота и серебра. Для обеспечения необходимых свойств образующегося при плавке шлака в шихту добавляют флюсы, представленные кварцевой рудой и кальцийсодержащими материалами. Шихта попадает в надфурменную зону печи, в которой, за счет вводимой через фурмы кислородно-воздушной смеси (до 92 % O_2), происходит барботаж и окисление расплава. Высокая температура расплава и непрерывная промывка шлака каплями штейна обеспечивают развитую поверхность контакта между шлаком и штейном и создают условия для высокого извлечения меди в штейн.

В подфурменной зоне жидкие продукты плавки разделяются по плотности на штейн и шлак. Плотность штейна зависит от содержания меди и колеблется от 4,23 до 5,70 т/м^3, плотность шлака меняется от 3,1 до 3,7 т/м^3. Штейн непрерывно, через переточный канал и штейновый сифон, выводят по обогреваемому желобу в миксер штейна. Шлак, через сифон в противоположном торце печи, непрерывно сливают в миксер шлака.

Межфазному распределению элементов в печи Ванюкова посвящено большое число исследований [3–9], но практические данные, полученные в условиях реального производства, изучены недостаточно. Для оценки межфазного распределения элементов при плавке медно-цинковых концентратов в жидкой ванне были взяты статистические данные о работе ПВ-2 ОАО «СУМЗ». Массив данных включал в себя сведения о химических составах шихты, штейна, шлака, а также расходах кислорода и газа, собранные за 120 рабочих смен. Пределы изменения содержаний элементов и соединений в шлаке во взятом для анализа массиве данных составляли: (Cu) – от 0,8 до 1,6%, (Fe_3O_4) – от 2,7 до 6,8%, (SiO_2) – от 30,5 до 37,0%, (CaO) – от 2,0 до 3,8%, (Fe) – от 32,0 до 39,5%; в штейне – [Cu] – от 38,9 до 60,6%, [Zn] – от 2,0 до 5,2%, [Fe_3O_4] – от 3,7 до 8,6%; отношения содержаний элементов менялись в пределах (Fe)/(SiO_2) – от 0,9 до 1,2, (SiO_2)/(CaO) – от 9,0 до 16,4. Здесь и далее круглые скобки относятся к содержанию элемента или соединения в шлаке, квадратные – в штейне. Для обработки данных использованы пакеты прикладных программ STATGRAP и STATISTICA 7.

В ходе расслаивания шлако-штейновой эмульсии в шлаке остается 0,6–1,3% меди, представленной раствором ее оксида и сульфида в шлаке, а также механически вынесенными мелкими частицами штейна. На основании данных о работе печи получено уравнение, связывающее содержание меди в шлаке с ее содержанием в штейне, отношениями железа общего к SiO_2 и SiO_2 к CaO в шлаке:

$$(Cu) = 7{,}11 + 0{,}037\,[Cu] - 0{,}00034\,[Cu]^2 - 13{,}1\,(Fe)/(SiO_2) + 6.48\,(Fe)^2/(SiO_2)^2 - 0{,}099\,(SiO_2)/(CaO) + 0{,}0041\,(SiO_2)^2/(CaO)^2. \quad (1)$$

Представленное уравнение позволяет прогнозировать потери меди со шлаком, на которые в большей степени влияет соотношение содержаний железа и диоксида кремния в шлаке. Содержание меди в шлаке минимально при (Fe)/(SiO_2) около 1,0. Это связано с изменением свойств шлака, главным из которых является вязкость. На потери меди оказывает влияние и содержание меди в штейне. Согласно уравнению (1), повышение содержания меди в штейне с 40 до 50% ведет к росту потерь на 0,064%, а с 50 до 60 – 0,01%. Отношение (SiO_2)/(CaO) во взятых для анализа шлаках меняется от 9,0 до 16,5, что отвечает шлакам с содержанием CaO от 2,1 до 3,9%. Из подстановки в уравнение (1), значений [Cu] равных 55 % и (SiO_2) – 35%, следует, что увеличение содержания оксида кальция в шлаке снижает потери меди с 1,01 до 0,97%. Графические зависимости (Cu) = f([Cu], (Fe)/(SiO_2)) и (Cu) = f([Cu], (CaO)/(SiO_2)) приведены на рис. 2 и 3.

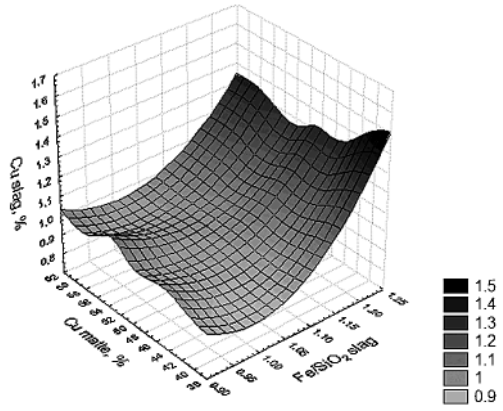


Рис 2. Изменение содержания меди в шлаке от ее содержания в штейне и отношения (Fe) / (SiO_2) в шлаке

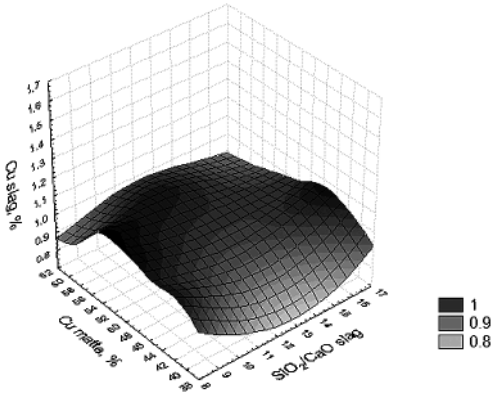


Рис. 3. Изменение содержания меди в шлаке от ее содержания в штейне и отношения (SiO_2) / (CaO) в шлаке (CaO)

Аналогично, методами математической статистики, получено уравнение, связывающее содержания Fe_3O_4 в шлаке с содержанием меди в штейне, отношением $(Fe)/(SiO_2)$ и $(SiO_2)/(CaO)$ в шлаке:

$$(Fe_3O_4) = 11{,}23 + 0{,}47\,[Cu] - 0{,}0048\,[Cu]^2 - 31{,}06\,(Fe)/(SiO_2) + \\ + 16{,}48\,(Fe)^2/(SiO_2)^2 - 0{,}69\,(SiO_2)/(CaO) + 0{,}028\,(SiO_2)^2/(CaO)^2. \qquad (2)$$

Согласно полученным данным, при увеличении отношения $(Fe)/(SiO_2)$ количество магнетита в шлаке несколько возрастает, что согласуется с известными данными [3] и объясняется нехваткой диоксида кремния и оксида кальция на разложение Fe_3O_4. Минимальная концентрация магнетита в шлаке достигается при отношении $(Fe)/(SiO_2)$ в пределах 1,05–1,10. Содержание магнетита в шлаке возрастает при повышении содержания меди в штейне до 48 %, после этого количество магнетита в шлаке стабилизируется. Так повышение содержания меди в штейне с 40 до 49 % при отношении $(Fe)/(SiO_2)$, равном 1, ведет к увеличению концентрации магнетита в шлаке на 0,32 %. Максимальные концентрации магнетита находятся в области высоких значений $(Fe)/(SiO_2)$ при 49 % Cu в штейне. Следовательно, существует возможность влиять на количество магнетита в шлаке не только за счет изменения отношении $(Fe)/(SiO_2)$ и увеличения содержания (SiO_2), ведущих к образованию большего количества шлака, но и изменения содержания меди в штейне.

Отношение $(SiO_2)/(CaO)$ тоже оказывает влияние на образование магнетита. При увеличении отношения $(SiO_2)/(CaO)$ количество магнетита в шлаке снижается. При постоянных значениях (SiO_2) – 35 % и [Cu] – 55 %, изменение отношения $(SiO_2)/(CaO)$ от 9 до 12 незначительно снижает содержание магнетита в шлаке с 3,7 до 3,4 %. В области содержаний 46–50 % Cu в штейне выявлен максимум образования

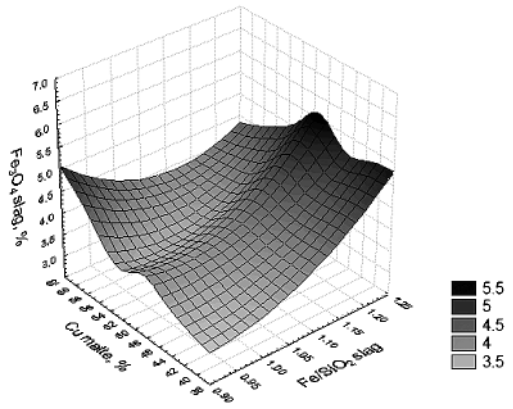


Рис. 4. Изменение содержания магнетита в шлаке от содержания меди в штейне и отношения $(Fe)/(SiO_2)$ в шлаке

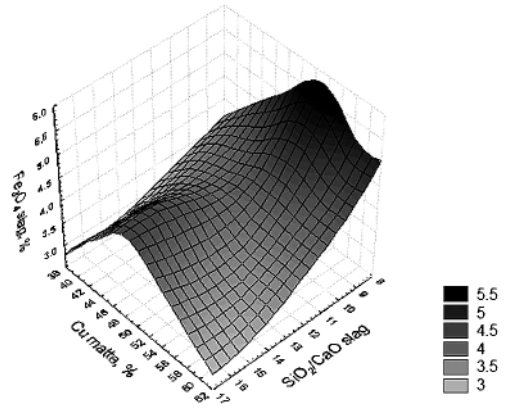


Рис. 5. Изменение содержания магнетита в шлаке от содержания меди в штейне и отношения $(SiO_2)/(CaO)$ в шлаке

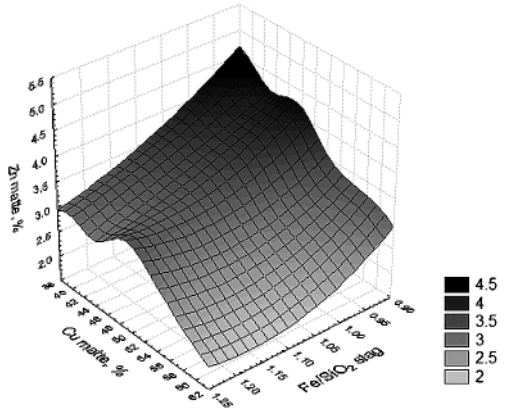


Рис. 6. Изменение содержания Zn в штейне от содержания меди в штейне и отношения $(Fe)/(SiO_2)$ в шлаке

магнетита практически при всех значениях $(SiO_2)/(CaO)$. Графические зависимости $(Fe_3O_4) = f([Cu], (Fe)/(SiO_2))$ и $(Fe_3O_4) = f([Cu], (SiO_2)/(CaO))$ приведены на рис. 4, 5.

Уравнение, связывающее содержания цинка в штейне с содержанием меди в штейне и (Fe_3O_4) в шлаке, атак же отношением $(Fe)/(SiO_2)$, имеет вид:

$$[Zn] = 4{,}86 - 0{,}92\,(Fe_3O_4) + 0{,}1\,(Fe_3O_4)^2 + 0{,}24\,[Cu] - 0{,}0032\,[Cu]^2 - 0{,}6\,(SiO_2)/(CaO) + 0{,}024\,(SiO_2)^2/(CaO)^2. \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что чем выше содержание меди в штейне, тем ниже содержание цинка в нем. Так, повышение содержания меди в штейне с 40 до 50% ведет к уменьшению концентрации цинка в штейне на 0,55%, а с 50 до 60% на 0,97%. Повышение отношения $(Fe)/(SiO_2)$ также способствует переходу цинка в шлак. Графическая зависимость $[Zn] = f([Cu], (Fe)/(SiO_2))$ приведена на рис. 6.

По предложенным зависимостям можно прогнозировать потери меди со шлаком, количество в нем магнетита и содержание цинка в штейне, а также выявить оптимальные значения [Cu], $(Fe)/(SiO_2)$, $(SiO_2)/(CaO)$ для минимизации потерь металла. Исходя из того, что потери меди со шлаком должны быть минимальны, целесообразно поддерживать отношение $(Fe)/(SiO_2)$ около единицы. Отношение $(SiO_2)/(CaO)$ в шлаке определяется исходя из требований к содержанию меди в штейне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ванюков А. В., Быстров В. П., Васкевич А. Д. и др. Плавка в жидкой ванне. М.: Металлургия, 1988.– 208 с.

2. Халемский А. М., Тарасов А. В., Казанцев А. Н. Плавка в печи Ванюкова медно-цинкового сульфидного сырья. Екатеринбург: Кедр, 1993. – 80 с.

3. Ванюков А.В., Зайцев В. Я. Шлаки и штейны цветной металлургии. М.: Металлургия, 1969.– 408 с.

4. Комков А.А., Рогачев М. Б., Брэук В. Н. Распределение примесей при плавке медного сульфидного сырья в печи Ванюкова // Цветные металлы. 2000. № 11. С. 55–59

5. Атлас шлаков. Справ. изд. пер. с нем. М.: Металлургия, 1985. – 208 с.

6. Selivanov E., Gulyaeva R., Zaripov R. The formation of magnetite in slag from the autogenous smelting of sulphide copper – zinc concentrates/ Ninth International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, 2012, Beijing. China.

7. Селиванов Е. Н., Гуляева Р. И., Толокнов Д. А. Осаждение магнетита при плавке медно-цинковых концентратов в печи Ванюкова // Цветная металлургия. 2010. № 7. С. 3–9.

8. Шмонин Ю. Б. Пирометаллургическое обеднение шлаков цветной металлургии. М.: Металлургия, 1981. – 87 с.

9. Spira P., Themelis N. J. The Solubility of Copper in Slags // Journal of Metals, 1969, Vol. 29, No.4. pp. 35–42.

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПРИМЕРЕ ПРОИЗВОДСТВА СВИНЦА

Н. В. Олейникова [1], В. С. Чекушин [2]

[1] Институт цветных металлов и материаловедения
ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

[2] ООО Научно-технологический центр «Аурум», г. Красноярск, Россия

Целью работы является оценка экономической эффективности технологии прямого восстановления свинца из сульфидных концентратов и оксисульфатной фракции аккумуляторного лома [1–3].

Выполненные расчеты позволяют наглядно продемонстрировать коммерческую предпочтительность технологии и ее реализации по сравнению с существующими с точки зрения экологической безопасности, низкой энергозатратности, простоты конструкции основных металлургических агрегатов и их надежности в эксплуатации. При этом не предусматривается образование шлаковых отвалов и газообразных выбросов, соответственно, исключаются затраты на оборудование газоочистки, используется оборотное водоснабжение и обеспечивается получение в качестве конечной продукции рыночно востребованного металла.

Для сравнения удельных затрат на получение тонны рафинированного свинца в качестве аналога предлагаемому процессу щелочной плавки рассматривается технология AUSMELT [4–8]. Технологии предполагают возможность работы на сырьевых композициях различного состава, в основном смеси сульфидных концентратов и вторичного сырья в различных весовых соотношениях. Для соблюдения идентичных условий принято, что в переработку поступает только свинцовый концентрат единого состава (табл. 1).

Таблица 1

Рациональный состав Горевского концентрата, %

	Pb	Zn	Cu	Fe	S	O	SiO_2	CaO	Bi	Ag	Прочие	Всего
PbS	60				9,26							69,26
ZnS		2,5			1,22							3,72
CuS			0,029		0,014							0,043
FeS_2				2,03	2,33							4,36
FeS				2,76	1,58							4,34
Fe_2O_3				5,21		2,24						7,45
SiO_2							5,0					5,0
CaO								0,1				0,1
Bi									0,01			0,01
Ag										0,045		0,045
Прочие											5,67	5,67
Всего	60	2,5	0,029	10,0	14,4	2,24	5,0	0,1	0,01	0,045	5,67	100

В технологиях проводится восстановление свинца с получением чернового металла и его рафинированием. Технологические схемы процессов получения чернового свинца представлены на рис. 1 и 2.

Технология AUSMELT характеризуется высокой удельной производительностью (более 40 т шихты/м^2·сут.), эффективным использованием рабочего времени (кампания печи – не менее 24 месяцев); непрерывностью плавки и стабильностью потока отходящих газов. К основным преимуществам технологии AUSMELT относят

возможность переработки материалов широкого диапазона крупности и отсутствие необходимости глубокой сушки шихтовых компонентов.

К недостаткам технологии, на наш взгляд, можно отнести:

– трудности, возникающие при использовании дутья, обогащенного кислородом более 30 %, что приводит к получению отходящих газов, содержащих не более 10–12 % SO_2 (возрастание энергетических затрат при их переработке и увеличению выбросов SO_2 в атмосферу);

– неизбежные безвозвратные потери ценных компонентов при транспортировке свинецсодержащих шлаков от печи окислительной плавки на электротермический передел, а также трудность сопряжения агрегатов по производительности (приводит к необходимости временного складирования части свинцовых шлаков в холодном виде и, следовательно, к увеличению энергозатрат).

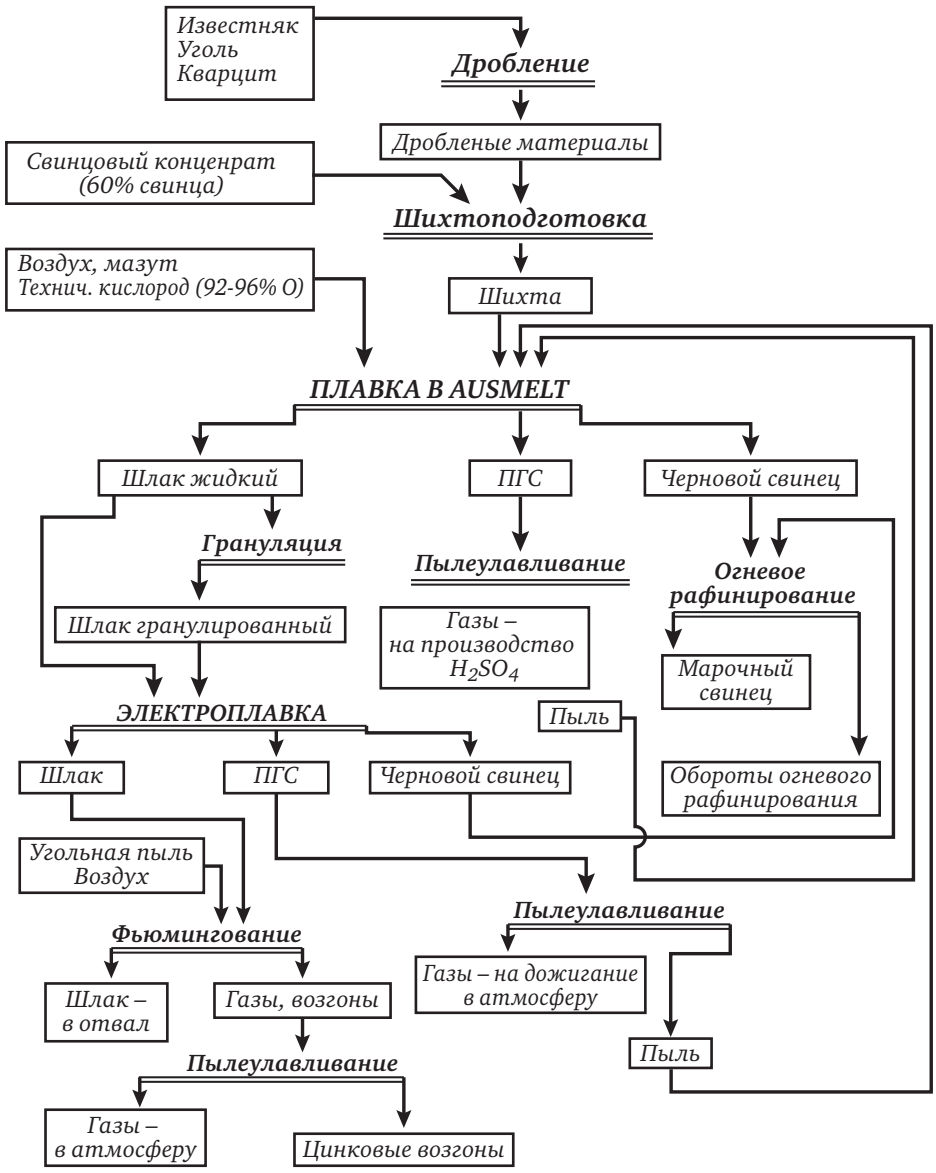


Рис. 1. Технологическая схема получения чернового свинца по технологии AUSMELT

Для технологии характерны высокие капитальные затраты на создание производств, связанные с использованием дорогостоящего оборудования и значительных площадей для его размещения. Требуются комплексы для фьюмингования цинксодержащих шлаков и для утилизации серы из отходящих газов. Кроме того, необходимы значительные площади для организации шлаковых отвалов. Существенно увеличивает

затратность необходимость герметизации плавильных агрегатов с целью минимизации выбросов сернистых газов и тяжелых металлов.

Рафинирование чернового свинца в технологии AUSMELT предлагается осуществлять по широко распространенной традиционной пирометаллургической схеме, представленной набором операций последовательного выделения примесей высокотемпературными способами с образованием соответствующего набора промпродуктов, содержащих свинец. При этом прямое извлечение металла не превышает 75 %, а переработка свинецсодержащих промпродуктов связана с увеличением энергозатрат и ведет к безвозвратным потерям ценных компонентов. В альтернативном варианте предлагается технология электролитического рафинирования с растворимыми анодами с использованием в качестве электролита водного раствора нитратов свинца и натрия при pH системы около 4 [9, 10].

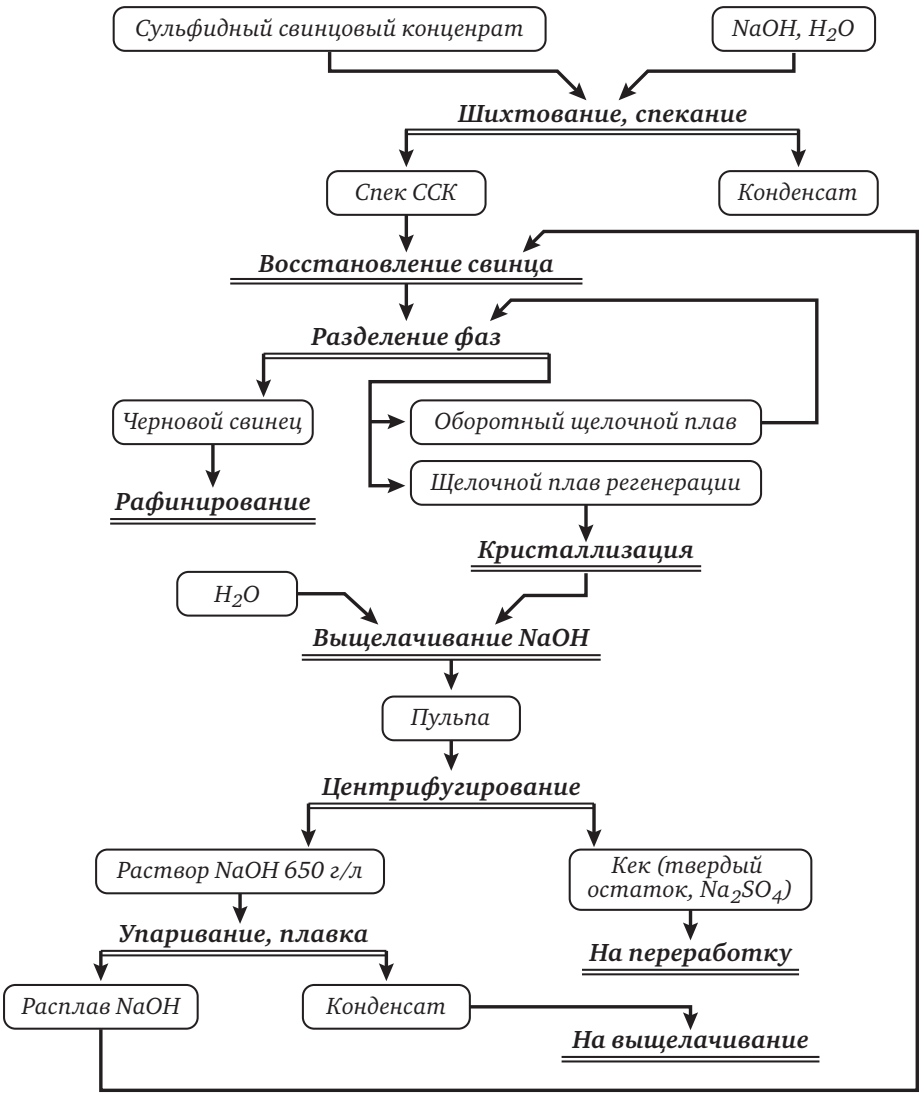


Рис. 2. Схема получения чернового свинца по технологии щелочной плавки

Номенклатура получаемых продуктов и промпродуктов сравниваемых технологий, а также их выходы и извлечения свинца приведены в табл. 2, расход реагентов в пересчете на 1 тонну рафинированного металла – в табл. 3, энергетические затраты – в табл. 4.

Несмотря на то, что рассматриваемая технология высокотемпературного восстановления свинца обеспечивает высокое извлечение металла, данный показатель достигается в процессе осуществления ряда последовательно выполняемых операций – электропечной доработки шлаков, фьюмингования, переработки оборотов огневого

Таблица 2

Извлечения (ε) свинца, попутных металлов и серы в продукты процессов восстановления и рафинирования; выходы (w) продуктов (% от массы концентрата)

Продкуты и промпродукты технологии	Технология Ausmelt – электроплавка – огневое рафинирование		Щелочная плавка – электролитическое рафинирование	
	w, %	ε, %	w, %	ε, %
Свинец				
Свинец рафинированный	58,1	96,9	59,9	99,8
Шлак отвальный (после фьюмингования)	34,5	0,299*	—	—
Цинковые возгоны	13,2	2,8	—	—
Цинксодержащие шламы	—	—	14	0,2
Газы «в трубу»**	280	0,001	—	—
Сера (ε – извлечение серы, %)				
Газы сернистые в СКЦ	214,2	91,6	—	—
Газы «в трубу»***	280	8,4	—	—
Сульфат натрия	—	—	63,9	100
Серебро (ε – извлечение серебра, %)				
Рафинированный свинец	58,1	0,52	59,9	0,0001
Цинковые возгоны	13,2	2,41	—	—
Серебряный сплав	0,044	97,07	0,045	100

* входят потери при транспортировке шлаков
** с учетом фьюмингования
*** с учетом серы, переходящей в черновой свинец и промпродукты рафинирования

рафинирования. Если говорить о головной операции восстановления свинца, то в технологии AUSMELT обеспечивается извлечение металла – 45–50 %, в технологии щелочной плавки – 99,8 %.

Для обеспечения сопоставимости условий сравниваемых процессов принято, что все промпродукты огневого рафинирования (с учетом состава чернового металла) возвращаются на головную операцию восстановления. Образующиеся в технологии AUSMELT цинксодержащие шлаки в жидком виде направляются на операцию фьюмингования с получением возгонов, в которые переходит 92–94 % цинка, 97–99 % свинца и 60–62 % серебра от присутствующих в шлаке. В технологии щелочной плавки обеспечиваются условия, когда весь цинк, присутствующий в концентрате, переходит в состав твердого кека выщелачивания плава в виде кислородных соединений. Таким образом, обеспечивается получение продукта, сопоставимого с возгонами фьюмингования.

Говоря об экологических показателях, следует отметить, что высокотемпературная технология характеризуется высокой степенью утилизации вредных веществ. Однако практика работы подобных установок показала, что эмиссия вредных веществ в атмосферу составит, кг/сут.: 35 свинца, 450 диоксида серы, а также все летучие составляющие от сжигания углеродсодержащих компонентов – около 2300 м^3 CO_2 в час. Вероятные выбросы вредных веществ со стоками переделов рафинирования свинца составляют, кг/сут.: 0,3–0,4 свинца, 0,15–0,2 меди, 0,2–0,3 цинка.

Технология щелочной плавки обеспечивает перевод всей серы, присутствующей в концентратах, в сульфат натрия без образования газообразных соединений. Проведение процесса под расплавом технологической среды – каустической соды – полностью исключает попадание тяжелых металлов в окружающую атмосферу.

Исключены потери тяжелых металлов и серы с канализационными стоками, так как предусмотрена замкнутая система водооборота. Потери воды (около 3–5 % от необходимого количества) происходят на стадии конденсации паров, образующихся при сушке и спекании шихтовых компонентов (при температуре 300–350 °С).

Таблица 3

Состав шихтовых материалов и продуктов переработки сульфидного свинцового концентрата, их расход (выход) в пересчете на 1 тонну рафинированного свинца

Материалы (продукты) процесса	Средний состав, %	Расход (выход) на 1 тонну рафинированного свинца, тонн	
		Технология Ausmelt – электроплавка – огневое рафинирование	Щелочная плавка – электролитическое рафинирование
Реагенты			
Свинцовый концентрат	Pb – 58,0-60,0; Zn – 2,5; Cu до 0,03; Fe – 10,0; Bi – 0,01; Ag – 450 г/т; S – до 18,0	1,721	1,669
Кварцевый песок	SiO_2 – 75; FeO – 5; CaO – 4,5; S – 3	0,1	—
Известняк	CaO – 52; SiO_2 – 3; FeO – 0,8	0,14	—
Уголь на плавку и фьюмингование	Зольность 28 %. Состав золы,%: Fe – 18,9; SiO_2 – 40; CaO – 6,55; Al_2O_3 – 23,64; MgO – 5,45. Состав горючей массы, %: летучих – 26,23; твердый углерод – 73,08; серы – 0,69. Теплосодержание 20950 кДж/кг	0,66	—
Коксовая мелочь	Зольность 16 %. Состав золы, %: Fe – 16,84; SiO_2 – 43,33; CaO – 5,59; Al_2O_3 – 22,6; MgO – 3,84. Состав горючей массы, %: летучих – 13,14; твердый углерод – 86,26; серы – 0,6	0,1	—
Графитовые электроды		0,007	—
Кислород, $м^3$	O_2 – 92–98 %	172,0	11,9
Мазут		—	—
Воздушное дутье, $м^3$	O_2 – 21 (объемн.)	7553,0	—
Природный газ на обогрев рафинировочных котлов, $м^3$	CH_4 – 97; C_2H_6 – 0,8; CO_2 – 0,2; N_2 – 0,25	75,0	—
Сера элементная	Серы – не менее 99,5 %	0,002	—
Едкий натр	NaOH – не менее 98,5 %	0,013	0,63
Селитра натриевая	$NaNO_3$ – не менее 98,5 %	0,133	0,002
Цинк металлический	В соответствии с ГОСТ и ТУ	0,032	—
Кальций металлический		0,009	—
Магний металлический		0,019	—
Азотная кислота		—	0,001
Продукты процессов			
Свинец рафинированный	Марки С0, С1	1,0	1,0
Цинковые возгоны	Zn – 26–32; Pb – 8–12; Ag ~ 50 г/т	0,16	—-
Цинковый кек	Fe – 60–65; Zn – 16–20; Pb – 0,08–0,12; Ag – не обн.	—	0,262
Серебряный сплав, кг	Серебро – более 99 %	0,75	0,75

Продолжение табл. 3

Газы в СКЦ, $м^3$	Объемн.%: SO_2 – 10–12; CO_2 – 38-42; CO – до 1; N_2 – 22–25; O_2 – 1–2; H_2O – 14–18	2304,0	—
Газы «в трубу»	Pb – 0,001; SO_2–0,004–0,04; CO_2 – 3–5; CO – до 0,1; N_2 – 80–82; O_2 – 10–15; H_2O – до 0,2	3904,8	—
Обедненный шлак	Zn – 0,8–1; Pb – 0,05; Ag ~ 10 г/т	0,594	—
Сульфат натрия технический	Na_2SO_4 не менее 98%	—	1,03

Таблица 4

Энергетические затраты, кВт·ч на 1 тонну рафинированного свинца

Статья затрат	Расход энергии	
	Технология Ausmelt – электроплавка – огневое рафинирование	Щелочная плавка – электролитическое рафинирование
Дробление и измельчение флюсов	36,0	—
Сушка шихты	—	93,3
Транспортировка материалов (включая крановое хозяйство)	14,8	5,5
Доработка шлаков в электропечи	330	—-
Производство кислорода	83,8	5,8
Производство сжатого воздуха	374,7	—
Создание разряжения в системах газовых трактов	54	—
Сборка и транспортировка пыли	39	—
Аспирация внутрицеховых газов	890	70,5
Система водооборота (охлаждение печей и трубопроводов; подача воды на технологические операции)	19	7,7
Восстановление свинца (щелочная плавка)	—	60,5
Переработка серосодержащих газов на серную кислоту (суммарные затраты)	95	—
Регенерация щелочи с получением Na_2SO_4	—	970,7
Обогрев рафинировочных котлов	707	—
Обслуживание рафинировочного передела (транспортировка материалов, перемешивание, местная вентиляция)	32,0	—
Электролитическое рафинирование свинца (суммарные затраты)	—	395,0
Утилизация тепла продуктов технологии	- 440	- 44
Всего	2235,0	1565,0

В табл. 5 приведена ориентировочная структура эксплуатационных затрат на реализацию сравниваемых технологий. В расчетах не учитывали стоимость сырья и попутной продукции. Для всех технологий принята одинаковая стоимость электроэнергии (3 руб./кВт·час) и одинаковые ставки оплаты труда производственного персонала. Количество рабочих для обеспечения процессов щелочной плавки – электролитического рафинирования примерно в два раза меньше, чем для обеспечения высокотемпературных технологий из-за отсутствия переделов переработки шлаков и сернистых газов. Что касается переделов рафинирования, то количество производственного персонала отделения электролиза примерно в три раза меньше, чем огневого рафинирования [271].

Таблица 5

Структура себестоимости 1 тонны рафинированного свинца

Статья затрат	Технология Ausmelt – электроплавка – огневое рафинирование		Щелочная плавка – электролитическое рафинирование	
	руб.	%	руб.	%
Реагенты и материалы	2970,0	17,5	6800,0	46,8
Амортизация основного оборудования	1020,0	6,0	237,5	1,6
Оплата труда	6230	36,8	2800	19,3
Энергозатраты	6705,0	39,7	4695	32,3
Всего	16925	100	14532,5	100

Анализ данных табл. 5 позволяет заключить, что при возрастании расходов на реагенты в 2,6 раза в технологии щелочной плавки существенно снижаются статьи расходов, связанных с обслуживанием основного и вспомогательного оборудования (в 4–4,3 раза), а также с оплатой труда (2,2 раза) и энергозатратами (примерно в 1,5 раза), что в целом позволяет снизить эксплуатационные затраты примерно на 10%.

Заключение

Вышеприведенное сравнение технологий восстановления свинца с использованием процессов AUSMELT с электротермической доработкой шлаков и щелочного восстановления применительно к переработке сульфидных свинцовых концентратов свидетельствует о конкурентоспособности предлагаемого технологического решения по совокупности энергетических и капитальных затрат, а также по снижению воздействия на окружающую среду.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чекушин В. С. Технология восстановления свинца из сульфидных концентратов в щелочных средах / В. С. Чекушин, С. П. Бакшеев, Н. В. Олейникова // Технология металлов. –2007. – № 9. – С. 5–9.

2. Патент РФ на полезную модель № 98192, МПК C22B13/02 (2006.01) Линия переработки шламов аккумуляторного лома / Чекушин В. С., Олейникова Н. В.; заявитель и патентообладатель ООО НТЦ «Аурум», Чекушин В. С., Олейникова Н. В.— № 2009145881/02; заявл. 10.12.2009; опубл. 10.10.2010.

3. Чекушин В. С. Технологии восстановления тяжелых цветных металлов из минерального и вторичного сырья в щелочных средах / В. С. Чекушин, Н. В. Олейникова, А. В. Донцов, М. А. Шубакова, Е. В. Тихонова // Технология металлов. – 2010. – № 11. – с. 2–9.

4. Бессер А. Д. Получение свинца с использование технологии TSL и электроплавки / А. Д. Бессер, В. В. Гуриев, С. Г. Штойк // Цветные металлы Сибири –2009: сб. докладов первого международного конгресса. – Красноярск: Версо, 2009. – с. 389–396.

5. Штойк С. Г. Исследование окислительно-восстановительных процессов при автогенной плавке свинцового сульфидного сырья и разработка аппаратурно-технологической схемы, обеспечивающей наибольшую эффективность его переработки: Автореф. канд. дисс. Москва: ГНЦ РФ «Институт «Гинцветмет», 2011.

6. Бессер А. Д. Анализ свинцовых производств, использующих технологию и оборудование Ausmelt и Isasmelt / А. Д. Бессер, В.С, Сорокина, О. К. Соколов // Цветная металлургия. 2008, № 1, 2, 3.

7. Парецкий В. М. Современные тенденции электротермии в цветной металлургии / В. М. Парецкий, А. Д. Бессер, В. Н. Ковалев, В. А. Апарин // Электрометаллургия.— 2008, № 5. – С. 6–12.

8. Бессер А. Д. Обеднение шлаков свинцового производства в электроплавильных печах / А. Д. Бессер, С. Г. Штойк // Цветные металлы. – 2009, № 4. С. 59–64.

9. Чекушин В. С. Рафинирование свинца в нитратных электролитах / В. С. Чекушин, Н. В. Олейникова // Технология металлов. –2012. – № 7. – С. 2–9.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО РАФИНИРОВАНИЯ СВИНЦА

В. С. Чекушин[1], *Н. В. Олейникова*[2]

[1] ООО Научно-технологический центр «Аурум», г. Красноярск, Россия

[2] Институт цветных металлов и материаловедения
ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Необходимость производства высококачественного свинца обусловлена тенденцией повышения эксплуатационных характеристик аккумуляторных батарей. В результате возникла необходимость пересмотра технологической политики в производстве рафинированного свинца.

В настоящее время сосуществуют два направления в переработке чернового свинца: огневое и электролитическое. На свинцовых заводах бывшего СССР наиболее распространенным было огневое рафинирование, использующее прием последовательного ликвационного удаления примесей из расплавленного металла при соответствующем введении связывающих их реагентов с образованием самостоятельных фаз (твердой или жидкой), легко отделяемых от свинца. Процесс многооперационный и сильно растянут во времени, связан с существенным задалживанием металла в продуктах рафинирования (до 20 %) и, наконец, не обеспечивает устойчивого получения свинца выше марки С1 [1].

В свою очередь, метод электролитического рафинирования, в соответствующих условиях выбора химической среды, основан на различной электроположительности металлов-примесей с отделением их от свинца. Более электроположительные, чем свинец, элементы накапливаются, как правило, в виде воднорастворимых химических соединений в электролите, а менее электроположительные – в незаряженном или заряженном состояниях – в виде твердых включений в анодных шламах. К первым можно отнести Sn, Ni, Cd, Fe, Zn и др., ко вторым – Sb, Bi, As, Cu, Ag, Au [2].

Несмотря на то, что метод используется более 130 лет, в настоящее временя основными электрохимическими системами являются кремнефтористоводородная, борфтористоводородная и сульфаминовая, отличающиеся повышенной токсичностью и большими затратами на приготовление электролитов. Основные показатели процессов с участием указанных систем [2]:

– анодная плотность тока 110–229 А/м^2;
– температура электролита 32–48 °С;
– выход по току 96–97 %;
– расход электроэнергии 100–190 кВт·час/т свинца;
– дендритообразование на катоде при восстановлении свинца.

В целях повышения эффективности процесса анодного растворения свинцового сплава и катодного восстановления металла, нами подробно исследовано применение для этих целей нитратных электролитов [3]. Предпочтительность их обусловлена низкой устойчивостью нитратных соединений свинца в водных средах ($К_у$ = 10 [4]), высокой растворимостью нитрата свинца (470 г/дм^3 [4]), а также малой затратностью приготовления электролита.

Анализ протекания реакций связывания электронов пятивалентным азотом нитрат-ионов в водной среде с образованием соответствующих кислородных соединений NO_2, N_2O_4, NO_2^- и NO свидетельствует о соответствующем последовательном возрастании потенциала катодного процесса с 0,77 до 0,96 В [4] при увеличении содержания кислоты в водной фазе. В свою очередь, в нейтральной среде катодное превращение

$$NO_3^- + H_2O + 2e = NO_2^- + 2OH^-$$

характеризуется потенциалом 0,01 В [5], т. е. вероятность проявления окислительных возможностей пятивалентного азота снижается с увеличением pH среды.

В этой связи использование нитратной среды в электрохимическом процессе может быть оправданным в условиях максимально возможного повышения pH раствора, но исключающего гидролиз нитрата свинца, зависящий от концентрации металла в водной среде. Установлено, что когда концентрация свинца в растворе 145–150 г/дм^3, его pH составляет 4,3–4,4.

Потенциометрические исследования проводили на приборе Autolab PGSTAT302N («Eco Chemie») с использованием стандартной ячейки и, в случае катодного процесса, электродной пары свинец – графит с участием хлорсеребряного электрода сравнения при температуре 20±2°C. Изучено влияние содержания свинца и нитрат-иона в электролите на характер катодных и анодных процессов. При этом содержание металла в растворе изменяли от 72 до 290 г /дм^3, нитрата натрия – от 0 до 170 г/дм^3, а pH раствора изменялся от 5,3 до 3,4.

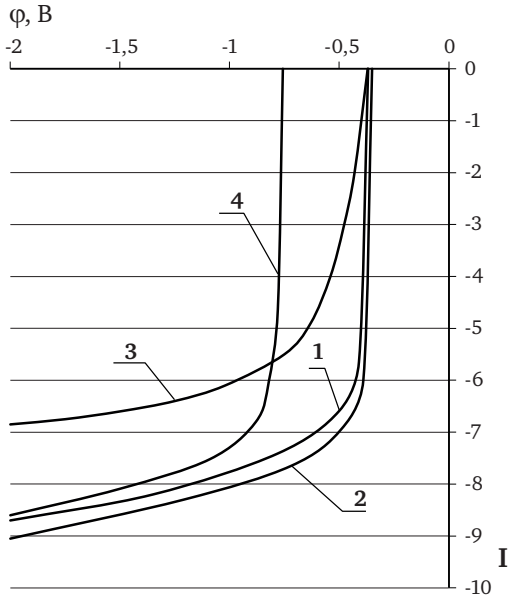


Рис. 1. Кривые катодной поляризации при различной концентрации свинца: 1 – 72 г/дм^3, 2 – 145 г/дм^3, 3 – 290 г/дм^3, 4 – 145 г/дм^3, стальной катод

Установлено, что в интервале изменения концентрации свинца 72–145 г/дм^3 характер поляризационных кривых аналогичен в том числе по значению стационарного потенциала (– 0,37 В). Как следует из рис. 1, ничтожная катодная поляризация приводит к «взрывному» возрастанию скорости восстановительного процесса. Диффузионные ограничения скорости металлизации начинаются при поляризации электрода, составляющей 15–20 мВ относительно стационарного потенциала. При этом не удалось достичь постоянства скорости восстановления свинца даже в условиях поляризации электрода, составляющей минус 2 В.

С повышением содержания свинца более 145 г/дм^3 сохраняется выраженная пропорциональность изменения скорости от величины поляризации электрода. Так, например, в случае концентрации свинца в растворе 290 г/дм^3 имеет место линейное возрастание скорости восстановления металла в интервале изменения потенциала катода (– 0,37)– (– 0,64) В. В условиях дальнейшей поляризации скорость восстановления связана с преодолением диффузионных ограничений (рис. 1, кривая 3).

Следует также отметить, что при содержании в растворе свинца на уровне 290 г/дм^3 максимальная скорость восстановления (при отсутствии диффузионных ограничений) в сравнении со скоростью восстановления металла из раствора при содержании свинца 145 г/дм^3 уменьшилась примерно в 1,2 раза. Последнее может быть связано, по крайней мере, с двумя причинами: участием в восстановительном процессе нитрат-ионов, что обусловлено снижением pH среды до значения 3,4 в растворе с высокой концентрацией свинца или увеличивающейся ассоциацией нитратных соединений свинца в водном растворе, повышающей их устойчивость.

В условиях, приведенных выше, исследована возможность восстановления свинца на стальном катоде (рис. 1, кривая 4). Характер зависимости не претерпел изменений. Однако произошел сдвиг стационарного потенциала в область отрицательных значений, достигающий 400 мВ, по сравнению со свинцовым катодом. При этом сохраняется «взрывной» характер возрастания скорости при ничтожной поляризации катода. Не замечено существенного изменения скорости восстановительного процесса на стальном катоде по сравнению со свинцовым в условиях отсутствия диффузионных ограничений.

На примере восстановления свинца из нитратных растворов с содержанием металла 145 г/дм^3 (pH = 4,4) исследовали влияние концентрации $NaNO_3$ (0–170 г/дм^3) на характер поляризационных кривых восстановления свинца. Установлено, что независимо от количества вводимой соли при данном pH раствора ход поляризационных

кривых не претерпел существенного изменения при сохранении значения стационарного потенциала (– 0,37 В).

Результаты исследований динамики восстановления свинца из нитратных электролитов свидетельствуют о высокой эффективности доставки ионов металла к поверхности деполяризации, реакции связывания электронов и формирования новой фазы свежевосстановленного металла. Массоперенос, электрохимическая реакция и образование твердой фазы протекают с соизмеримыми и высокими скоростями.

Анодное растворение свинца марки С0 в электролитах, содержащих 72–290 г/дм^3 свинца в виде нитрата, характеризуется единым стационарным потенциалом (–0,37 В) при сохраняющейся тенденции пропорционального увеличения тока (рис. 2). Отличительной особенностью возрастания скорости растворения анода в электролитах, содержащих 72–145 г/дм^3 свинца, является полная идентичность при ничтожной поляризации, обеспечивающей высокую скорость процесса, не превышающей 30–45 мВ (рис. 2, кривые 1, 2). Увеличение содержания металла в водной среде до 290 г/дм^3 сопровождается существенным изменением механизма растворения, что подтверждается изменением характера зависимости приращения скорости растворения от поляризации (рис. 2, кривая 3). При этом пропорциональность зависимости сохраняется в интервале поляризации, составляющем 170 мВ. Изменение скорости в области диффузионных ограничений ее представляется качественно аналогичным, не характеризующимся достижением максимума.

Сравнение величин скорости анодного растворения и катодного восстановления свинца в условиях исключения диффузионных ограничений свидетельствует о существовании некоторого небаланса, заключающегося в том, что скорость катодного процесса на 15–17 % превышает скорость анодного. Было сделано предположение о дефиците нитрат-ионов на анодных участках электрохимической цепи. Для подтверждения данного предположения исследовано влияние концентрации в растворе свободного нитрата натрия при содержании свинца в водной фазе 145 г/дм^3. На рис. 2 (кривая 4) приведена поляризационная кривая анодного растворения при концентрации $NaNO_3$ 170 г/дм^3. Из рисунка следует, что вводимая соль действительно оказывает благоприятное влияние на скорость растворения свинца. При содержании в электролите 170 г/дм^3 $NaNO_3$ удается достичь равенства величин скоростей анодного и катодного процессов, то есть близких значений величин выхода по току.

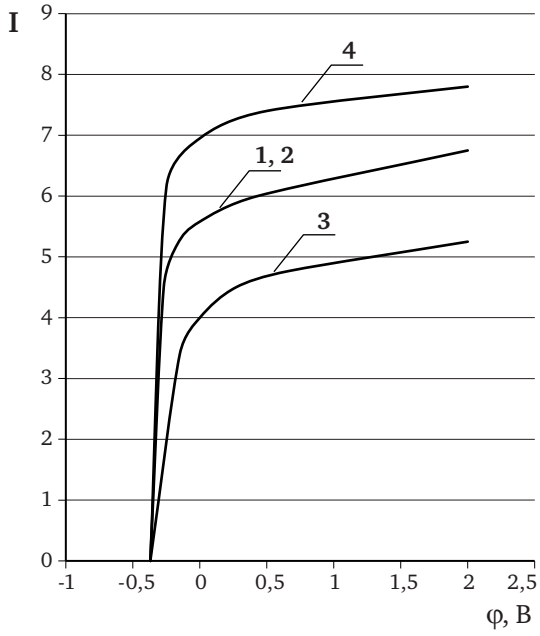


Рис. 2. Кривые анодной поляризации при различной концентрации свинца: 1 – 72 г/дм^3, 2 – 145 г/дм^3, 3 – 290 г/дм^3, 4 – 145 г/дм^3, содержание $NaNO_3$ 170 г/дм^3

Электролиз проводили в ячейке, выполненной из органического стекла, объемом 150 см^3. При этом предусмотрена циркуляция электролита и, соответственно, наличие приемной и напорной емкостей. В качестве катода использовали стальную пластину. Аноды отливали из свинца марки С3. Смоченные поверхности анода и катода составили по 36 см^2. Электролит представлен азотнокислыми соединениями свинца и натрия (170 г/дм^3 $NaNO_3$, 145 г/дм^3 по свинцу). Опыты проводили при плотностях тока от 200 до 470 А/м^2. Продолжительность электролиза от 4 до 24 часов. В ходе опытов контролировали напряжение на ванне. Температура электролита 20–22 °С. В целях исключения загрязнения катодного осадка анод погружали в стеклотканевый мешок. Предусмотрена циркуляция электролита со скоростью 0,2–0,25 дм^3/мин. Электролитический процесс контролировали по изменению масс катода и анода (после отмывки от шлама) по содержанию свинца в электролите и pH раствора.

В результате исследований установлено:

– состав электролита 145 г/дм^3 по свинцу, pH = 4,2; при концентрации нитрата натрия 170 г/дм^3 является оптимальным;
– в момент пуска электролиза имеет место скачок напряжения на ванне, достигающий для плотности тока 470 А/м^2, 4,7 В, которое закономерно снижается в течение 15 мин. ведения процесса до номинального – 2,5 В;
– высокое напряжение на ванне связано, прежде всего, с наличием стеклотканевого мешка, выполняющего функцию диафрагмы;
– анодный и катодный выходы по току для плотности тока в интервале от 200 до 470 А/м^2 остаются неизменными и составляют около 99%;
– выход анодного скрапа составил 26% от массы анода.

Исследования влияния плотности тока на качество реализуемого электрохимического процесса связаны с определением продолжительности наращивания катодов, которая исключала бы образование неоднородного дендритного осадка свежевосстановленного металла, способного замыкать электроды. В этой связи работа на плотностях тока более 470 А/м^2 оказалась нецелесообразной из-за возрастающих эксплуатационных затрат, связанных с обслуживанием ванн. С учетом величины напряжения на ванне 2,5 В при плотности тока 470 А/м^2 и выходе по току 99% расход электроэнергии на получение 1 тонны катодного свинца составит 640–650 кВт·ч.

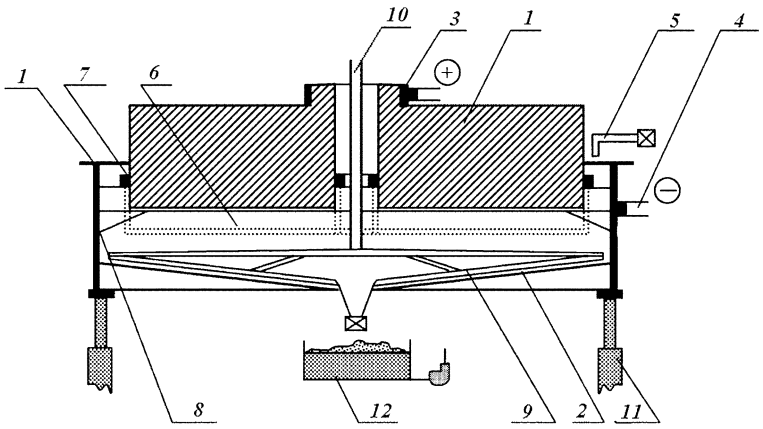


Рис. 3. Схема цилиндрического электролизера для рафинирования свинца. 1 – электролизная ванна (с эпоксидным покрытием внутренней цилиндрической поверхности), 2 – коническое днище ванны – катод, 3 – токоподвод к аноду, 4 – токоподвод к ванне, 5 – вентиль питания оборотным электролитом, 6 – диафрагма анода, 7 – бандаж диафрагмы, 8 – изолированные укосины для анода, 9 – граблины для сгребания катодного свинца, 10 – приводной вал для вращения граблин, 11 – домкрат для опускания электролизной ванны, 12 – нутч-фильтр для разделения пульпы

Отличительной особенностью восстановления свинца из нитратных растворов является высокая скорость катодного разряда и неупорядоченность роста кристаллов металлической фазы, связанная с дендритообразованием. Управление восстановительным процессом базируется на изыскании приемов снижения скорости катодного разряда, в том числе за счет использования поверхностно-активных веществ – депрессоров разряда или снижения плотности катодного тока. Удовлетворительных результатов по первому направлению, к сожалению, не получено, и поэтому сравнительно эффективным остается управление катодным процессом путем регулирования плотности тока при традиционной организации электролизного процесса. Промышленный электролиз свинца проводят на плотностях тока 100–190 А/м^2 при малой продолжительности наращивания катодов (до 2–3 суток).

Нами предложено отказаться от подавления динамики электродных процессов за счет соответствующего изменения конструкции электролизера. Идея основана на постоянном во времени удалении осадка металлического свинца с катодной поверхности вместе с оборотным электролитом. Скорость циркуляции электролита

составляет 40–50 $дм^3$/мин. по причине работы электролизера на повышенных плотностях тока – 1300–1500 $А/м^2$.

Конструкция электролизера приведена на рис. 3 и предполагает горизонтальное расположение электродов. Электролизер представлен ванной цилиндроконической формы. Материал электролизера – нержавеющая сталь. Дно ванны выполняет функцию катода. По профилированному коническому днищу перемещаются скребки, связанные через центральный вал с редуктором и электродвигателем. Гребки крестовины перемещают свинцовую губку от периферии к центральной разгрузочной воронке, через которую твердожидкая система поступает на разделение фаз центрифугированием.

Анодный сплав отлит в виде цилиндра, имеющего центральное отверстие для вала перемещения крестовины. Снаружи и внутри анод зачехлен мешком из лавсана для накапливания анодного шлама. Токоподвод к аноду осуществляют через шину, закрепляемую на электроде. При этом предусмотрено механическое устройство для регулирования межэлектродного зазора.

Работоспособность данной конструкции электролизера доказана в лабораторных условиях и представляется вполне приемлемой для осуществления катодного восстановления свинца и накапливания анодного шлама, основными компонентами которого являются свинец, медь, сурьма, серебро, золото.

При использовании анода, наружный диаметр которого составляет 1 м, внутренний – 0,15 м, высотой 0,5 м, его масса составит 4200 кг. С учетом выхода анодного скрапа 25 %, масса сплава, участвующего в растворении, составит 3150 кг. При плотности тока 1500 $А/м^2$ продолжительность растворения анода составит 22–23 суток.

Опытами с использованием анодных сплавов диаметром 150 мм, высотой 75 мм, содержащих, %: Sb – 0,8; As – 0,08; Cu – 0,02; Zn – 0,005; Fe – 0,005; Pb – 99,09, установлено, что при использовании нитратного электролита, содержащего 145 $г/дм^3$ свинца и 180 $г/дм^3$ азотнокислого натрия (pH раствора 4,4–4,5), в условиях циркуляции электролита 0,4–0,45 $дм^3$/мин., плотности тока 1480–1500 $А/м^2$, когда напряжение на ванне составило 4,5 В, при выходе 0,35 и 1,35 кг катодного свинца (с участием одного и того же электролита), его качество соответствовало марке С0. Состав катодного свинца, %: Pb – 99,99; As – 0,0001–0,0002; Cu – 0,0008–0,001; Bi < 0,0001; Sb – 0,0009–0,0012; Fe – 0,0002; Zn – 0,0002.

Выводы

Предложена усовершенствованная электрохимическая система для рафинирования свинца, использующая нитратные соединения свинца и натрия, позволяющая осуществлять процесс при плотностях тока 1300–1500 $А/м^2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лоскутов Ф. М. Металлургия свинца / Ф. М. Лоскутов. – М.: Металлургия, 1965. – 528 с.

2. Баймаков Ю. В. Электролиз в гидрометаллургии / Ю. В. Баймаков, А. И. Журин. – М.: Металлургия, 1982. – 376 с.

3. Патент РФ № 2294984, МПК C22B13/06, Способ электролитического рафинирования свинца / Чекушин В. С., Бакшеев С. П., Олейникова Н. В.; заявитель и патентообладатель Чекушин В. С., ГОУ ВПО «ГУЦМиЗ». – № 2004138315/02; заявл. 27.12.2004; опубл. 10.03.2007.

4. Справочник химика: в 5 т. Т. 3./ Под общ. ред. Б. П. Никольского. – Л. – М.: ГХИ, 1963.– 987 с.

15. Дей, К. Теоретическая неорганическая химия / К. Дей, Д. Селбин. – М.: Химия, 1969. – 432 с.

ОСОБЕННОСТИ ОТГОНКИ ЦИНКА ИЗ ШЛАКОВ АВТОГЕННОЙ ПЛАВКИ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ В ПЕЧАХ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

Е. Н. Селиванов, С. Н. Тюшняков

Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Благодаря развитию автогенных процессов, все большее внимание привлекает предложенный [1–4] способ переработки медных концентратов на белый матт (или черновую медь) и высокоосновные шлаки. В ходе полупромышленных испытаний процесса [4] показано, что плавка медного концентрата на белый матт без вспенивания расплава возможна при содержании оксида кальция в шлаке не менее 8–12 %. Увеличение содержания CaO в шлаке до 15–25 % позволяет получать рассыпающиеся при охлаждении шлаки, флотационное доизвлечение меди из которых не вызывает затруднений [5]. Плавка концентрата на белый матт и высокоосновные шлаки ведет к перераспределению примесных элементов (Zn, Pb, As и др.), наблюдается [6–8] практически полное ошлакование цинка, что создает условия для его эффективного извлечения в отдельный продукт.

Сведения [9, 10] по восстановлению цинка из шлаковых расплавов позволяют заключить, что наиболее полное его извлечение в возгоны достигается при повышенных температурах, высоких парциальных давлениях CO или H_2 в газе, добавке в расплав оксидов щелочноземельных металлов. В литературе известны [12–14] данные по межфазному распределению цинка в периоды плавки сырья и последующего восстановления шлака. Во всех случаях глубокое обесцинкование расплава сопровождается существенными изменениями состава шлака.

К распространенным технологиям переработки шлаков относятся: фьюмингование, вельцевание и электропечная обработка. При фьюминговании [9, 14, 15] расплавленный шлак, содержащий свинец и цинк, продувают при 1200–1250 °С углевоздушной смесью (кроме того, могут быть использованы генераторный и природный газы [10]). В результате происходит восстановление оксида цинка, пары которого удаляются с газами и, взаимодействуя с диоксидом углерода, образуют окисленные возгоны.

Состав шлака оказывает решающее влияние на интенсивность отгонки цинка. Снижение концентрации цинка по ходу продувки вызывает сокращение интенсивности отгонки цинка при увеличении расхода угольной пыли на единицу массы извлекаемого из шлака металла. Необходимость отгонки цинка из шлака до содержания 1–1,5 % и одновременного извлечения меди в штейн уменьшает эффективность работы фьюминг-печи, что является одним из основных недостатков процесса [9]. С учетом того, что исходная концентрация цинка в шлаке автогенной плавки медно-цинковых концентратов не превышает 4–5 %, а меди – около 1 %, комплексная переработка такого материала требует, помимо фьюминг-печи, установки электроотстойника.

Для извлечения цинка из твердых полупродуктов (шлак, кек и др.) цветной металлургии применяют вельцевание [15, 16]. Перерабатываемые продукты смешивают с углеродистым топливом (кокс, антрацит и др.) в количестве 35–45 % от массы шихты и подвергают нагреву до 1200–1300 °С во вращающейся горизонтальной трубчатой печи. Оксид цинка при этом восстанавливают до металла, который возгоняется и в парообразном состоянии окисляется печными газами – кислородом и углекислым газом. Образовавшиеся оксиды металлов выносятся газами из печи и отделяются в пылеуловителях. Как и при фьюминговании, переработка вельц-процессом шлаков с низким содержанием цинка малорентабельна. Технология обеспечивает снижение содержания цинка в продуктах ниже 0,5 %, но сопряжена с большим расходом восстановителя и сложностью извлечения меди из клинкера.

Эффективность восстановления определяется скоростью отгонки цинка с реакционной поверхности. Механизм и кинетика карботермического восстановления цинка из шлакового расплава изучены достаточно подробно [11, 17–20]. Восстановление

цинковистых шлаков углеродом характеризуется протеканием взаимосвязанных между собой реакций:

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO, \quad (1)$$

$$ZnO + CO \rightarrow Zn + CO_2, \quad (2)$$

$$FeO + ZnO \rightarrow Zn + Fe_2O_3, \quad (3)$$

$$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2, \quad (4)$$

$$ZnO + Fe \rightarrow Zn + FeO, \quad (5)$$

$$Fe_2O_3 + CO \rightarrow FeO + CO_2. \quad (6)$$

Помимо того, шлаки автогенной плавки медно-цинковых концентратов содержат медь, свинец, сурьму, мышьяк и благородные металлы, поведение которых также следует учитывать при обосновании технологии. Оксиды цинка и железа в этом ряду восстанавливаются наиболее медленно, поэтому их содержание лимитирует завершение процесса [11].

Цель представленного исследования – изучение особенностей восстановления и скорости отгонки цинка из шлака автогенной плавки медно-цинковых концентратов с повышенным содержанием оксида кальция.

В задачи работы входило: выявление условий восстановления цинка из шлака, в том числе в присутствии готовой штейновой фазы; анализ взаимосвязи составов полученных продуктов; оценка скорости отгонки цинка с реакционной поверхности в ходе карботермического восстановления в индукционной печи и электродуговой печи постоянного тока.

Методика экспериментов

Эксперименты выполнены в электропечи сопротивления с угольными нагревателями, изолированным от рабочей зоны алундовым чехлом. Твердые компоненты шихты помещали в алундовый тигель, который устанавливали в рабочую зону печи, разогретую до заданной (1543–1623 К) температуры. До расплавления шихты атмосферу в печи поддерживали нейтральной путем подачи инертного газа (аргон). Расплав через алундовую трубку продували (8,3 $см^3/с$) газом (40 % CO и 60 % CO_2). Температуру измеряли термопарой ВР 30/5 и поддерживали с точностью 1,5 %. Количество поданного газа фиксировали ротаметром. По ходу восстановления из расплава отбирали (намораживание на металлический щуп) пробы шлака.

Моделирование процесса в индукционной печи выполнено в тигельной высокотемпературной установке УИН В 10М. Установка состояла из двух блоков: источника питания и индукционного нагревателя. Источник питания собран на основе резонансного параллельного инвертора на транзисторах модульной структуры MOSFET. Индукционный нагреватель выполнен на основе резонансного параллельного LC-контура, состоящего из индуктора и компенсирующей емкости. Максимальная входная мощность печи – 12 кВА. Исходный шлак ($m_{исх.}$ = 142 г) помещали в графитовый тигель (внутренний диаметр 40 мм) и нагревали до 1300 °С. После расплавления (высота расплава 35 мм) производили изотермическую выдержку в течение 80 мин. с отбором проб, который осуществляли кварцевой трубкой через каждые 10 мин.

Моделирование плавки в печи постоянного тока выполнено на установке электрошлакового переплава типа УШ-114. Электропитание печи осуществлено от выпрямителя ВДУ-1201. Разогрев и расплавление шлака ($m_{исх.}$ = 200 г) осуществляли в графитовых тиглях (внутренний диаметр основания – 40 мм). Электрическую дугу поддерживали с помощью графитовых электродов (d = 20 мм). Ток дуги составлял 50–75 А. Отбор проб расплава в течение 20 мин. вели кварцевой трубкой через каждые 5 минут.

Для повышения концентрации цинка в шлаке в шихту вводили добавки ZnO (62,0 % Zn). Растворение оксида цинка в шлаке сопровождалось изменением соотношения (Fe^{3+}) / $(Fe^{2+}+Fe^{3+})$ за счет частичного протекания реакции:

$$ZnO + FeO \rightarrow Zn\uparrow + Fe_2O_3. \quad (7)$$

Некоторое повышение окислительного потенциала расплава, возникающее при введении добавки ZnO, накладывает отпечаток на равновесие между шлаком и штейном. Сульфид железа, содержащийся в штейне, восстанавливает оксиды железа и тем самым оказывает буферное действие на равновесие в системе:

$$[FeS] + (Fe_2O_3) \rightarrow (FeO) + SO_2\uparrow. \quad (8)$$

В опытах использовали сульфидную добавку – богатый медный штейн, состава, %: 75,4 Cu, 19,8 S, 4,3 Fe, 0,08 Zn и 0,14 Pb. В качестве восстановителя испытан клинкер цинкового производства, содержащий, %: 4,1 Cu, 0,87 Zn, 0,6 Pb, 4,3 S, 22 $Fe_{мет.}$, 24 $Fe_{общ.}$, 16 SiO_2, 3,5 CaO и 14,3 C.

Исходными материалами служили шлаки от плавки медного концентрата на белый матт, химический состав которых представлен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав исходных шлаков

Материал	Cu	Zn	$Fe_{общ.}$	CaO	SiO_2	S	Pb
Шлак 1	1,8	2,4	45,0	15,4	12,2	0,9	0,2
Шлак 2	1,6	0,4	35,2	22,1	12,8	2,6	0,06
Шлак 3	1,0	6,4	39,5	3,7	30,8	2,4	—

Исходя из данных рентгенофазового анализа, образец состоит из фаз фаялита – Fe_2SiO_4, магнетита – Fe_3O_4, железо-кальциевого силиката – $Ca_{0,5}Fe_{1,5}Si_2O_6$ и сфалерита – (Zn, Fe) S. В шлаках (1) и (2) повышенной основности выявлены фазы β-Ca_2SiO_4 и $CaFe_2O_4$. Кроме того, обнаружено небольшое количество фаз глинозема (Al_2O_3) и кремнезема (SiO_2).

Образцы конденсированных продуктов, выделенных в ходе эксперимента, анализировали на содержание цветных металлов и железа в различных степенях окисления химическими методами.

Результаты экспериментов

Восстановление оксидом углерода шлака 1 с повышенным (введение ZnO) содержанием цинка проведено при 1543–1623 К (табл. 2). Барботаж шлакового расплава содержащим CO газом первоначально сопровождается восстановлением оксидов, обладающих меньшим сродством к кислороду. В рассматриваемой системе вероятно развитие реакций (1), (2), (4) и (6). В качестве показателя, характеризующего объем введенного в систему восстановителя, принято отношение $k = V_{CO}/V'_{COT}$, где V_{CO} и V'_{COT} – количество CO, введенного в расплав к теоретически необходимому по реакции (2).

Как следует из опытных данных (рис. 1), введение сульфидной фазы (штейна) мало влияет на интенсивность отгонки цинка. Содержание цинка в шлаке, в первую очередь, зависит от величины k и температуры процесса. Обобщение полученных данных методами математической статистики позволило выявить закономерности изменения содержания цинка в расплаве с объемом введенного восстановителя и температурой для шлака $(Zn)_1$ и шлака с добавкой штейна $(Zn)_2$:

$$(Zn)_1 = 37{,}8 - 0{,}022\,T - 0{,}913\,k + 0{,}466\,(Zn)_{исх.} + 0{,}053\,k^2, \quad (9)$$

$$(Zn)_2 = 13{,}2 - 0{,}0073\,T - 0{,}893\,k + 0{,}699\,(Zn)_{исх.} + 0{,}042\,k^2. \quad (10)$$

Коэффициенты корреляции уравнений составили 0,864 и 0,977 соответственно.

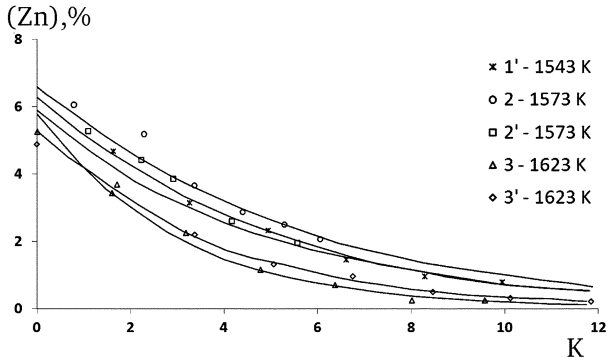


Рис. 1. Изменение концентрации цинка в расплаве при продувке газом 40 % CO + 60 % CO_2 шлака (1–3) и шлака со штейном (1′-3′)

Практически полная отгонка цинка из шлака (до 0,2 % и менее) газовой смесью CO-CO_2 возможна в области повышенных (1623 К) температур.

Таблица 2

Химические составы продуктов

Температура, К	1543	1543	1573	1573	1623	1623
k	11,5	9,9	6,0	6,9	9,5	11,8
Сульфидная фаза, % от шлака	0	20	0	20	0	20
Содержание в шлаке, % (в скобках – до восстановления)						
Cu	1,6	2,3	1,6	2,2	1,3	2,1
Zn	2,2 (4,4)	0,8 (5,1)	2,0 (6,1)	2,3 (6,0)	0,3 (5,2)	0,2 (5,0)
$Fe_{общ.}$	35,8 (39,9)	35,6 (37,3)	39,8 (38,9)	27,6 (38,9)	34,4 (37,9)	34,4 (41,5)
Fe^{2+}	27,6 (16,9)	32,1 (25,9)	–	–	24,5 (24,9)	30,8 (26,7)
Fe^{3+}	8,2 (23)	3,5 (11,4)	–	–	9,9 (13)	3,6 (14,8)
CaO	13,5	13,1	–	–	12,8	14,9
SiO_2	14,1	9,9	–	–	14,1	9,3
S	0,15	0,95	–	–	0,17	0,66
Al_2O_3	6,2	6,0	–	–	14,5	9,6
Содержание в штейне, %						
Cu	68,5	73,9	73,9	–	–	72,0
Zn	0,24	–	0,46	–	–	0,10
Fe	7,0	–	–	–	–	6,2
S	20,7	–	–	–	–	20,4

Концентрация меди в шлаке, контактирующем с богатым штейном, после барботажа газом составила 2,1–2,3 %, т. е. осталась на уровне исходной. В опытах без штейновой фазы концентрация меди снизилась до 1,3–1,6 %. Практически во всех опытах была обнаружена штейновая фаза (73,1 % Cu) как результат расслаивания шлака и направленного введения штейна. Суммарное количество железа в шлаках менялось незначительно, в то время как железа (II) увеличилось, а железа (III) уменьшалось. Таким образом, вводимая сульфидная фаза препятствует обеднению шлака по меди при смешении с выделяющимся при обеднении штейном. Для уменьшения инерционности системы в промышленных условиях богатый штейн необходимо удалять перед обработкой шлака восстановителем.

Эксперименты с использованием клинкера в качестве восстановителя выполнены с образцом шлака 2. Анализ состава клинкера позволяет предположить, что его плавление будет сопровождаться выделением сульфидно-металлической, оксидной и углеродистой частей. При наплавлении клинкера на готовую шлаковую фазу оксидная часть будет полностью ассимилирована шлаком, углерод, участвуя в процессах восстановления оксидов железа и цветных металлов, перейдет в газовую фазу, а сульфидно-металлическая составляющая образует отдельную фазу – коллектор цветных металлов – и окажет воздействие на межфазное распределение элементов. Возможный состав сульфидно-металлической фазы, выделяющейся при плавке клинкера, согласно расчету, следующий, %: 12,9 Cu, 2,8 Zn, 1,9 Pb, 13,5 S и 69,0 Fe.

Плавление шихты, составленной из шлака 2, оксида цинка (из расчета получения шлака с 6 % Zn) и клинкера, сопровождалось интенсивным выделением газов. Конденсированные продукты (табл. 3) представлены штейном (45,9–58,1 % Cu) и шлаком (0,9–2,4 % Cu и 0,1–3,4 % Zn).

Эксперименты подтвердили ранее полученные данные о необходимости поднятия температуры до 1623 К для полной (менее 0,1 %) отгонки цинка из шлака. Обеднение шлака по меди незначительно в связи с повышенным ее содержанием в штейне.

Для оценки возможности использования индукционных печей для отгонки цинка из шлака 3 использован вариант плавки в графитовых тиглях (табл. 4). По результатам химического анализа построен график изменения содержания цинка в шлаке в ходе эксперимента (рис. 2).

Таблица 3

Химический состав конечных продуктов

Температура опыта, К	1573	1573	1623
Продолжительность, мин.	60	60	60
Содержание в шлаке, %			
Zn	3,0	3,4	0,1
Cu	2,4	1,9	0,9
$Fe_{общ.}$	37,1	34,8	37,0
FeO	42,5	42,8	40,2
CaO	16,0	15,5	13,8
SiO_2	20,6	18,2	18,1
Al_2O_3	4,9	4,7	11,7
S	1,9	1,6	1,1
Содержание в штейне, %			
Zn	1,8	3,4	0,1
Cu	58,1	45,9	56,8
Fe	8,5	16,1	16,6
S	19,2	17,4	21,8

Таблица 4

Изменение состава шлака при плавке в индукционной печи

τ, мин.	Zn	Cu	Fe_2O_3	$Fe_{общ.}$	FeO	$Fe_{мет.}$
0	6,4	1,03	-	39,5	-	-
10	6,2	0,61	2,3	39,5	48,3	0,31
20	7,1	0,41	1,4	38,0	47,2	0,34
30	6,2	0,61	2,2	38,8	47,4	0,36
40	4,7	0,79	3,8	40,6	48,3	0,37
50	6,1	0,92	1,1	39,5	49,5	0,23
60	4,3	0,83	3,2	41,3	49,7	0,32
70	3,9	0,87	4,9	42,4	49,7	0,31
80	3,7	0,68	4,0	42,2	50,2	0,41

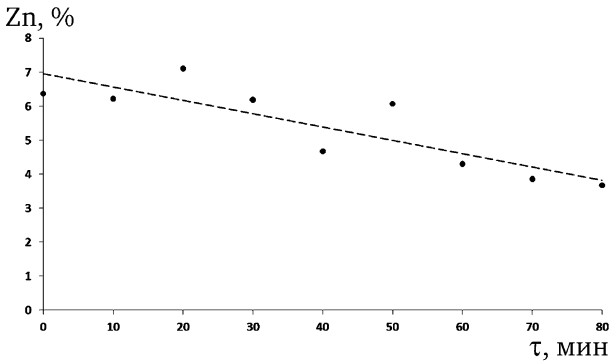


Рис. 2. Изменение содержания цинка в шлаке при его плавке в графитовом тигле в индукционной печи

В индукционной печи отгонка цинка осуществляется как с поверхности графитового тигля, так и с поверхности расплава. Исходя из внутреннего диаметра и высоты шлакового расплава в тигле, площадь реакционной поверхности шлака с поверхностью графита составила 57 $см^2$. С учетом массы оставшегося после плавки шлака

и содержания в нем цинка проведена оценка скорости отгонки цинка в индукционной печи:

$$\upsilon_{\text{отг.}} = \Delta m / S_{\text{пов.}} \cdot \tau = (m^{\text{шл.}}_{\text{исх.}} \cdot C^{Zn}_{\text{исх.}} - m^{\text{шл.}}_{\text{кон.}} \cdot C^{\text{Zn}}_{\text{кон.}}) / S_{\text{пов.}} \cdot \tau, \quad (11)$$

где Δm – масса цинка, выделившаяся при возгонке, мг;

$S_{\text{пов.}}$ – площадь реакционной поверхности, см^2;

τ – продолжительность отгонки, с.

Проведенные исследования подтверждают возможность отгонки цинка из шлака за счет реакций на поверхности графитового тигля. Подставляя полученные в ходе экспериментов данные, получаем $\upsilon_{\text{отг.}}$ = 0,02 мг/см^2·с.

Результаты плавки шлака 3 в печи постоянного тока (табл. 5, рис. 3) указывают на значительно меньшие содержания цинка и меди в шлаке, фиксируемые в ходе плавки.

Таблица 5

Состав шлака при его плавке в печи постоянного тока

τ, мин.	Zn	Cu	Fe_2O_3	$Fe_{\text{общ.}}$	FeO	$Fe_{\text{мет.}}$
0	6,4	1,03	–	39,5	–	–
10	1,6	0,50	2,3	41,3	50,3	1,33
20	1,0	0,51	3,7	40,2	47,6	0,63
30	0,6	0,27	–	–	49,6	0,57
40	0,6	0,40	5,7	40,4	46,2	0,43
50	0,3	0,39	3,7	40,9	46,8	1,95

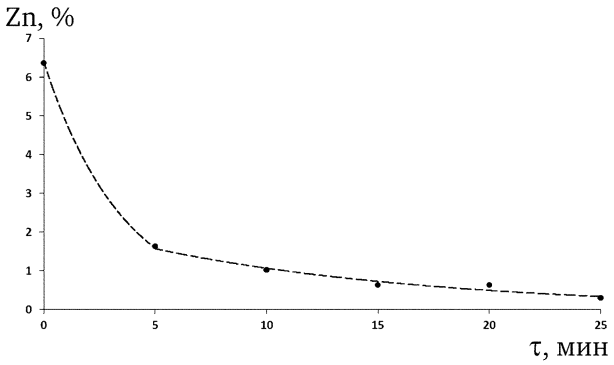


Рис. 3. Изменение содержания цинка в шлаке в ходе плавки в печи постоянного тока

Оценка скорости отгонки цинка из шлака в печи постоянного тока проведена по уравнению (11). В данном случае принято, что цинк возгоняется только с поверхности шлакового расплава. В первые 5 минут цинк из шлакового расплава возгоняется наиболее интенсивно, скорость отгонки составляет 2,9 мг/см^2·с. В последующие 10 минут отгонка цинка идет менее интенсивно, значение $\upsilon_{\text{отг.}}$ составляет 0,16 мг/см^2·с. При содержании цинка в шлаке менее 1% (последние 10 минут) происходит незначительное изменение его концентрации, скорость отгонки составит 0,11 мг/ (см^2·с).

Приведенные данные подтверждают перспективность использования электродуговых печей постоянного тока для переработки цинксодержащих отходов. Даже самый медленный этап отгонки цинка в печи постоянного тока по скорости превосходит процесс в индукционной печи.

Таким образом, полученные в ходе исследования результаты можно интерпретировать следующим образом:

– восстановление шлакового расплава в присутствии богатой медью штейновой фазы незначительно влияет на показатели отгонки цинка, но накладывает отпечаток на перераспределение меди. Восстановление шлака ведет к снижению содержания меди в штейне, в то время как ее количество в шлаковой фазе незначительно уменьшается. Восстановление шлака без штейновой фазы позволяет полнее провести его обеднение по меди;

– для полной отгонки цинка из шлака повышенной основности необходимы повышенная температура более 1623 К и избыток восстановителя;
– применение электродуговых печей постоянного тока для извлечения цинка из шлака автогенной плавки медно-цинковых концентратов является перспективным, что представляет собой возможность переработки цинксодержащих промышленных отходов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ по гранту № 11–08–12062.

ЛИТЕРАТУРА

1. Окунев А. И., Галимов М. Д. Окисление железа и серы в оксидно-сульфидных системах. М.: Наука, 1983. 128 с.

2. Okunev A. I., Selivanov E. N. Oxidation of Iron and Sulphur in Oxide-Sulphide system // Metalurgia i Odlewnictwo z. 109. 1987. № 1138. P. 71–84.

3. Парецкий В. М., Чахотин В. С., Довченко В. А., Селиванов Е. Н. Изучение потерь меди со шлаками при факельно-барботажной плавке // Цветная металлургия. 1996. № 11–12. С. 19–21.

4. Довченко В. А., Парецкий В. М., Чахотин В. С., Селиванов Е. Н. Кислородно-факельная плавка сульфидных концентратов на белый матт и высокоосновные, саморассыпающиеся шлаки // Цветная металлургия. 1996. № 11–12. С. 15–18.

5. Довченко В. А., Парецкий В. М., Чахотин В. С. и др. Флотационное обеднение саморассыпающихся шлаков плавки медных концентратов на белый матт // Цветная металлургия. 1997. № 1. С. 27–31.

6. Багрова Т. А., Тарасов А. В. и др. Распределение сопутствующих элементов при плавке медно-цинковых концентратов // Цветные металлы. 1986. № 12. С. 23–26.

7. Комков А. А., Быстров В. П., Брэук В. Н. Распределение примесей при плавке медного сульфидного сырья в печи Ванюкова // Цветные металлы. 2000. № 11–12. С. 55–59.

8. Комков А. А., Быстров В. П., Рогачев М. Б. Распределение примесей при плавке медного сульфидного сырья в печи Ванюкова // Цветные металлы. 2006. № 5. С. 17–24.

9. Окунев А. И., Костьяновский И. А., Донченко П. А. Фьюмингование шлаков. М.: Металлургия, 1966. 259 с.

10. Козырев В. В. Отгонка цинка из шлака при фьюминговании природным газом // Цветные металлы. 2009. № 2. С. 61–64.

11. Санников Ю. И., Лямина М. А., Кеслер М. Я. и др. Кинетика углетермического восстановления оксида цинка из высокоосновных расплавов // Изв. АН СССР. Металлы. 1988. № 5. С. 5–11.

12. Чумарев В. М., Селиванов Е. Н., Харитиди Г. П. и др. Испытание электропечной переработки цинковых кеков // Цветные металлы. 2010. № 7. С. 25–28.

13. Лакерник М. М. Электротермия в металлургии меди, свинца и цинка. М.: Металлургия, 1964. 284 с.

14. Лакерник М. М., Пахомова Г. И. Металлургия цинка и кадмия. М.: Металлургия, 1969. 486 с.

15. Шиврин Г. Н. Металлургия свинца и цинка. М.: Металлургия, 1982. 352 с.

16. Козлов П. А. Вельц-процесс. М.: Руда и металлы, 2002. 176 с.

17. Санников Ю. И., Абдеев Ю. М., Макаревич С. П. Кинетика взаимодействия жидких цинковистых шлаков с углеродом // Изв. АН СССР. Металлы. 1973. № 4. С. 56–59.

18. Санников Ю. И., Лямина М. А., Шумский В. А. Влияние состава шлакового расплава на механизм восстановления ZnO // Изв. АН СССР. Металлы. 1987. № 5. С. 60–65.

19. Леонтьев В. Г., Брюквин В. А. Вспенивание, макрокинетика и механизм углетермического восстановления железистых цинксодержащих оксидных расплавов // Металлы. 1995. № 1. С. 14–20.

20. Леонтьев В. Г., Брюквин В. А., Гуревич Е. Я. Физико-химические основы интенсификации углетермического восстановления шлаковых расплавов // Цветные металлы. 1995. № 10. С. 32–34.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ «ЖИДКИЙ МЕТАЛЛ – СОПРЯЖЕННЫЕ ФАЗЫ» КАК ОСНОВА СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Е. А. Трофимов [1], *Г. Г. Михайлов* [2], *Е. Р. Вахитова* [1]

[1] ФГБОУ ВПО «ЮУрГУ» (НИУ), г. Златоуст, Россия

[2] ФГБОУ ВПО «ЮУрГУ» (НИУ), г. Челябинск, Россия

Осуществление большого числа технологических процессов цветной металлургии связано с протеканием гетерогенных реакций с участием металлических расплавов. Потребности совершенствования такого рода процессов диктуют необходимость термодинамического моделирования систем, лежащих в их основе.

В ходе наших работ получила развитие система термодинамического анализа процессов с участием жидкого металла, позволяющая достаточно полно и термодинамически корректно описывать явления, протекающие в ходе процессов взаимодействия металлических расплавов сложного состава и равновесных сложных (неметаллических и интерметаллических) фаз, находящихся в различных агрегатных состояниях. Эта система анализа базируется на расчете координат поверхностей растворимости компонентов в металле (ПРКМ) – особых многокомпонентных диаграмм состояния, позволяющих привести микроизменения в составе металла в соответствие с качественными изменениями в составе равновесных сложных фаз [1].

Особенность таких диаграмм – специфическое поле, на которое проецируется многомерный рисунок многокомпонентной диаграммы. Специфичность данного подхода в том, что для удобства восприятия и использования результатов работы используется не очень широко распространенная форма графического представления фазовой диаграммы – проекция диаграммы состояния (ее части, включающей металлический расплав и сопряженные с ним фазы) на плоскость составов металлического расплава как части сложной многофазной системы.

Информация о координатах ПРКМ позволяет решать многочисленные задачи, связанные с разработкой и оптимизацией разнообразных технологических процессов. В частности, это задачи рационального рафинирования металла и определения составов комплексных сплавов, задачи установления пределов рафинирующего действия технологических добавок и последовательности чередования неметаллических фаз при изменении состава металла и температуры.

В ходе работы впервые построены ПРКМ ряда систем на основе меди, кобальта, никеля, алюминия, свинца, висмута и олова для достаточно широкого интервала составов и температур.

Рассмотрим некоторые из построенных ПРКМ.

На рис. 1 представлена ПРКМ системы Cu–Ni–O [2]. На линии *ab* определены составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым Cu_2O и жидким шлаком (Cu_2O, NiO). В области I определены составы металла, находящегося в равновесии с твердым оксидом меди. В области II определены составы металла, находящегося в равновесии с жидким шлаком. Линия *bc* показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии с жидким шлаком и твердым оксидом никеля, а в области III определены составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым NiO. На линии *bd* определены составы медного расплава, равновесного с твердыми оксидами меди и никеля. Положения линий *bc* и *bd* хорошо согласуются с представленными в литературе данными.

Следующая система – Pb–Cu–S – представляет интерес, прежде всего, с точки зрения анализа процесса обезмеживания свинцового расплава, в ходе которого в результате добавления серы (или свинцового сульфидного концентрата) в свинцовый расплав медь удаляется из него в виде Cu_2S.

ПРКМ этой системы изображена на рис. 2 [3]. С ее помощью можно проследить, как меняется состав равновесных со свинцовым расплавом конденсированных веществ в зависимости от содержания в жидком металле меди и серы.

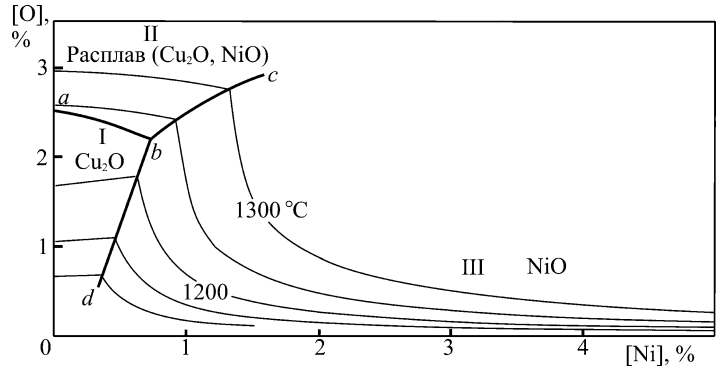


Рис. 1. ПРКМ системы Cu–Ni–O [2]

Концентрации этих компонентов (мас. %) в логарифмической шкале отражены на осях координат. Контрастными линиями изображены границы областей фазовых равновесий металла с твердыми фазами, тонкими – изотермы растворимости серы и меди при их совместном присутствии в жидком свинце. В области I (при малом содержании серы в системе) фазой, равновесной с расплавом свинца, является чистая твердая медь, в области II расплав сопряжен с сульфидом меди (Cu_2S), а в области III – с твердым сульфидом свинца (PbS).

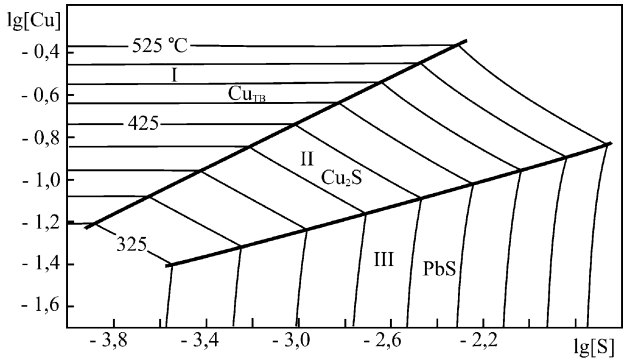


Рис. 2. ПРКМ системы Pb–Cu–S [3]

С помощью ПРКМ системы Al–Mg–O, представленной на рис. 3 [4], можно проследить, как меняется состав продуктов окисления алюмомагниевого расплава в зависимости от содержания в жидком металле магния. Концентрация магния в логарифмической шкале отражена на оси абсцисс. В области I в результате реакции между расплавленным металлом и кислородом образуется твердый оксид алюминия (Al_2O_3), в области II – кристаллический алюминат магния ($MgAl_2O_4$), а в области III – твердый оксид магния (MgO).

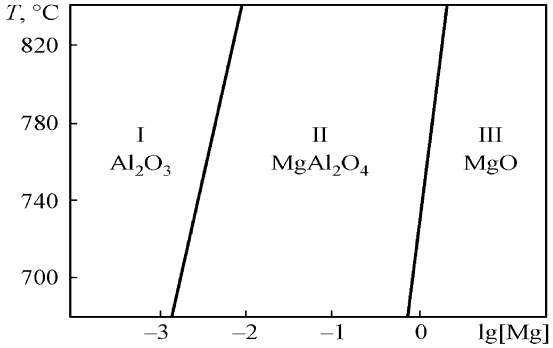


Рис. 3. ПРКМ системы Al–Mg–O [4]

В качестве примера систем на основе кобальта можно рассмотреть построенную в ходе наших работ поверхность растворимости компонентов для системы Co–C–O [5]. Расчет проводился для двух вариантов составов газовых фаз. В первом случае суммарное парциальное давление углекислого и угарного газов было принято равным 0,1 атм. Во втором случае оно равняется 1 атм.

Результаты расчета представлены на рис. 4.

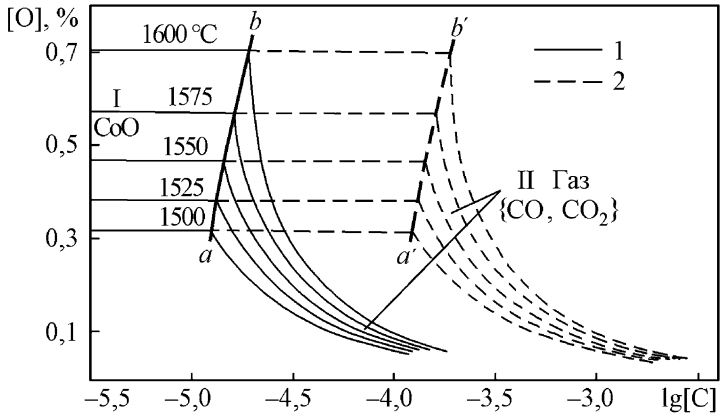


Рис. 4. ПРКМ системы Co–C–O [5]:
1 – суммарное давление оксидов углерода 0,0101 МПа;
2 – суммарное давление оксидов углерода 0,1013 МПа

В области I заданы составы металла, равновесного с твердым CoO, в области II – с газовой фазой (CO, CO_2). Содержание CO_2 в газовой фазе существенно меньше, чем CO. На линии *ab* определены составы металла, равновесного с жидкими оксидами и газовой фазой. Очевидно, что повышение давления оксидов углерода смещает межфазную границу *ab* в сторону более высоких концентраций углерода в жидком металле (линия *a'b'*).

На рис. 5 представлена рассчитанная ПРКМ системы Ni–Si–O [6]. В области I определены составы металла, равновесного с оксидом никеля. В области II – составы металла, находящегося в равновесии с твердым силикатом никеля. Область III демонстрирует составы металла, равновесные с кремнеземом (кристобалитом). Области IV и V демонстрируют составы металла, находящиеся в равновесии с оксидными расплавами: область IV – с расплавом, в составе которого значительное количество оксида никеля (область, соответствующая оксидному расплаву 1 слева от купола расслаивания на диаграмме состояния системы NiO–SiO_2), а область V – с расплавом, в котором преобладает оксид кремния.

На рис. 6 представлен увеличенный участок ПРКМ системы Ni–Si–O, на котором сосредоточена основная часть границ областей фазовых равновесий в этой системе.

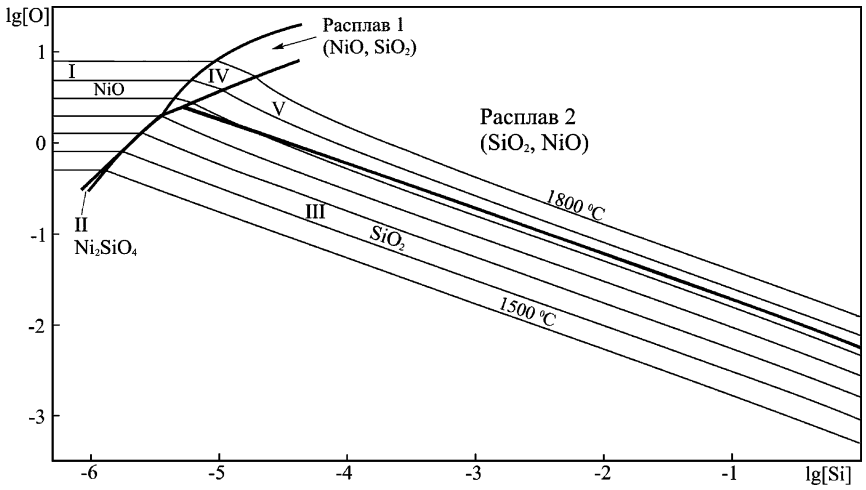


Рис. 5. ПРКМ системы Ni–Si–O [6]

Рассмотренные диаграммы являются ключевыми для изучения более сложных систем.

Параллельно с термодинамическим моделированием проводилось широкое экспериментальное исследование результатов процесса взаимодействия компонентов металлических расплавов [7]. Для этого использовались модификации методики, основанной на исследовании состава, размеров и формы включений сложных веществ, образующихся в жидком металле в условиях градиента концентрации примесей [8].

В процессе экспериментального исследования микрошлифы выплавленных слитков металла изучались с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM–6460LV, оснащенного спектрометром энергетической дисперсии для проведения количественного рентгеноспектрального микроанализа фирмы «Oxford Instruments». В объеме слитка фиксировалось наличие включений, образовавшихся при различных концентрациях компонентов металла. Форма включений, их состав и последовательность расположения позволяют сделать ряд предположений о механизме и условиях образования этих включений. Были обоснованы режимы реализации предложенных вариантов методики исследования, показана их применимость и адекватность результатам, полученным другими методами.

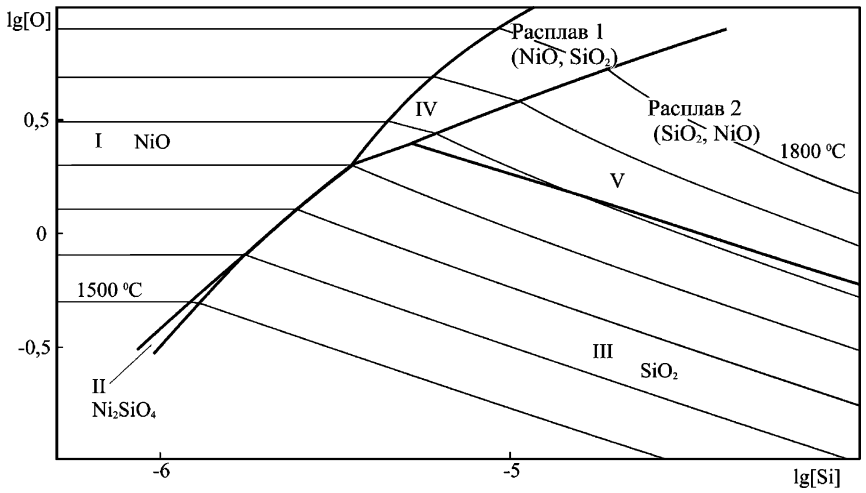


Рис. 6. Увеличенный фрагмент ПРКМ системы Ni–Si–O [6]

В рамках проведенных работ изучены системы на основе расплавов меди, кобальта, никеля, алюминия, свинца, висмута и олова. Исследованы химические составы, форма и размеры включений, образующихся в металлических расплавах изученных систем при различных условиях. Определены составы металла, находящегося рядом с найденными включениями. Полученные результаты сопоставлены с результатами термодинамического моделирования.

Посредством построенных ПРКМ проанализирован ряд разнообразных технологических процессов, связанных с нахождением сложных металлических расплавов в равновесии с различными конденсированными фазами и газом. Таким образом, продемонстрирована результативность используемого метода анализа, его перспективность и продуктивность с точки зрения совершенствования технологических процессов цветной металлургии.

Часть работ, посвященных исследованию систем на основе никеля, осуществлена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 11–08–12046-офи-м-2011.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлов Г. Г., Леонович Б. И., Кузнецов Ю. С. Термодинамика металлургических процессов и систем. – М.: Издательский дом МИСиС, 2009. – 520 с.

2. Трофимов Е. А. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах, сопряженных с металлическими расплавами // Расплавы. – 2012. – № 2. – С. 70–75.

3. Трофимов Е. А., Михайлов Г. Г., Самойлова О. В. Исследование фазовых равно-

весий в системе Pb–Cu–S // Труды XII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». Т. 2. Экспериментальное изучение жидких и аморфных металлических систем и их взаимосвязь с кристаллическим состоянием. – Екатеринбург: УрО РАН, 2008. – С. 121–123.

4. Трофимов Е. А., Кадочников Ю. Г. Термодинамический анализ процессов взаимодействия в системе Al–Mg–Na–K–O при температурах 680–840 °С // Металлы.– 2006. – № 4. – С. 23–29.

5. Трофимов Е. А., Михайлов Г. Г. Физико-химический анализ фазовых равновесий в системах Co–C–O, Co–Si–O, Co–Al–O и Co–C–Si–O при температурах существования жидкого металла // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия. Выпуск 7 – 2006. – № 10 (65). – С. 15–18.

6. Трофимов Е. А. Анализ фазовых равновесий, реализующихся в системах Ni–Si–O и Ni–Si–C–O в условиях существования жидкого металла // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия. Выпуск 18–2012. – № 15 (274). – С. 69–75.

7. Трофимов Е. А. Экспериментальное изучение составов сложных фаз, образующихся в ходе взаимодействия компонентов металлических расплавов // Исследование материалов с использованием методов термического анализа, калориметрии и сорбции газа: Доклады международной конференции. 1–2 марта 2012 года. Санкт-Петербург.– СПб.: Полторак, 2012. – С. 108–110.

8. Поволоцкий Д. Я. Раскисление стали. – М.: Металлургия, 1972. – 208 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА МАГНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАРНАЛЛИТА

М. Ю. Ширев, В. А. Лебедев

ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

При электролизе расплава безводного карналлита на одну тонну металлического магния образуется до 5 тонн солевых отходов – отработанного электролита, утилизация которого требует значительных затрат [1, 2]. Один из путей использования отработанного магниевого электролита (ОМЭ) – это переработка его на низкокачественные сельскохозяйственные удобрения. Однако, в настоящее время спрос на такую продукцию невысок, и основную часть ОМЭ магниевых заводов направляют на полигоны твердых отходов, эксплуатация которых затратна и негативно сказывается на экологической обстановке региона, являясь причиной засоления почвы.

Другой способ вовлечения ОМЭ в повторное использование заключается в его переработке на синтетический карналлит ($KCl{\cdot}MgCl_2{\cdot}6H_2O$) с использованием хлормагниевого сырья, происхождение которого может быть различным. Полученный таким путем карналлит является хорошо освоенным продуктом для производства магния электролитическим методом. Несколько десятилетий назад таким образом получали карналлит на украинском магниевом заводе ПО «Хлорвинил», где на стадию синтеза подавали упаренный хлормагниевый щелок и пульпу ОМЭ и хлористого калия. Маточный раствор после отделения от кристаллов карналлита сгущением и центрифугированием использовали в замкнутом цикле [1, 2]. Такая технология требует значительных затрат ввиду нагрева больших объемов циркулирующих щелоков, их выпарки, операций отстаивания карналлитовой суспензии и ее центрифугирования.

В патенте [3] описано получение синтетического карналлита по технологии, не предусматривающей использование оборотных щелоков. Избыточную воду реакционной смеси здесь удаляют выпариванием, причем продукт получается сухим и частично обезвоженным.

Нашими исследованиями [4] также подтверждено получение синтетического карналлита приемлемого качества с использованием ОМЭ и хлормагниевого раствора в солевых системах при соотношении Ж/Т = 2,6–3,1, в результате которых установлено, что синтез карналлита путем растворения твердого ОМЭ состава, % мас.: 69,8 KCl, 21,8 NaCl, 3,7 $MgCl_2$ в хлормагниевом растворе с образованием продукта приемлемого качества проходит во всем диапазоне исследованных начальных концентраций хлористого магния в растворе (23,7–31,3 % мас.). Использование на начальном этапе синтеза хлормагниевых растворов с концентрацией $MgCl_2$ в растворе 24–25 % мас. приводит к увеличению длительности процесса за счет необходимости выпаривания большего количества свободной воды. Чем меньше крупность частиц отработанного электролита, тем полнее проходит процесс синтеза карналлита, а длительность его растворения снижается. Определены основные параметры процесса: температура синтеза 100–130 °С; начальная концентрация хлорида магния в растворе, поступающем на синтез, 24–31 % мас.; мольное отношение $KCl/MgCl_2$ в реакционной смеси 1,04–1,12; размер частиц ОМЭ менее 0,315 мм. Температура реакционной среды и содержание в ней свободной влаги являются основными параметрами для контроля над процесса синтеза карналлита. Содержание карналлитовой фазы при этом в полученном продукте составило 78–84 % мас.

В опытно-промышленном масштабе технология получения синтетического карналлита в маловодных солевых системах была опробована в экспериментально-исследовательском центре ОАО «Русский магний», Свердловская область, г. Асбест. В ходе опытно-промышленных испытаний отмечено, что общая длительность процесса определяется содержанием свободной воды в реакционной смеси на стадии выпарки.

Процесс можно считать завершенным при содержании общей воды в продукте 35–40% мас. Для осуществления процесса в промышленном масштабе работоспособным аппаратом синтеза карналлита может считаться шнековый или лопастной смеситель с обогреваемым корпусом и удалением паров выпариваемой воды из реакционной зоны.

Для интенсификации процесса получения синтетического карналлита в маловодной системе (при невысоких отношениях Ж/Т) и для повышения качества продукта нами предложено подавать в реакционную смесь на завершающей стадии процесса обезвоженный карналлит в виде полупродукта передела обезвоживания – циклонной пыли печей «кипящего слоя». Доля циклонной пыли составляет 20–25% от массы всего обезвоженного продукта.

При проведении испытаний с введением циклонной пыли, содержащей, % мас.: $MgCl_2$ – 46,1; KCl – 34,3; NaCl – 11,9; H_2O – 8,0; MgO – 0,3, на завершающей стадии процесса на 30–40% снижается длительность процесса с повышением качества продукта, содержание карналлитовой фазы в котором за счет связывания воды обезвоженным карналлитом (ОК) достигает 90% мас. Добавление ОК в реакционную смесь приводит к повышению ее температуры на 10–15 °С вследствие экзотермичности процесса гидратации ОК.

Положительное влияние на качество продукта оказывает предварительный нагрев ОМЭ, который предпочтительно осуществлять отходящими из аппарата синтеза парами воды. При этом решается вопрос утилизации тепла, затраченного на испарение, с повышением энергоэффективности процесса.

В таблице 1 представлены результаты рентгенофазового анализа по основным фазам полученного продукта и указаны условия его получения.

Таблица 1

Результаты рентгенофазового анализа полученного продукта

№ оп.	Фаза продукта, % мас.				Примечание*
	Карналлит	KCl	NaCl	Бишофит	
34	80,0	3,1	8,0	8,8	28,8; стандартный
35	80,5	3,0	8,1	8,4	28,7; нагрев ОМЭ
27	83,3	3,7	7,9	5,1	28,5; крупность частиц ОМЭ менее 0,315 мм
37	86,0	4,7	7,1	2,2	24,6; добавка ОК
36	89,5	2,7	7,6	0,0	25,1; добавка ОК

*первое число означает концентрацию хлористого магния в исходном растворе; за стандартные условия приняты: крупность частиц отработанного электролита менее 1,0 мм, рабочая температура 110–115 °С, отношение $KCl/MgCl_2$ мол. в смеси составляет 1,02–1,03.

Качество продуктов, полученных в маловодной системе, было проверено при обезвоживании в условиях, близких к промышленным. Среднее содержание компонентов в обезвоженном карналлите составило, % мас.: 43,95 $MgCl_2$, 1,52 MgO, 3,48 H_2O при степени гидролиза (Г) 7,6% и обезвоживания (О) 93,4%, что является хорошим показателем, так как, по данным [5], обезвоженный продукт Калушского химико-металлургического комбината, в среднем, имел состав, % мас.: 43,7 $MgCl_2$; 1,75 MgO; 2,81 H_2O, при Г = 8,7% и О = 95,8%.

Кроме этого, с целью получения данных по динамическому обезвоживанию, изменениям фазового состава при нагреве и соответствующим им тепловым эффектам, а также для подтверждения его качества образцы продуктов подвергали синхронному термическому анализу (СТА), который совмещал в себе дифференциально-сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА). Анализы проводили в специализированной лаборатории структурных методов анализа и свойств материалов и наноматериалов кафедры «Термообработки и физики металлов» УрФУ на приборе Netzch STA 449C при скорости нагрева 5 град./мин. На рисунке 1 представлены ТГ-кривые и ДСК-кривые для опыта № 27.

Полученные кривые ТГА для проанализированных образцов по характеру потерь массы аналогичны представленным в литературе [5, 6]. Так, на всех ТГА-кривых отмечен излом (в опыте № 27 при потере около 23 % массы), который свидетельствует об окончании перехода шестиводной фазы карналлита в двухводую (при 89 °С зафиксировано начало этого процесса, а завершение при 165 °С), причем отмечено, что чем меньше карналлитовой фазы в продукте, тем при меньшей температуре он наблюдается. Эндоэффект при 209 °С соответствует завершению отщепления двух последних молекул воды карналлита. Наиболее интенсивный пик отмечен при 155 °С, причем изломов на ТГА-кривой не замечено, что говорит о плавлении карналлита. Эндотермические эффекты при 118, 203 и 247 °С относятся к дегидратации бишофита, первый – при потере им двух молекул воды, второй – еще двух и третий – еще одной.

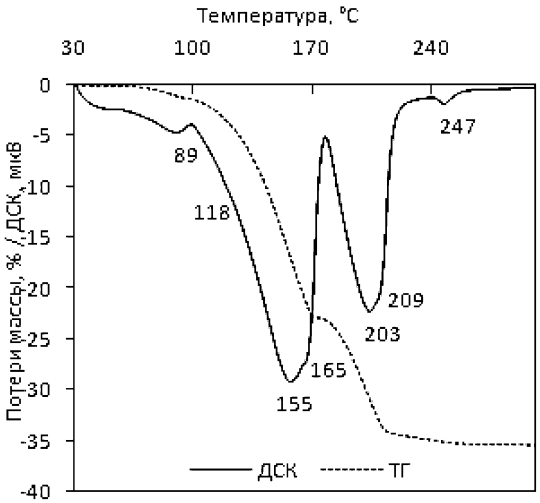


Рис. 1. Результаты СТА для продукта опыта № 27

Разрабатываемая технология может быть внедрена как на действующих магниевых производствах, работающих по карналлитовой схеме питания электролизеров, так и на новых проектируемых заводах. В качестве хлормагниевого сырья могут выступать растворы газоочистки магниевого завода, хлормагниевые растворы переработки солевого сырья обогатительных фабрик и подземного выщелачивания, а также очищенные растворы солянокислотного выщелачивания оксидных минералов магния (серпентинита, дунита, оливина и др.). Аппаратурно-технологическая схема разрабатываемой технологии представлена на рисунке 2.

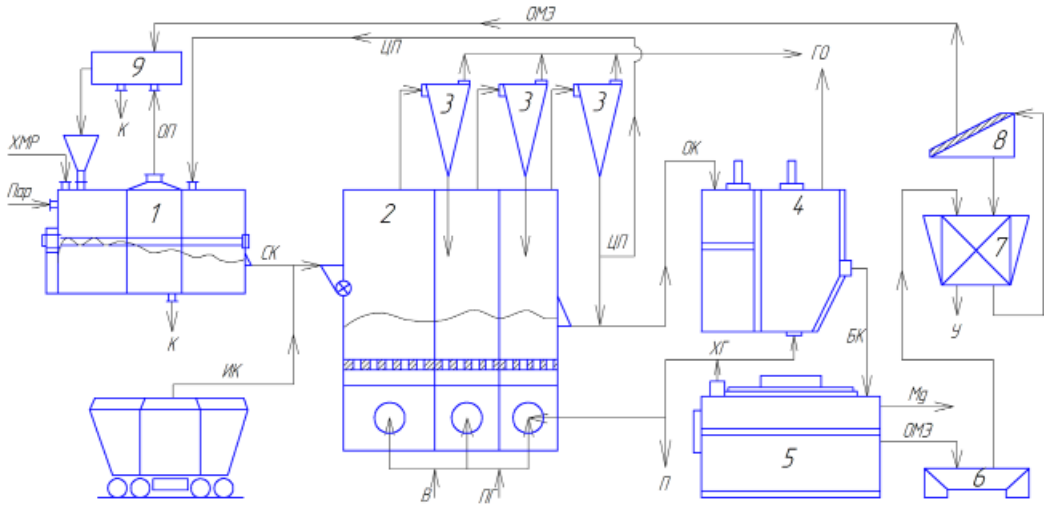


Рис. 2. Аппаратурно-технологическая схема получения синтетического карналлита в маловодной системе в производственном цикле магниевого завода.
Оборудование: 1 – аппарат синтеза карналлита; 2 – печь кипящего слоя; 3 – циклоны печи кипящего слоя; 4 – карналлитовый хлоратор; 5 – электролизер; 6 – изложница; 7 – дробилка; 8 – грохот; 9 – теплообменник. Потоки: ХМР – хлормагниевый раствор; ОП – отходящие пары воды; К – конденсат; СК – синтетический карналлит; ИК – искусственный карналлит; В – воздух; ПГ – природный газ; ГО – отходящие газы на газоочистку; ЦП – циклонная пыль; ОК – обезвоженный карналлит; БК – безводный расплав карналлита; ХГ – хлор-газ; П – хлор-газ потребителю; ОМЭ – отработанный магниевый электролит; У – дробленый отработанный электролит на удобрения

Таким образом, в рассматриваемой работе обоснована маловодная технология утилизации отработанного магниевого электролита, а также циклонной пыли печей обезвоживания с получением продукта – синтетического карналлита, пригодного для электролитического производства магния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эйдензон М. А. Магний. – М.: Металлургия, 1969. – 351 с.

2. Стрелец Х. Л. Электролитическое получение магния. – М.: Металлургия, 1972. – 336 с.

3. Пат. 2182559 РФ. Способ получения карналлита из хлормагниевых растворов / А. А. Щелконогов, П. Г. Детков, Н. А. Мальцев и др. опубл. 20.05.2002.

4. Новая технология получения синтетического карналлита / М. Ю. Ширев, В. А. Лебедев // Известия вузов. Цветная металлургия. 2011, № 6. – С. 25–30.

5. Язев В. Д., Малиновская Е. А. Создание технологии и аппаратуры для обезвоживания карналлита в кипящем слое. Березники: Графикс, 2008. – 320 с.

6. Thermoanalytical Investigations on the Decomposition of Double Salts. The decomposition of carnallite, H. – H. Emons, R. Naumann, T. Pohl, H. Voigt. Journal of Thermal Analysis, 1984, Vol. 29. Pp. 571–579.

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАРНАЛЛИТА

М. Ю. Ширев[1], В. А. Лебедев[1], Р. Х. Абзалов[2]

[1]ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

[2]ОАО «Русский магний», г. Асбест, Россия

Синтетический карналлит является хорошо освоенным сырьем для производства магния электролизом. Способ его получения был реализован на производственном объединении «Хлорвинил» (г. Калуш, Украина), где на стадию синтеза подавали упаренный хлормагниевый щелок после отделения карналлита, а также пульпу отработанного электролита и хлористого калия [1, 2]. Такая технология является затратной ввиду нагрева больших объемов циркулирующих щелоков, их выпарки, операций отстаивания карналлитовой суспензии и ее центрифугирования.

По данным [3], получение синтетического карналлита возможно в маловодной системе без использования оборотного щелока. Нашими исследованиями [4] также подтверждено получение синтетического карналлита в лабораторных условиях приемлемого качества с использованием отработанного магниевого электролита и очищенного хлормагниевого раствора, полученного после солянокислотного вскрытия серпентинита.

Опытно-промышленные испытания этой технологии выполнены в экспериментально-исследовательском центре ОАО «Русский магний». Испытания проводили в аппарате – смесителе, имеющем рабочий объем камеры 400 литров и оборудованном двумя Z-образными лопастями. Камера снабжена рубашкой для обогрева, куда подается водяной пар. Загрузка исходных компонентов производится через загрузочный люк, через него же производится отбор проб жидкой фазы и визуальный контроль процесса. При выгрузке камера смесителя опрокидывается, и производится извлечение продукта. Благодаря небольшому зазору между лопастями и стенкой смесительного барабана смеситель полноценно перемешивает материал. Аппарат оснащен вытяжной системой для удаления паров воды, образующихся в процессе упаривания продукта.

Хлормагниевый раствор загружали в смеситель и при перемешивании нагревали. Для обеспечения необходимой концентрации хлористого магния в растворе добавляли бишофит ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$). При достижении температуры раствора 80–85 °С начинали загрузку отработанного электролита в количестве, обеспечивающем мольное отношение в смеси $KCl/MgCl_2$, равное 0,97–1,11. Отработанный магниевый электролит (ОМЭ) содержал, % мас.: 63,0 KCl, 20,63 NaCl, 4,4 $MgCl_2$, 1,56 $CaCl_2$, 0,26 MgO, 10,15 H_2O. Крупность частиц ОМЭ составляла менее 1 мм. Данную фракцию выбирали после классификации дробленого электролита, ее выход составил 70 % мас. По сравнению с неклассифицированным дробленым электролитом, крупность кусков которого может достигать 5 мм, более мелкие частицы будут растворяться быстрее и более полно, обеспечивая высокую степень конверсии хлоридов калия и магния в карналлит и, соответственно, лучшее качество продукта. К тому же вероятность попадания в реакционную смесь корольков металлического магния снижается [5].

Полученную пульпу перемешивали при температуре 80–90 °С в течение 20 минут. Далее для большинства опытов начинали загрузку смеси отработанного электролита и бишофита. Химический состав бишофит-электролитной смеси (БЭС) следующий, % мас.: 24,46 KCl, 8,27 NaCl, 29,83 $MgCl_2$, 0,55 $CaCl_2$, 0,1 MgO, 37,0 H_2O.

По ходу процесса отбирали пробы жидкой фазы и отправляли на химический анализ. Загрузку БЭС вели до образования густой пульпы, после чего ее прекращали и проводили выпарку избыточной воды, контроль над количеством которой производился визуально до перехода пульпы из пастообразного состояния в рассыпчатое,

что, как было установлено, соответствует содержанию свободной воды не более 3–5 %. Затем подвод тепла прекращали и при перемешивании охлаждали. Условия проведения испытаний показаны в таблице 1.

Таблица 1

Условия проведения испытаний

№ опыта	Концентрация $MgCl_2$ в растворе	Начальное соотношение Ж/Т	Загрузка БЭС
1	23,2	3,03	+
2	26,2	2,40	+
3	34,8	2,05	+
4	29,3	2,44	+
5	29,2	2,69	-
6	31,8	2,38	+
7	31,0	2,16	+

Важнейшим параметром контроля над прохождением процесса является температура. На рисунке 1 представлено характерное изменение температуры при проведении опытов.

Рис. 1. Изменение температуры реакционной смеси на протяжении процесса

После загрузки отработанного электролита в горячий хлормагниевый раствор температура реакционной смеси снижается в среднем на 5–10 °С, что вызвано затратами тепла на нагрев и растворение солей электролита. Далее при постоянном подводе тепла и перемешивании смеси температура постепенно повышается. К моменту загрузки БЭС отработанный электролит полностью или частично растворен, происходит зарождение и рост кристаллов карналлита, которые сопровождаются экзотермическим эффектом. Картина меняется с началом загрузок БЭС, когда рост температуры прекращается, подводимое тепло тратится на растворение твердой фазы. Затем опять следует подъем температуры, вызванный синтезом карналлита, продолжающийся до следующей загрузки смеси. После достижения максимума температура реакционной смеси начинает снижаться, что можно объяснить замедлением процесса синтеза в условиях продолжающихся загрузок. Теперь большая часть подаваемой энергии тратится на нагрев и растворение БЭС. Далее наблюдается незначительное повышение температуры реакционной смеси (РС), вызванное ее осушением и уменьшением количества выпариваемой воды.

На рисунке 2 представлены графики изменения концентраций компонентов в жидкой фазе реакционной смеси для опытов №№ 1–4.

На начальном этапе эксперимента жидкую фазу из имеющихся в системе солей составляет, в основном, хлористый магний. Затем происходит постепенное увеличение содержания KCl и NaCl в жидкой фазе, а концентрация воды снижается. Это вызвано повышением количества твердой фазы в системе и переходом составляющих ее солей в раствор, а также испарением воды из реакционной смеси. Содержание $MgCl_2$ в жидкой фазе после некоторого снижения постепенно стабилизируется. После загрузки последней партии БЭС и выпаривания избыточной воды получали сухой и рассыпчатый конечный продукт.

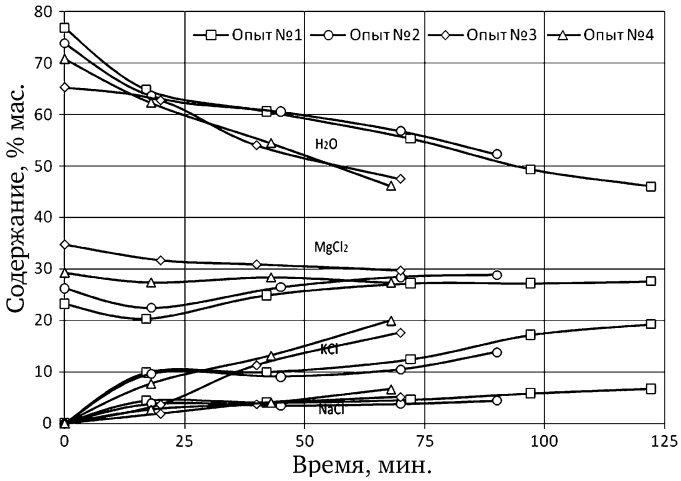


Рис. 2. Изменение состава жидкой фазы реакционной смеси от временем

По известным составам загружаемых веществ и их количествам были вычислены составы исходных реакционных смесей, а также мольные отношения хлоридов калия и магния в смеси, которые приведены в таблице 2.

Таблица 2

Расчетный химический состав исходной реакционной смеси

№ опыта	Химический состав, % мас.						Мольное отношение $KCl/MgCl_2$
	KCl	NaCl	$MgCl_2$	$CaCl_2$	MgO	H_2O общ.	
1	21,21	6,87	25,56	0,49	0,09	45,79	1,06
2	21,42	6,96	24,56	0,50	0,09	46,47	1,11
3	21,96	7,15	26,43	0,52	0,09	43,84	1,06
4	21,51	6,99	26,01	0,50	0,09	44,90	1,06
5	17,05	5,58	22,49	0,42	0,07	54,38	0,97
6	21,29	6,92	26,43	0,50	0,09	44,78	1,03
7	21,42	6,98	24,93	0,51	0,09	46,07	1,10

Реакционная смесь эксперимента № 5 содержит значительно большее количество воды, что потребовало более длительного ее упаривания для получения продукта приемлемого качества.

Результаты химического анализа полученного продукта, расчетное количество фазы карналлита и мольное отношение $KCl/MgCl_2$ в нем представлены в таблице 3.

Таблица 3

Химический состав полученных продуктов

№ опыта	Химический состав, % мас.							Фазы карналлита,% мас.	Мольное отношение $KCl/MgCl_2$
	KCl	NaCl	$MgCl_2$	$CaCl_2$	MgO	H_2O своб.	H_2O общ.		
1	21,87	7,45	29,9	0,61	0,28	3,07	39,89	81,5	0,93
2	27,1	8,13	29,2	0,5	0,21	3,07	34,86	85,2	1,19
3	29,02	9,41	29,9	0,29	0,53	0,02	30,85	87,3	1,24
4	26,78	8,2	29,4	0,27	н/о	1,29	35,35	85,8	1,16
5	22,6	7,4	30,78	0,54	0,3	2,32	38,38	84,2	0,94
6	25,71	8,89	27,5	0,24	0,12	5,14	37,54	80,3	1,19
7	28,3	8,52	28,72	0,27	н/о	1,94	34,19	83,8	1,26

В большинстве полученных продуктов отмечено повышенное содержание хлористого калия и хлористого натрия, ввиду этого в продукте следует ожидать повышенного содержания свободных фаз KCl и NaCl и пониженного карналлита, что было подтверждено результатами кристаллооптического анализа.

Синтетический карналлит 5-го опыта, несмотря на небольшой недостаток хлористого калия, является по качеству одним из лучших. Это объясняется тем, что здесь подгрузку БЭС по ходу процесса не производили, что позволило более полно провести процессы растворения отработанного электролита и синтеза карналлита.

Усредненный состав синтетического карналлита, полученного в семи экспериментах, близок к составу продукта, который получали на Калушском комбинате по технологии, основанной на оборотных маточных щелоках [6], что можно увидеть из таблицы 4.

Таблица 4

Сравнительная характеристика полученного продукта

Партия продукта, среднее	Химический состав, % масс.							Фазы карналлита, % мас.	$KCl/MgCl_2$ мольн.
	KCl	NaCl	$MgCl_2$	$CaCl_2$	MgO	H_2O своб.	H_2O общ.		
ОАО «Русский магний»	25,9	8,3	29,3	0,4	0,21	2,4	35,7	85,7	1,13
ПО «Хлорвинил»	26,4	6,3	29,6	0,6	н/д	3,6	37,1	86,4	1,14

В результате опытно-промышленных испытаний установлено, что синтез карналлита проходит во всем изученном диапазоне концентраций хлористого магния в исходном растворе – 23,2–34,8% мас., однако при высоких концентрациях $MgCl_2$ (опыт № 3) синтез затруднен и количество образующейся карналлитовой фазы невелико.

Рабочие температуры в процессах составили 85–105 °С. Растворение твердых ОМЭ или БЭС проходит с поглощением тепла, синтез карналлита – экзотермический процесс, периоды с постоянной температурой соответствуют индукционному периоду либо параллельному протеканию нескольких процессов, тепловые эффекты которых уравнивают друг друга.

Общая длительность процесса определяется содержанием свободной воды в реакционной смеси на стадии выпарки. Процесс можно считать завершенным при визуальном отсутствии жидкой фазы в продукте, имеющем к окончанию процесса рассыпчатую консистенцию. Содержание общей воды в этом случае составляет 35–40% мас.

Добавление бишофит-электролитной смеси по ходу процесса интенсифицируют его за счет снижения содержания свободной воды в системе. Однако, в промышленных масштабах использование бишофита в смеси с отработанным электролитом влечет за собой дополнительные затраты и снижает качество получаемого продукта.

Без загрузки в реактор БЭС качество получаемого синтетического карналлита выше ввиду более полного растворения электролита и последующего образования карналлита из раствора. Однако в этом случае длительность процесса увеличивается.

Для осуществления процесса в промышленном масштабе можно рекомендовать использование шнекового или лопастного смесителя с обогреваемым корпусом и удалением паров выпариваемой воды из реакционной зоны, в котором последовательно проходят операции растворения компонентов отработанного электролита в растворе хлорида магния, синтез карналлита, испарение из реакционной смеси избытка воды и сушка образующегося продукта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эйдензон М. А. Магний. – М.: Металлургия, 1969.– 351с.

2. Стрелец Х. Л. Электролитическое получение магния. – М.: Металлургия, 1972. – 336 с.

3. Пат. 2182559 РФ. Способ получения карналлита из хлормагниевых растворов / А. А. Щелконогов, П. Г. Детков, Н. А. Мальцев и др. опубл. 20.05.2002.

4. Ширев М. Ю., Лебедев В. А. // Известия вузов. Цветная металлургия. 2011, № 6. – С. 25–30.

5. Тетерин В. В., Фрейдлина Р. Г., Гладикова Л. А. Бездоля И. Н. // Журнал прикладной химии. 2007. № 3. – С. 521.

6. Язев В. Д., Малиновская Е. А. Создание технологии и аппаратуры для обезвоживания карналлита в кипящем слое. Березники: Графикс, 2008. – 320 с.

ВЛИЯНИЕ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СЕЛЕКЦИЮ КОЛЛЕКТИВНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

А. В. Развязная [1], Н. К. Алгебраистова [1], Ю. Л. Гуревич [2], М. И. Теремова [2]

[1] ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

[2] МНЦИЭСО КНЦ СО РАН, г. Красноярск, Россия

Разделение коллективных концентратов – основная проблема при обогащении полиметаллических руд. Особенно актуальна она при селекции медно-молибденовых концентратов [1].

Ранее [2] были показаны основные способы селекции коллективных медно-молибденовых концентратов и перечислены основные их недостатки, среди которых наиболее часто встречаются депрессия благородных металлов, затраты на подогрев пульпы и использование в процессах разделения реагентов, которые по своим токсикологическим свойствам небезопасны и отрицательно влияют на экологическое состояние районов, где размещены горно-перерабатывающие предприятия.

Исходя из вышесказанного, разработка эффективного, экологически безопасного и экономически выгодного способа селекции медно-молибденового коллективного концентрата является на сегодняшний день актуальной задачей.

Одним из возможных путей интенсификации процесса селекции служит нетрадиционный способ воздействия гетеротрофных микроорганизмов на поверхность разделяемых сульфидов. Ксантогенат, будучи веществом органической природы, теоретически может использоваться бактериальной культурой в качестве основных источников питания и жизнедеятельности. Таким образом, способность бактерий, селективно выделенных на питательной среде аналогичного состава, деградировать ксантогенат с поверхности минералов служит предпосылкой для успешного использования их в циклах селекции коллективных концентратов.

Исходя из имеющегося опыта и практики отбора активных культур микроорганизмов-десорбентов токсичных органических соединений [3], принимается следующая схема отбора культуры, деградирующей ксантогенат. Источником выделения служило хвостохранилище Сорского ферро-молибденового завода. Образцы жидкой и твердой фаз использовались в качестве посевного материала для наращивания активных бактерий в накопительном режиме культивирования. Далее бактерии выделялись на среде, состоящей из минеральных солей, глюкозы и небольшого количества ксантогената.

В результате селекции в хемостате была выделена чистая культура Pseudomonas Japonica, способная окислять бутиловый ксантогенат калия с концентрацией биомассы 0, 4 г /л и количеством клеток, равным $6 \cdot 10^6$ кл/мл.

В работе исследовалось влияние микроорганизмов, их клеток и метаболитов на процесс флотации сульфидов меди и молибдена.

Определено, что расход культуры влияет на извлечение сульфидов в пенный продукт флотации. На сульфиды меди и молибдена это влияние различное: при расходе, равном 10 мл, выход медного пенного продукта уменьшается более чем в два раза, в то время как выход молибденита изменяется всего на 4 %.

Изучение влияния времени культивирования бактерий на флотируемость минералов показало, что гидрофилизация медных сульфидов достигается при времени культивирования равном, двум суткам, и расходе культуры 10 мл (рис. 1). Резкое снижение выхода наблюдается уже в первые минуты взаимодействия. Поведение молибденита от подачи во флотационный процесс культуры практически не изменяется.

Исследовано влияние метаболитов и клеток бактерий на процесс флотации медных и молибденовых сульфидов. Результаты проведенных экспериментов показали, что дозирование продуктов жизнедеятельности бактерий и самих клеток при расходе равном 10 мл, приводит к снижению выхода медного пенного продукта до 36 и 22 % соответственно. Выход пенного продукта минералов молибдена не меняется.

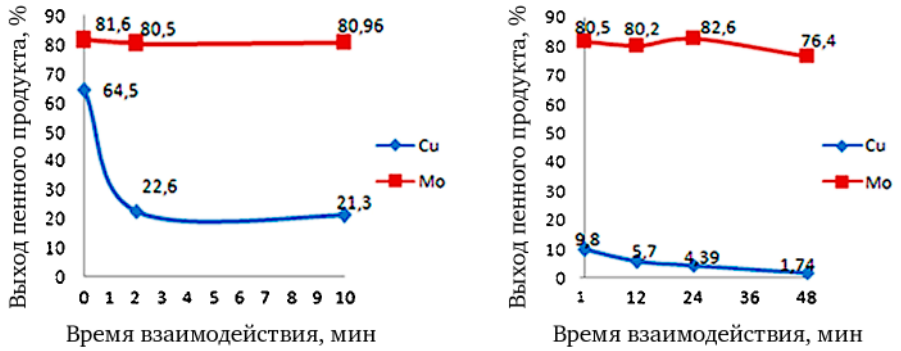


Рис. 1. Зависимость выхода пенного продукта от времени взаимодействия культуры бактерий с минералами.
а) первые минуты взаимодействия; б) время взаимодействия от первых часов до 2 суток

Изучение влияния метаболитов, клеток и бактерий, культивированных двое суток, на флотацию медных и молибденовых продуктов показало, что наибольшее снижение флотационных свойств сульфидов меди в первые минуты взаимодействия достигается при использовании совместного действия клеток и метаболитов, то есть при использовании культуры бактерий.

Исходя из вышесказанного, последующие исследования были направлены на определение оптимального взаимодействия микроорганизмов с коллективным концентратом при расходе культуры бактерий 10 мл.

Результаты флотации коллективного концентрата с бактериями в зависимости от времени взаимодействия представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты селекции коллективного концентрата с использованием биодобавок

Продукт	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %		Индекс селективности	Время агитации, мин.
		Mo	Cu	Mo	Cu		
Пенный	18,22	6,538	2,6561	65,45	34,08	131,37	2
Камерный	81,78	0,7747	1,1387	34,55	65,92		
Исходный	100	1,82	1,42	100	100		
Пенный	26,47	4,0835	2,4606	71,11	59,35	111,76	15
Камерный	73,53	0,5954	1,0214	28,89	40,65		
Исходный	100	1,52	1,1	100	100		
Пенный	22,88	4,443	2,7364	61,24	43,18	118,06	30
Камерный	77,12	0,8336	1,0696	38,76	56,82		
Исходный	100	1,66	1,45	100	100		
Пенный	30,45	2,9077	2,0341	63,24	49,16	114,08	45
Камерный	69,55	0,6758	0,9175	36,76	50,84		
Исходный	100	1,4	1,26	100	100		

Из результатов опыта видно, что с увеличением времени взаимодействия с 2 до 45 минут увеличивается выход пенного продукта с 18,22 до 30,45 %, а содержание молибдена снижается с 6,5 до 2,9 %. При минимальном времени агитации 2 минуты достигается наибольший индекс селективности – 131,37.

В настоящее время на обогатительной фабрике Сорского ФМЗ, где в качестве десорбции ксантогената применяется пропарка в среде сернистого натрия, после первой операции узла селекции получают следующие продукты: черновой молибденовый концентрат с содержанием 6,574 % при извлечении 77,14 % и медный концентрат с содержанием 1,769 % при извлечении 31,73 %.

Сравнивая результаты селективной флотации с применением пропарки и альтернативного варианта десорбции собирателя бактериями, следует отметить, что, несмотря на полученные технологические показатели, последний из вышеуказанных способов себя оправдал. По данным таблицы 1 видно, что микроорганизмы оказывают заметное действие на процесс разделения медных и молибденовых минералов.

Технология переработки медно-молибденовых руд с применением повышенного расхода сернистого натрия в цикле селекции позволяет получить индекс селективности 145,77 при степени концентрации по молибдену 2,38. Применение микробиологических воздействий в цикле селекции: достигнутый индекс селективности ниже 131,37, однако степень концентрации по молибдену имеет более высокое значение – 3,59.

Оценка существующих методов десорбции позволяет признать более перспективной и экологически безопасной схему, предусматривающую бактериальную обработку для десорбции флотационных реагентов, сорбированных на минеральной поверхности в цикле коллективной флотации.

Внедрение метода селекции коллективных концентратов с использованием микробиологических приемов позволит снизить расход дефицитных и экологически небезопасных реагентов, а также резко понизить расход теплоносителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шубов Л. Я. Флотационные реагенты в процессах обогащения минерального сырья / Л. Я. Шубов, С. И. Иванков, Н. К. Щеглова // справочник / в 2 кн.: под ред. Л. В. Кондратьевой – Кн. 1. – М.: Недра, 1990. – 400 с.

2. Абрамов, А. А. Технология переработки и обогащения руд цветных металлов / А. А. Абрамов – М.: МГГУ, 2007.

3. Промышленная микробиология / Под ред. Н. С. Егорова.– М.: Высшая школа. – 1989. – 688 с.

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ ОЛОВА НА ВЫХОД ПО ТОКУ ЦИНКА

М. И. Алкацев, В. М. Алкацев, И. В. Дарчиев

ФГБОУ ВПО Северо-Кавказский горно-металлургический институт,
г. Владикавказ, Россия

Выполнено исследование по определению влияния олова на выход по току цинка при электролизе сульфатных растворов, в результате которого установлено, что олово входит в кластер примесей (Ge, Sb и др.), существенно снижающих выход по току цинка. Получены регрессионные модели, связывающие выход по току цинка с концентрацией олова в электролите, плотностью тока, температурой и содержанием животного клея в электролите. Произведено ранжирование независимых переменных по силе влияния на выход по току цинка.

Ключевые слова: Электролиз цинка, влияние олово, математическая статистика

Введение

Впервые цинковые заводы СССР испытали на себе сильное негативное влияние олова на показатели электролиза в 1999 году. Источником «заражения» технологии электролиза оловом явились цинковые концентраты, импортируемые из Боливии. Другим источником олова в цинковом производстве является вторичное сырье в виде пыли (металлической или оксидной), содержащей наряду с цинком олово. Вместе с тем, в специальной литературе отсутствуют данные по исследованию влияния олова на выход по току цинка. Имеется лишь информация о том, что ионы олова, содержащиеся в цинковых электролитах, могут перезаряжаться на катоде и аноде [1]. Есть также информация об использовании в качестве нерастворимых анодов свинцовые сплавы, содержащие олово [2, 3].

В настоящей работе приведены материалы совместного влияния содержания олова в растворе, плотности тока, температуры и клея на выход по току цинка при электролизе сульфатных растворов.

Методика эксперимента

Состав электролита

Исследование вели с использованием двух составов электролита:

- электролит из химически чистых реактивов (марки «Хч»), г/л: 60,0 Zn и 60,0 H_2SO_4;
- заводской электролит (завода «Электроцинк»), г/л: 78,3 Zn; 50,0 H_2SO_4; 7,2 Mn; 0,046 Fe; $5{,}3\cdot10^{-3}$ Co; $1{,}0\cdot10^{-4}$ Cu; $6{,}3\cdot10^{-3}$ Cd; 0,025 клея.

Клей при электролизе чистых растворов в электролит не добавляли.

Объем электролита в электролизере составлял 0,25 л.

Олово

Концентрацию олова в электролите варьировали в пределах от 0,001 до 0,200 мг/л. Олово добавляли в цинковый электролит в виде раствора $SnCl_2$.

Электроды

Катод алюминиевый с рабочей площадью поверхности 7,5 $см^2$. Анод – свинцовый с содержанием серебра 1,0 % с рабочей поверхностью также 7,5 $см^2$.

Количество электричества

Количество электричества во всех опытах составляло 1,0 А·ч.

Плотность тока на катоде

Плотность тока варьировали в пределах 400–800 $А/м^2$.

Температура электролита

Температуру электролита варьировали в пределах 25–55° С с точностью ± 0,05° С.

Планирование эксперимента

Эксперимент проводили с использованием математического метода планирования эксперимента. Был использован план Бокса-3 с числом опытов $N = 14$. Независимыми переменными были: концентрация олова в электролите, плотность тока и температура при электролизе чистых модельных электролитов.

Ниже приведены интервалы варьирования независимых переменных в размерном и безразмерном масштабах:

$$0{,}001 < Sn < 0{,}601, \quad 400 < j < 800, \quad 25 < t < 55,$$

$$X1 = (Sn - 0{,}300)/0{,}301$$

$$X2 = (j - 600)/200 \qquad (1)$$

$$X3 = (t - 40)/15$$

где Sn – содержание олова в электролите, мг/л; j – плотность тока, $А/м^2$; t – температура электролита, °С.

Математическая обработка экспериментальных данных

Обработку данных производили в следующем объеме: расчет коэффициентов регрессионной модели в форме полинома второй степени, оценка статистической значимости коэффициентов регрессии, оценка адекватности уравнения регрессии экспериментальным данным, ранжирование независимых переменных по силе их воздействия на выход по току цинка, прогнозирование выхода по току на основе регрессионной модели в условиях принятых ограничений на независимые переменные.

Определение указанных параметров производили с помощью программного продукта Mathcad. Ниже в терминах этой программы приведены математические выражения, использованные в настоящей работе.

$B := (X^TX)^{-1}X^TY$ – матрица-столбец коэффициентов уравнения регрессии, где X – матрица независимых переменных; Y – матрица-столбец зависимых переменных; X^TX – информационная матрица Фишера.

$YR := X \cdot B$ – матрица-столбец расчетных значений зависимой переменной в соответствии с регрессионной моделью.

$YSR := \frac{\sum Y}{N}$. – средняя арифметическая зависимой переменной (выхода по току цинка);

$D := \frac{\sum (Y - YSR)^2}{N - 1}$. – дисперсия зависимой переменной;

$Dad := \frac{\sum (Y - YR)^2}{N - k}$. – дисперсия адекватности (k – число коэффициентов регрессионной модели, включая свободный член)

FR := D/Dad – расчетное значение F-статистики (отношения дисперсий);

F := qF(0.95, N – 1, N – k) – табличное значение F-критерия Фишера.

При FR > F модель признается адекватной экспериментальным данным (с учетом принятого уровня значимости).

Экспериментальная часть

Матрица планирования и результаты экспериментов по определению влияния олова в комплексе с катодной плотностью тока и температурой на выход по току цинка в модельных и заводских растворах приведены в таблице. В заводских растворах содержание клея составляло 25 мг/л во всех опытах.

Матрица независимых переменных применительно к регрессионной модели в виде полного полинома второй степени

$$X := \text{augment}\left[X0, X2, X3, X1^2, X2^2, X3^2, \overrightarrow{(X1 \cdot X2)}, \overrightarrow{(X1 \cdot X3)}, \overrightarrow{(X2 \cdot X3)}\right]$$

Матрица планирования эксперимента и результаты опытов по электролизу модельных и заводских электролитов. η_i – выход по току цинка в долях единицы.

№ опыта	X_1	X_2	X_3	Sn, *м г/л*	J, $А/м^2$	t, ^oC	$\eta 1$, (модельный электролит)	$\eta 2$ (заводской электролит)
1	- 1	- 1	- 1	0,001	400	25	0,9533	0,9590
2	+1	- 1	- 1	0,601	400	25	0,8631	0,8615
3	- 1	+1	- 1	0,001	800	25	0,9516	0,9566
4	+1	+1	- 1	0,601	800	25	0,8452	0,9336
5	- 1	- 1	+1	0,001	400	55	0,9351	0,9530
6	+1	- 1	+1	0,601	400	55	0,8459	0,8795
7	- 1	+1	+1	0.001	800	55	0,9623	0,9730
8	+1	+1	+1	0,601	800	55	0,8844	0,9197
9	- 1	0	0	0,001	600	40	0,9598	0,9631
10	+1	0	0	0,601	600	40	0,8779	0,9074
11	0	- 1	0	0,3	400	40	0,9082	0,9418
12	0	+1	0	0,3	800	40	0,9451	0,9516
13	0	0	- 1	0,3	600	25	0,9434	0,9402
14	0	0	+1	0,3	600	55	0,9223	0,9418

Регрессионные модели в виде полного полинома второй степени *с независимыми переменными в безразмерном масштабе:*

$$Y1 = 0{,}9366 - 0{,}0446 \cdot X1 + 8{,}3 \cdot 10^{-3} \cdot X2 - 6{,}6 \cdot 10^{-4} \cdot X3 - 0{,}0178 \cdot X1^2 - \\ -9{,}9688 \cdot 10^{-3} \cdot X2^2 - 3{,}7688 \cdot 10^{-3} \cdot X3^2 - 6{,}125 \cdot 10^{-4} \cdot X1 \cdot X2 + 3{,}6875 \cdot 10^{-3} \cdot X1 \cdot X3 + \\ +0{,}0107 \cdot X2 \cdot X3, \quad (2)$$

$$Y2 = 0{,}967 - 0{,}0303 \cdot X1 + 0{,}014 \cdot X2 + 1{,}61 \cdot 10^{-3} \cdot X3 - 0{,}0115 \cdot X1^2 - 3{,}125 \cdot 10^{-5} \cdot X2^2 - \\ -5{,}7313 \cdot 10^{-3} \cdot X3^2 + 0{,}0118 \cdot X1 \cdot X2 - 7{,}875 \cdot 10^{-4} \cdot X1 \cdot X3 - 1{,}1875 \cdot 10^{-3} \cdot X2 \cdot X3, \quad (3)$$

где X_i – независимые переменные в безразмерном масштабе (–1; 0; +1);

Y1 – расчетные значения выхода по току цинка для модельного электролита;

Y2 – расчетные значения выхода по току цинка для заводского электролита

Анализ модели проводили без исключения статистически незначимых коэффициентов, так как их исключение приводило к ухудшению прогнозной способности модели.

Получена информация о *рангах* независимых переменных по убыванию их воздействия на выход по току цинка. Они следующие: в безразмерном масштабе – X1, X2 и X3, в размерном – Sn, j, t.

Иначе говоря, наиболее сильное влияние на выход по току цинка в условиях принятых ограничений на независимые переменные оказывает *содержание олова в электролите*, затем следуют *плотность тока* и *температура электролита*. При этом следует учитывать тот факт, что рейтинг независимых переменных зависит от их размаха в безразмерном масштабе. Например, при малом размахе содержания олова в электролите (низкие концентрации) олово может оказаться в табели о рангах на втором месте после плотности тока и так далее.

Установлено, что оба вектора экспериментальных данных выхода по току (модельный и заводской) принадлежат одной генеральной совокупности данных.

Регрессионные модели в виде полного полинома второй степени *с независимыми переменными в размерном масштабе:*

$$\eta 1 = 0{,}917 - 0{,}0567 \cdot Sn + 0{,}2015 \cdot J - 1{,}0823 \cdot 10^{-3} \cdot t - 0{,}1974 \cdot Sn^2 - 0{,}2492 \cdot J^2 - \\ -1.675 \cdot 10^{-5} \cdot t^2 - 0{,}0102 \cdot Sn \cdot J + 8{,}1944 \cdot 10^{-4} \cdot Sn \cdot t + 3{,}5542 \cdot 10^{-3} \cdot J \cdot t \quad (4)$$

$$\eta 2 = 0{,}9022 - 0{,}1358 \cdot Sn + 0{,}0274 \cdot J + 2{,}4351 \cdot 10^{-3} \cdot t - 0{,}1276 \cdot Sn^2 - 7{,}8125 \cdot J - \\ -25472 \cdot 10^{-5} \cdot t^2 + 0{,}1973 \cdot Sn \cdot J - 1{,}75 \cdot 10^{-4} \cdot Sn \cdot t - 3{,}9583 \cdot 10^{-3} \cdot J \cdot t, \quad (5)$$

где *Sn* – содержание олова в электролите, мг/л; *j* – плотность тока, А/м^2; *t* – температура, ^{o}C.

Регрессионные модели (2)–(5) признаны адекватными экспериментальным данным с доверительной вероятностью 95% (уровнем значимости 0,05) в связи с тем, что расчетные значения F-статистики как для модельного электролита FR1 = 11,692, так и для заводского FR2 = 7,015 превышают табличное значение критерия Фишера F = 5,891 для уровня значимости 0,05.

На рисунке показаны частные зависимости выхода по току цинка от независимых переменных в безразмерном масштабе при условии, что другие независимые переменные находятся на основном уровне (X = 0). Иначе говоря, графики построены по уравнениям

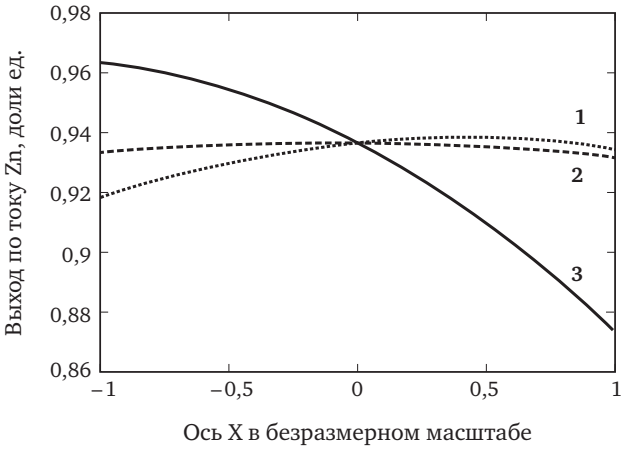


Рис. 1. Частные зависимости выхода по току цинка (Zn) от: 1 – плотности тока на катоде, 2 – температуры электролита, 3 – содержания олова в электролите

для олова (график 3) $Y(Sn) = 0{,}9366 - 0{,}0446 \cdot X1 - 0{,}0178 \cdot X1^2$;

для температуры (график 2) $Y(t) = 0{,}9366 - 6{,}6 \cdot 10^{-3} \cdot X3 - 3{,}7688 \cdot X3^2$;

для плотности тока (график 1) $Y(j) = 0{,}9366 - 8{,}3 \cdot 10^{-3} \cdot X2 - 9{,}9688 \cdot X2^2$.

Установлено, что обе выборки экспериментальных данных выхода по току цинка (модельные и заводские) относятся к одной генеральной совокупности.

Характерным признаком наличия олова в электролите является катодный осадок цинка в виде кратеров диаметром 0,1–1,0 мм, равномерно распределенных по всей поверхности катода. Связано это, с одной стороны, с более положительным стандартным потенциалом олова по сравнению с цинком (–0,14 против –0,76 В) и, с другой, с меньшим перенапряжением выделения водорода на олове по сравнению с цинком (0,53 против 0,70 В).

Выводы

1. Выполнено исследование по определению влияния олова на выход по току цинка в процессе электролиза сульфатных растворов. Установлено, что олово можно отнести к кластеру примесей (Ge, Sb и др [4].), существенно снижающих выход по току цинка.

2. Получены адекватные регрессионные модели, связывающие катодный выход по току цинка с содержанием олова в электролите, плотностью тока на катоде и температурой электролита.

3. На основе регрессионных моделей произведено ранжирование независимых переменных по уровню их влияния на выход по току цинка. В условиях принятых ограничений на независимые переменные наибольшее влияние оказывает содержание олова в электролите и затем по убыванию – плотность тока и температура электролита.

4. Экспериментально установлен верхний предел допустимого содержания олова в электролите, равный 0,001 мг/л.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гидрометаллургия цинка (очистка растворов и электролиз) / Л.А. Казанбаев, П.А. Козлов, В.Л. Кубасов, А.В. Колесников. М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2006.

2. РЖ Мет. 01.11–15Г.169. Кинетика анодных процессов в ходе электроизвлечения цинка из сульфатных электролитов. Явор С., Петрова М., Нончева З.

3. РЖ Мет. 07.03–15Г.43. Свинцовые сплавы для нерастворимых анодов в цветной металлургии. Фелдер А., Пренгаман Р.

4. Баймаков Ю. В., Журин А. И. Электролиз в гидрометаллургии. М.: Металлургия, 1977. 336 с.

ВАРИАНТЫ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД

О. В. Баженова[1, 2, 3], А. А. Баженов[2, 3], А. С. Медведев[2], М. А. Медков[1], А. Ю. Чириков[1]

[1] ФГБУН Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

[2] ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия

[3] ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет», г. Владивосток, Россия

Проблема рационального использования природных ресурсов в настоящее время становится все более актуальной. Речь идет не только о миллиардных скоплениях техногенных отходов, в том числе и металлургической отрасли, но и о внедрении эффективных технологических схем, позволяющих комплексно использовать ресурсы нашей планеты. Стремительное ухудшение экологической ситуации в мире и, как следствие, ужесточение природоохранного законодательства еще раз подчеркнули перед промышленными предприятиями (в том числе и цветной металлургии) задачу вовлечения в переработку техногенных ресурсов. При рациональном подходе к ее решению улучшаются не только экологические аспекты, но и экономические, за счет получения дополнительной прибыли от переработки техногенного сырья и создания новых рабочих мест в регионе.

В качестве объекта исследования были выбраны кеки аммиачно-карбонатного выщелачивания окисленных никелевых руд, залежи которых на сегодняшний день оцениваются десятками миллионов тонн. Усредненный состав сырья, %: Fe – 45,22; Ni – 0,40; Co – 0,12; Mg – 5,61; Al – 2,33; S – 7,65; Ca – 0,06; Cr – 1,40; Mn – 0,54; Zn – 0,03; Cu – 0,02; Ti – 0,01; O – 36,61. Исследуемый материал представляет собой непрерывный ряд изоморфных шпинелей (Me^{2+}/Me^{3+}: Fe, Cr, Mg, Ni, и др.), сформированных преимущественно черным магнитным материалом, который визуально может быть отнесен к магнетиту, на долю которого приходится более 90 %. Основная часть (более 80 %) материала исходной пробы имеет крупность менее 0,2 мм. По данным гранулометрического анализа, проба относится к шламистым продуктам. Выход класса крупностью менее 44 мкм составляет 67,61 %, причем основная масса материала пробы представлена крупностью –44+20 мкм – 51,05 %. Гранулометрический анализ выполнен методом мокрого ситового рассева.

Опробованы два варианта гидрометаллургической переработки техногенного никелевого сырья. Выбор гидрометаллургического способа переработки такого рода сырья обусловлен низкими затратами на реагенты и электроэнергию относительно пирометаллургических способов [1].

По первому варианту выщелачивание проводили соляной кислотой при интенсивном перемешивании с варьированием основных параметров процесса (температуры, концентрации реагента, времени соотношения Т: Ж). Экспериментально установлены оптимальные параметры процесса: Т : Ж = 1 : 4, τ = 4 ч., t = 90 °С, расход HCl 150 % от стехиометрически необходимого количества (СНК) на взаимодействие с железом. При этом извлечение основных компонентов в раствор составило, %: Ni – 87,2 %; Co – 86,9 %; Fe – 94,1 %. Переработка фильтрата сводится к осаждению гидроксидов железа, никеля и кобальта в 2 стадии. На первой при pH = 4 практически полностью осаждается $Fe(OH)_3$, но вместе с ним адсорбционно захватывается часть никеля и кобальта. При pH = 8,5 осаждаются $Ni(OH)_2$ и $Co(OH)_2$. Гидроксид железа можно использовать в качестве сырья для производства пигментов [2], а смесь гидроксидов никеля и кобальта направлять в основное производство. Недостатки солянокислотного варианта: потери Ni и Co с гидроксидом железа, коррозия оборудования, плохая фильтруемость пульпы и малая степень вскрытия исходного материала. Фильтрация пульпы была

осложнена из-за высокой вязкости и маслянистости пульпы. Более перспективным вариантом переработки является сернокислотное выщелачивание техногенных никелевых отходов. Технологические параметры процесса схожи с вариантом солянокислого выщелачивания, а именно: Т : Ж = 1 : 4, τ = 4 ч., t = 80 °С, расход H_2SO_4 = 100 % от СНК на взаимодействие с железом при интенсивном перемешивании.

При этом дополнительный нагрев пульпы на начальных стадиях процесса выщелачивания не требуется, поскольку реакции взаимодействия оксидов железа с серной кислотой сопровождаются большим выделением тепла. Пульпы хорошо фильтруются, извлечение основных компонентов в раствор, %: Ni – 97,2 %; Co – 97,3 %; Fe – 98,1 %. Из раствора большая часть железа может быть выделена в составе семиводного железного купороса [3], пригодного для использования в качестве коагулянта. Часть получаемого купороса можно выводить на операцию парового гидролиза, в результате чего будет возможна регенерация серной кислоты [4]. Из маточных растворов, полученных в результате кристаллизации железного купороса, предлагается осаждать гидроксиды никеля и кобальта. К недостатку сернокислотного варианта следует отнести большой расход кислоты. Но в сравнении с солянокислотным вариантом сернокислотный вариант имеет ряд преимуществ, обусловленных повышенным извлечением ценных элементов в раствор и более низким расходом реагента.

С целью выявления лимитирующей стадии проведены кинетические исследования процесса сернокислотного выщелачивания в интервале температур 20–80 °С и концентраций реагента 100–250 г/л при следующих параметрах: соотношение Т: Ж = 1:100, время – 1 час, скорость перемешивания – 450 об./мин. Получены кинетические кривые для трех элементов (рис. 1–6).

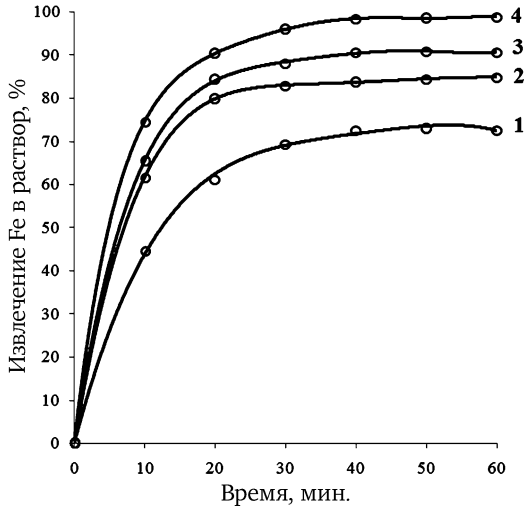


Рис. 1. Кинетические кривые сернокислотного выщелачивания железа при концентрациях серной кислоты, г/л: 1 – 100, 2 – 150, 3 – 200, 4 – 250. t = 80 °С

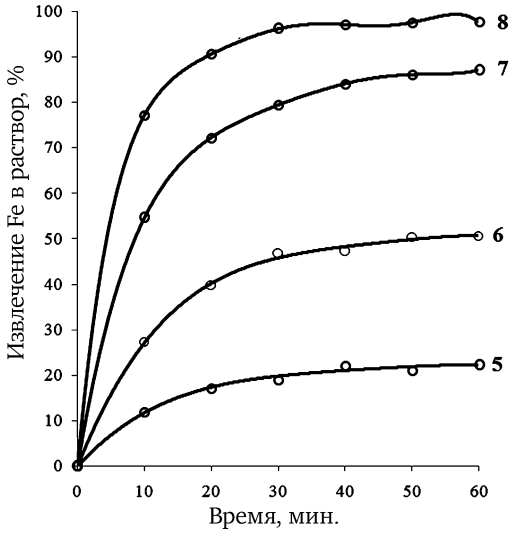


Рис. 2. Кинетические кривые сернокислотного выщелачивания железа при температурах: 5 – 20 °С, 6 – 40 °С, 7 – 60 °С, 8 – 80 °С [H_2SO_4= 250 г/л]

Установлено, что скорость процесса зависит от интенсивности перемешивания пульпы, энергия активации для железа, никеля и кобальта не превышает 30 кДж/моль, а порядок по реагенту равен 1. Эти данные свидетельствуют о том, что процесс сернокислотного выщелачивания проходит во внешнедиффузионном режиме [5]. На основании полученных результатов можно предложить методы интенсификации процесса сернокислотного выщелачивания, заключающиеся в увеличении скорости перемешивания пульпы и отвода промежуточных продуктов реакции с целью уменьшения внешнедиффузионного слоя, а также использовать методы, предложенные автором в работе [6].

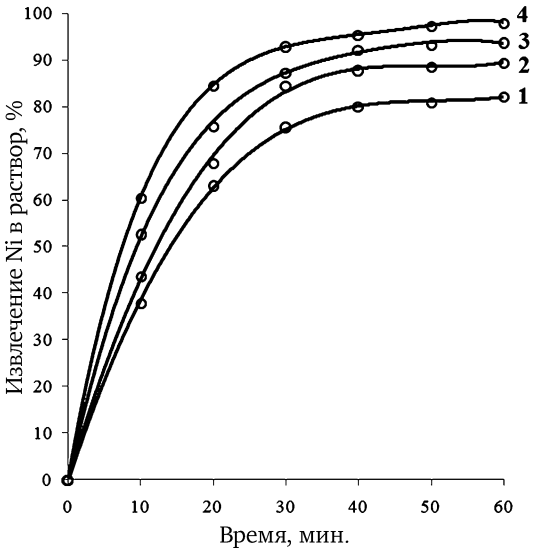


Рис. 3. Кинетические кривые сернокислотного выщелачивания никеля при концентрациях серной кислоты, г/л: 1 – 100, 2 – 150, 3 – 200, 4 – 250. t = 80 °C

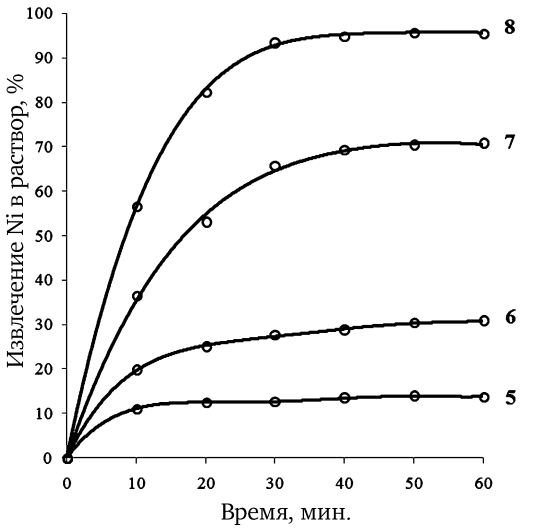


Рис. 4. Кинетические кривые сернокислотного выщелачивания никеля при температурах: 5 – 20 °C, 6 – 40 °C, 7 – 60 °C, 8 – 80 °C [H_2SO_4= 250 г/л]

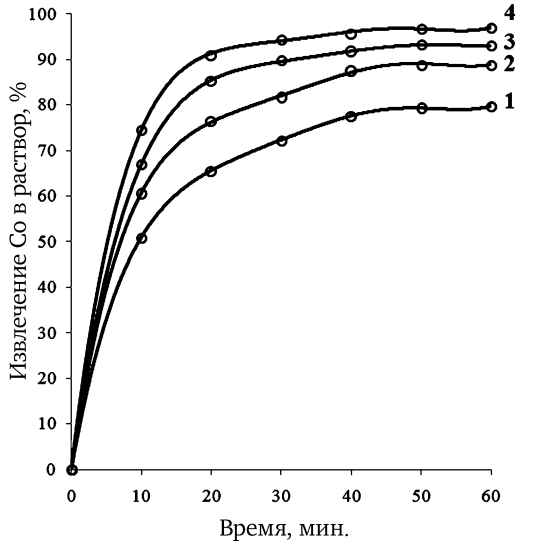


Рис. 5. Кинетические кривые сернокислотного выщелачивания кобальта при концентрациях серной кислоты, г/л: 1 – 100, 2 – 150, 3 – 200, 4 – 250. t = 80 °C

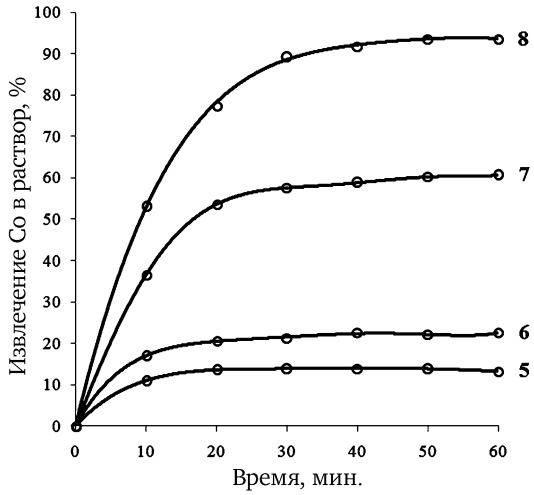


Рис. 6. Кинетические кривые сернокислотного выщелачивания кобальта при температурах: 5 – 20 °C, 6 – 40 °C, 7 – 60 °C, 8 – 80 °C [H_2SO_4= 250 г/л]

Внедрение сернокислотного варианта для переработки такого рода техногенного сырья позволит значительно модернизировать существующие технологические схемы гидрометаллургической переработки латеритовых никелевых руд, базирующихся на технологии аммиачно-карбонатного выщелачивания [7, 8], за счет сокращения площади отчуждаемых земель на захоронение отвалов и выпуска попутной продукции, востребованной на современном рынке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чириков А. Ю., Санникова О. В., Медков М. А., Юдаков А. А., Медведев А. С. Переработка техногенных никелевых отходов металлургического производства методом алюмотермии // Сталь. – 2012. – № 4. – С. 73–76.

2. Ермилов П. И., Индейкин Е. А., Толмачев И. А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы: Учебное пособие для вузов. – Л.: Химия, 1987. – 240 с.

3. Позин М. Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот), ч. 1, изд. 4-е, испр. – Л.: Химия, 1974. – 792 с. (с. 694–703).

4. Некрасов Б. В. Курс общей химии. М: Госхимиздат, 1962, 974 с., (с. 782).

5. Зеликман А. Н., Вольдман Г. М. Теория гидрометаллургических процессов.– М: «Металлургия», 1993. 399 с., (с. 80–87).

6. Медведев А. С. Выщелачивание и способы его интенсификации. – М.: МИСИС, 2005. 240 с. (с. 83–85, 167–179).

7. Резник И. Д., Соболь С. И., Худяков В. М. Кобальт. Том 2,– М.: Машиностроение. 1995. 470 с. (с. 46–68).

8. Caron M. H.// J. of Metals/ 1950. V. 151. P. 67–90.

ЭКСТРАКЦИЯ КОБАЛЬТА И RED-OX ПРОЦЕССЫ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗЕ В СИСТЕМАХ С БИС (2,4,4-ТРИМЕТИЛПЕНТИЛ) ДИТИОФОСФИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Н.А. Григорьева, И.Ю. Флейтлих, В.И. Кузьмин, Г.Л. Пашков

ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН,
г. Красноярск, Россия

Тиофосфорорганические кислоты всегда привлекали внимание исследователей, специализирующихся в области жидкостной экстракции. Интерес к реагентам этого класса возрос в последнее время в связи с появлением на рынке экстрагента Цианекс 301, активным компонентом которого является бис (2,4,4-триметилпентил) дитиофосфиновая кислота. Цианекс 301 представляет несомненный интерес для гидрометаллургии кобальта, особенно большой интерес к этому реагенту вызван тем, что экстракция кобальта и никеля с Цианекс 301 является ключевым моментом в гидрометаллургическом процессе Inco-Goro при переработке растворов выщелачивания латеритовых никелевых руд [1]. Необходимо отметить, что почти во всех работах при изучении экстракции кобальта бис (2,4,4-триметилпентил) дитиофосфиновой кислотой не рассматривалась возможность протекания Red-Ox процессов в органической фазе. В частности, не обращалось внимание на окисление Co (II) в органической фазе до Co (III) атмосферным кислородом. Образующиеся комплексы Co (III) кинетически очень инертны, в результате чего его (Co) реэкстракция ухудшается.

Очевидно, что исследования, посвященные собственно экстракции кобальта, а также изучению Red-Ox процессов, протекающих при экстракции в системах с бис (2,4,4-триметилпентил) дитиофосфиновой кислотой, представляют не только научный, но и большой практический интерес.

В работе представлены результаты по изучению экстракции кобальта из сернокислых растворов бис (2,4,4-триметилпентил) дитиофосфиновой кислотой (HR) в нонане. Показано, что кобальт экстрагируется достаточно быстро. При длительном контакте фаз наблюдается увеличение коэффициентов распределения кобальта, что связано с его окислением кислородом воздуха в органической фазе до Co (III). На основании экстракционных закономерностей распределения кобальта с использованием данных электронных и ИК-спектров поглощения экстрактов сделан вывод, что первоначально кобальт экстрагируется в органическую фазу в виде Co (II) с образованием комплекса CoR_2 тетраэдрического строения, в дальнейшем имеет место окисление Co (II) до Co (III) кислородом воздуха с образованием октаэдрического комплекса CoR_3.

Спектрофотометрически изучено окисление кобальта в органической фазе кислородом воздуха. Показано, что в отсутствии HR заметного окисления кобальта в экстрактах не наблюдается в течение длительного времени (τ = 24 часа). Скорость окисления кобальта существенно возрастает в присутствии дитиофосфиновой кислоты в органической фазе. Реакция окисления кобальта имеет первый порядок по металлу и по бис (2,4,4-триметилпентил) дитиофосфиновой кислоте.

Спектрофотометрически изучен процесс окисления дитиофосфината кобальта (II) до дитиофосфината кобальта (III) дисульфидом дитиофосфиновой кислоты (R-R). Показано, что этот процесс обратим, образующийся дитиофосфинат Co (III) в дальнейшем диспропорционирует на дитиофосфинат Co (II) и дисульфид. Методом изомолярных серий определена стехиометрия этой реакции. Реакция окисления кобальта имеет второй порядок по металлу и первый по дисульфиду.

Таким образом, в целом экстракционное извлечение кобальта Цианекс 301 можно описать следующими процессами:

– экстракция кобальта (II) (ур. 1)

$$Co^{2+}_{(в)} + \overline{2HR}_{(о)} \leftrightarrow \overline{CoR_{2(о)}} + 2H^{+}_{(в)} \quad (1)$$

– дальнейшее окисление кобальта кислородом воздуха в присутствии дитиофосфиновой кислоты по схеме (2):

$$CoR_2 \xrightarrow{O_2} CoR_2 \cdot O_2 \xrightarrow{HA} CoR_3 + H_2O \quad (2)$$

Образующийся комплекс CoR_3 диспропорционирует в свою очередь на CoR_2 и дисульфид – R-R (ур. 3).

$$2CoR_{3(o)} \leftrightarrow 2CoR_{2(o)} + R\text{-}R \quad (3)$$

С практической точки зрения необходимо сохранение кобальта в лабильной неокисленной форме, что позволяет его легко реэкстрагировать растворами минеральных кислот.

Для предотвращения окисления кобальта кислородом воздуха могут быть рекомендованы различные способы, некоторые из них приведены ниже.

– Проведение экстракции кобальта в инертной атмосфере, например, в атмосфере азота или углекислого газа. Этот способ нашел свое применение в процессе Inco-Goro при переработке растворов выщелачивания никелевых руд [1].

– Использовать в качестве экстрагента не саму дитиофосфиновую кислоту (Цианекс 301), которая способствует окислению кобальта, а ее солевую форму (например, NaR; NH_4R и др. экстракция из нейтральных сред).

– Применять в качестве экстрагента смеси дитиофосфиновой кислоты с электроно-донорными добавками (L). Образование смешанно-лигандных дитиофосфинатных комплексов кобальта (II) с добавками существенно уменьшает или даже полностью предотвращает окисление кобальта. Ранее целесообразность такого подхода показана при очистке никелевых растворов от кобальта ди (2-этилгексил) дитиофосфорной кислотой в присутствии различных электроно-донорных добавок [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Mihaylov, E. Crause, D. F. Colton, Y. Okita, J.-P. Duterque, J.-J. Perraud The development of a novel hydrometallurgical process for nickel and cobalt recovery from Goro laterite ore. CIM Bulletin, 2000, V. 93. № 1041. P.p. 124–130.

2. Холькин А.И., Гиндин Л. М., Новоселов Р. И., Клетеник Ю. Б., Попков И. Н., Галанцева Т. В., Седова С. А., Пашков Г. Л., Флейтлих И. Ю., Чурилова Н. В. Очистка кобальтовых растворов от никеля экстракцией диалкилдитиофосфорной кислотой. Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по химии экстракции. Кемерово, 1981. ч. II, С. 197.

ВЫДЕЛЕНИЕ ЦИНКА И ХРОМА ИЗ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

С. К. Саху, М. К. Джа, А К. Джа, В. Кумар, Б. Д. Пандей

Metal Extraction and Forming Division, National Metallurgical Laboratory,
г. Джамшедпур , Индия

Аннотация

В данной работе рассматривается жидкостная экстракция цинка с использованием D2EHPA в качестве экстрагента, проводимая с целью извлечения сульфата цинка из промышленных отходов местной компании, содержащих высокую концентрацию цинка и хрома в кислотной среде. С целью нахождения наиболее подходящих условий экстракции был проведен ряд экспериментов с изменением различных параметров процесса, таких как время, pH, соотношение органической и водной фазы и т. д. Чистые соли цинка и хрома могут быть получены из чистого раствора металла при помощи процесса выпаривания.

Ключевые слова: Промышленные отходы, цинк, хром, жидкостная экстракция.

*Контактная информация автора:
E-mail: sushanta@nmlindia.org *(С. К. Саху)*, факс +91–657–2345213

Введение

Цинк имеет большое значение в промышленности и широко используется в процессе цинкования, сплавах, получении латуни и бронзы и различных других областях, таких как производство вискозы, электроники, гальваническое производство, металлургия и т. д. [6]. Во время процесса производства, а также по его окончанию, в перечисленных отраслях промышленности образуются цинкосодержащие отходы в твердой и жидкой форме. Захоронение подобных отходов приводит не только к загрязнению окружающей среды, но и к потере такого ценного ресурса, как цинк. Извлечение из отходов и переработка металлов позволит сохранить природные ресурсы для будущих потребностей, а также снизит уровень загрязнения окружающей среды. Для получения металла из твердых отходов, как правило, используются гидро- и пирометаллургические методы, в которых сырье сначала выщелачивается в кислотном или щелочном растворе с целью растворить металл непосредственно либо же после термической обработки. В данном растворе содержится цинк вместе с другими металлическими компонентами – хромом, кадмием и т.д.– в зависимости от того, какое сырье используется. Далее жидкие выбросы либо раствор, полученный из твердых отходов, подвергаются обработке с целью извлечения ценных компонентов с использованием процессов осаждения, цементации, ионного обмена, адсорбции, электролиза и т. п. Данные процессы способны удалить загрязняющие вещества из выбросов. Они позволяют получить концентрированные промышленные отходы, которые могут быть в меньшей степени подходящими для успешного избирательного извлечения компонентов. Жидкостная экстракция является одним из наиболее распространенных методов, используемых в технологии выделения, и обладает потенциалом к избирательному извлечению металлов из промышленных отходов [1, 8, 9].

Различные авторы [12, 11, 9, 7, 10, 5] исследовали экстракцию цинка из водных растворов с использованием таких органических экстрагентов, как Versatic 10, ди- (2-этилгексил) фосфорная кислота (D2EHPA), ди-2,4,4-триметилпентилфосфиновая кислота (Cyanex 272) и т.д. Были получены данные о выделении цинка из травильного раствора, гальванического шлама, ванн пассивации, отходов производства вискозы и т. д. Была исследована экстракция металлов в некотором диапазоне pH из опытного раствора 35 г/л меди и 30 г/л цинка при помощи Versatic 10 и Cyanex 272 в качестве экстрагентов в керосине [12]. Результаты показывают, что экстракция цинка происходит при pH, превышающем 5,0. Исследовалась также экстракция цинка, хрома и кадмия из раствора фосфатов с использованием три-н бутилфосфата (TBP) [9]. Были определены стандартные молярные энтальпии и энтропии для экстракии металла, а также вычислена свободная

энергия Гиббса. Silva и др., (2005) сообщают, что при помощи D2EHPA был достигнут больший процент выхода цинка из раствора металлов в серной кислоте, полученного из гальванического шлама, нежели при использовании Cyanex 272. Kumar и др. (2009) разработали процесс экстракции цинка, кадмия, никеля и меди при помощи D2EHPA и LIX 84. Результаты показывают, что LIX 84 избирательно экстрагирует медь, оставляя другие металлы в рафинате, при этом цинк и кадмий могут быть экстрагированы из раствора металлов при уровне Ph от 2,5 до 4,3. Jha и др. (2005) разработали процесс избирательной экстракции цинка из отходов гальванического производства при помощи технологии ионного обмена. Для экстракции были использованы различные катионные смолы (lndion BSR, Tulsion T-42, Lewatit VP OC 1026, Amberlite IR-120 (Na)), и Tulsion T-42 показала наилучшие результаты по сравнению с остальными смолами. Адсобрция цинка в присутствии Tulsion T-42 в большей степени соответствует изотерме адсорбции Фрейндлиха, нежели изотерме Ленгмюра. Jha и др. (2007) описывают процесс избирательного извлечения цинка из промышленных выбросов при помощи Cyanex 302 и сообщают, что было экстрагировано 99,99% цинка при Ph, большем 3,4, и соотношении органической и водной фаз, равном 1/30, и при этом весь кальций остался в рафинате. Из насыщенной органической фазы (Cyanex 302) цинк может быть экстрагирован при помощи 10% серной кислоты при соотношении органической и водной фазы, равном 10/1.

В данной работе были проведены исследования по выделению цинка из отходов гальванического производства с высоким содержанием металлических компонентов в кислотной среде. Были исследованы различные значения параметров процесса, такие как концентрация раствора, pH раствора, соотношение органической и водной фазы при экстракции и при извлечении цинка из насыщенного органического компонента. На основании исследований был разработан процесс переработки цинка, который может быть воспроизведен в непрерывном режиме.

1. Материалы и методы

1.1. Материалы

Для экстракции и отделения цинка от примесей, в частности, хрома, были использованы промышленные отходы, предоставленные местным гальваническим производством.

Отходы содержат 16 г/л цинка и 32 г/л хрома, pH равен 0,3. Искусственный цинкосодержащий раствор был получен из соответствующих сульфатных солей данных веществ. Водная фаза изготовлена из дистиллированной воды. Использовались химически чистые реагенты (серная кислота, гидроксид натрия и т. д.) лабораторного качества. Экстрагент D2EHPA был предоставлен компанией Fluka, AG, Buchs. и использовался без дальнейшей очистки. В качестве разбавителя использовался керосин промышленной марки, а в качестве фазокомпенсатора, для того чтобы достичь лучшего разделения фаз и избежать образования третьей фазы, был использован изодеканол.

1.2. Процедура жидкостной экстракции

Для изучения процесса жидкостной экстракции были смешаны равные объемы (50 мл) искусственного водного раствора и органического экстрагента. В течение определенного времени было применено механическое перемешивание. После установления равновесного состояния фазам позволили расслоиться, и затем фазы были разделены в делительной воронке. Концентрация цинка в органической фазе была вычислена путем нахождения разницы между начальной концентрацией цинка в водной фазе и концентрацией цинка в рафинате. Необходимый уровень pH был установлен при помощи добавления растворов NaOH или H_2SO_4. Для вымывания совместно экстрагированного хрома из насыщенного цинком органического компонента применялась дистиллированная вода. Для реэкстракции цинка из насыщенного органического компонента была использована 10-процентная (по объему) серная кислота. Во всех экспериментах был достигнут удовлетворительный баланс по веществу.

1.3. Процедура анализа

Анализ образца жидкости был проведен с использованием атомно-адсорбционного спектрофотометра Model-A Analyst 200, Perkin Elmer, изготовленого в США. Для измерения уровня pH использовался pH-метр (CL 46 Toshniwal Inst. Mfg.Pvt. Ltd., Ajmer).

2. Результаты и обсуждение

Был проведен ряд экспериментов для определения наилучших условий для экстракции цинка из раствора (2 г/л) в сульфатной среде при использовании 20% D2EHPA и 4% изодеканола в керосине. Условия с различными параметрами были подвергнуты сравнению с целью нахождения наиболее эффективной комбинации параметров.

2.1. Влияние уровня pH

На процесс экстракции цинка из водного раствора большое влияние оказывал уровень pH, который регулировался при экспериментах путем добавления H_2SO_4 или NaOH в водный раствор либо при смешивании водной и органической фазы.

На рис. 1 изображены результаты изучения экстракции цинка при различном уровне pH с соотношением органической и водной фаз, равном 1:1. С использованием 5% D2EHPA при pH, равном 2,8, было извлечено 80,4% цинка. С увеличением концентрации экстрагента с 5 до 20% процент экстракции металла возрос с 80,4 до 90,8%. При 20% D2EHPA с увеличением уровня pH выше 2,4 не наблюдалось дальнейшего значительного повышения выхода цинка.

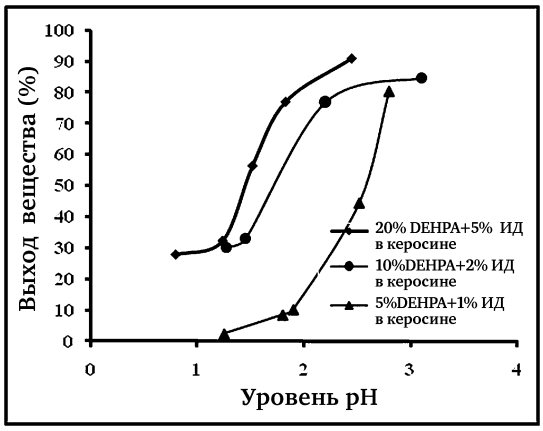


Рис. 1. Экстракция Zn из искусственного раствора в сульфатной среде (Водная фаза: 2 г/л Zn, O/B: 1/1 (50 мл/50 мл), время смешивания: 10 мин.)

2.2. Влияние соотношения органической и водной фаз (O/B)

Влияние соотношения органической и водной фаз исследовалось при использовании водного раствора, содержащего 2 г/л цинка, 20% D2EHPA и 4% изодеканола в керосине. Результаты, представленные на рис. 2, демонстрируют увеличение выхода цинка с 48,7 до 99,9% при увеличении соотношения O/B с 0,33 до 2,0 по причине большей доступности реагента при высоком соотношении O/B. При уровне pH 2,4 было получено 90,8% цинка при соотношении O/B, равном 1 при единичном контакте. На второй стадии экстракции остаток цинка был полностью извлечен из рафината при уровне pH 2,4 и соотношении O/B, равном 1.

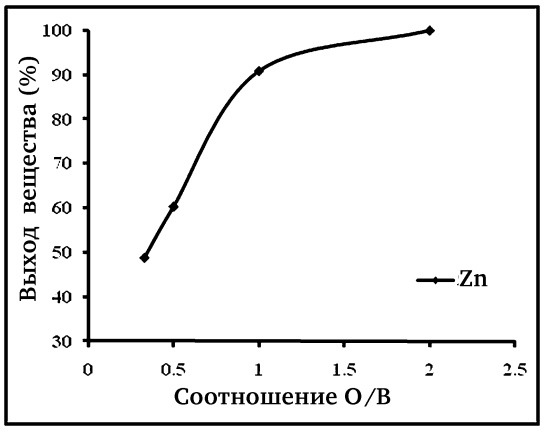


Рис. 2. Экстракция цинка из искусственного раствора при различных соотношениях органической и водной фаз (Водная фаза: 2 г/л Zn, органическая фаза: 20% D2EHPA+4% изодеканола в керосине, pH: 2,25–2,5, время смешивания: 10 мин.)

2.3. Реэкстракция цинка из насыщенной органической фазы

После оптимизации уровня pH и соотношения органической и водной фаз были проведении эксперименты по изучению процесса реэкстракции цинка из насыщенного цинком растворителя с использованием 10% серной кислоты. На рис. 3 показано, что при снижении соотношения органической и водной фаз выход цинка повышается с 70,3 до 98,7%. Учитывая, что 97,3% цинка было извлечено при соотношении O/B, равном 1, на первой стадии процесса, экстракция цинка производилась в две стадии при соотношении O/B, равном 1.

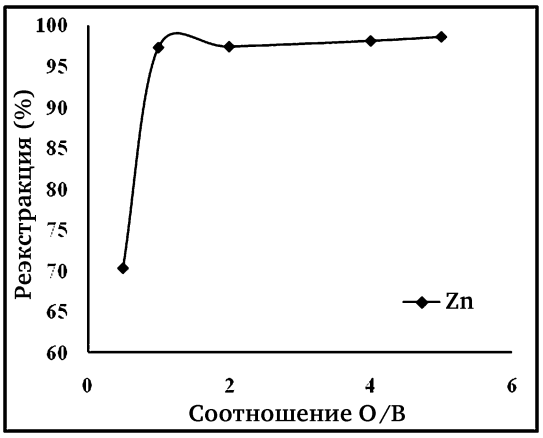


Рис. 3. Реэкстракция Zn из насыщенной органической фазы
(Водная фаза: 10% H_2SO_4, Органическая фаза: 20% D2EHPA,
насыщенной Zn + 4% изодеканола в керосине, время смешивания: 10 мин.)

2.4. Экстракция цинка из промышленных отходов

После оптимизации параметров экстракции цинка из искусственного раствора с использованием D2EHPA в качестве экстрагента был осуществлен процесс извлечения цинка из восьмикратно разведенных промышленных отходов, содержащих 1,75 г/л Zn и 1,35 г/л Cr (VI). Как видно на рис. 4, было экстрагировано 95% цинка при pH 1,9, при этом вместе с ним было экстрагировано 0,6% хрома. Совместно экстрагированный хром был легко удален дистиллированной водой. Дальнейшее повышение уровня pH привело к осаждению металлов, и разделение органической и водной фаз стало затруднительным.

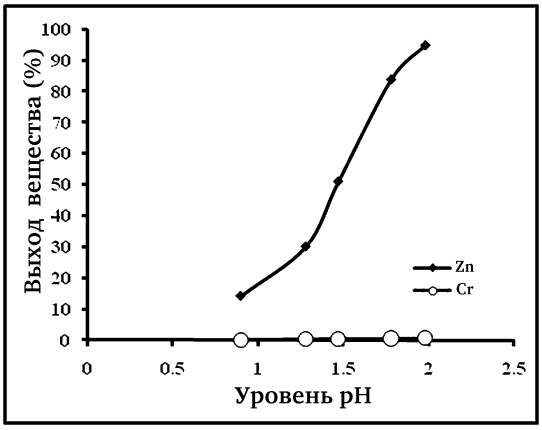


Рис. 4. Избирательная экстракция Zn
из промышленных отходов
(Водная фаза: 1.75 г/л Zn и 1.35 г/л Cr
в кислотной среде, органическая фаза:
20% D2EHPA+ 4% изодеканола в керосине,
О: В: 1:1, время смешивания: 10 мин.)

3. Заключение

В ходе изучения экстракции цинка из сульфатного раствора были сделаны следующие выводы:

- D2EHPA, дополненная изодеканолом, подходит для избирательной экстракции цинка из сульфатного раствора и отходов гальванического производства, содержащих цинк и хром;
- при использовании 20% D2EHPA было экстрагировано 90,8% цинка при pH 2,4 и соотношении О/В = 1;
- на основе вышеизложенных исследований была предложена схема процесса получения чистых растворов цинка и хрома (рис. 5).

Благодарности

Авторы выражают свою благодарность доктору С. Шринкату, главе совета по научным и промышленным исследованиям Национальной Металлургической лаборатории, Джамшедпур, за разрешение на публикацию данной статьи. Кроме того, авторы благодарны министерству науки и технологии правительства Индии за предоставленную финансовую поддержку (INT/ILTP/A-2.56).

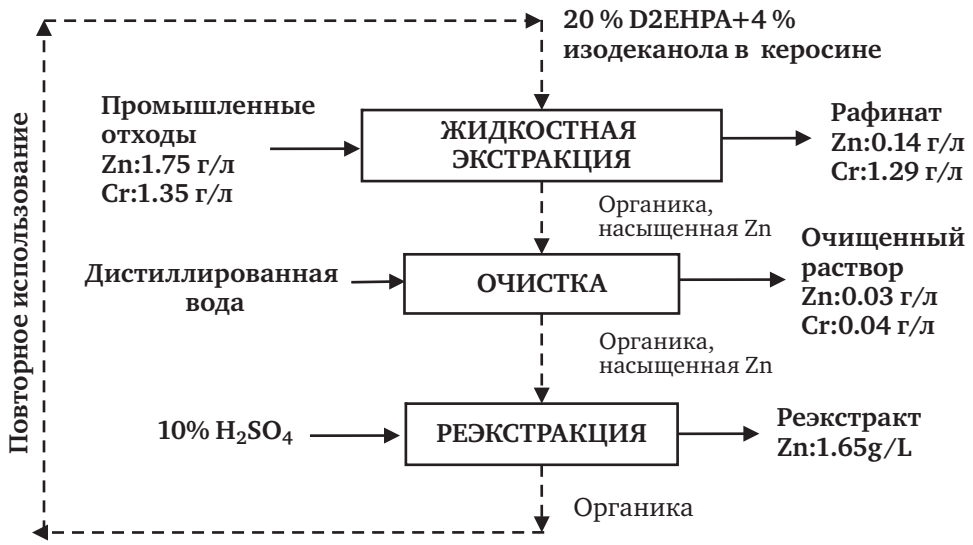


Рис. 5. Схема выделения Zn из промышленных отходов

ЛИТЕРАТУРА

1. Bachmann, R. T., Wiemken, D., Tengkiat, A. B., Wilichowski, M., 2010. Feasibility study on the recovery of hexavalent chromium from a simulated electroplating effluent using Alamine 336 and refined palm oil. Separation and Purification technology 75, 303–309.

2. Fatmehsari, D. H., Darvishi, D., Etemadi, S., Hollagh, A. R. E., Alamdari, E. K., Salardini, A. A., 2009. Interaction between TBP and D2EHPA during Zn, Cd, Mn, Cu, Co and Ni solvent extraction: A thermodynamic and empirical. Hydrometallurgy 98, 143–147.

3. Jha, M. K., Upadhyay, A. K., Bagchi, D., Kumar, V., 2005. Recovery of zinc from electroplating effluent using cationic resins. Journal of Metallurgy and Materials Science 47, 177–187.

4. Jha, M. K., Kumar, V., Maharaj, L., Singh, R. J., 2004. Studies on Leaching and Recycling of Zinc from Rayon Waste Sludge. Ind. Eng. Chem. Res. 43, 1284–1295.

5. Jha, M. K., Kumar, V., Bagchi, D., Singh, R. J., Lee, J. C., 2007. Processing of rayon waste effluent for the recovery of zinc and separation of calcium using thiophosphinic extractant. Journal of Hazardous Materials 145, 221–226.

6. Kumar, V., Kumar, M., Jha, M. K., Jeong, J., Lee, J. C., 2009. Solvent extraction of cadmium from sulfate solution with di- (2-ethylhexyl) phosphoric acid diluted in kerosene. Hydrometallurgy 96, 230–234.

7. Kumar, V., Kumar, M., Jha, M. K., Lee, J. C., 2009. Extraction and separation of metals using LIX 84 and D2EHPA diluted in kerosene from sulfate solution. EPD Congress. TMS, 1089–1094.

8. Kumabasar, R. A., 2008. Studies on extraction of chromium (VI) from acidic solutions containing various metal ions by emulsion liquid membrane using Alamine 336 as extractant. Journal of Membrane Science 325, 460–466.

9. Mellah, A., Benachour, D., 2007. The solvent extraction of zinc, cadmium and chromium from phosphoric acid solutions by tri-n butyl phosphate in kerosene diluents. Separation and purification technology 56, 220–224.

10. Mediavilla, R., Ortiz, I., Urtiaga, A., 2010. Selective extraction of zinc and iron from passivating baths. Desalination 250, 1014–1015.

11. Silva, J. E., Paiva, A. P., Soares, D., Labrincha, A., Castro, F., 2005. Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge. Journal of Hazardous Materials B120, 113–118.

12. Sinha, M. K., Sahu, S. K., Meshram, P., Pandey, B. D., Kumar, V., 2011. Solvent extraction and separation of copper and zinc from a pickling solution. 15th International conference on Non- ferrous metals, 1–9.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СООТНОШЕНИЕ ФОРМ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА В СЛАБОКИСЛЫХ СРЕДАХ

Э. Б. Хазиева, С. С. Набойченко

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина» г. Екатеринбург, Россия

С 70-х годов в мировой практике цинковых предприятий используют автоклавное выщелачивание сульфидных концентратов, что позволило увеличить извлечение цинка в раствор до 98,5 %, сократить продолжительность выщелачивания в 2–2,5 раза, улучшить селективность извлечения цинка относительно железа. Попутно получаемая элементная сера удобна в хранении и транспортировке. Автоклавная технология позволяет эффективно перерабатывать низкосортное сырье, а значит, расширить сырьевую базу производства цинка [1].

Образующаяся при выщелачивании сульфидных концентратов элементная сера пассивирует поверхность минералов. Устранение данного явления достигается за счет применения поверхностно-активных веществ (ПАВ). В частности, лигносульфоната – побочного продукта получения целлюлозы. Лигносульфонат отличается непостоянным составом, к тому же разрушается под воздействием высоких температур и кислотности [2].

Исследовали устойчивость технического лигносульфоната методом спектрофотометрии в интервале длин волн 190–350 нм на двулучевом спектрофотометре Specord 250 (Analytik Jena). Использовали растворы лигносульфоната натрия (pH 4.5). В качестве аналитической была выбрана оптическая плотность при длине волны 280 нм. Установлено, что зависимость оптической плотности раствора от концентрации лигносульфоната линейна и соответствует закону Бэра до его концентрации 200 мг/л в интервале 20–85 °С. Дальнейшее увеличение концентрации реагента сопровождается отклонением от закона Бэра и появлением «шумов» на спектре в связи с процессом агрегации молекул [3]. При достижении критический концентрации агрегации (около 0,38 г/л) рост оптической плотности замедляется, особенно с повышением концентрации лигносульфоната.

Вероятно, в концентрированных растворах наряду с ассоциатами часть лигносульфоната присутствует в молекулярной форме. Ассоциаты лигносульфоната имеют слабое поглощение, поэтому они подавляют большую часть ультрафиолетового спектра, вследствие чего рост оптической плотности замедляется.

Нагревание растворов лигносульфонатов приводит к увеличению их оптической плотности. Так, например, для раствора 50 мг/дм^3 повышение температуры с 20 до 85 °С сопровождается увеличением оптической плотности с 0,235 до 0,285; для раствора, содержащего 150 мг/дм^3 лигносульфоната – с 0,924 до 1,484. Видимо, при повышении температуры происходит разрушение агрегатов полимера, сопровождающееся высвобождением отдельных молекул, которые, в свою очередь, способствуют повышению оптической плотности.

Дополнительные опыты показали, что процесс разрушения ассоциатов является необратимым, так как оптическая плотность раствора заметно возрастает со временем: при комнатной температуре составляла 1,4, при 85 °С – 1,5, а спустя 24 часа – 1,7.

Изучали влияние температуры на удельную электропроводность растворов с помощью измерителя-анализатора импеданса (частота 10кГц; электроды – медные пластинки; стандартный раствор 0,1 н KCl). Рассчитывали величину удельной электропроводности по формуле:

$$\varkappa_{\text{р–ра}} = \varkappa_{KCl} \cdot \frac{R_{KCl}}{R_{\text{р–ра}}}$$

[1] Авторы благодарят профессора Н. И. Елисеева за ценные консультации в процессе выполнения работы.

При нагреве раствора 250 мг/дм^3 с 25 до 80 °С наблюдали увеличение электропроводности с 48 до 323 мкСм/см, более заметно изменение при 2000 мг/дм^3 – с 407 до 896 мкСм/см; через 2 часа электропроводность растворов снизилась: до 67 мкСм/см (250 мг/дм^3) и 494 мкСм/см (2000 мг/дм^3).

Полученные данные совпадают с результатами опытов авторов статьи [4]. Склонность к образованию ассоциатов во много зависит не только от концентрации и температуры, но и от типа растворителя и от присутствия примесей. Так, например, установлена способность ряда поливалентных катионов, в частности, ионов Fe^{2+}, связывать цепочки лигносульфоновых кислот через сульфогруппы в крупные коллоидные агрегаты, что при избыточной концентрации обращало их в инактивное состояние [5].

Выводы

1. В разбавленных нейтральных растворах лигносульфонат представлен отдельными молекулами; рост его концентрации до 200 мг/л сопровождается появлением ассоциатов молекул лигносульфоната.
2. С повышением температуры (до 85 °С) ассоциаты необратимо разрушаются.
3. Способность лигносульфонатов к агрегации, по-видимому, является основной причиной снижения его активности в условиях автоклавного выщелачивания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кляйн С. Э. Извлечение цинка из рудного сырья / С. Э. Кляйн, П. А. Козлов, С. С. Набойченко. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009. 492 с.

2. Нафталь М. Н., Выдыш А. В., Сухобаевский И. Ю., Бельский А. Н., Асанова И. И. Воздействие лигносульфонатов на поведение элементной серы при автоклавном выщелачивании никель-пирротиновых концентратов / Цветные металлы. 2009, № 1. С. 25–33.

3. Aggregation behavior of sodium lignosulfonate in water solution / Xuieqing Qiu // J. Phys. Chem. 2010. № 114. P. 15857–15861.

4. Афанасьев Н. И., Коробова Е. Н., Форофонтова С. Д., Дятлова О. В. Межмолекулярные взаимодействия в растворах лигносульфонатов / Лесной журнал. 1996, № 1–2. С. 110–117.

5. Луговицкая Т. Н. Гидрохимическое превращение лигносульфонатов при автоклавном выщелачивании цинковых концентратов: дисс. канд. техн. наук. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009. 188 с.

ИОНООБМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПЕРЕРАБОТКЕ ОТХОДОВ ПРЕДПРИЯТИЙ ЦВЕТНОЙ И ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

М. Л. Черный, А. Е. Машкин, А. М. Пастухов, Е. В. Кириллов, А. М. Буньков

ООО «Новая Металлургия», г. Кировград, Россия

Создание экологически безопасных производств, разработка и внедрение малоотходных и безотходных процессов, обеспечивающих комплексное использование сырья, является в технологии цветной и черной металлургии одной из важнейших задач и приобрело в последние годы приоритетное значение. В силу специфики состава исходного сырья производство цветных и черных металлов обычно сопровождается образованием больших количеств высокотоксичных отходов производства, причем в таких отходах, как правило, происходит концентрирование сопутствующих металлов. Указанное обстоятельство приводит к необходимости решения двух проблем: обезвреживанию отходов от токсичных веществ и извлечению из них ценных компонентов. Для успешного решения этих задач очевидным представляется использование технологий, основанных на «щадящем» принципе межфазного распределения вещества. К исповедующим такие принципы всецело относятся технологии ионного обмена с применением ионитов различных классов.

За последнее время ионный обмен достиг широкого развития, вместе с тем, сложность технологических задач ставит перед учеными и технологами, занимающимися ионным обменом, новые проблемы. Нужны не просто материалы, обладающие достаточной емкостью, а селективные ионообменники, устойчивые при высоких температурах, давлении, обладающие большой механической прочностью. По мнению ученых, в решении этих задач важная роль принадлежит хелатным, макропористым и микросетчатыи ионообменным смолам, а также неорганическим ионообменникам.

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Производство чугуна

Современный подход к решению задач модернизации металлургических предприятий тесно связан с вопросом рециклинга основных и сопутствующих продуктов, опирающийся на такие основные требования, как сохранение материального баланса, минимальное внесение дополнительных компонентов в основную технологическую цепочку, уменьшение класса опасности полупродуктов схемы рециклинга.

Большая часть железосодержащих полупродуктов предприятий черной металлургии РФ содержит заметное количество цинка и других цветных металлов. Это сдерживает их утилизацию и сужает сырьевую базу черных металлов. Эта проблема стоит как при получении кондиционных железосодержащих концентратов, так и при производстве непосредственно чугуна. Что касается металлургического процесса выплавки чугуна, то депрессирующее влияние цинка связано здесь с окислением цинковых возгонов, что ведет к постоянному образованию настыли. Настыли уменьшают объем рабочей зоны печи, в результате чего реакции в верхней части печи протекают не полностью. Вследствие этого понижается эффективность процесса.

В настоящее время основным направлением использования полупродуктов плавильных чугунных производств является добавка к агломерационной шихте, но уровень использования по такой схеме низок, это связано с недостаточно высокой массовой долей железа, с повышенной массовой долей кальция, цинка и других цветных металлов, что отрицательно сказывается на протекании металлургических процессов.

Меньшее распространение получили пирометаллургические и гидрометаллургические способы. Это, прежде всего, связано с повышенными удельными расходами на очистку, которые ложатся затем на конечную стоимость чугуна, и получением, что касается гидрометаллургии, больших объемов дополнительных отходов, трудно утилизируемых в рамках действующих производств.

Кроме того, конечный железный концентрат требует затем дальнейшей очистки от внесенных примесей, связанных с использованием высококонцентрированных растворов кислот, щелочей, органических и неорганических солей.

Применение ионного обмена может быть обосновано в таких случаях только при условии не внесения дополнительных ионов в технологию. Это может быть сделано при проведении водного выщелачивания или при безреагентном встраивании ионного обмена в существующие технологические потоки предприятия.

Нами были проведена исследования по очистки шламов газоочистки доменных печей как из водно-щелочных фильтратов, так и при безфильтрационной организации процесса с применением различных ионообменных материалов. Показано, что только при использовании модифицированных ионитов удается снизить содержание цинка из такого рода продуктов до 0,1–0,2%, при практически 60-процентном удалении кальция.

Производство хрома

Хорошо известно, что в при извлечении шестивалентного хрома путем обжига хромовых руд и его последующего выщелачивания невозможно извлечь весь шестивалентный хром. В результате, технология предполагает сброс отработанной пульпы и промывных растворов в шламохранилища, где образуется значительное количество обводненного осадка (шлама), содержащего шестивалентный хром. Известные способы предварительного обезвреживания шламов и вод основаны на их реагентной обработке восстановителями, например, сульфатом железа, хлоридом железа и т. п. которые восстанавливают хром от CrO_3 до Cr_2O_3.

Технологии извлечения шестивалентного хрома не получили широкого распространения.

Проблема полного обезвреживания шестивалентного хрома из руд состоит в том, что при проведении обжига хромитовых руд в шихту добавляется известь. Это приводит к тому, что между солями кальция и ионами шестивалентного хрома образуются частично растворимые соединения, которые, следовательно, не могут быть обезврежены сразу же в течение обычного процесса и остаются в образованных шламах. Однако, с течением времени, если шламы подвергаются вымыванию под воздействием дождевой воды, шестивалентный хром выщелачивается и высвобождается.

Отсюда становится очевидным, что шламохранилища производств по переработке хромовых руд создают серьезные проблемы, поскольку такие шламы классифицируются как очень токсичные отходы.

Извлечение шестивалентного хрома из шлама было достигнуто в наших исследованиях за счет кислотного выщелачивания частично растворимых соединений шестивалентного хрома и кальция. Незначительный расход кислоты обусловлен введением в полученную пульпу шлама, селективного ионита, который за счет сорбции ионов шестивалентного хрома выводит их из системы, тем самым способствуя интенсификации процесса выщелачивания и повышению степени извлечения. Кроме того, безфильтрационная организация процесса не требует ресурсо-, энерго- и трудозатрат, связанных с фильтрацией и промывкой шламов.

Таким образом, разработанная технология способствует повышению степени извлечения и упрощению процесса извлечения шестивалентного хрома из шламов хроматного производства.

ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Производство меди и цинка

Процесс добычи и переработки руд цветных металлов во всем мире сопряжен с образованием большого количества отходов различного агрегатного состояния. В настоящее время в них находятся миллиарды тонн прошедшей ту или иную обработку руды. Дальнейшее накопление отходов горнорудного комплекса чревато серьезным ухудшением экологической обстановки в регионах, на территориях которых развернута добыча. В связи с этим остро встал вопрос о создании новых экологически чистых технологий добычи полезных ископаемых, ориентированных на их максимально полное использование.

Накопленные к настоящему времени отходы добычи и переработки руд содержат цветные, редкие и благородные металлы в значительных количествах. Таким образом, можно квалифицировать многочисленные отвалы и шламохранилища как «техногенные месторождения». Определенные затраты, уже понесенные при добыче руды, повышают экономическую целесообразность переработки отходов.

Для Уральского региона России, традиционно считающегося горнодобывающим, проблема переработки отходов является особенно актуальной. Одним из объектов, привлекающих внимание экологов, является шлам, образующийся в результате обезвреживания кислых шахтных вод медно-добывающих рудников. Процесс их щелочной нейтрализации ведет к образованию значительных количеств осадка и не предполагает утилизацию ценных компонентов. Сброс пульпы в шламохранилища несет с собой постоянную угрозу экологической опасности для региона. Несмотря на то, что многие рудники в настоящее время выработаны и закрыты, естественный процесс образования кислых шахтных вод не прекращается. В связи с этим приходится содержать участки по их нейтрализации. Следовательно, продолжает возрастать количество образующегося шлама.

Учитывая тот факт, что как шламы, так и шахтные воды содержат цветные, редкие и благородные металлы, необходимо оценить возможность их переработки. Комплексное извлечение металлов возможно только при использовании эффективных способов, таких как цементация, электролиз, экстракция, сорбция.

Особое место в технологии переработки объектов с низким содержанием полезных компонентов занимают процессы ионного обмена. Это обусловлено специфическими особенностями этого процесса:

- высокая избирательность;
- возможность не только селективно извлекать ионы, но и концентрировать их на стадии десорбции;
- возможность гибкого регулирования избирательности путем изменения кислотности, окислительно-восстановительных условий, комплексообразования и т. п.;
- простота и компактность технологического оформления;
- возможность осуществления непрерывного процесса и широкого применения автоматики.

Имеющиеся в литературе данные по сорбции цветных металлов позволили определить ряд ионообменных материалов, пригодных для переработки данного типа отходов. На основании результатов сорбции меди и цинка из шахтных вод сделан вывод о перспективности метода сорбционного выщелачивания для извлечения меди и цинка из гидратных шламов. Закономерности сернокислотного сорбционного выщелачивания цветных металлов из гидратного шлама, установленные в лабораторных условиях, нашли подтверждение в полупромышленных испытаниях на Левихинском руднике.

СОРБЦИЯ МЕТАЛЛОВ НА СЛОЖНЫХ ОКСИДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИТАХ

С. А. Козлова[1], *С. Д. Кирик*[2]

[1] ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

[2] ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Материалы на основе мезопористого оксида кремния активно используются при создании сорбентов металлов. Наиболее яркими представителями являются мезопористые мезоструктурированные материалы (МММ) типа МСМ-41 и SBA-15. Указанные материалы обладают регулярным каркасом в форме пчелиных сот с удельной поверхностью до 800–1100 $м^2/г$ и диаметром пор 35–90 Å. Возможность закрепления различных функциональных групп (процесс функционализации) значительно увеличивает их сорбционные свойства.

Настоящая работа посвящена синтезу оксидно-органических сорбентов на основе мезопористых мезоструктурированных силикатов типа МСМ-41 и SBA-15 с меркаптопропильными группировками и изучению их сорбционных свойств при извлечении палладия (II). Данное исследование направлено, прежде всего, на получение сорбентов с максимальными сорбционными характеристиками, такими как сорбционная емкость (СЕ, ммоль/г), коэффициент распределения (Kd) и степень извлечения (R,%).

Химическое модифицирование (функционализация) мезоструктурированных силикатов проводилось согласно схеме, представленной на рис. 1. В качестве растворителя использовали абсолютизированный толуол, температура модифицирования 95 °С.

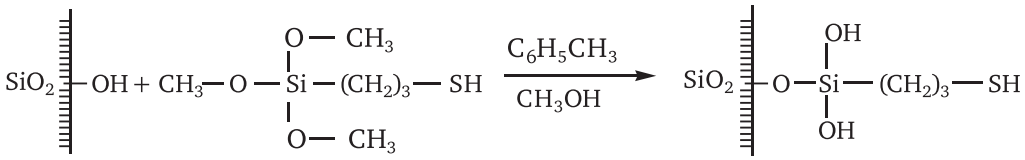


Рис. 1. Схема присоединения 3-меркаптопропилтриметоксисилана к поверхности SiO_2

Применение различных физико-химических методов показало, что привитые соединения располагаются по всей поверхности материала, включая внутреннюю поверхность пор. Процесс химического модифицирования практически не изменяет силикатный каркас. Так, на рентгенограммах привитых материалов обнаруживается уменьшение относительной интенсивности рефлексов (110) и (200) по сравнению с исходным силикатом. Такие изменения описываются в литературе [1, 2] при получении композитных материалов и объясняются заполнением пор. Изменение пористой структуры материала SBA-15 после функционализации носит аналогичный характер.

На ИК-спектрах полученных образцов выражена область 250–1200 $см^{-1}$, включающая три полосы, отвечающие колебаниям Si-O-Si связей в тетраэдре SiO_4. Широкая п.п. с максимумом 3440–3480 $см^{-1}$ и менее интенсивные полосы с максимумами 1600–1640 $см^{-1}$ и 2344–2368 $см^{-1}$ вызваны наличием вицинальных силанольных групп, а узкая п.п. при 3745–3750 $см^{-1}$ приписывается изолированному типу силанольных групп [3]. В процессе модифицирования изменения претерпевают области, отвечающие за валентные С–С (1400–1500 $см^{-1}$) и С-Н (2930–2960 $см^{-1}$) колебания в алканах.

Согласно данным термического анализа полученных материалов, потеря физически сорбированной и связанной воды происходит в диапазоне температур до 200–250 °С. Примерно с 250–300 °С начинается экзотермический процесс окисления органической составляющей. Термические данные позволяют провести оценку количества воды и привитой органической части в материалах. Весовая доля прививки меркаптопропильных групп в полученных сорбентах колеблется около 15 %.

Сорбционные свойства полученных сорбентов исследовали на примере сорбции палладия из солянокислых растворов в статических условиях [4]. Навеску сорбента 50 мг помещали в коническую колбу, добавляли 10 мл исследуемого раствора палладия (II). Палладий находился в составе аниона $[PdCl_4]^{2-}$. Для получения изотерм время контакта раствора и навески сорбента составляло 2 ч. при постоянном перемешивании на шейкере со скоростью 170 об./мин. После отделения сорбента (фильтр «синяя лента»), сухой остаток промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при 60 °С в сушильном шкафу. Количество палладия в фильтрате определяли с использованием метода фотоколориметрии (КФК-2), в сухом остатке – методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (Axios Advanced). Десорбцию палладия проводили при помощи раствора тиомочевины в 1 М хлороводородной кислоте. Изотермы сорбции палладия (рис. 2) имеют одинаковый характер и соответствуют типу изотермы Лэнгмюра. Основные усредненные сорбционные характеристики приведены в таблице.

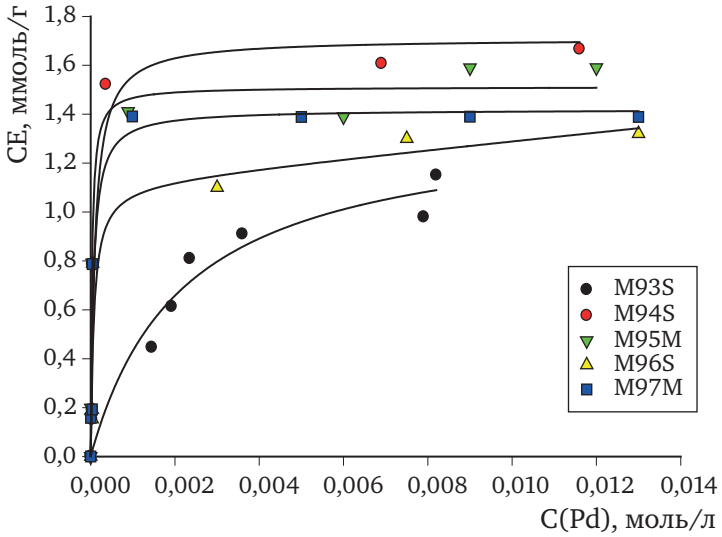


Рис. 2. Изотермы сорбции палладия (II) на сорбентах типа SH-SiO_2: MCM-41 (обр. M95M, M97M) и SBA-15 (обр. M93S, M94S, M96S). CHCl = 0,01 М

Таблица 1

Максимальные сорбционные характеристики меркаптопропильных сорбентов на основе мезоструктурированных силикатов

Сорбент	Орг., % масс.	SH, ммоль/г	СЕ (Pd), ммоль/г	Kd	R, %	Десорбция, %
SH-MCM-41	16	1,8	1,7	50000	99	70–80
SH-SBA-15	13	1,5	1,7	20000	99	

Степень извлечения палладия из раствора исходным силикатом (без прививочной части) составляет около 1–2%, тогда как функционализированные материалы дают величину, близкую к 100% при сорбции из разбавленных растворов. Это соответствует высокому коэффициенту распределения K_d. Максимально зафиксированная величина K_d на начальном участке изотермы сорбции составила около 50000. Максимальная сорбционная емкость – около 1,7 ммоль/г. Изучение десорбционной способности показало, что из меркаптопропильных образцов удается извлечь до 70–80% палладия (II) при комнатной температуре с использованием тиомочевины. Однако имеются сведения о практически 100-процентной десорбции при повышенных температурах [5].

Изучение кинетических характеристик относительно сорбции палладия показало, что равновесие достигается в течение 2–5 мин. Несмотря на разницу в текстурных характеристиках материалов MCM-41 и SBA-15 (удельная площадь, объем и диаметр пор) очевидного различия в скорости сорбции палладия этими материалами

не замечено. Этот факт говорит об отсутствии диффузионных затруднений для проникновения ионов палладия в поры обоих сорбентов. Таким образом, мезоструктурированные силикатные материалы при особом подборе типа прививки (функциональных групп) являются перспективными носителями для создания разнообразных целевых сорбентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tura C., Coombs N., Dag O. One-pot synthesis of CdS nanoparticles in the channels of mesosructured silica films and monoliths // Chem. Mater. – 2005. – V. 17. – P. 573–579.

2. Brieler F.J., Grundmann P., Froba M. et al. Size dependence of the magnetic and optical properties of $Cd_{1-x}Mn_xS$ nanostructures confined in mesoporous silica // Chem. Mater. – 2005. – V. 17. – P. 795–803.

3. Karyakin A.V., Muradova G.A., Maisuradze G.V. IR spectroscopic study of water with silanol groups // J. Applied Spectroscopy. – 1970. – Vol. 12. – № 5. – P. 675–677.

4. Kang T., Park Y, Park J.C. Functionalized mesoporous adsorbents for Pt (II) and Pd (II) adsorption from dilute aqueous solution // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2003. – V. 146. – P. 527–530.

5. Losev V.N., Kudrina Yu.V., Maznyak N.V., Trofimchuk A.K. Use of silica gel chemically modified with mercapto groups for the extraction, preconcentration and spectroscopic determination of palladium // J. Analytical Chemistry. – 2003. – Vol. 58. – № 2. – P. 124–128.

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ РЕДКИХ МИКРОКОМПОНЕНТОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ СУЛЬФИДНЫХ МЕДНЫХ РУД И ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ИХ ПРОИЗВОДСТВА

Г. В. Петров, А. Я. Бодуэн, А. Ю. Спыну, А. С. Богинская

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»,
г. Санкт-Петербург, Россия

Попутное концентрирование ценных компонентов при переработке сульфидного медного сырья Казахстана сопровождается образованием полупродуктов, обогащенных осмием, рением и селеном. В статье показаны особенности технологического поведения рения, радиогенного осмия и селена, определены продукты-концентраторы редких микрокомпонентов и намечены методы их извлечения.

Сульфидные медные руды являются основным сырьевым источником редких микрокомпонентов – рения и осмия, как правило, не имеющих собственных значимых месторождений. В совокупности с молибденовыми рудами на них приходится более 80 % в общем балансе производства первичного рения. В природе рений находится в виде смеси двух изотопов: стабильный ^{185}Re (38,2 %) и ^{187}Re (61,8 %). При распаде радиоактивного изотопа ^{187}Re, присутствующего в сульфидных рудах наравне со стабильным ^{185}Re, образуется радиогенный изотоп ^{187}Os, что обеспечивает возможность его получения без разделения изотопов осмия. Крайне низкая распространенность рения (кларк 0,007 г/т) и осмия (Re: Os = 450:1) определяет трудности их извлечения и масштабы редкометалльного производства [1].

Примером наиболее значимого сульфидного медного месторождения, содержащего рений и осмий, является Жезказганское (Республика Казахстан), в рудах которого найден самостоятельный рудный минерал рения – жезказганит $CuReS_4$. Извлечение рения и осмия из медных сульфидных руд основано на их попутном концентрировании при производстве меди. В процессе флотационного обогащения содержание рения в медных концентратах повышается до 15–35 г/т, осмия до 0,05 г/т; при этом исходное соотношение изотопов Os и Re сохраняется: осмий переходит в медный концентрат в такой же степени, как и рений, т. е. на 50–60 %. По сравнению с исходной рудой медный концентрат обогащается изотопом осмия в 10–15 раз. При последующей пирометаллургической переработке флотационных концентратов поведение рения и осмия значительно отличается.

При электроплавке медной шихты (Жезказганский медеплавильный завод) и конвертировании рений распределяется по продуктам следующим образом, % (от исходной шихты): отвальный шлак – 9,02; технологические пыли – 26,11, плавильные и конвертерные газы – 57,23 и вентиляционные газы – 8,21. В процессе плавки возгоняется более 38 % рения, и в штейне остается около 52 % рения. Осмий концентрируется в штейне на 91 %, менее 6 % переходит в плавильный шлак. На стадии конвертирования 56,8 % осмия переходит в конвертерные газы, 8,5 % – в вентиляционные газы и 26,5 % – в газоочистные пыли. На стадии мокрой очистки электропечных и конвертерных газов, поступающих в сернокислотное производство, 49 % рения и 40 % осмия переходят в промывную кислоту и, соответственно, в шлам – 3,87 и 17 %. Содержание в шламе достигает до 20 г/т осмия и до 1,3–1,5 кг/т рения.

При плавке медного концентрата в печи Ванюкова (Балхашский медеплавильный завод) с отходящими газами отгоняется сразу 65–70 % рения, а в штейн переходит не более 10–15 % от исходного количества в концентрате. В системах мокрого пылеулавливания рений на 80–85 % переходит в растворы промывной серной кислоты и частично в шламы мокрых электрофильтров и брызгоуловителей [2].

Состав промывной серной кислоты мало зависит от аппаратурного оформления пирометаллургического передела. На Жезказганском горно-металлургическом комбинате промывная кислота сернокислотного отделения, содержащая 0,1–0,5 г/л

рения и 500 г/л H_2SO_4, после смешивания с маточными ренийсодержащими растворами подвергается экстракционной переработке. В качестве экстрагента используется органическая фаза в виде смеси: керосин осветительный, 2-этилгексанол и триалкиламин. Реэкстракция рения осуществляется водным аммиаком. Несмотря на высокую степень извлечения рения из промывной серной кислоты (около 98%), извлечение его в товарный перренат аммония составляет не более 34%.

Осмий при экстракции переходит в органическую фазу лишь на 20–30%; больше половины его остается в отработанной кислоте и безвозвратно теряется. При реэкстракции рения осмий переходит в реэкстракт на уровне 15%. На операциях кристаллизации перрената аммония около 10% осмия остается в маточном растворе, причем его содержание почти на два порядка выше, чем в промывной кислоте. В процессе реэкстракции образуется рений-осмийсодержащий маточный раствор, который для доизвлечения рения направляется на процесс осаждения из нее комплексной соли. Часть фильтрата направляется на извлечение из нее осмийсодержащего промпродукта.

Отличительной особенностью поведения осмия при реэкстракции является его накопление в черных осадках (извлечение осмия от исходного количества составляет около 6–9%), возникающих на границе раздела фаз в экстракционных ваннах. Эти осадки образуются в небольших объемах, но они содержат, наряду с рением (100–130 кг/т), максимальные концентрации осмия (свыше 600 мг/т). Выпадение осмия в осадок является одним из проявлений характерного для этого элемента свойства легко восстанавливаться при изменении условий среды в присутствии органического вещества.

Таким образом, в ходе экстракционного извлечения рения также происходит концентрирование осмия и его накопление в отдельных продуктах, содержащих также в заметных количествах рений. Поэтому, несмотря на крайне малое содержание осмия в исходном сырье, образуются пригодные для переработки богатые промпродукты: шлам сернокислотного отделения, межфазные экстракционные осадки и отработанная промывная кислота. Хотя валовое количество осмия в названных продуктах относительно невелико, но оно весьма существенно для такого уникального вещества, как изотоп ^{187}Os.

В настоящее время, учитывая, что рынок изотопного осмия не сформирован, в то время как рений является весьма востребованным металлом, основные усилия исследователей относятся к совершенствованию технологии попутного извлечения рения из сульфидных медных руд [3].

В рамках существующей экстракционной технологии обеспечение высокого извлечения рения и осмия может быть достигнуто при ликвидации основных каналов потерь металлов. Весьма важным является выделение осмия и рения из богатых оборотных продуктов, так как с их возвращением в производственный цикл начинается их безвозвратное техногенное рассеяние.

Во второй половине 90-х годов в цехе редких металлов РГП «Жезказганредмет» внедрена технология извлечения осмия, рения и других ценных компонентов из межфазных экстракционных осадков редкометалльного цеха. Образцы получаемого порошкового осмия состоят преимущественно из изотопа осмий-187 (не менее 99,4%). Сегодня в ожидании потребителей осадок, содержащий около 20% рения, 20% органики, 20% серы и 0,2% осмия, выводится из процесса на складирование. Вместе с этим осадком выводится 2–5% рения от его количества в промывной кислоте, поступающей на экстракцию.

В Горном университете предложена оригинальная химико-металлургическая схема переработки «черных осадков», обеспечивающая получение товарного осмата калия (металлического осмия в порошке) [3]. При этом отработанные растворы гидрометаллургического вскрытия осмийсодержащего сырья содержат в значительных количествах рений (до 1,1 г/дм^3) на фоне заметных содержаний хрома (до 12 г/дм^3) и селена (до 1 г/л). Для извлечения рения предложена сорбция на высокоселективных ионитах.

В качестве альтернативы базовой экстракционной схеме целесообразно рассматривать сорбционную технологию извлечения рения и осмия из промывной кислоты. Например, согласно данным [4], выполненный сравнительный технико-экономический анализ двух схем – действующей на РГП «Жезказганредмет» экстракционной

схемы и разработанной сорбционной технологии свидетельствует о более высокой рентабельности и экологической безопасности сорбционной схемы.

Анализ современной сырьевой базы рения и осмия свидетельствует, что сульфидные медные руды в ближайшем будущем сохранят позиции одного из их основных минеральных источников. Ограниченность запасов руд предъявляет особые требования к разрабатываемым технологиям попутного концентрирования редких микрокомпонентов, непременным условием внедрения которых должно быть исключение безвозвратных потерь и предупреждение техногенного рассеяния рения и осмия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Металлургия осмия / Под ред. К. А. Большакова. – Алма-Ата.: Наука КазССР, 1981. – 187 с.

2. Загородняя А. Н. Распределение рения и осмия по продуктам переработки сульфидного медного сырья. / А. Н. Загородняя, З. С. Абищева, Т. Н. Букуров // Цветные металлы. – 1997. – № 9. – С. 47–50.

3. Грейвер Т. Н. Современное состояние и перспективы извлечения осмия при комплексном использовании различных видов сырья / Т. Н. Грейвер, Е. В. Попков, Ю. В. Андреев, Г. П. Мироевский, Г. В. Петров // Новые процессы в металлургии никеля, меди и кобальта. Теория и практика. – М.: Руда и металлы, 2000. – С. 11–18.

4. Гедгагов Э. И. Совершенствование технологических приемов очистки и разделения металлов на основе использования модифицированных и наноструктурированных сорбентов и их применение в промышленности / Э. И. Гедгагов // I Международный конгресс «Цветные металлы Сибири – 2009»: Сборник докладов.– Красноярск, 2009. – С. 401–409.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МИКРОКАПСУЛИРОВАННЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ ТБФ, Д2ЭГФК И ИХ СМЕСЕЙ С ДБ18К6 С ИОНАМИ СКАНДИЯ

А. Г. Широкова, Л. А. Пасечник, С. П. Яценко

ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН,
г. Екатеринбург, Россия

Экстракция с помощью микрокапсулированных экстрагентов является одним из современных и прогрессивных направлений извлечения металлов не только в аналитической химии, но и в цветной металлургии: при комплексной переработке сырья, при утилизации техногенных месторождений [1]. Для успешного перенесения этого процесса в промышленную область необходимо разностороннее изучение взаимодействия микрокапсулированных экстрагентов с ионами металлов. В настоящей работе в качестве экстрагентов были выбраны трибутилфосфат (ТБФ) и ди (2-этилгексил) фосфорная кислота (Д2ЭГФК), а также их смеси с дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6). Мониторинг процесса вели методом ИК-спектроскопии. Результаты представлены в таблице 1.

Микрокапсулирование проводили методом суспензионной полимеризации при одновременном формировании стирол-дивинилбензольной матрицы и наноразмерных объемов экстрагентов [2]. Инкапсулированное вещество удерживается в «холлах» в виде полимолекулярного адсорбированного слоя. Его жидкокапельное состояние, а также отсутствие химической связи с полимерным каркасом обуславливает улучшенные кинетические характеристики синтезированного материала. Механизм переноса ионов связан с перемещением их в «каналах» стирол-дивинилбензольного каркаса.

ИК-спектр инкапсулированного ТБФ представляет собой суперпозицию спектров ТБФ и сополимера, что свидетельствует об отсутствии их химического взаимодействия. Микрокапсулированный ТБФ при обработке его сернокислым раствором скандия, так же как и в растворителе [3], образует комплекс $[ТБФ \cdot H_3O]^+ \cdot [Sc(SO_4)_y] \cdot zHSO_4^-$ по гидратно-сольватному механизму. В щелочной среде взаимодействие P=O с гидратированным ионом скандия приводит к извлечению его по гидратному механизму $[ТБФ]] \cdot [Sc(H_2O)]^{3+}$.

При инкапсулировании Д2ЭГФК происходит значительное уменьшение ее гидратной оболочки. Контактирование МК–Д2ЭГФК с сернокислым раствором скандия приводит к образованию в «холлах» полимерной матрицы комплекса по катионному механизму, что, вероятно, можно объяснить как частичной потерей ее гидратной оболочки вследствие дегидратирующих свойств матрицы [4], так и экранированием полимером центров P=O.

Добавка ДБ18К6 в процессе инкапсулирования ТБФ и Д2ЭГФК ведет в первом случае к формированию аддукта ДБ18К6 · ТБФ за счет координации атомов фосфора кислородом $С_{алк}–О–С_{алк}$ –групп, а во втором – комплекса «хозяин-гость» за счет включения протона кислоты в полость краун-эфира.

В кислой среде МК–ДБ18К6/ТБФ регламентирует комплексообразование со скандием путем координации его атомами кислорода $С_{ар}–О–С_{алк}$ –групп с включением в кольцо ДБ18К6 и получением тройного комплекса ТБФ · ДБ18К6 · Sc. Из щелочной среды скандий координируется атомами кислорода P–O–C – групп в виде комплексных ионов $[Sc(H_2O)]^{3+}$ или $[Sc(OH)_n(H_2O)]^{(3-n)+}$ с образованием тройного комплекса иного состава: $ДБ18К6 \cdot ТБФ \cdot [Sc(OH)_n(H_2O)]^{(3-n)+}$.

Взаимодействие Sc^{3+} с МК-ДБ18К6/Д2ЭГФК проходит через комплексообразование иона металла за счет координации его $С_{алк}–О–С_{алк}$ – группами ДБ18К6, уже координировавшего протон Д2ЭГФК, при наличии в первой координационной сфере Sc^{3+} ионов SO_4^{2-} или HSO_4^-.

Таблица 1

Интерпретация полос поглощения ИК-спектров

№	Экстрагент в составе МК	Волновое число, $см^{-1}$			Отнесение
		МК	Sc-МК (кислая среда)	Sc-МК (щелочная среда)	
1.	ТБФ		1305, 1155, 875, 840		бидентатный ион SO_4^{2-}
			600, 565, 440		св. S-O-H
			2000–3500 (max 2480, 2600), 1710		H_3O^+
		1260	1220	1270	св. P=O
		980, 1020, 1055	970, 1015, 1045 перераспределение интенсивности	980, 1025, 1055 перераспределение интенсивностей	св. P-O-C
				1660, 3320–3160, 3440	координированная и слабосвязанная вода
2.	Д2ЭГФК	1700, 2000–2500			H_3O^+
			1650, 3480		слабосвязанная вода
		2600–3150	2600–3150		молекул. вода с водородными связями
		1235	1235		св. P=O
		1042	1040		св. P-O-
			1150, 850, 710, 570, 470		ион HSO_4^-
3.	ДБ18К6/ ТБФ	1010, 1045		1020, 1060	св. P-O-C
				1175	HO^-
		1130		уменьшение интенсивности	св. $C_{алк}$-O-$C_{алк}$
		1225	1215	уменьшение интенсивности	св. $C_{ар}$-O-$C_{алк}$
		1250	1240 уменьшение интенсивности	уменьшение интенсивности	
			1150, 940, 840, 590, 610		искаженный ион SO_4^{2-}
4.	ДБ18К6/ Д2ЭГФК		1150, 870, 845, 830, 555, 440		бидентатный ион SO_4^{2-}
			1650, 200–3650, 3490		свободная и связанная вода, H_3O^+
		1100–900	1100–900		св. $C_{алк}$-O-$C_{алк}$
		800–700	800–700 уменьшение интенсивности		
		1120	1110		

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума УрО РАН и Минобрнауки РФ (ГК № 12.527.11.011).

ЛИТЕРАТУРА

1. H.Yoshirava et al. J. Chem.Eng. Japan. 1993. V.25. № 2. Pp. 198–204.

2. Широкова А.Г., Яценко С.П. Патент РФ № 2395529. 2010.

3. Коровин В.Ю., Рандаревич С.Б., Бодарацкий С.В., Трачевский В.В. Журн. неорган. хим. 1990. Т. 35. № 9. С. 2404–2408.

4. Евсеев Н.К., Туранов А.Н., Резник А.Н. и др. Журн. приклад. химии. 1997. Т. 70. № 9. С. 1443–1445.

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ РАЗДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В СИСТЕМАХ С ДИ (2-ЭТИЛГЕКСИЛ) ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ И ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЦЕССА ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ РЗМ

В. И. Кузьмин, С. Н. Калякин, М. Н. Лескив

ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН,
г. Красноярск, Россия

Введение

В непрерывных процессах «экстракция – реэкстракция» основные изменения в системе происходят в водной фазе исходного технологического и реэкстрагирующего растворов, а органическая фаза в цикле не претерпевает изменений и, фактически, является лишь селективным переносчиком извлекаемого элемента (рис. 1).

В современных процессах компоненты органического экстрагента находятся в одной и той же фазе, и управление извлечением элементов осуществляется за счет изменения составов водных растворов. Лишь в отдельных случаях при экстракции наблюдается образование третьей фазы (образование малорастворимых органических соединений, второй жидкой органической фазы, мицеллярных растворов) с разделением органических компонентов экстрактов по двум или нескольким фазам. В экстракционных технологиях образование «третьей фазы» всегда считалось нежелательным и осложняющим процессом. Практическое применение «трехфазной экстракции» (ТФЭ) ограничено отдельными примерами очистки экстрагентов, изготовления ультратонких порошков и аналитических методик.

Анализ ТФЭ показывает, что этот процесс можно использовать для значительного повышения эффективности экстракции (глубины извлечения и степени концентрирования продуктов экстракции), а именно для разработки принципиально новых методов управления непрерывными процессами «экстракции-реэкстракции», заключающихся в целенаправленном изменении состава органической фазы. В частности, разделение многокомпонентного органического раствора экстрагента на составные компоненты за счет ТФЭ позволяет реализовать катионообменную экстракцию на стадии извлечения металла и бинарную – на стадии реэкстракции (рис. 2).

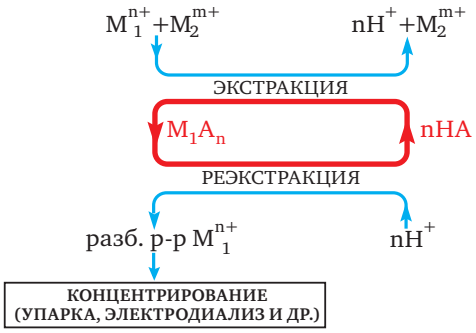


Рис. 1. Традиционная схема экстракционного процесса

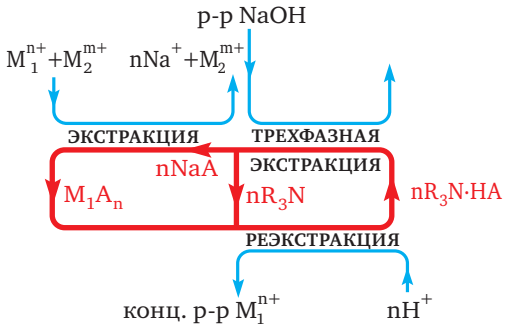


Рис. 2. Схема процесса с использованием ТФЭ

Возможности нового процесса исследовались на примере извлечения и концентрирования редкоземельных элементов с использованием ди (2-этилгексил) фосфорной кислоты (Д2ЭГФК).

Выбор данной системы обусловлен чрезвычайной актуальностью проблемы восстановления редкоземельного производства и создания новых эффективных технологий извлечения и разделения РЗМ. Эти задачи невозможно решить без жидкостной экстракции. Д2ЭГФК является одним из наиболее эффективных известных экстрагентов РЗМ. Однако использование ее для разделения осложнено проблемой реэкстракции металлов из органической фазы.

Результаты и их обсуждение

Для систем «Д2ЭГФК – органический растворитель» разделение компонентов органической фазы достигается переводом Д2ЭГФК в натриевую форму при контактировании с водными растворами гидроксида натрия. В системах «Д2ЭГФК – органический растворитель – триоктиламин (R_3N)» такая обработка приводит к отделению натриевой соли Д2ЭГФК от раствора амина.

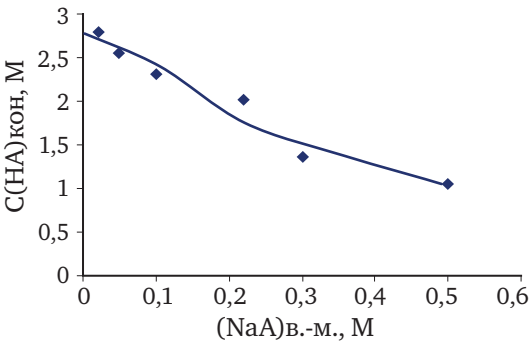


Рис. 3. Зависимость степени концентрирования экстрагента от исходной концентрации НА

Поскольку Д2ЭГФК имеет достаточно объемные углеводородные радикалы, то образующаяся при щелочной обработке натриевая соль Д2ЭГФК не растворяется в водной фазе, а выделяется в новую фазу – водно-мицеллярный раствор. Глубина извлечения китионообменного экстрагента в эту фазу превышает 97%. Степень концентрирования экстрагента достигает 50 и более раз. Содержание катионообменного экстрагента в органической фазе разбавителя не превышает 10^{-3} М. Мицеллы натриевой соли Д2ЭГФК солюбилизируют органический разбавитель, в этой связи при подкислении раствора выделяется не 100% органическаой кислоты, а ее 60–90% раствор (1–2,8 М) (рис. 3).

Фаза, содержащая натриевую соль экстрагента, является типичным мицеллярным раствором типа «масло в воде» (прямые мицеллы) и опалесцирует; при подкислении системы мицеллы разрушаются. Мицеллоообразование в системе изучено методами ^{1}Н – ЯМР спектроскопии (Bruker Avance III 600; ^{1}Н (600, 13 МГЦ)); фотон-корреляционной спектроскопии (90Plus фирмы Brookhaven Inst., США, Lasermax – 35 мВт, длина волны 658 нм); кондуктометрии (анализатор Анион 4100).

Выделенные на стадии ТФЭ органические компоненты используют далее для извлечения, концентрирования и разделения металлов: первый в виде концентрированного раствора органической кислоты или непосредственно в виде ее натриевой соли – для экстракции катионов металлов, второй – разбавитель (в том числе содержащий триоктиламин) для разбавления экстрактов на стадии реэкстракции с целью подавления извлечения металлов в органическую фазу и улучшения показателей реэкстракции металлов.

Определены коэффициенты межфазного распределения РЗМ от pH водного раствора для выделенных из водно-мицеллярных растворов Д2ЭГФК, а также растворов, полученных смешиванием экстрактов со второй органической фазой (разбавленные растворы Д2ЭГФК или бинарные экстрагенты на основе солей Д2ЭГФК с триоктиламином). Рисунок 4 (1 – экстракция РЗМ Д2ЭГФК, C_{HA} = 1,5 М; 2 – экстракция РЗМ Д2ЭГФК с 50% добавки амина, C_{HA} = 0,36 М) – зависимости коэффициента распределения некоторых металлов (La, Eu, Lu) от pH системы.

По рисунку 4.1 видно, что лантаноиды (на примере La, Eu, Lu) извлекаются из кислых сред с высокими коэффициентами распределения. В кислых растворах (pH около 1) зависимости практически параллельны друг другу, при этом коэффициенты разделения соседних пар металлов варьируются от 1,5 до 3; тангенс угла наклона прямых в этой области близок к 3, что соответствует заряду лантаноидов. В менее кислой области pH (около 2–2,5 ед.) зависимости приближаются друг к другу, и коэффициенты разделения металлов становятся близкими к 1, что обусловлено влиянием микроэмульсий экстрактов в водной фазе на фоне малых концентраций лантаноидов. При введении в систему органического основания (триоктиламина), что демонстрирует стадию реэкстракции металла, происходит резкое снижение коэффициентов распределения металлов и изменение формы зависимостей. На рисунке 4.2 приведена зависимость lg D для 3 лантаноидов (La, Eu, Lu) от равновесных значений pH растворов для системы с 50% содержания амина от Д2ЭГФК. Как видно из приведенных зависимостей, в области pH растворов от 0,5 до 2,5 ед. наблюдаются низкие коэффициенты распределения металлов. При увеличении количества триоктиламина в системе экстракция металлов

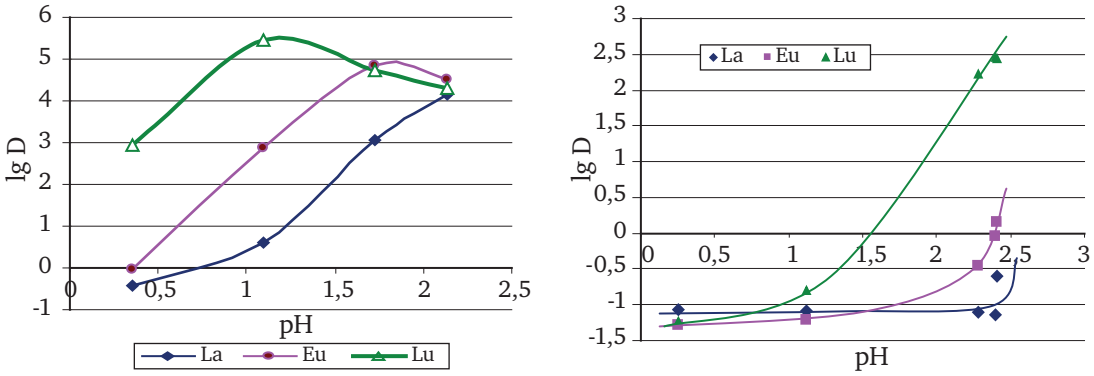


Рис. 4. Зависимости lg D от pH для систем:
1 – Д2ЭГФК, с = 1,5М; 2 – Д2ЭГФК + 50 % R_3N, с = 0,36М

подавляется еще больше – снижение D составляет 10^4–10^5 раз по сравнению с Д2ЭГФК, что позволяет проводить реэкстракцию металлов очень эффективно.

В непрерывном экстракционном процессе металлы извлекаются посредством ряда межфазных химических превращений (1–4) (пример с использованием амина). Глубина извлечения и высокая степень концентрирования металлов достигаются, с учетом восстановления экстрагента в первоначальное состояние в результате объединенной межфазной реакции (5), фактически, за счет реакции нейтрализации щелочи кислотой.

Экстракция: $M^{n+}_{(в-1)} + nHA_{(о-1)} \rightarrow nH^{+}_{(в-1)} + MA_{n(о-1)}$. (1)

Реэкстракция: $MA_{n(о-1)} + nR_3N_{(о-2)} + nH^{+}_{(в-2)} \rightarrow M^{n+}_{(в-2)} + nR_3NHA_{(о-3)}$. (2)

Трехфазная экстракция (регенерация экстрагента):

$R_3NHA_{(о-3)} + (Na^{+} + OH^{-})_{(в-3)} \rightarrow R_3N_{(о-2)} + NaA_{(в-м)} + H_2O$, (3)

$NaA_{(в-м)} + H^{+}_{(в-4)} \rightarrow HA_{(о-1)} + Na^{+}_{(в-4)}$. (4)

Межфазные химические превращения в цикле «экстракция – реэкстракция»:

$M^{n+}_{(в-1)} + nH^{+}_{(в-2)} + n\,(Na^{+} + OH^{-})_{(в-3)} + nH^{+}_{(в-4)} \rightarrow nH^{+}_{(в-1)} + M^{n+}_{(в-2)} + Na^{+}_{(в-4)} + H_2O$. (5)

где символы $_{(в\text{-}i)}$ и $_{(о\text{-}j)}$ или $_{(в\text{-}м)}$ обозначают принадлежность компонента к какой-либо водной, органической или водно-мицеллярной фазам.

Таким образом, использование разделения органической фазы на отдельные компоненты ТФЭ позволяет реализовать уникальный процесс, когда экстракцию металла проводят концентрированным раствором органической кислоты, что обеспечивает глубокое извлечение металла из технологического раствора. На стадии реэкстракции органическую фазу, содержащую металл, смешивают с раствором органического основания (амина), поступающего со стадии ТФЭ. При этом реализуются условия образования исходной устойчивой соли органической кислоты с органическим основанием, что обеспечивает эффективное вытеснение металла из органической фазы в водную и его концентрирование. Далее органическую фазу вновь направляют на ТФЭ для разделения органических компонентов.

Выводы

1. Показана возможность использования ТФЭ для разделения органической фазы на отдельные компоненты с целью повышения эффективности стадий экстракции и реэкстракции металлов.

2. Применение ТФЭ в системах с Д2ЭГФК для извлечения РЗМ позволяет изменить коэффициенты распределения металлов на стадиях экстракции и реэкстракции на 4–5 порядков, что обеспечивает возможность глубокого (до 98 %) извлечения РЗМ из кислых растворов и получения достаточно концентрированных реэкстрактов РЗМ (0,1–0,5 М). ТФЭ позволяет устранить проблемы использования концентрированных растворов Д2ЭГФК (до 2М) для разделения РЗМ.

Работа выполнена в рамках проекта Сколково «Разработка комплексного энергоэкономичного процесса переработки редкоземельных железомарганцевых руд» и проекта фундаментальных исследований СО РАН № 40.

СОРБЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

Г. В. Петров, Ю. В. Андреев, А. Ю. Спыну

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»,
г. Санкт-Петербург, Россия

Переработка ренийсодержащих медных концентратов по традиционной пирометаллургической технологии сопровождается попутным концентрированием рения и осмия в богатых промпродуктах сернокислотного производства. Повышение сквозного извлечения рения и селена из промывной кислоты может быть достигнуто за счет дополнительной переработки сбросных сульфатных растворов, образующихся при гидрометаллургической переработке межфазных осмиевых осадков экстракционного передела. В статье отражены результаты исследований сорбционного метода выделения рения из сернокислых хромсодержащих растворов.

В процессе пирометаллургической переработки ренийсодержащих медных концентратов благодаря высокой летучести кислородных соединений рений и в меньшей степени осмий возгоняются и переходят в газовую фазу. При мокрой очистке конвертерных и электропечных газов, поступающих в сернокислотное производство, металлы неравномерно распределяются между промывной кислотой и сернокислотным шламом.

В настоящее время действующие схемы медеплавильных заводов, использующих ренийсодержащее сырье, предусматривают переработку шлама и промывной кислоты сернокислотного производства, являющихся концентраторами редких и благородных металлов [1]. Промывная кислота сернокислотного цеха содержит 0,1–0,5 г/л рения и до 500 г/л H_2SO_4, а также примеси меди, цинка, железа, мышьяка и служит основным источником получения рения по экстракционной технологии с получением товарного перрената аммония. При реэкстракции рения аммиаком осмий также извлекается из органической фазы и переходит в реэкстракт. Из реэкстракта после упаривания осаждается перренат аммония, в котором содержание осмия незначительно, маточный раствор возвращается в процесс. В рениевой технологии происходит накопление осмия в «черных осадках», возникающих на границе раздела фаз в экстракционных колоннах. Межфазные осадки образуются в малых количествах, содержат, наряду с рением, до 4000–5000 г/т осмия и рассматриваются как один из перспективных источников для его возможного извлечения.

При гидрометаллургической переработке «черных осадков», ориентированной на получение товарных осмиевых продуктов, образуются сернокислотные растворы, содержащие в значительных количествах рений (до 1 г/дм^3) на фоне заметных содержаний хрома (до 12 г/дм^3) и селена (до 0,5 г/дм^3). Высокое содержание рения в отработанных растворах, поступающих на обеззараживание и сброс, предопределяет безвозвратное техногенное рассеяние рения и обусловливает необходимость разработки эффективных методов концентрирования рения.

Учитывая специфику образующихся насыщенных растворов, исследованы сорбционные свойства высокоосновных анионитов АВ-17–10П и АМП, а также низкоосновной смолы АН-105–12П. Подготовка сорбентов проводилась стандартными методами. Навеска смолы АМП для отмывания ионов железа и набухания трижды заливалась раствором соляной кислоты (1:3) и выдерживалась в течение суток до исчезновения желтой окраски сорбента. Далее после промывки в течение двух часов смола для перевода в SO_4^{2-} форму обрабатывалась раствором 500 г/дм^3 серной кислоты и промывалась до слабокислой реакции.

Навески остальных смол заливались раствором 250 г/дм^3 хлорида натрия и выдерживались сутки. Далее смолы дважды по 1 часу обрабатывали 5-процентным раствором соляной кислоты. Затем иониты заливались 5-процентным раствором серной кислоты, выдерживались сутки для перевода его в SO_4^{2-} форму, и после декантации смолу промывали водой до слабокислой реакции.

Емкостные свойства сорбентов изучались в статистических условиях на модельных и реальных технологических растворах. Модельные растворы содержали рений, вводимый в виде перрената калия, и вариантное количество серной кислоты в pH области. В реальных растворах, откорректированных по pH, содержание основных элементов колебалось в пределах (г/дм^3): 20–50 Cr; 0,1–0,9 Re. Изучалось влияние исходного содержания рения в растворе (10–500 мг/дм^3), кислотности растворов (pH 1–4), продолжительности сорбции (0,5–6 часов) и отношения ж: т = (200:1) ÷ (1000:1).

Извлечение рения из модельных растворов и его содержание в сорбенте для всех испытанных анионитов возрастает с повышением pH (рис. 1). Кинетические кривые (рис. 2) свидетельствуют о том, что в отсутствии равновесия за шесть часов наиболее эффективно сорбция осуществляется на смоле АВ-17–10П. При увеличении продолжительности к показателям сорбции на сорбенте АВ-17–10П приближаются результаты на низкоосновной смоле АН-105–12П. Полученные опытные результаты позволяют для испытанных сорбентов составить ряд убывания относительного извлечения рения: АВ-17–10П > АМП > АН-105–12П.

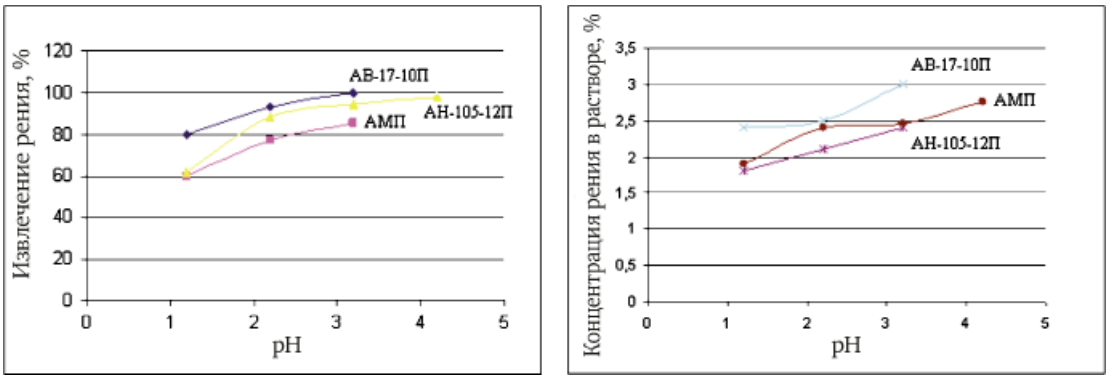


Рис. 1. Влияние pH на сорбцию рения
Условия: расход сорбента 1 г/дм^3= 30 мг/дм^3, 20 °С, 2 часа

Анализируя зависимости содержания рения в смолах от его равновесного содержания в растворах (pH = 1,1–1,2; время контакта 4 часа), можно отметить, что начальные участки зависимостей для всех сорбентов линейны, и емкостные характеристики низкоосновного ионита АН-105–12П близки к высокоосновным ионитам (рис. 3).

На пористых смолах – сильноосновном анионите АВ-17–10П и низкоосновном АН-105–12П – на модельных растворах были сняты изотермы сорбции в диапазоне равновесных концентраций до 300 мг/дм^3 рения при значении pH, равном 1, 2 и 3. В пределах равновесных концентраций рения, не превышающих 15–20 мг/дм^3, только начальные участки изотермы линейны. Изотермы сорбции выпуклы

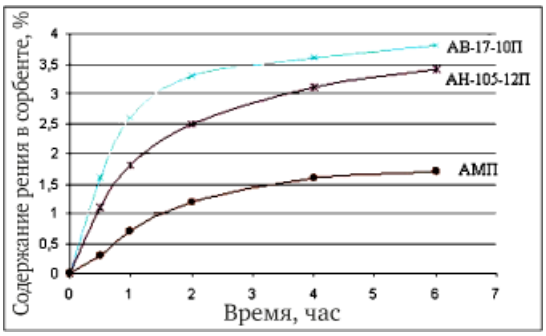


Рис. 2. Влияние продолжительности на сорбцию рения.Условия: расход сорбента 1 г/дм^3= 30 мг/дм^3, 20 °С, pH = 1,2

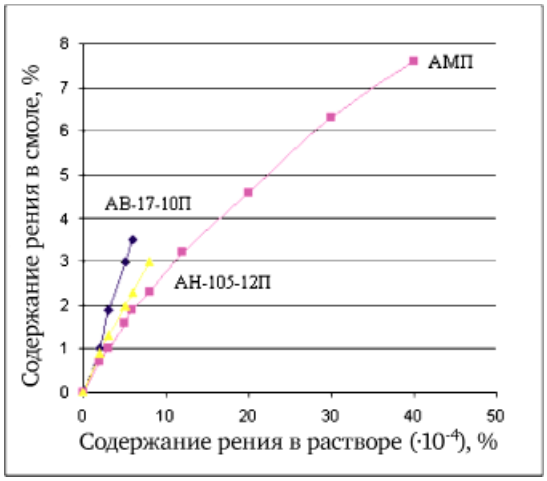


Рис. 3. Влияние на сорбцию исходной концентрации рения в растворах. Условия опытов: τ = 4 часа, pH = 1,1–1,2, навеска сорбента 1 г/дм^3, температура 20 °С

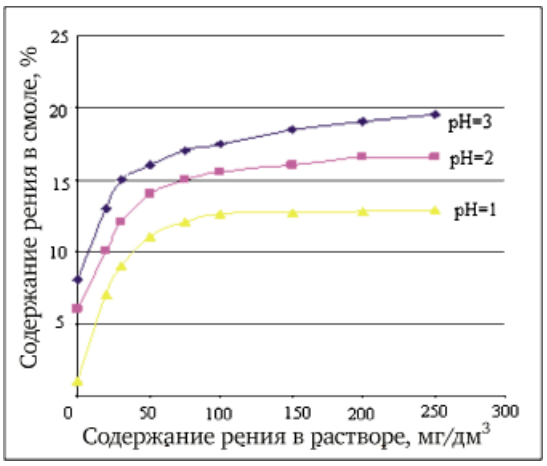


Рис. 4. Изотерма сорбции рения на смоле АН-105–12П

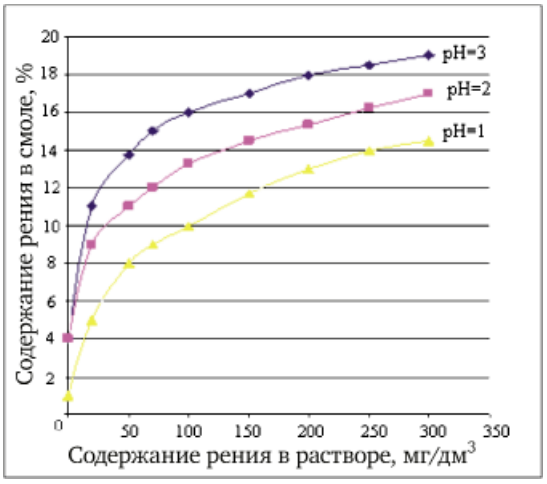


Рис. 5. Изотерма сорбции рения на смоле АВ-17–10П

и, следовательно, позволяют получать повышенную емкость из бедных растворов, что весьма перспективно для извлечения рения из технологических растворов (рис. 4, 5).

Статистическая объемная емкость смол зависит от кислотности раствора, значительно возрастая с увеличением pH в исследованном интервале, и для обеих смол характеризуется близкими величинами. Так, СОЕ при pH=3 и равновесной концентрации рения 25 мг/дм^3 для анионитов АН-105–12П и АВ-17–10П равны 15,2 и 11,8 % соответственно. Изотермы сорбции рения на смолах АН-105–12П и АВ-17–10П линейны и имеют одинаковый угловой коэффициент, равный 0,47 (рис. 6, 7). В логарифмических координатах линейная область расширяется, что позволяет описать зависимость логарифма содержания рения в смоле как функцию от логарифма содержания рения в равновесном растворе следующими уравнениями:

pH	АН-105–12П	АВ-17–10П
1	$\lg\bar{C} = 2{,}07 + 0{,}47 \lg C$	$\lg\bar{C} = 1{,}89 + 0{,}47 \lg C$
2	$\lg\bar{C} = 2{,}26 + 0{,}47 \lg C$	$\lg\bar{C} = 2{,}15 + 0{,}47 \lg C$
3	$\lg\bar{C} = 2{,}48 + 0{,}47 \lg C$	$\lg\bar{C} = 2{,}37 + 0{,}47 \lg C$

Как видно из рис. 6, для смолы АН-105–12П экспериментальные точки адекватно описываются выбранными уравнениями. Напротив, для анионита АВ-17–10П линейная зависимость в рассмотренном диапазоне концентраций наблюдается только при pH = 1, а при pH, равном 2 или 3, экспериментальные точки значительно отклоняются от линейных зависимостей (рис. 7).

Проведя несложные преобразования, получим:

$$\lg\bar{C} = 0{,}47 \lg C + \text{a}; \quad (1)$$

$$\lg\frac{\bar{C}}{C^{0{,}47}} = \text{a}; \quad (2)$$

$$\lg\frac{\bar{C}^2}{C} \approx 10^a = const. \quad (3)$$

Такая зависимость позволяет предположить следующее уравнение обменного равновесия:

$$(HReO_4)_2 + R_2SO_4 = 2RReO_4 + H_2SO_4 \quad (4)$$

Для смол АН-105–12П, АВ-17–10П и АМП в статистических условиях была изучена кинетика сорбции. На аниоците АН-105–12П в полулогарифмических координатах наблюдается линейная зависимость, характерная для процессов, лимитирующихся внешней диффузией (рис.8). В полулогарифмических координатах для высокоосновных смол наблюдаются значительные отклонения от линейности, характерные для перехода в гелевую кинетику, причем скорость сорбции на смоле АВ-17–10П в первый момент времени выше, чем на АН-105–12П, а затем резко тормозится, несмотря

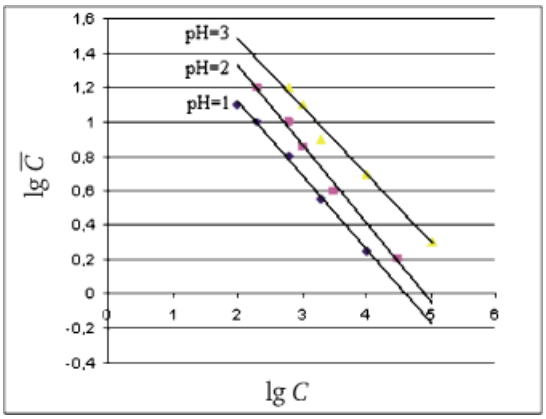


Рис. 6. Изотерма сорбции рения на ионите АН-105–12П

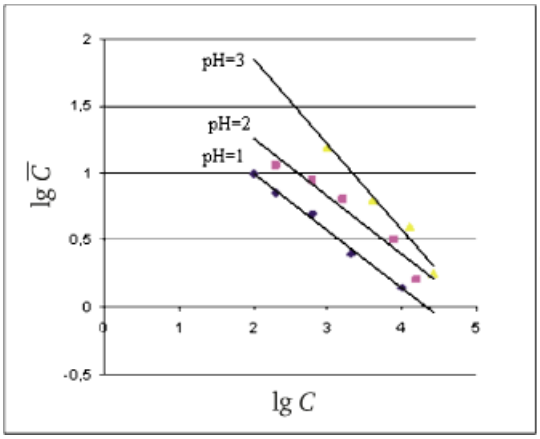


Рис. 7. Изотерма сорбции рения на ионите АВ-17–10П

на низкие содержания рения в сорбенте. Для смолы АМП скорость сорбции, по сравнению с АН-10–12П, ниже даже в начальный период и также резко тормозится во времени в связи с переходом в гелевую кинетику.

Учитывая, что лимитирующей стадией сорбции рения на смоле АН-105–12П является внешняя диффузия и коэффициент распределения рения при pH = 2 достаточно велик (около 10000), принципиально возможно использование больших скоростей пропускания раствора через ионообменные колонны в динамическом режиме сорбции.

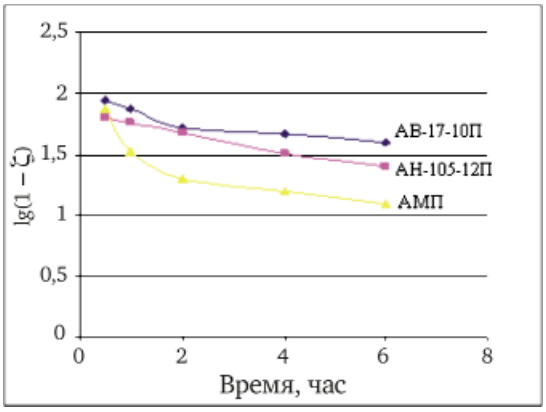


Рис. 8. Кинетика сорбции рения на различных анионитах

Резюмируя, можно отметить, что низкоосновная смола АН-105–12П, а также сильноосновные смолы АВ-17–10П и АМП обладают высокой емкостью по рению, причем при повышении pH раствора емкость всех изученных анионитов возрастает. При сорбции рения на пористой низкоосновной смоле АН-105–12П лимитирующей стадией процесса является внешняя диффузия, в то время как на высокоосновных сорбентах АВ-17–10П и АМП наблюдается переход во внутридиффузионную область при содержании рения значительно ниже СОЕ. Изотермы сорбции на смолах АН-105–12П и АВ-17–10П в широком диапазоне равновесных концентраций рения и pH=1–3 выпуклы, что позволяет получать повышенную емкость из низкоконцентрированных рениевых растворов. В заключение следует также отметить, что в настоящее время на рынке ионообменных смол появились новые типы сорбентов, в том числе имеющие высокую селективность по отношению к рению в кислой среде (например, компании «Purolite»), что обусловливает целесообразность продолжения исследований по выбору максимально эффективного ионита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грейвер Т. Н. Современное состояние и перспективы извлечения осмия при комплексном использовании различных видов сырья / Т. Н. Грейвер, Е. В. Попков, Ю. В. Андреев, Г. П. Мироевский, Г. В. Петров // Новые процессы в металлургии никеля, меди и кобальта. Теория и практика. – М.: Руда и металлы, 2000. – С. 11–18.

ИОННАЯ ФЛОТАЦИЯ КАТИОНОВ ИТТРИЕВОЙ ГРУППЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

О. Л. Лобачева, Н. В. Джевага, Д. Э. Чиркст

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»,
г. Санкт-Петербург, Россия

Редкоземельные металлы и их соединения приобретают все большее значение для модернизации современных технологий. РЗМ в виде смеси оксидов применяются в металлургической, стекольной и керамической отраслях промышленности. Из индивидуальных РЗМ наиболее широко используются цериевые лантаноиды (церий, неодим) и часть иттриевых (самарий, европий, гадолиний).

Наибольшим спросом на мировом рынке пользуются индивидуальные РЗМ. В России основным источником редкометального сырья являются лопаритовые руды Ловозерского месторождения [1, 2]. Поэтому необходимо создание технологии по получению широкого ассортимента индивидуальных редкоземельных элементов.

В настоящее время методы поверхностного разделения веществ широко используются для извлечения и разделения ионов редкоземельных металлов (РЗМ) [3]. Кроме того, для производства концентратов, содержащих 60–70 % смешанных РЗМ в виде оксидов, добываемая руда перерабатывается в основном с использованием флотационной технологии [4]. Поверхностно-активные вещества, применяемые в процессе флотации, представляют собой молекулы, в состав которых входит гидрофильная и гидрофобная части, обычно представленные ионогенной функциональной группой и органическим радикалом с большим числом атомов углерода.

Для осуществления ионной флотации в исходный раствор вводят пузырьки газа и собиратель. Последний образует в растворе поверхностно-активные ионы, заряд которых по знаку противоположен заряду извлекаемого иона. Соединение поверхностно-активных и извлекаемых ионов концентрируется на поверхности газовых пузырьков и выносится ими в пену [5].

В данной работе исследовалось распределение ионов редкоземельных элементов иттриевой группы – Y^{+3}, Yb^{+3}, Er^{+3} в системе «водный раствор – пенная фаза», образованных модельными растворами нитратов их солей и додецилсульфатом натрия.

Ранее установлено [6], что при экстракции РЗМ трибутилфосфатом (ТБФ) из нитратных растворов коэффициенты разделения изменялись в пределах 1,1–1,4. В работе [7] отмечено, что добавление хлоридов концентрации 0,1–0,15 М снижает коэффициент распределения при экстракции нафтеновой кислотой из-за образования хлорокомплексов, которые не экстрагируются. Ввиду различной прочности хлорокомплексов это понижение различно, и, следовательно, коэффициент разделения Ce/Y возрастает от 1,5 до 14. Разработан способ увеличения коэффициента разделения РЗМ путем изменения анионного состава водной фазы [8]. Поэтому представляет интерес изучение влияния хлорид-ионов на процесс ионной флотации.

Флотацию проводили в лабораторной флотационной машине марки 137 В-ФЛ с емкостью ячейки 1 $дм^3$ в течение 5 минут [9]. В качестве модельных использовали 0,001 М растворы нитратов эрбия, иттрия и иттербия. Объем раствора равен 200 мл. В качестве поверхностно-активного вещества добавляли сухой додецилсульфат натрия (NaDS) до концентрации 0,003 М. В исходный раствор добавляли также хлорид натрия в количестве, соответствующем концентрации 0,01 и 0,05 М. При концентрации NaCl 0,1 М флотация лантаноидов практически полностью подавляется. Полученные пенный и камерный продукты разделяли и анализировали. Пену разрушали действием 1 М серной кислоты. Концентрацию РЗМ определяли фотометрическим методом с арсеназо III [10], концентрацию хлорид-ионов – методом меркуриметрического титрования со смешанным индикатором (спиртовый раствор 0,5 мас. % дифенилкарбазида и 0,05 мас. % бромфенолового синего) [11], концентрацию додецилсульфат-иона

(DS^-) – методом потенциометрического титрования 0,002 М раствором хлорида цетилтриметиламмония с ионоселективным электродом, состоящим из хлорсеребряного-ЭВЛ-1М3, помещенного в раствор NaDS и NaCl, и мембраны, селективной к иону DS^-. Мембрана была изготовлена в лаборатории ионометрии кафедры физической химии СПбГУ [12].

Коэффициенты распределения катионов металлов между пенным и камерным продуктами рассчитывали по отношению $[Me^{3+}]$ (Er^{3+}, Y^{3+}, Yb^{3+}) в пенном продукте к концентрации $[Me^{3+}]$ в камерном остатке соответственно формуле [13]

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}} \quad (1)$$

и коэффициенты разделения

$$K_{Me_1/Me_2} = \frac{D_{Me_1}}{D_{Me_2}}. \quad (2)$$

Результаты представлены в таблицах 1–3. На рис. 1–3 изображены зависимости коэффициентов распределения от pH при различных концентрациях хлорида натрия для катионов иттрия, эрбия и иттербия.

Таблица 1

Коэффициенты распределения эрбия (3+) в процессе ионной флотации в водных растворах, содержащих NaCl

$C_{NaCl} = 0$		$C_{NaCl} = 0{,}01$ М		$C_{NaCl} = 0{,}05$ М	
pH	D	pH	D	pH	D
1,76	4,73	5,68	3,71	6,00	4,01
3,06	4,38	6,00	5,01	6,28	4,01
3,49	3,97	6,31	198,00	6,58	3,95
4,24	3,63	6,70	257,14	6,81	11,20
5,20	7,88	7,12	114,71	7,13	3,46
5,35	6,67	7,40	6,62	7,42	1,69
6,19	11,94	7,87	3,45	7,78	2,12
6,43	566,67	8,54	0,58	8,15	1,55
6,52	606,25			8,42	0,98
7,30	630,00			8,68	1,25
8,40	693,75				
9,27	700,00				

Таблица 2

Коэффициенты распределения иттрия (3+) в процессе ионной флотации в водных растворах, содержащих NaCl

$C_{NaCl} = 0$		$C_{NaCl} = 0{,}01$ М		$C_{NaCl} = 0{,}05$ М	
pH	D	pH	D	pH	D
2,99	8,96	3,92	3,41	5,17	3,08
3,65	8,41	4,50	4,58	6,40	3,10
4,10	9,41	5,13	4,28	7,03	9,42
4,59	11,17	6,03	3,81	7,40	7,23
5,10	12,57	6,72	3,87	7,87	4,47
6,12	30,46	7,41	279,34	8,53	1,13
6,67	264,48	7,80	379,49		
6,95	855,64	8,11	50,60		
7,99	736,18	8,50	8,39		
		8,97	3,12		

Таблица 3

Коэффициенты распределения иттербия (3+) в процессе ионной флотации в водных растворах, содержащих NaCl

C_{NaCl} = 0		C_{NaCl} = 0,01 М		C_{NaCl} = 0,05 М	
pH	D	pH	D	pH	D
5,03	9,51	5,86	3,10	6,02	1,88
5,50	9,22	6,30	7,31	6,33	2,84
6,00	13,77	6,85	20,76	6,71	12,44
6,40	95,42	7,36	48,35	7,47	1,36
7,06	281,39	7,85	7,63	7,83	0,52
7,38	365,37	8,57	4,00	8,20	0,53
8,30	403,74			8,40	0,61
9,10	318,41			8,85	0,70

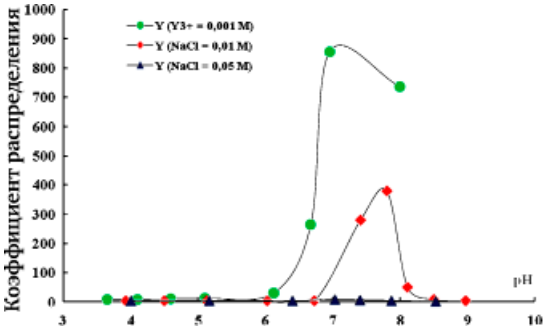


Рис. 1. Зависимость $К_{распр}$ иттрия от pH при различных концентрациях хлоридов

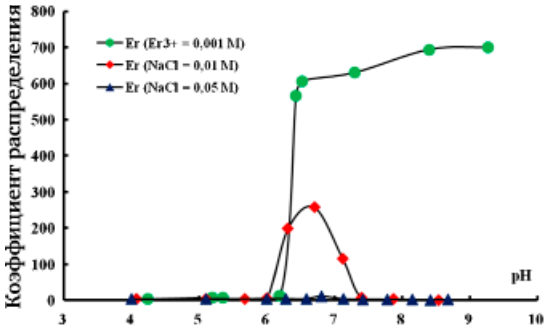


Рис. 2. Зависимость $К_{распр}$ эрбия от pH при различных концентрациях хлоридов

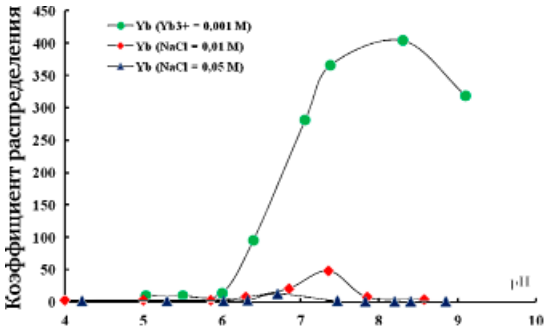


Рис. 3. Зависимость $К_{распр}$ иттербия от pH при различных концентрациях хлоридов

Для объяснения причин подавления флотации при увеличении концентрации хлоридов и смещения pH извлечения в область более высоких значений [14] необходимо определить форму флотируемых комплексов. Сопоставив значения pH комплексообразования, т.е. pH, при которых начинается образование комплексов $MeOH^{2+}$или $Me(OH)_2^+$, и pH гидратообразования [15] со значением pH максимального извлечения [таблица 4], приходим к следующим выводам. У иттрия, иттербия и эрбия две ступени комплексообразования – $MeOH^{2+}$и $Me(OH)_2^+$ соответственно. Поэтому при флотации катионов этих металлов в пену извлекаются гидроксокомплексы следующего состава: $MeOH(DS)_2$, $Me(OH)_2DS$, $Me(OH)_3$. Исключением является иттрий, у которого pH_{hydr} выше pH максимального извлечения и поэтому не происходит извлечения гидроксидов.

С ростом концентрации хлорида натрия у катионов исследуемых редкоземельных металлов наблюдается повышение значений pH начала извлечения и pH максимального извлечения. Исключением в ряду рассматриваемых элементов является иттербий.

Влияние хлорид-ионов на коэффициент распределения определили путем сравнения констант нестойкости хлорокомплексов и гидроксокомплексов [таблица 5]. Первые были рассчитаны по формуле:

$$\Lambda_f G^0_{298}\left\{MeCl^{2+}\right\} = \Lambda_f G^0\left\{Me^{3+}\right\} + \Lambda_f G\left\{Cl^-\right\} + R\cdot T\cdot \ln K_n. \qquad (3)$$

Таблица 4

Зависимость коэффициентов распределения РЗМ от pH извлечения и концентрации хлорида натрия

Название элемента	Y	Er	Yb
$pH_{compl}Me(OH)_2^+$	6,30	5,72	5,79
$pH_{compl}Me(OH)_2^+$	6,97	6,21	6,30
pH_{hydr}	7,20	6,44	6,56
$C_{NaCl} = 0$			
коэффициент распределения	855,64	606,25	403,74
pH максимального извлечения	6,95	6,52	8,30
pH начала извлечения	6,12	6,19	6,00
$C_{NaCl} = 0{,}01$ М			
коэффициент распределения	379,49	257,14	48,35
pH максимального извлечения	7,80	6,70	7,36
pH начала извлечения	6,72	6,00	5,86
$C_{NaCl} = 0{,}05$ М			
коэффициент распределения	9,42	11,20	12,44
pH максимального извлечения	7,03	6,81	6,71
pH начала извлечения	6,40	6,58	6,02

Выразив из уравнения константу нестойкости, получили:

$$K_n = e^{-\frac{\Delta_{compl}G^0_{298}}{R \cdot T}}. \quad (4)$$

Энергии Гиббса образования гидроксокомплексов и катионов лантаноидов в водном растворе принимали согласно базе данных [16].

Таблица 5

Константы нестойкости гидроксокомплексов и хлорокомплексов РЗМ

Соединение	K_n	$\Delta_{compl}G^0_{298}$, кДж/моль	Соединение	K_n	$\Delta_{compl}G^0_{298}$, кДж/моль
YCl^{2+}	0,054	- 7,22	$Y(OH)^{2+}$	$1{,}56 \cdot 10^{-8}$	- 44,56
$ErCl^{2+}$	0,083	- 6,16	$Er(OH)^{2+}$	$4{,}09 \cdot 10^{-9}$	- 47,88
$YbCl^{2+}$	0,110	- 5,46	$Yb(OH)^{2+}$	$4{,}99 \cdot 10^{-9}$	- 47,39

Согласно таблице 5, константы нестойкости гидроксокомплексов Y^{3+}, Er^{3+} и Yb^{3+} примерно равны. Меньшей прочностью отличается $Y(OH)^{2+}$. Наиболее прочным хлорокомплексом является YCl^{2+}, а наименее прочным – $YbCl^{2+}$. Этим фактом объясняется значительное понижение коэффициентов распределения при ионной флотации иттрия, т. к. его катионы связываются в прочный хлорокомплекс, который не флотируется, и понижение значений pH начала извлечения и pH максимального извлечения у иттербия при увеличении концентрации хлоридов.

Таким образом, в процессе ионной флотации лантаноидов при добавлении хлорид-ионов наблюдается тенденция к снижению коэффициентов распределения и смещению максимального извлечения в область более высоких значений pH.

Работа выполнена согласно проекту № 2.1.1./973 АВЦП Министерства образования и науки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2012)» и по ГК № 0622 от 5 октября 2010 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Наумов А. В. Обзор мирового рынка редкоземельных металлов // Известия вузов. Цветная металлургия. 2008. № 1. С. 22–31.

2. Самсонов А. Е. Перспективы развития производства и потребления редкоземельной продукции в России: Материалы Всероссийской научной конференции. М.: ГГМ РАН, 2008. С. 134–138.

3. Adsorptive bubble separation techniques / R. Lemlich, 1972. Academic Press. N-Y, London. 244 p.

4. А. В. Наумов. Редкие металлы // Цветная металлургия. № 2, 2008. С. 8–18.

5. Себба Ф. Ионная флотация. М.: Металлургия, 1965. 170 с.

6. Чекмарев А. М., Чижевская С. В. и др. Оптимизация процесса сернокислотного вскрытия эвдиалитового концентрата. // Химия и технология редких металлов: Тр. Моск. хим-технолог. института им. Д. И. Менделеева. 1986 г. Вып. 143. С. 3–7.

7. Чиркст Д. Э., Литвинова Т. Е., Старшинова В. С., Луцкий Д. С. Экстракция церия (III) и иттрия (III) нафтеновой кислотой из хлоридных сред // Записки Горного института. 2006. Т. 169. С. 204–208.

8. Чиркст Д. Э., Литвинова Т. Е., Старшинова В. С., Способ разделения иттрия и церия, патент РФ № 2320738 от 19.06.06 бюл. № 9.

9. Чиркст Д. Э., Лобачева О. Л., Берлинский И. В., Извлечение и разделение ионов Ce^{+3} и Y^{+3} методом ионной флотации // ЖПХ. Т. 82. № 8. 2009. С.1273–1276.

10. Савин С. Б. / Арсеназо III. М.: Атомиздат. 1966. 265 с.

11. КрешковА. П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ. М.: Химия. 1976. 480 с.

12. Тимофеев С. В., Матерова В. А., Архангельский Л. К. // Вестник ЛГУ. Серия физика, химия. № 16. Вып. 3. 1978 С. 139–141.

13. Основы аналитической химии в 2-х книгах / Под ред. ак. Ю. А. Золотова Книга 1. Общие вопросы. Методы разделения. М.: Высшая школа, 2004. 360 с.

14. Чиркст Д. Э., Лобачева О. Л., Берлинский И. В., Джевага Н. В., Влияние хлоридов на ионную флотацию церия и самария // ЖПХ. 2011. Т. 84. Вып. 2. С. 345–348.

15. Chirkst D. E., Lobacheva O. L., Berlinskii I. V. Gibbs energies of formation of hydroxides of lanthanides and yttrium // Russian Journal of physical chemistry. 2010. Vol. 84. № 12. P. 2047–2050.

16. http://www.chem.msu.su // База данных ТКВ. Параметры и определения.

КИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА В ПРИСУТСТВИИ ФТОРИДНЫХ ДОБАВОК

Д. Э. Чиркст, О. Л. Лобачева, Т. Е. Литвинова, Д. С. Луцкий, В. А. Луцкая

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»,
г. Санкт-Петербург, Россия

Редкоземельные металлы являются основой таких приоритетных направлений, как глубокая переработка углеводородного сырья, ядерные технологии, космические технологии и телекоммуникации, энергоэффективность и ресурсосбережение. Действующего в нашей стране производства РЗМ из лопаритового концентрата недостаточно для нужд металлургической, нефтяной, стекольной, керамической, атомной промышленности и предприятий оборонного комплекса. РЗМ для перечисленных отраслей закупаются в КНР, являющейся признанным монополистом по производству редких металлов, что привело к сырьевой зависимости нашей страны от импорта стратегически ценного сырья. Для реализации этих направлений в перспективе необходимо обеспечить производство РЗМ суммарным объемом 3–10 тыс. т/год, что требует вовлечения в переработку всех доступных ресурсов как моно-, так и полиминерального сырья.

Перспективным источником редкоземельных и некоторых редких (цирконий, ниобий, гафний) металлов является эвлиалит, крупнейшее в мире месторождение которого расположено на Кольском полуострове в районе действующего Ловозерского горно-обогатительного комбината.

Таблица 1

Состав эвдиалитового концентрата

Компонент	Содержание, масс. %	Компонент	Содержание, масс. %
SiO_2	46,6	CaO	5,1
Na_2O	14,4	Fe_2O_3+FeO	4,3
ZrO_2	8,6	MnO	1,6
MgO	0,3	ΣРЗМ	1,6
Al_2O_3	8,2	др.	9,3

Характерной особенностью эвдиалита является то, что этот минерал легко разлагается кислотами, что объясняется его слоистой структурой и слабыми химическими связями между составляющими группами.

Легкость кислотного разложения эвдиалита явилась побудительным фактором к переработке этого минерала. Работы по извлечению циркония из эвдиалитового концентрата были начаты в конце 30-х годов прошлого века. Тогда же было обнаружено, что при кислотном выщелачивании, по причине большого содержания в эвдиалите оксида кремния (IV), образуются сильно обводненные, практически не фильтруемые пульпы, что затрудняет их дальнейшую переработку [1]. Проблема фильтруемости отчасти решалась сульфатизацией минерального концентрата серной кислотой концентрацией не менее 50 % [2, 3].

Однако в процессе сульфатизации в раствор удовлетворительно переходит только редкометалльная составляющая эвдиалита, тогда как редкоземельные металлы остаются в кремнеземистом остатке в составе двойных сульфатов с натрием. Извлечение только части ценных компонентов эвдиалита существенно снижает степень использования сырья и не может являться основой способа его комплексной переработки.

Основу кремнеземистого остатка составляет аморфная двуокись кремния, которая осаждается в виде геля, плохо фильтруется и сорбирует на своей поверхности ионы циркония и РЗМ, снижая тем самым их выход в раствор. Изменение кинетических условий проведения разложения эвдиалитового концентрата не приводит к радикальному улучшению показателей процесса, зато усложняется аппаратурное

оформление, увеличивается расход реагентов при этом выход в раствор циркония в среднем составляет 60–70 % [4–6].

Возникает вопрос, имеются ли термодинамические ограничения выхода циркония (IV) в раствор при выщелачивании, препятствующие достижению лучшего результата?

С целью решения данной задачи было выполнено физико-химическое моделирование ионно-минеральных равновесий в соответствующих многокомпонентных системах.

Кислотное разложение цирконосиликатов протекает инконгруэнтно с переходом в твердую фазу, остаются SiO_2 и $ZrSiO_4$, что приводит к неполному выходу циркония в раствор. Повысить выход в раствор циркония (IV) возможно при введении в раствор лигандов, образующих с цирконием прочные растворимые комплексы, чем нитрат- и сульфат-ионы. Такими лигандами являются галогенид-ионы, из которых наиболее прочные комплексы с цирконием (IV) образует фторид-ион [7].

Определяющим фактором является мольное отношение F : Zr. Равновесие смещается в результате образования в растворе прочных фторидных комплексов. Форма внесения в раствор фторид-иона безразлична: добавки фторида натрия, фторосиликата натрия и фторида кальция полностью идентичны по своему действию. Фторид-ион и плавиковая кислота в растворе практически отсутствуют. Весь фтор связан в комплексы с цирконием и кремнием – фтороцирконат- и гексафторосиликат-ионы.

За основу экспериментального изучения влияния фторидных добавок на кислотное выщелачивание эвдиалитового концентрата были приняты известные приемы, описанные в работах [3–5]. В нагретую до 90 °С кислоту (азотную или серную, концентрацией 4,37 моль/кг), взятую в десятикратном по отношению к навеске концентрата объеме, при постоянном перемешивании был добавлен эвдиалитовый концентрат а) постепенной (в течение 10 минут) и б) разовой загрузкой. После внесения эвдиалитового концентрата в кислоту пульпа перемешивалась при 90–100 °С в течение 20 минут и 3 часов. Фторид-ион в форме фторида натрия марки х.ч. был введен в реакционную смесь вместе с эвдиалитовым концентратом. Количество вводимого в систему фторида составило по мольному отношению F/Zr от 0 до 6. По окончании выщелачивания пульпа в горячем виде была отфильтрована на воронке Бюхнера при разрежении, создаваемым водоструйным насосом. Осадок был промыт горячей дистиллированной водой (при соотношении фаз жидкость-твердое 5:1), промывные воды были присоединены к фильтрату. Фильтрат и неразложившийся остаток были проанализированы на содержание редких, редкоземельных и примесных металлов, а также на содержание фторид-иона. Анализ концентрации катионов металлов был выполнен методами рентгено-спектрального флуоресцентного, масспектрометрического и эмиссионного спектрального анализа. Содержание фторид-иона определено методом прямой потенциометрии с ионоселективным электродом с фторидной функцией. Минеральный состав неразложившегося остатка установлен методом рентгенофазового анализа.

Скорость фильтрации замеряли следующим образом. После перенесения пульпы на фильтр, фильтрации основного объема раствора и уплотнения осадка, на фильтр подавали определенное количество подогретой до 80 °С воды и замеряли время прохождения данного объема через слой осадка, который во всех случаях был одинаков и составлял толщину 2,5 см. Площадь фильтра составила $6 \cdot 10^3$ м^2. Перепад давления был постоянный.

Экспериментальное исследование влияния фторидных добавок на извлечение циркония (IV) в раствор при выщелачивании эвдиалитового концентрата эквимоляльными растворами азотной и серной кислот (рис. 1) подтверждает справедливость выводов, сделанных на основании математического моделирования. Следует отметить неприменимость использования фторида кальция и гексафторсиликата натрия в серной кислоте из-за образования осадка сульфата кальция и плохой растворимости Na_2SiF_6.

Добавление фторида в раствор приводит к коагуляции образующегося кремнегеля и резкому ускорению его фильтруемости (рис. 2), что крайне важно с технологической точки зрения.

Быструю коагуляцию кремнегеля можно объяснить высоким сродством кремния и фтора, что приводит к прерыванию цепочек ≡Si-O-Si≡ и образованию фтористокремниевых кристаллических комплексов со связью ≡Si-F.

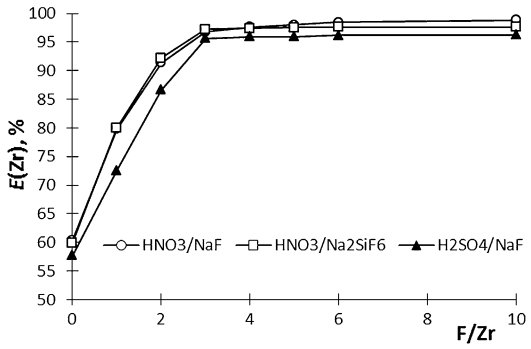


Рис. 1. Зависимость извлечения в раствор Zr (IV) при выщелачивании эвдиалитового концентрата азотной и серной кислотами концентрацией 4,37 моль/кг при 95 °С от мольного отношения F/Zr

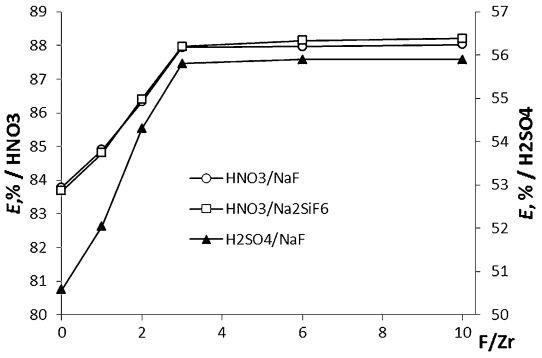


Рис. 2. Зависимость извлечения в раствор РЗМ при выщелачивании эвдиалитового концентрата азотной и серной кислотами концентрацией 4,37 моль/кг при 95 °С от мольного отношения F/Zr

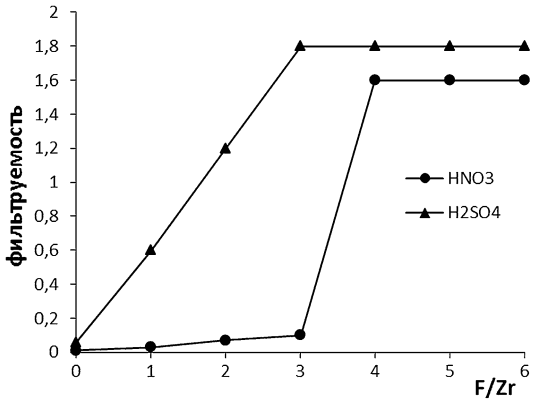


Рис. 3. Зависимость фильтруемости пульпы ($м^3/м^2 \cdot ч$) при выщелачивании эвдиалитового концентрата азотной и серной кислотами концентрацией 4,37 моль/кг при 95 °С от мольного отношения F/Zr

С технической точки зрения для выщелачивания эвдиалитового концентрата предпочтительнее использовать серную кислоту, т. к. она дешевле и менее коррозионно-активна по сравнению с азотной. При использовании серной кислоты не образуется выбросов SO_x в предлагаемых условиях кислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата, тогда как при использовании азотной кислоты наблюдалось выделение NO_x. Производства серной кислоты по отношению к местоположению Ловозерского месторождения эвдиалита расположены ближе.

В результате сернокислотного разложения эвдиалитового концентрата происходит разделение РЗМ на иттриевую и цериевую подгруппы: иттриевые РЗМ переходят в сернокислый раствор, а церий и цериевые РЗМ остаются в кремнеземистом остатке (рис. 4, табл. 2).

Основу кремнеземистого остатка составляет рентгеноаморфный кремнезем с примесями сфена, эгирина, лопарита и сульфата кальция. Образование двойных сульфатов лантаноидов при кислотном выщелачивании эвдиалитового концентрата происходит при большей концентрации серной кислоты. Такой вывод хорошо согласуется с известными данными по серно-кислотному выщелачиванию редкоземельного сырья с использованием концентрированных по кислоте растворов [8–10].

Из кремнеземистого остатка по различию плотностей можно получить три фракции (рис. 4). Основной составляющей легкой фракции (табл. 3) является оксид кремния (93–94 %). Удельная поверхность, определенная газохроматографическим методом тепловой адсорбции аргона, составляет 55 $м^2/г$. Эта фракция по составу удовлетворяет требованиям ТУ для наполнителей резины. Ее также можно использовать в качестве наполнителя пластмассы, сорбента, основы катализаторов.

Таблица 2

Распределение элементов при сернокислотном выщелачивании эвдиалитового концентрата

Оксид	Содержание		
	Эвдиалитовый концентрат, %	Сернокислый раствор, моль/кг H_2O	Кремнеземистый остаток, %
Na_2O	14,4	0,463	0,105
K_2O	0,32	0,007	0,002
MgO	0,3	0,007	0,020
CaO	5,1	0,040	5,181
SrO	1,6	0	2,923
Al_2O_3	8,2	0,160	0,090
Sc_2O_3	0,2	$2,9 \cdot 10^{-3}$	0,005
Fe_2O_3	4,3	0,053	0,173
Оксид	Содержание		
	Эвдиалитовый концентрат,%	Сернокислый раствор, моль/кг H_2O	Кремнеземистый остаток, %
TiO_2	0,5	0	0,914
ZrO_2	8,6	0,07	0,047
HfO_2	0,2	$9,5 \cdot 10^{-4}$	0,001
ThO_2		0	0,000
MnO_2	1,6	0,018	0,006
Nb_2O_5	0,7	0	1,279
Ta_2O_5	0,07	0	0,128
TR_2O_3	2,06	$5,3 \cdot 10^{-3}$	1,660
Y_2O_3	0,39	$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,001
Ce_2O_3	0,55	0	0,975

Таблица 3

Распределение элементов по фракциям кремнеземистого остатка

Компонент	Содержание, %		
	Легкая фракция	Средняя фракция	Тяжелая фракция
MgO	0	0,11	0
CaO	0,16	27,8	0
SrO	0	0	52,5
Al_2O_3	0	0	1,6
Sc_2O_3	0	0	0,09
Fe_2O_3	0	0	3,1
TR_2O_3	0	12,5	0
SiO_2	99,6	0	0
TiO_2	0	0	16,4
ZrO_2	0	0	0,85
HfO_2	0	0	0,01
MnO_2	0	0	0,1
Nb_2O_5	0	0	22,9
Ta_2O_5	0	0	2,3
SO_3	0,24	59,6	0

Средняя фракция (табл. 3) содержит до 30 % сульфатов редкоземельных металлов цериевой группы в составе гипса. Их можно перевести в раствор в результате перемешивания при комнатной температуре со стехиометрическим (по сульфат-иону) количеством раствора нитрата кальция при pH = 2.

Основным вариантом разделения смеси РЗМ на текущий момент является экстракционная переработка растворов выщелачивания. При переработке минерального сырья, содержащего лантаноиды цериевой и иттриевой групп, одной из стадий процесса является именно отделение иттриевых и цериевых РЗМ. Разделение лантаноидов на стадии выщелачивания на цериевую и иттриевую подгруппы должно значительно упростить схему их разделения.

Тяжелая фракция содержит неразложившиеся в процессе сернокислотного выщелачивания минеральные примеси: лопарит, сфен, эгирин, и может быть утилизирована как лопаритовый концентрат.

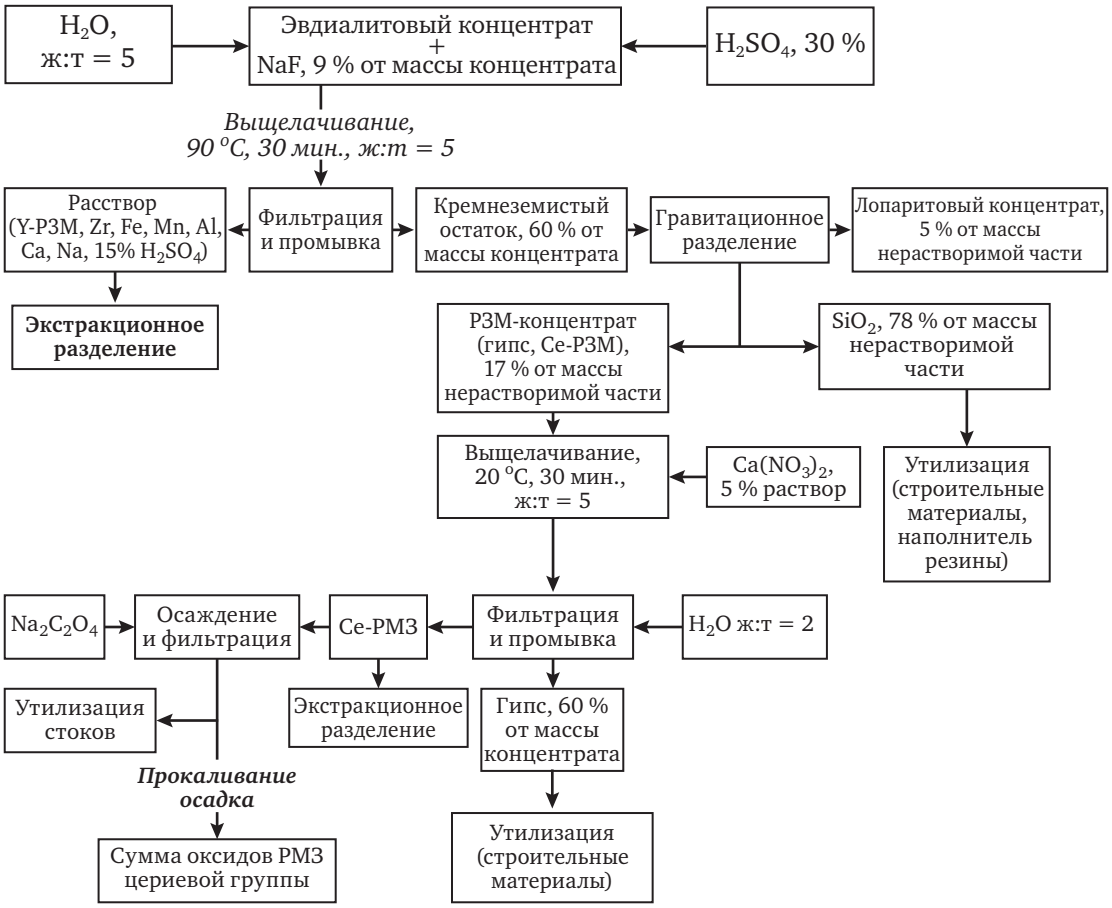


Рис. 4. Схема кислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата

Проведенный комплекс экспериментальных исследований, изучение литературного материала, применение метода физико-химического моделирования показали, что

1. Изменение кинетических условий проведения процесса не оказывает существенного влияния на выход в раствор основных ценных компонентов при кислотном разложении эвдиалитового концентрата.

2. Применение концентрированных кислот и высокотемпературного режима проведения кислотного разложения способствуют потерям РЗМ по причине образования трудно растворимых двойных солей с натрием.

3. Извлечение в раствор ценных компонентов напрямую связано с разложением аморфной структуры кремнегеля.

4. Извлечение в раствор ценных компонентов ограничено термодинамическим факторами, а именно растворимостью продукта инконгруэнтного растворения эвдиалита – циркона.

5. Сдвиг равновесия в сторону полного растворения обеспечивают добавки в кислоту фторида натрия до мольного соотношения F : Zr = 3. Равновесие смещается в результате образования в растворе прочных фторидных комплексов. В результате выход циркония в раствор увеличивается с 60 до 98 %.

6. На извлечение ценных компонентов в раствор при кислотном выщелачивании в присутствии фторида влияет исключительно величина мольного отношения F : Zr. Уже при мольном отношении F : Zr = 3 выход циркония в раствор достигает 98 % и остается постоянным при дальнейшем увеличении содержания фтора в системе.

7. Способ загрузки (разовый или постепенный) эвдиалитового концентрата в кислоту и форма добавляемого фторида не оказывают существенного влияния. Достаточная продолжительность перемешивания после загрузки концентрата можно 20–30 минут.

8. Фторидные добавки способствуют разрушению аморфной структуры кремнегеля, что приводит к росту извлечения в раствор ценных компонентов.

9. Применение фторидных добавок позволяет снизить температуру выщелачивания и концентрацию кислоты, что приводит к повышению выхода в раствор иттрия и лантаноидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тищенко В. Б., Сидоркина А. Н. Получение циркония из Хибинских эвдиалитов // Журнал прикладной химии. 1936 г., т. 8. Вып. 7. С. 1117–1120.

2. Мотов Д. Л., Лештаева Т. Г. Изучение процесса сернокислотного разложения эвдиалитового концентрата. //Химическая технология редкоземельного концентрата. М.– Л.: Наука, 1966 г. 5–15 с.

3. Коленкова М. А., Яшникова О. М., Сажина В. А., Романцева Т. И. Исследования по извлечению циркония, ниобия и РЗЭ из эвдиалитового концентрата //Изв. вузов. Серия «Цветная металлургия». 1982 г. № 1.

4. Челищев Н. Ф., Мотов Д. Л., Бучко С. Т. Кинетика взаимодействия эвдиалита с разбавленой серной кислотой // ЖПХ. 1982 г. Т. 55, № 8. 1840–1842 с.

5. Чекмарев А. М., Чижевская С. В. И др. Оптимизация процесса сернокислотного вскрытия эвдиалитового концентрата // Химия и технология редких металлов: Тр. Моск. хим.-технолог. ин-та им. Д. И. Менделеева. 1986 г. Вып. 143. 3–7 с.

6. Автоклавное вскрытие эвдиалита серной кислотой. / Ефимова Е. А., Архановская А. И., Чижевская С. В., Чекмарев А. М. // Реактивы и особо чистые вещества: Научные труды ИРЕА М. 1988 г. Вып. 50. 91–93 с.

7. Дибров И. А., Чиркст Д. Э., Литвинова Т. Е. Термодинамическое исследование кислотного вскрытия эвдиалитового концентрата // Журнал прикладной химии. 1996. Т. 69. Вып. 5. С. 727–730.

8. Химия и технология редких и рассеянных элементов / Часть II. Под ред. К. А. Большакова. Учеб. пособие для вузов. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Высшая школа. 1976. 360 с.

9. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3-х криках. Книга 1. Под ред. С. С. Коровина. М.: МИСИС. 1996. 376 с.

10. Михайличенко А.И. и др. Извлечение и разделение редкоземельных металлов. Серия: производство редких металлов. ЦНИИЦВЕТМЕТ экономики и информации. Вып. 3. М. 1980. 45 с.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ БОРАТНЫХ РАСПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Н. В. Белоусова[1], *А. В. Иванов*[2], *С. А. Истомин*[2], *А. А. Хохряков*[2], *В. В. Рябов*[2]

[1] ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

[2] Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Боратные расплавы широко используются как флюсы при выращивании полупроводниковых кристаллов, и особый интерес вызывает проводимость расплавленных флюсов. Электропроводность боратных расплавов зависит от состава и строения структурных единиц и характера межчастичных взаимодействий. Хорошо известно [1–3], что расплавленный B_2O_3 состоит из слоистых фрагментов, в состав которых входят неполярные конденсированные треугольники [BO_3] и бороксольные кольца [$B_3O_{4,5}$] (3В-группа). Кроме того, атмосферная влага, деполимеризуя сетку B_2O_3, приводит к образованию концевых структурных фрагментов O=B-O$^-$ [4], группировок [BO_2OH], [BO_3OH], циклически группировок $B_3O_3O_{3/2}OH$, в состав которых входят тетраэдры [BO_3OH].

Известно, что механоактивация оксидов РЗЭ деформирует и частично разупорядочивает их структуру. На поверхности механоактивированых порошков могут происходить химические реакции как результат взаимодействия оксидов РЗЭ с компонентами воздуха (H_2O, CO_2). С другой стороны, механоактивация способствует получению боратных расплавов с более однородными по химическому составу, строению и размерами кластерных зон [5].

При низких температурах, близких к стеклованию, ионы РЗЭ в боратных расплавах образуют кластерные зоны (области неоднородности), содержащие разные наборы полиборатных групп. С повышением температуры полиборатные группы начинают разрушаться и меняют состав и строение кластерных зон. В соответствии с этим меняется электропроводность расплавленных смесей.

Методика эксперимента

Для измерения электропроводности (æ) боратных расплавов применяли мост переменного тока на частоте 5 кГц с погрешностью ±3 % [6]. Измерения выполнены в печи сопротивления в атмосфере воздуха в алундовых тиглях. Электроды изготовлены из платины ∅1 мм. Для исследований применяли материалы: B_2O_3 – Ч, La_2O_3, Ce_2O_3, Nd_2O_3, Sm_2O_3, Eu_2O_3, Gd_2O_3, Tb_2O_3, Dy_2O_3, Ho_2O_3, Er_2O_3, Yb_2O_3, Lu_2O_3 – Х.Ч.

Все оксиды РЗЭ подвергали механоактивации. Метод механоактивации заключается в воздействии на частицы порошка ударной сжимающей нагрузки. Длительность воздействия определяется скоростью вращения мельницы [7]. Механоактивацию оксидов РЗЭ проводили на установке АГО-2С в течение 1 и 3 мин. Перемешивание компонентов с оксидом бора проводили на центробежной мельнице «Fritsch» в течение 5 мин.

Для термического исследования оксидов РЗЭ использован прибор совмещенной термогравиметрии (ТГ) и термического анализа (ДТА) NETZSCH STA 449C Jupiter, сопряженный с помощью обогреваемого до 523 К капилляра с квадрупольным масс-спектрометром QMC 403 C Aëolos. Опыты проведены при нагреве до 1173 К со скоростью 20 град./мин. в потоке воздуха (50 мл/мин.) с использованием предварительно прокаленных тиглей из Al_2O_3. Исследование проведено в ЦКП «Урал-М».

В связи с малой растворимостью оксидов РЗЭ в расплавленном оксиде бора исследовали влияние добавок оксидов РЗЭ на электропроводность при концентрациях 0,5 и 1 мас. %.

Результаты измерений и обсуждение

Электропроводность расплавленного оксида бора при температурах 1400–1650 К составляет от 1,23 до 3,22 $\cdot 10^{-6}$ См/м. Результаты несколько отличаются от данных других авторов [6]. Отличие объясняется в основном наличием в B_2O_3 неконтролируемой концентрации гидроксильных групп. Термическое исследование образцов M_2O_3(Gd, Ho), подвергнутых механоактивации и без нее ,показало, что десорбция молекул воды происходит при нагревании до 553 К, а разложение гидрооксидов РЗЭ –в области 693–843 К. Близкие результаты получены ранее в работе [8]. Плавление B_2O_3 происходит при температурах выше 843 К, и следовательно, гидроксильная группа ОН вносится в расплавленные смеси B_2O_3–M_2O_3 в основном с гидратированным B_2O_3. Концентрация гидроксильных групп в расплавах B_2O_3–M_2O_3 будет зависеть от степени измельчения B_2O_3 и времени его нахождения на воздухе. Необходимо отметить, что при нагреве до 1500 К часть гидроксильных групп уходит из расплава, но значительная часть остается. Дегидратация расплавленного B_2O_3 может быть выполнена только длительным многочасовым вакуумированием.

Измеренная температурная зависимость электропроводности расплава оксида бора в координатах lnæ – 1/T нелинейна, что является свидетельством структурных перестроек при изменении температуры [9]. С ростом температуры из-за распада бороксольных колец (3В-группа) концентрация треугольников [BO_3] увеличивается, и в существенной степени увеличивается концентрация четырехкоординированных группировок [BO_3OH] за счет уменьшения концентраций группировок BO_2OH и распада $B_3O_3O_{3/2}OH$. Все приведенные выше группировки входят в состав кластерных зон, создавая неоднородности определенного размера. С повышением температуры размеры этих зон меняются. На это указывают исследования структуры стеклообразного и расплавленного B_2O_3 методом малоуглового рентгеновского рассеяния [10]. По-видимому, основную роль в явлениях электропереноса играют гидроксильные группы, которые входят в состав всех видов борокислородных групп. Отметим, что растворенная вода в B_2O_3 распределяется статистически беспорядочно и не влияет на структурную неоднородность [11]. Во всяком случае, борокислороднооксигидрильная сетка B_2O_3 становится менее связной, что облегчает перенос ионов в расплаве. Стоит отметить, что энергия диссоциации циклических 3В-групп с Н-связями значительно меньше, чем продуктов их распада. Поэтому энергия активации электропроводности при низких температурах меньше (60,9 кДж/моль), чем при высоких температурах (73,6 кДж/моль).

При понижении температуры расплавов электропроводность снижается. Так как данная установка не позволяет измерять большие сопротивления расплава, то величины электропроводности приведены только для температур, которые на 373–523 К выше, чем температура затвердевания расплавов. При температурах, близких к 1400 К, электропроводность изученных расплавов составляет (0,65–1,27) $\cdot 10^{-6}$ См/м. В нашем случае молекулярная вода вносится в расплавы в основном с борным ангидридом. Оксиды иттриевой подгруппы слабо адсорбируют воду. Присутствие гидроксила в них не было найдено [7, 12]. Механоактивация приводит к взаимодействию абсорбированной воды с оксидами M_2O_3 и образованию гидроксидов. Известно [13], что термическая устойчивость гидроксидов РЗЭ в ряду La $\rightarrow$ Lu падает. Поэтому доля оксигидрильных групп, вносимых в расплавленный B_2O_3 оксидами M_2O_3, будет снижаться.

На значения энергии активации электропроводности ($E_{\text{æ}}$) в изученных расплавах влияют следующие механизмы взаимодействия. С одной стороны, это лантаноидное сжатие, которое приводит к увеличению ионных потенциалов трехвалентных ионов лантаноидов и образованию более прочных связей их с гидроксильными группами в ряду от La до Lu. С другой стороны, электростатическое взаимодействие электронов в незамкнутых 4f-оболочках должно приводить к тетрадному эффекту, на который указывает зигзагообразная зависимость æ при увеличении атомного номера лантаноида. Из рис. 1 видно, что области с минимумами значений æ приходятся на ионы Nd (III), Eu (III), Tb (III) и Er (III) с наибольшей энергией стабилизации. Тетрадный эффект связан с соответствующим изменением энергий электронных термов в ряду лантаноидов, в кулоновском поле которых происходит скачкообразное перемещение ионов водорода. Хорошо известно [14], что в энергию основного

уровня Ln (III) вносит свой вклад энергия спинового спаривания k_1E^1, которая симметрична относительно q = 7 (q – число электронов), и энергия связывания орбитальных моментов f-электронов – k_3E^3. Здесь E^1 и E^3 – параметры Рака, определяющие значения межэлектронного взаимодействия в состояниях электронных термов. Коэффициент k_3 обладает симметрией относительно ¼ и ¾ f-оболочки. Член k_3E^3 обуславливает устойчивость f-оболочек, заполненных на ¼ и ¾, а k_1E^1 определяет повышенную устойчивость наполовину заполненной оболочки.

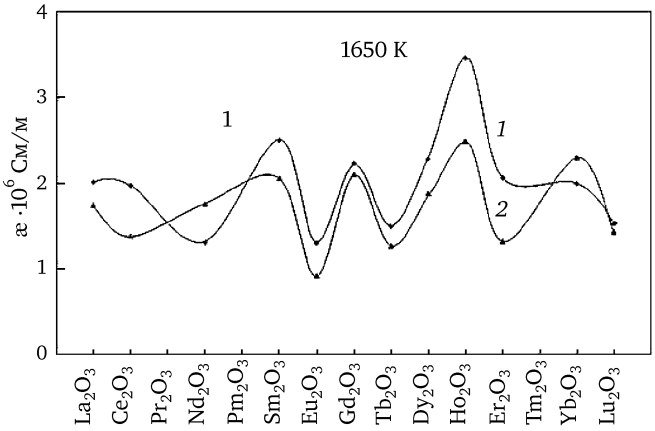
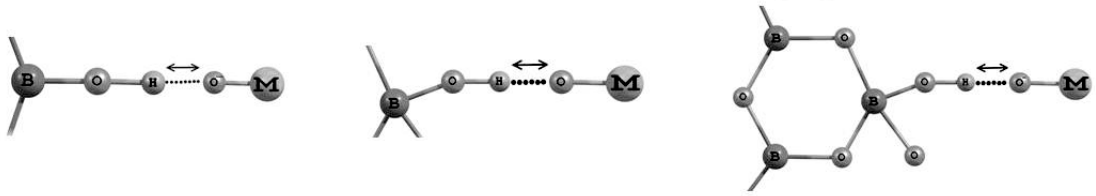


Рис. 1. Электропроводность расплавов B_2O_3 – 1 мас. % M_2O_3 при 1650 К;
Механоактивация M_2O_3 в течение 1 (1) и 3 мин. (2)

Отметим, что с увеличением времени механоактивации оксиды РЗЭ образуют кластерную зону с более высокой химической и структурной однородностью, что снижает количество «дефектов» в сетках расплавов B_2O_3–M_2O_3 и усиливает их диссипативные свойства. В нашем случае в сетке расплавов B_2O_3–M_2O_3 могут быть разные типы Н-связей (см. рис. 2).

С температурой электропроводность всех расплавов растет, так как увеличивается концентрация четырехкоординированных группировок бора, содержащих гидроксильные группы. Возрастание энергии активации электропроводности с температурой вызвано уменьшением доли полиборатных групп: Т и 3В, и увеличением доли связанных треугольников [BO_3], тетраэдров [BO_4OH], концевых групп O=B=O$^-$, с которыми взаимодействуют оксигидрильные группы. Отметим, что наиболее подвижные протоны в расплавленном B_2O_3 входят в состав ОН- групп, образующих наиболее сильную Н-связь. Эти группы в ИК-спектрах имеют полосы испускания на 2980 и 2740 см$^{-1,}$ тогда как малоподвижные протоны имеют наименьшую Н-связь. В ИК-спектрах испускания группы ОН, связанные с этими протонами, имеют полосы на 3430 и 3125 см$^{-1}$ [4]. Схемы механизмов протонной проводимости в расплавленных системах B_2O_3–M_2O_3 приведены на рис. 2 (1–3).



(1) (2) (3)

Рис. 2. Схемы типов Н-связей в сетке расплавов B_2O_3–M_2O_3.
М – шестикоординированный ион РЗЭ, O$^-$ – немостиковый кислород
Возможные пути активационных скачков протонов показаны стрелкой

Протоны – основные носители тока. Перенос протона осуществляется в результате активационного скачка под действием градиентов электрического поля. Энергии активации процессов 1–3 (рис. 2) различаются. В эксперименте измерены усредненные значения электропроводности, и по ним рассчитаны энергии активации протонного переноса (табл. 1).

Возрастание электропроводности æ с температурой связано с увеличением концентрации четырехкоординированных группировок BO_3OH во всех боратных расплавах. Тогда как уменьшение электропроводности æ с увеличением концентрации M_2O_3 в расплавах B_2O_3-M_2O_3 вызвано уменьшением доли гидроксильных в исходных расплавах. Регистрируемая зигзагообразная зависимость электропроводности æ в ряду расплавов La_2O_3–$B_2O_3 \rightarrow Lu_2O_3$–$B_2O_3$ связана с тетрадным эффектом. Значение æ коррелирует с энергией стабилизации основных термов ионов Ln (III).

Мостом переменного тока измерена электропроводность расплавов B_2O_3 – оксиды РЗЭ. Установлено, что оксиды РЗЭ в количестве 0,5 и 1 мас. % снижают æ оксида бора. После механоактивации оксидов РЗЭ в течение 1 и 3 мин. для всех изученных расплавов установлены высоко и низкотемпературные участки с различной $E_æ$, что свидетельствует о структурных перестройках при изменении температуры.

Наблюдаемые изменения æ связаны с механизмами протонного транспорта в боратных расплавах. Экспериментально определенная электропроводность в ряду изученных боратных расплавов при увеличении атомного номера лантаноида подчиняется внутрирядной периодичности (тетрадный эффект).

Таблица 1

Энергия активации электропроводности ($E_æ$) расплавов B_2O_3–M_2O_3, кДж/моль

Система	M_2O_3, мас. %	Механоактивация M_2O_3, мин.		
		–	1	3
B_2O_3 – La_2O_3	0,5 1	92.6[X]; 78.9X[X] 116; 83.1	119.0; 86.6 113.8; 85,6	106.8; 73 188; 83.1
B_2O_3 – Ce_2O_3	0,5 1	164.7; 83.1 180; 97.7	105; 78.2 83.1; 17	166; 91 90
B_2O_3 – Nd_2O_3	0,5 1	132.2; 81.3 136.5; 80	103; 74 136.6; 94.4	134.5; 80 185; 93.5
B_2O_3 – Sm_2O_3	0,5 1	83 103; 83	155; 76.8 132; 86.6	152; 84.7 129; 79.5
B_2O_3 – Eu_2O_3	0,5 1	107; 83.1 96.7; 56	166; 96 124	; 87 103
B_2O_3 – Gd_2O_3	0,5 1	89.5 74.2	120.7; 70.0 92.0; 74.2	103.0; 65.3 102.8; 74.2
B_2O_3 – Tb_2O_3	0,5 1	95.3; 77.03 100.4; 71	166; 96 124	154.7; 126.6 70.5; 109.4
B_2O_3 – Dy_2O_3	0,5 1	90.6; 64.2 75.0	115.0; 55.0 116.0; 74.3	108.0; 74.3 157.2; 81.3
B_2O_3 – Ho_2O_3	0,5 1	71.4 119.3; 75.1	125.0; 81.2 140.8; 79.4	123.4; 83.0 126.6; 86.5
B_2O_3 – Er_2O_3	0,5 1	83.1 100;71	127.6; 81.6 148; 79	147; 84.9 111.7; 75.5
B_2O_3 – Yb_2O_3	0,5 1	95 102	136; 99.7 105; 72	94.4 111; 83.1
B_2O_3 – Lu_2O_3	0,5 1	74.3 79.2	138.5; 79.2 155.0; 69.5	146.6; 85.0 150.0; 76.3

[X] – значение $E_æ$ в высокотемпературной области
[XX] – значение $E_æ$ в низкотемпературной области

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 10–03–0082 и программы Президиума РАН № 12-П-3–1021.

ЛИТЕРАТУРА

1. Krogh-Moe J. // J. Non.– Crystal. Solids, 1969. Vol. 1. P. 269–284.

2. Walrafen G. E., Samanta S. R., Krishnau P. N. // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72. № l. P. 113–120.

3. Хохряков А. А., Яковлев О. Б., Кожевников Г. Н. // Расплавы. 2001. № 5. С. 60–67.

4. Хохряков А. А., Михалева М. В. // Физическая химия и технология в металлургии: Сб. статей. Екатеринбург: НИСО УрО РАН, 2005. С. 168–173.

5. Аввакумов Е. Г. // Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. С. 305.

6. Арсентьев П. П., Яковлев В. В., Крашенинников М. Г. и др. // Физико-химические методы исследования металлургических процессов. М.: Металлургия, 1988. С. 511.

7. Ломаева С. Ф. // Деформация и разрушение материалов. 2005. № 3. С. 9–15.

8. Кочедыков В. А., Закирьянова И. Д., Корзун И. В. // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9, № 1. С. 58–63.

9. Хохряков А. А., Истомин С. А., Рябов В. В. и др. // Расплавы. 2011. № 5. С. 8–17.

10. Голубков В. В. // Физ. и хим. стекла. 1992. Т. 18, № 2. С. 14–33.

11. Голубков В. В. // Физ. и хим. стекла. 1996. Т. 2, № 3. С. 238–247.

12. Кочедыков В. А., Закирьянова И.Д // Сб. науч. тр. XI Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». Екатеринбург, 2004. Т. 3. С. 196.

13. Ахметов Н. С. // М.: «Высшая школа», 1981. С. 679.

14. Ионова Р. В., Вохмин В. Г., Спицын В. И. // М.: Наука, 1990. С. 239.

ПОЛУЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗО-ИТТРИЕВОГО ГРАНАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНИОНООБМЕННОГО СИНТЕЗА

Г. Л. Пашков[1], С. В. Сайкова[2], М. В. Пантелеева[1], Е. В. Линок[1], И. В. Королькова[1], Г. Н. Бондаренко[1], А. М. Жижаев[1]

[1] ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

[2] ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

В последние годы резко возрос интерес к синтезу и исследованию наночастиц железо-итриевого граната, который является одним из наиболее востребованных магнитных материалов для различных областей микроволновой техники и магнитооптики [1–2].

Основными методами получения $Y_3Fe_5O_{12}$ являются твердофазный синтез из исходных оксидов, золь-гель методы и метод химического соосаждения. Для реализации твердофазного синтеза требуются высокие температуры обжига и длительное измельчение порошков в планетарных мельницах. 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 в последние годы привлек к себе внимание благодаря низкой температуре синтеза и высокой однородности частиц по размерам, однако полученные осадки, как правило, загрязнены ионами осадителя [3].

Предлагаемый способ синтеза $Y_3Fe_5O_{12}$ с помощью анионообменного осаждения исключает загрязнение образующегося продукта ионами осадителя. Кроме того, анионообменный синтез приводит к образованию высокодисперсного продукта.

Целью данной работы является получение железо-иттриевого граната $Y_3Fe_5O_{12}$ методом совместного анионообменного осаждения из растворов солей иттрия и железа (III) с помощью сильноосновного анионита АВ–17–8 в ОН-форме, а также изучение состава и магнитных свойств образующихся продуктов.

Ранее в нашей лаборатории было установлено [4], что при осаждении металлов из растворов их солей с использованием пористых анионитов как сильноосновных (Lewatit MP 600WS, АВ-17–8П), так и слабоосновных (ЭДЭ-10П) значительная доля металла переходит в фазу сорбента вследствие его осаждения в виде гидроксида или основной соли металла в порах анионита, средний размер которых, согласно [5], составляет 600–1500 мкм. Таким образом, дальнейшие эксперименты осуществляли с помощью сильноосновного анионита АВ-17–8 гелевого типа.

В работе была отработана методика синтеза железо-иттриевого граната (ЖИГ), заключающаяся в совместном анионообменном осаждении иттрия и железа (III) из хлоридных растворов с последующим прокаливанием прекурсора при 700 °С.

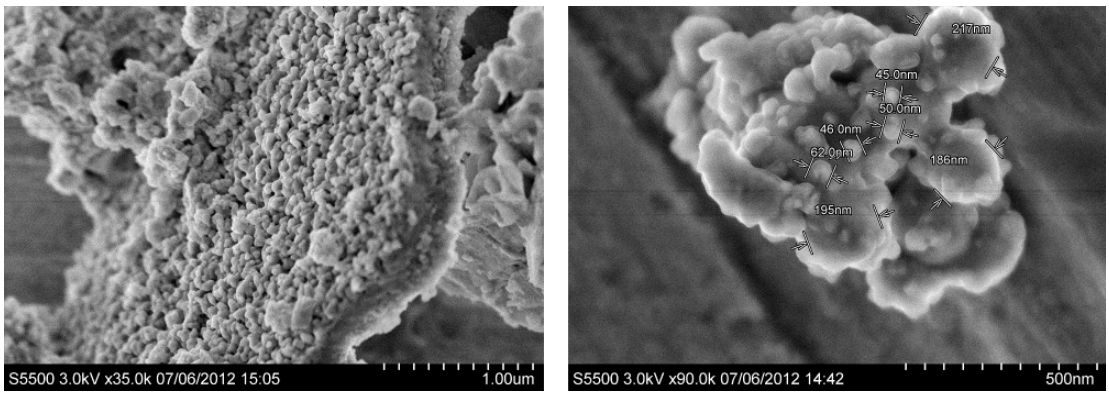


Рис. 1. Изображение частиц железо-итриевого граната, обожженных при 700 °С, в растровом электронном микроскопе

Методами химического анализа, рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии изучены как прекурсоры, так и продукты их термической обработки при различных температурах. Установлено, что условия и метод синтеза прекурсора определяет фазовый состав, свойства и температуру кристаллизации продукта.

Результаты растровой электронной микроскопии (РЭМ) образца граната свидетельствуют об агломерации частиц граната. Крупные зерна состоят из более мелких частиц сферической формы, размер которых составлял около 50 нм (рисунок 1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Смоленский Г. А., Леманов В. В. Ферриты и их техническое применение / Г. А. Смоленский.– Л.: Наука, 1975. – 219 с.

2. Гижевский Б. А. Оптические и магнитооптические свойства наноструктурного железо-иттриевого граната / Б. А. Гижевский, Ю. П. Сухоруков, Е. А. Ганьшина // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, № 9. – С. 1729–1734.

3. Ristic M. Influence of synthesis procedure on YIG formation / M. Ristic, I. Nowic, S. Popovic, I. Felner // Materials letters. – 2003. – № 57. – P. 2584–2590.

4. Пантелеева М. В. Анионообменный синтез гидроксида кобальта / М. В. Пантелеева, Г. Л. Пашков, С. В. Сайкова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001, № 9. – С. 57–60.

5. Лурье А. А. Хроматографические материалы: справочник / А. А. Лурье. М.: Химия, 1973. – 355 с.

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦЕРИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНИОНИТОВ

М. А. Пономарева, О. В. Черемисина, Д. Э. Чиркст

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»,
г. Санкт-Петербург, Россия

В настоящее время резко возросла роль редких и редкоземельных металлов (РЗМ), используемых в ведущих отраслях производства и обеспечивающих экономическую безопасность любого государства. Помимо расширения качественной минерально-сырьевой базы за счет освоения новых объектов традиционного минерального сырья, а также совершенствования технологии добычи и переработки сырья, что для редких металлов является исключительным моментом, эффективным для обеспечения России редкоземельными металлами может явиться использование нетрадиционных видов редкометалльного минерального сырья: апатитов, фторапатитов, эвдиалитов и др. [1]. Необходимо развивать технологии, ориентированные на переработку низкоконцентрированного сырья. При этом из комплексного рудного сырья значительная часть РЗМ извлекается попутно с некоторыми элементами, такими как титан, ниобий, уран, торий и т. д. Успешно провести сложные разделения РЗМ и тех элементов, которые обычно сопровождают их в минеральном сырье, возможно ионообменным методом, но в каждом конкретном случае необходима разработка методик на основе исследования сорбции ионов РЗМ на ионитах из различных сред.

Для выделения лантаноидов используются различные катионо- и анионообменные смолы, хотя аниониты несколько уступают по эффективности извлечения и разделения РЗМ катионитам, из-за чего их использование сравнительно невелико.

В работе исследована возможность применения различных анионитов для извлечения церия в растворах сульфата магния.

Согласно проведенному термодинамическому расчету по программе «Гибсс» в сульфатных средах церий (3+) находится в основном в форме дисульфатоцерратионов $[Ce(SO_4)^2]^-$ [2].

Изучена сорбция анионных сульфатных комплексов церия на различных слабоосновных анионообменных смолах. Аниониты перед опытами переводили в сульфатную форму. Сорбцию ионов церия изучали из модельных растворов нитрата церия концентрацией $10^{-3} \div 10^{-2}$ моль/кг со значением pH=3 при температуре 298 К, в качестве комплексообразующего агента использовали растворы сульфата магния концентрацией 1 и 2 моль/кг. Экспериментальные данные по сорбции анионных комплексов церия на различных анионообменных смолах приведены в таблице 1.

Таблица 1

Экспериментальные данные по сорбции анионных комплексов церия на различных анионообменных смолах

Марка анионита	Степень извлечение, α, %	Значение предельной сорбции, г/кг (сухого анионита)
АВ-17–8	8,9	5,39
D-407	7,5	4,58
D-403	40,3	21,05
ЭДЭ-10	16,2	9,86
Purolite	39,7	18,50
Z6C15-F	23,2	14,08
PuroGold	33,1	19,49
Mini X	14,9	6,60
АМ-2Б	24,9	14,67

Наибольшее значение предельной сорбции получено при использовании слабоосновного анионита D-403, представляющего собой макропористый полистирольный хелатный анионит молочно-белого цвета с размерами гранул 0,40–1,25 мм. Активной функциональной группой является третичный атом азота с оксигидрильными группами в β, γ, δ положениях, снижающими подвижность неподеленной пары электронов азота вследствие отрицательного индуктивного эффекта.

С целью получения термодинамических данных по сорбции церия на слабоосновном аниониte D-403 процесс извлечения дисульфатоцеррат-ионов проводили в статических условиях при соотношении объемов фаз Ж:Т = 5 (объем раствора 20 см^3 и сорбента 4 см^3) и температуре 298 К методом переменных концентраций.

Содержание церия в пробах определяли спектрофотометрическим методом с арсеназо (III) [3] и при концентрациях церия свыше 10^{-2} моль/кг рентгенофлуоресцентным методом при использовании кристалл-дифракционного спектрометра «Спектроскан-U». Достоверность значений равновесной концентрации церия в растворе после сорбции подтверждена сходимостью результатов вышеуказанных методов анализа. Концентрацию сульфата магния в растворе определяли трилонометрическим титрованием [4].

Величину сорбции Γ (моль/кг) рассчитывали по формуле:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_\infty)\cdot V\cdot \rho}{m} \qquad (1)$$

где C_0 и C_∞ – исходные и равновесные концентрации ионов церия в исследуемом растворе, моль/кг; V, ρ – объем (20 см^3) и плотность (1,1 г/см^3) раствора; m –масса сухого анионита ($2{,}92\cdot10^{-3}$ кг).

Изотерма сорбции ионов $Ce(SO_4)_2^-$ на аниониte D-403 в присутствии сульфата магния концентрацией 1 моль/кг представлена на рис. 1.

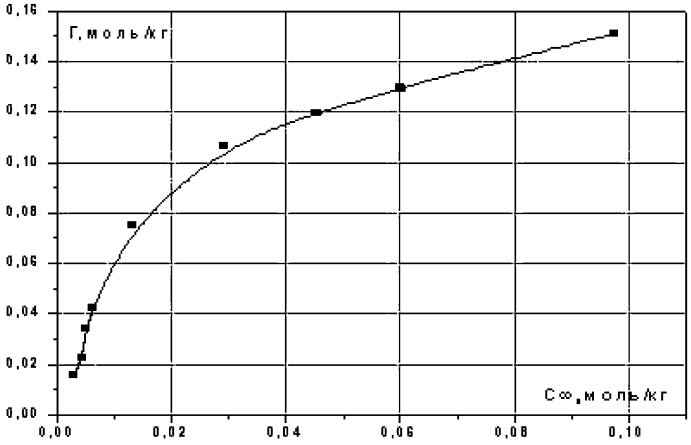


Рис. 1. Изотерма сорбции ионов $Ce(SO_4)_2^-$ на аниониte D-403 в присутствии сульфата магния концентрацией 1 моль/кг

Для реакции ионного обмена:

$$3R_2\left[SO_4^{2-}\right] + 2Ce\left(SO_4\right)_2^- \leftrightarrow 2R_3\left[Ce\left(SO_4\right)_3^{3-}\right] + SO_4^{2-} \qquad (2)$$

термодинамическое описание изотермы сорбции сульфатных комплексов церия основано на использовании уравнения закона действующих масс, модифицированного для данной реакции [5]:

$$K = \frac{\Gamma^2_{\left[Ce(SO_4)_3\right]^{3-}}\cdot a_{SO_4^{2-}}}{\Gamma^3_{SO_4^{2-}}\cdot a^2_{\left[Ce(SO_4)_2^-\right]}} = \frac{\Gamma^2_{\left[Ce(SO_4)_3\right]^{3-}}\cdot\left[SO_4^{2-}\right]\cdot\gamma^2_{\pm MgSO_4}}{\Gamma^3_{SO_4^{2-}}\cdot\left[Ce\left(SO_4\right)_2^-\right]^2\cdot\gamma^3_{\pm Mg\left(Ce(SO_4)_2\right)_2}} \qquad (3)$$

где K – кажущаяся константа обмена; $\Gamma_{[Ce(SO_4)_3]^{3-}}$ и $\Gamma_{SO_4^{2-}}$ – значения концентрации дисульфатоцеррат-ионов в фазе ионита, моль/кг (сухого ионита) и равновесное количество сульфат-ионов в фазе ионита, моль/кг.

Коэффициенты активности в твердой фазе принимали равными единице. Выбор вида аппроксимирующего уравнения при определении среднеионных коэффициентов активности электролитов определялся, исходя из наиболее достоверного математического описания справочных данных при допущении слабой зависимости среднеионных коэффициентов активностей электролитов от индивидуальной природы аниона.

Значение предельной сорбции сульфат-ионов в моль/кг выразили через величину предельной сорбции (емкость ионита) в экв/кг:

$$\Gamma_{SO_4^{2-}} = \frac{1}{2}\Gamma_{\infty} - \frac{3}{2}\Gamma_{\left[Ce(SO_4)_3\right]^{3-}}. \quad (4)$$

Используя линейную форму уравнения закона действующих масс для реакции (2):

$$\frac{1}{\Gamma\left[Ce\left(SO_4\right)_2\right]^{3-}} = \frac{3}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}\cdot K^{1/2}}\left(\frac{2\left[SO_4^{2-}\right]^{1/2}\cdot\gamma_{\pm MgSO_4}^{2/3}}{\Gamma^{1/2}_{\left[Ce(SO_4)_3\right]^{2-}}\cdot\left[Ce\left(SO_4\right)_2^{-}\right]^{2/3}\cdot\gamma_{\pm Mg\left(Ce(SO_4)_2\right)_2}}\right). \quad (5)$$

по значению линейного члена зависимости обратных величин концентрации дисульфатоцеррат-ионов в фазе ионита от аргумента

$f(c) = \dfrac{2\left[SO_4^{2-}\right]^{1/3}\cdot\gamma_{\pm MgSO_4}^{2/3}}{\Gamma^{1/3}_{\left[Ce(SO_4)_3\right]^{3-}}\cdot\left[Ce\left(SO_4\right)_2^{-}\right]^{2/3}\cdot\gamma_{\pm Mg(Ce(SO_4)_2)_2}}$, представленных на рис. 2, оценили величину предельной сорбции анионита D-403 Γ_{∞} = 1,18±0,02 экв/кг, константа ионного обмена К = 1,77±0,06 и дифференциальная энергия Гиббса D_rG_{298}= –1,42±0,06 кДж/моль.

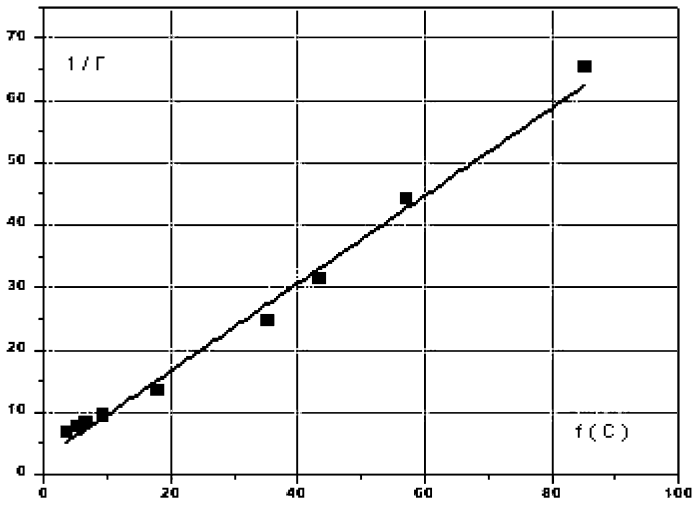


Рис. 2. Линейная форма изотермы сорбции ионов $Ce(SO_4)_2^-$

Величина суммарной сорбции дисульфатоцеррат- и сульфат-ионов (предельной) в пределах погрешности совпала с указанной емкостью по сертификату анионита D-403, равной 1,22±0,02 экв/кг. Значение предельной сорбции сульфатных комплексов церия составило 0,15±0,02 моль/кг, что позволяет предположить конкуренцию сультат-ионов в процессе ионного обмена.

Для подтверждения значения предельной сорбции дисульфатоцеррат-иона анионитом D-403 определены величины полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) и динамической обменной емкости до проскока (ДОЕ). Выходная кривая сорбции дисультатоцеррат-иона на анионите D-403 представлена на рис. 3.

Значение ДОЕ для анионита D-403 составило 1,96 г церия на 1 кг сухой смолы, ПОЕ – величину 0,146±0,030 моль/кг, что совпадает со значением предельной концентрации комплексных ионов церия в фазе ионита (0,150±0,020 моль/кг), полученных в статических условиях.

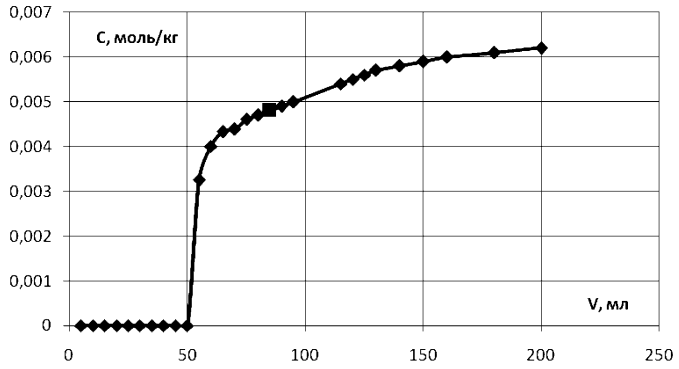


Рис. 3. Выходная кривая сорбции дисультатоцеррат-иона на анионите D-403

Таким образом, совпадение величины предельной сорбции ионов из сульфатных растворов с емкостью анионита D-403 по сертификату, равной 1,22±0,02 экв/кг, предполагает протекание процесса ионного обмена по предложенной реакции (2).

На основании полученных экспериментальных данных по сорбции ионов церия в виде сульфатных комплексов показана принципиальная возможность извлечения церия из сульфатных сред анионитом D-403, причем величина предельной сорбции церия в виде дисультатоцеррат-иона значительно превышает значения сорбции церия (3+) на используемых катионитах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волкова Н. М., Ключарев Д. С., Комин М. Ф. Проблемы использования нетрадиционного редкометалльного минерального сырья: 1-я всероссийская научно-практическая конференция «Перспективы добычи, производства и применения РЗМ». 26–27 сентября 2011 г., г. Москва. 141 с.

2. Дибров И. А., Чиркст Д. Э., Литвинова Т. Е. // Журнал прикладной химии. 2002. Т.75. Вып. 2. С. 197–201.

3. Саввин С. Б. Арсеназо (III). М.: Атомиздат, 1966. 175 с.

4. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. С. 448.

5. Чистяков А. А., Чиркст Д. Э., Черемисина О. В. // Журнал физической химии. 2011. Т. 85. Вып. 11. С. 2137–2142.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ПЛОТНОСТЬ БОРАТНЫХ РАСПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДЫ Gd, Dy, Ho, Lu

А. В. Иванов [1], Н. В. Белоусова [2], С. А. Истомин [1], А. А. Хохряков [1], В. П. Ченцов [1], В. В. Рябов [1]

[1] Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

[2] ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Расплавы на основе оксида бора широко используют в качестве защитных флюсов при выращивании полупроводниковых монокристаллов [1, 2]. Для равномерного распределения легирующего элемента по объему выращиваемого монокристалла в состав защитного боратного флюса вводят соответствующие оксиды металлов, в частности, оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ) [3].

Исследованию поверхностного натяжения (s) и плотности (r) чистого оксида бора посвящено несколько работ [4–7]. В них отмечено повышение s с ростом температуры, что нехарактерно для большинства расплавленных оксидов [8].

Введение оксидов РЗЭ в расплав B_2O_3 связано с большими трудностями в силу их малой растворимости и из-за значительной разницы в температурах плавления и высокой вязкости боратных расплавов [9–11]. Механоактивация оксидов РЗЭ ускоряет получение гомогенного однородного расплава и изменяет физико-химические свойства изучаемых расплавов.

Методика эксперимента

В данной работе методом лежащей капли измерены поверхностное натяжение и плотность чистого оксида бора и расплавов на его основе с добавками 1 мас. % оксидов РЗЭ (Gd_2O_3, Dy_2O_3, Ho_2O_3, Lu_2O_3). Для исследований применяли материалы: B_2O_3 – ч, оксиды РЗЭ – х.ч.

Подготовку оксида бора осуществляли по методике [12]. Оксиды РЗЭ подвергали механоактивации в течение 3 минут на установке АГО-2С и перемешивали с оксидом бора на центробежной мельнице «Fritsch» в течение 5 минут. После расплавления смеси и высокотемпературной выдержки расплав выливали на полированную металлическую поверхность. Исследуемый образец массой ~0,5 г помещали в вакуумную печь, и после вакуумирования 0,08 Па в течение 30 мин. рабочее пространство заполняли гелием высокой чистоты. Измерения проводили по стандартной методике с охлаждением образца с температуры 1400 °С до затвердевания.

В дальнейшем производили компьютерную обработку полученных фотоснимков для определения угла смачивания.

Результаты измерений и их обсуждение

При 1200 °С поверхностное натяжение чистого оксида бора 100 мДж/м^2, а температурный коэффициент положительный и составляет 0,061 мДж/м^2·К (табл.1). Полученные значения s близки к данным полученным в работе [5], в которой для измерения применен метод максимального давления в пузырьке газа.

Хорошо известно, что ионная структура стеклообразующего борного ангидрида состоит из смеси бороксольных колец [$B_3O_{4,5}$] и основных базовых единиц [BO_3]. Концентрация бороксольных колец в стекле до стигает 60–80 %. Это подтверждается структурными исследованиями [13–20]. С повышением температуры в расплавленном B_2O_3 происходит распад бороксольных колец. Это увеличивает концентрацию базовых единиц [BO_3] и, кроме того, приводит к образованию концевых групп O–B=O с двойными связями и сочлененных по ребру треугольников.

Добавки немеханоактивированных оксидов РЗЭ к B_2O_3 в области низких температур (до 1000 °С) повысили s расплава, при этом температурный коэффициент $\delta s/\delta T$ снизился до 0,043 ÷ 0,046 мДж/м^2·К, а с добавкой Dy_2O_3 еще заметнее до 0,028 мДж/м^2·К (табл. 1).

Таблица 1

Температурные коэффициенты поверхностного натяжения и плотности расплавов B_2O_3 – оксиды РЗЭ

N	Система	Механоактивация, мин	ds/dT, мДж/м^2·К	– dr/dT, кг/м^3·К
1	Чистый B_2O_3	0	0,061	0,165
2	B_2O_3 – Gd_2O_3	0	0,043	0,261
3	B_2O_3 – Gd_2O_3	3	0,015	0,217
4	B_2O_3 – Dy_2O_3	0	0,028	0,135
5	B_2O_3 – Dy_2O_3	3	0,009	0,361
6	B_2O_3 – Ho_2O_3	0	0,044	0,232
7	B_2O_3 – Ho_2O_3	3	0,014	0,117
8	B_2O_3 – Lu_2O_3	0	0,046	0,200
9	B_2O_3 – Lu_2O_3	3	0,032	0,191

Температурный коэффициент $\delta s/\delta T$ заметно снизился до 0,014–0,032 мДж/м^2·К, а для расплава с добавкой Dy_2O_3 – до 0,009 мДж/м^2·К.

Для большинства исследованных расплавов при температурах более 1000 °С повышение s расплава наблюдается при введении к B_2O_3 неактивированных РЗЭ, и только для расплава с Dy_2O_3 это явление происходит при 800 °С. Стехиометрия полиэдров бора по отношению к ионам лантаноидов (Ln (III)) не определена, тем не менее, последние увеличивают размеры случайной сетки борного ангидрида, что способствует увеличению свободного объема. Плотность расплавов, содержащих ионы лантаноидов, по отношению к плотности чистого B_2O_3 снижается.

В высоковязких боратных расплавах, где обмен между компонентами затруднен, предварительная механоактивация играет существенную роль. Так механоактивированные оксиды РЗЭ при взаимодействии с расплавленным борным ангидридом образуют более однородные по геометрии группировки по сравнению с расплавами, компоненты которых не подвергались механоактивации. Образование однородных по геометрии структурных единиц ионов лантаноидов в расплавленном B_2O_3 связано с дополнительной энергией, которая накапливается в упругодеформированных межатомных связях механоактивированных оксидов РЗЭ. Основная часть избыточной энергии сосредоточена на поверхности микрокристаллической структуры оксидов РЗЭ, что увеличивает их реакционную способность. При растворении механоактивированных оксидов РЗЭ в расплавленном B_2O_3 эта дополнительная энергия затрачивается на реорганизацию структурных единиц расплава с участием ионов Ln (III) и полиэдров бора. Стоит отметить, что механоактивация не приводит к предельной упругой деформации межатомных связей, т. е. атомы не смещаются на критические расстояния, которые соответствуют максимуму сил притяжения между атомами, тем не менее, энергии накопленной упругой деформации достаточно, чтобы преодолеть энергетический барьер, связанный с перегруппировкой частиц и образованием однородных по геометрии комплексных ионов лантаноидов в расплавленном борном ангидриде.

В «немеханоактивированных» расплавах ионы лантаноидов образуют набор полиэдров с очень низкой и разной симметрией. Эта неоднородность структурных единиц, симметрия которых не достигает своих оптимальных значений, создает случайную сетку расплава, лантаноидные полиэдры которой обладают меньшей устойчивостью и изменяют свои геометрические характеристики с температурой сильнее по сравнению с группировками лантаноидов постоянного состава и строения. Это проявляется на зависимостях плотности и поверхностного натяжения расплавов от температуры.

Величины σ от природы (Gd, Dy, Ho, Lu) обусловлены электростатическим взаимодействием электронов в незамкнутых f-оболочках. Основной вклад в это взаимодействие вносят основные термы, которые приводят к устойчивости f-оболочек в середине тетрады (Gd, Dy, Ho, Lu) [21], что и объясняет куполообразный характер этой зависимости.

Механоактивация оксидов РЗЭ является эффективным средством изменения физико-химических свойств системы B_2O_3–Ln_2O_3. Она приводит к оптимально устойчивым значениям поверхностного натяжения и плотности боратных расплавов, получить которые невозможно простым перемешиванием компонентов расплава и действием высокой температуры. Получение оптимальных значений s и r стало возможным благодаря снижению энергий активации химической реакции образования оксидных комплексных ионов лантаноидов с одинаковой геометрией в расплавленном B_2O_3.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 10–03–0082 и программы Президиума РАН № 12-П-3–1021.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мильвидский М. Г. Полупроводниковые материалы в современной электронике.– М.: Наука, 1986. – 144 с.

2. Vasuami S., Usuda K., Hidashi Y. Lattice spacings of LEC – grown and MLEK – grown GaAs crystals.– J. Cryst. Growth, 1990, 100, № 3. – P. 600–604.

3. Пат. № 64–9898. Япония. МКИ[4] C 30 B 29/42. Получение кремнийсодержащего монокристалла GaAs / Мори Масаюки, Ямамото Хиромаса, Ота Осаму; Ниппон коге к.к.– № 62–165908. Кокай токке кохо Сер. 3 (1), 1989, 3. с. 469–479.

4. Ченцов В. П., Денисов В. М., Пастухов Э. А. и др. Поверхностное натяжение и плотность расплавов на основе оксида бора // Расплавы, 1992, № 5. С. 27–32.

5. Шпильрайн Э. Э., Якович К. А., Цицаркин. А. Ф. Поверхностное натяжение жидкой окиси бора при температурах до 2100 °С // Теплофизика высоких температур, 1974, 12, № 1. С. 77–82.

6. Шпильрайн Э. Э., Якович К. А., Цицаркин. А. Ф. Исследование плотности расплавленной окиси бора при высоких температурах методом гидродинамического взвешивания // Теплофизика высоких температур.,1971, 9, № 1. С. 67–73.

7. Справочник по расплавленным солям / Пер. с англ. под ред. А. Г. Морачевского. – Л.: Химия, 1972. – 160 с.

8. Денисов В. М., Белоусова Н. В., Истомин С. А. и др. Строение и свойства расплавленных оксидов. – Екатеринбург: Типография УрО РАН, 1999. – С. 286–287.

9. Скрябин В. Г., Новохатский И. А., Скрябина Л. Г. и др. Влияние водяных паров на вязкость окисных расплавов // В кн: Электрохимия и расплавы: К 70-летию рождения О. А. Есина. – М.: Наука, 1974. – С. 240–247.

10. Арсеньев П. А., Ковба Л. М., Багдасаров Х. С. и др. Соединения редкоземельных металлов. Системы с оксидами элементов I–III групп. – М.: Наука, 1983. – 280 с.

11. Истомин С. А., Иванов А. В., Рябов В.В и др. Влияние механоактивации оксидов РЗМ на вязкость боратных расплавов. // Расплавы, 2011, № 4. С. 11–16.

12. Мусихин В. И., Пастухов Э. А., Денисов В. М. и др. Вязкость расплавов в системах на основе оксида бора // Расплавы, 1992, № 4. С. 40–45.

13. Sinclair R. N., Desa J. A., Etherington G. J. et al. Neutron diffraction studies of amorphous solids.– Non – Crystalline Solids, 1980, 42, № 1–3. Pp. 107–115.

14. Johnson P. A.V., Wright A. C., Sinclair R. N. A neutron diffraction investigation of the structure of vitreous boron trioxide.– Non – Crystalline Solids, 1982, 50, № 3. Pp. 281–311.

15. Mozzi R. L., Warren B. E. The structure of vitreous boron oxide.– Appl. Crystalogr., 1970, 3, № 4, p. 251–257.

16. Jellison G. E., Panek L. W., Bray P. J. et al. Determination of structure and bonding in vitreous B_2O_3 by means of ^{10}B, ^{11}B and ^{17}O NMR. – Chem. Phys., 1977, 66, № 2, p. 802–812.

17. Gonbeau J., Keller H. Raman Spectren and Structure von Boroxol – Verbindugen.– Anorg. Allg. Chem., 1953, 272, № 5–6. Pp. 303–312.

18. Hannon A. C., Sinclair R. N., Blackman J. A. et al. Phonon spectra of vitreous B_2O_3. Non – Crystalline Solids, 1988, 106. Pp. 116–119.

19. Walfaren G. E., Samanta S. R., Krishnau R. N. Raman investigation of vitreous and molten boric oxide.– Chem. Phys., 1980, 72, № 1. Pp.113–120.

20. Krogh–Moe J. Interpretation of the infra–red spectra of boron oxide and alkali borate glasses.– Physics and chemistry of glasses, 1965, 6, № 2. Pp.46–54.

21. Ионова Р. В., Вохмин В. Г., Спицын В. И. Закономерности изменения свойств лантаноидов и актиноидов. – М: Наука, 1990. – 239 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ВОЛЬФРАМА МЕТОДАМИ ГАЗОФАЗНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

В. П. Смирнов, Д. С. Киселев, Л. Е. Кошкин, М. В. Уваров, Ю. А. Стряпушкин
А. В. Черенков, А. В. Косухин

ФГУП «НИИ НПО «Луч», г. Подольск, Московская обл., Россия

На основе методов химических транспортных реакций и водородного восстановления гексафторида вольфрама во ФГУП «НИИ НПО «ЛУЧ» разработаны газофазные процессы получения высокочистого монокристалкического вольфрама и сплавов на его основе. Монокристаллы тугоплавких металлов и их сплавов по сравнению с поликристаллической структурой отличает хорошая технологическая пластичность, структурная стабильность вплоть до температуры плавления, отсутствие границ зерен, низкое газовыделение, высокая жаропрочность.

Эти технологические процессы позволяют получать из газовой фазы монокристаллические покрытия, трубы, аноды рентгеновских трубок, оболочки тепловыделяющих элементов и другие конструкционные элементы высокотемпературных энергетических установок (рис. 1).

Рис. 1. Общий вид изделий

Метод химических транспортных реакций

Монокристаллический W и сплавы на его основе, например W–Nb получают в системах W-WCl_6 и W–$NbCl_5$ в аппаратах замкнутого (рис. 2) и проточного типов соответственно [1].

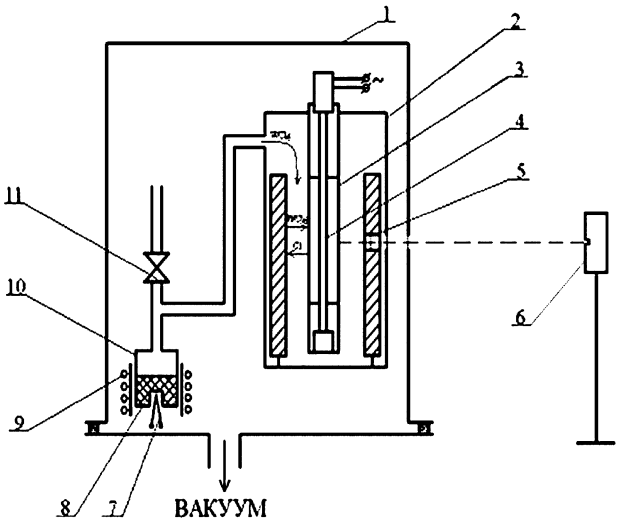


Рис. 2. Схема аппарата замкнутого типа:
1 – вакуумная камера;
2 – реакционный объем;
3 – подложка; 4 – нагреватель;
5 – сырьевая W-труба;
6 – пирометр; 7 – термопара;
8 – кристаллический WCl_6;
9 – нагреватель; 10 – испаритель;
11 – клапан

Процессы являются полностью автономными, так как все необходимые компоненты вводятся в реакционный объем однократно перед началом процесса: трубчатая монокристаллическая подложка из Mo, W-сырьевая труба, полученная методом водородного восстановления WF_6, и кристаллические WCl_6 или $NbCl_5$, которые являются источниками транспортирующего агента – хлора, а $NbCl_5$ – также источником легирующего элемента – ниобия. Высокая чистота галогенов WF_6, WCl_6, $NbCl_5$ достигается путем предварительной очистки их методами ректификации и дистилляции. Кристаллизующийся W очищается из-за неполного переноса примесей с сырья в осадок. Если между подложкой и сырьем протекает пар $NbCl_5$, то одновременно происходит и легирование вольфрама ниобием. Высокая чистота исходных загружаемых компонентов, рафинирующие свойства самого процесса ХТР, высокая температура осаждения до 1900 °С, пониженное давление газовой фазы, размещение аппарата в вакуумной камере и отсутствие газа-носителя играют определяющую роль при получении особо чистых и совершенных монокристаллических W и сплава W–Nb. Степень чистоты нелегированного W и сплава W–Nb составляет соответственно 99,998 и 99,995 % масс. Исследование радиального и азимутального распределение Nb по толщине осадка из сплава W–Nb проводилось методом микрорентгеноспектрального анализа (рис. 3).

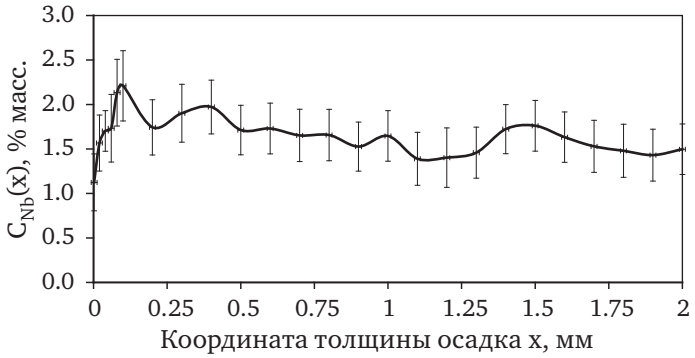


Рис. 3. Радиальное распределение Nb в сплаве W–Nb

Установлено, что при среднем уровне легирования около 3 % масс. неравномерность концентрации Nb не превышает 0,5 % масс. Легирование вольфрама до 2 % масс. при температуре 1700 °С приводит к увеличению характеристик кратковременной прочности в 3–4 раза и снижению скорости установившейся ползучести на 3–4 порядка. Структурные и прочностные свойства монокристаллического сплава W-Ta практически не отличаются от свойств сплава W–Nb. Для газофазного осаждения W-Ta сплава необходимо вместо $NbCl_5$ использовать кристаллический $TaCl_5$. Обладая комплексом уникальных физико-механических свойств, монокристаллический W и его сплав W–Nb используются для изготовления монокристаллических W труб длинной 100–600 мм, внутренним диаметром 3–30 мм и толщиной стенки 0,1–4,0 мм с осевыми ориентациями <111>, <110>, <100>; монокристаллических W-покрытий на биметаллических анодах диаметром до 100 мм для мощных рентгеновских трубок томографов.

Метод водородного восстановления гексафторида вольфрама

Исследования по получению осадков монокристаллического вольфрама проводились в условиях предполагаемого эпитаксиального роста при атмосферном и пониженном давлении.

На рисунке 4 представлена схема установки водородного восстановления гексафторида вольфрама, состоящей из реакционной камеры (1), источника гексафторида вольфрама (5), очистителя баллонных газов (8), системы дозирования исходных компонентов (3, 4), системы конденсации (6), форвакуумного насоса (9) и оптического манометра (10) для измерения давления в камере.

Схема реакционной камеры представлена на рисунке 5. В качестве подложек использовались поликристаллические молибденовые прутки и трубки

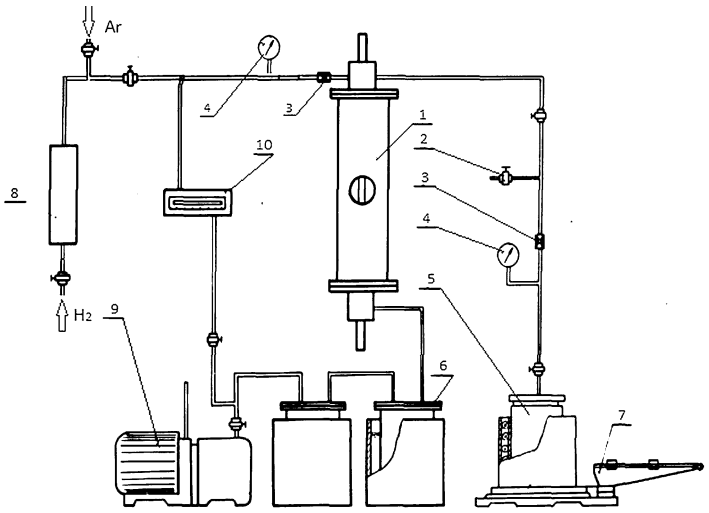


Рис. 4. Схема установки
1 – реакционная камера; 2 – вентиль; 3 – капилляр; 4 – дифманометр; 5 – сосуд с WF_6; 6 – конденсатор; 7 – весы; 8 – очиститель баллонных газов; 9 – форвакуумный насос; 10 – оптический манометр

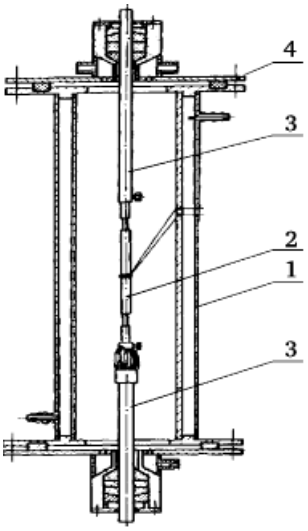


Рис. 5. Схема реакционной камеры
1 – корпус; 2 – подложка; 3 – токоввод; 4 – фланец

из монокристаллического молибдена с осевой ориентацией <111>. Газовая смесь водорода и гексафторида подавалась сверху реакционной камеры.

Исследование скорости осаждения вольфрама при атмосферном давлении проводилось в области температур 900–1300 °С (рис. 6).

При низких концентрациях гексафторида вольфрама для скорости газового потока более 20 моль/ч наблюдается практически линейный рост скорости осаждения вольфрама, измеряемой по толщине и привесу осадка. В этой области процесс ограничен доставкой молекул гексафторида к поверхности реакции, что подтверждается слабой зависимостью скорости реакции от температуры и низкой кажущейся энергией активации процесса (4000 кал/моль).

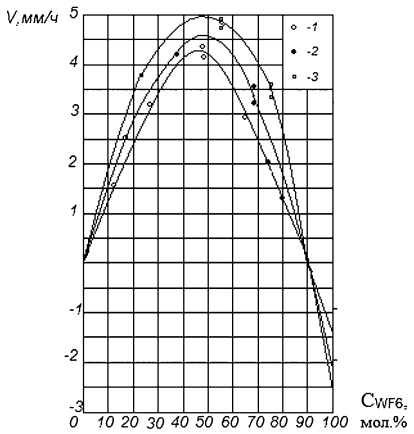


Рис. 6. Зависимость скорости осаждения вольфрама от содержания WF_6 в газовой смеси при атмосферном давлении

При концентрациях гексафторида вольфрама (35–55) мол. % скорость осаждения изменяется незначительно для всего диапазона изученных температур, а ее максимальное значение (4,8–5) мм/ч наблюдается при концентрациях (40–50) мол. %.

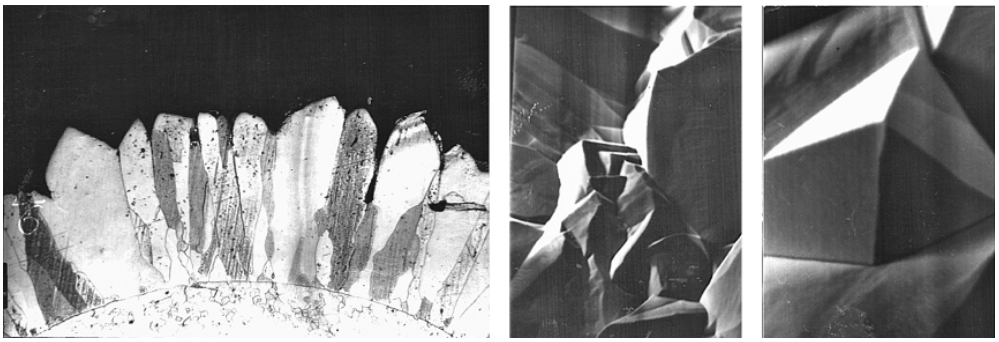
При концентрации гексафторида вольфрама более 85 мол. % наблюдается отрицательная скорость осаждения – травление подложки для всех изученных температур. Реакция травления вольфрама протекает с образованием фторидов низших валентностей [2]:

$$5WF_6 + W \rightarrow 6WF_5$$

$$2WF_6 + W \rightarrow 3WF_4$$

Однако продукты реакции не обнаруживаются из-за быстрого диспропорционирования на металл и высший фторид, протекающего, вероятно, в объеме и на поверхности оснастки, нагретой выше температуры 473 К (200 °С) [3].

Структура вольфрама на поликристаллической подложке, начиная с температуры 900 °С и до 1300 °С, соответствует структуре его эпитаксиального роста: отсутствует промежуточный слой мелких хаотичных зерен у подложки, а поверхность роста огранена плоскостями тетраэдра, имеющими высокую плотность (рис. 7 а, б) [2].



а) б)

Рис. 7. Поперечное сечение (а) и огранка поверхности (б) осадка фторидного вольфрама, полученного на поликристаллической подложке в условиях эпитаксиального роста

Однако на монокристаллической молибденовой подложке при температуре 900 °С толщина слоя вольфрама с монокристаллической структурой не превышает 20–40 мкм, после чего продолжается рост разориентированных столбчатых зерен, имеющих огранку на поверхности.

Повышение температуры процесса до 1100 °С при концентрации WF_6 (35–50) мол. % позволило получать монокристаллические осадки толщиной 0,5–1 мм. На поверхности осадка имелись дефекты в виде отдельных зерен или скоплений зерен полиэдрической формы, а по краям подложки поверхность осадка переходила от сильно огрубленной к дефектной.

Повышение температуры подложки до 1300 °С при указанных концентрациях гексафторида вольфрама позволило получить цилиндрические кристаллы вольфрама с толщиной стенки до 4–5 мм, что говорит о высокой стабильности условий проведения процесса.

Огранка кристаллов вольфрама соответствует равновесным формам, характерным для ОЦК-металлов [4]. На начальных стадиях растет двенадцатигранник с шестью макроскопически гладкими гранями (112) и шестью огрубленными гранями (110). В этих условиях на грани (110) рост происходит по нормальному или смешанному механизму, что и ведет к ее огрублению и повышенной скорости роста. В результате плоскость (110) вклинивается в ребро, и при толщине осадка более 1 мм кристалл имеет форму правильного шестигранника, ограниченного плоскостями (112) с фигурами роста в виде трехгранных пирамид (рис. 8). Отношение толщины осадков в направлении <110> и <112> составляет 1,6–2,3.

Такая зависимость скорости роста от ориентации подложки характерна для кинетической области, в которой скорость кристаллизации определяется процессами на поверхности. Совершенство полученных кристаллов оценивали по правильности

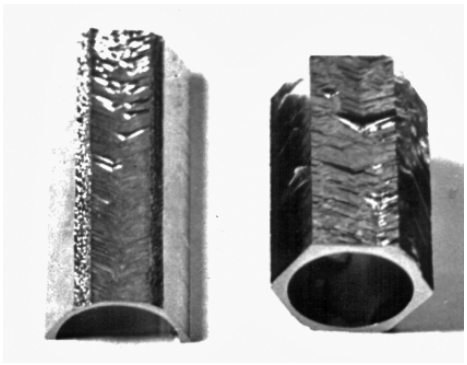


Рис. 8. Форма кристаллов, выращенных при атмосферном давлении ($T_{ос}$ = 1300 °С)

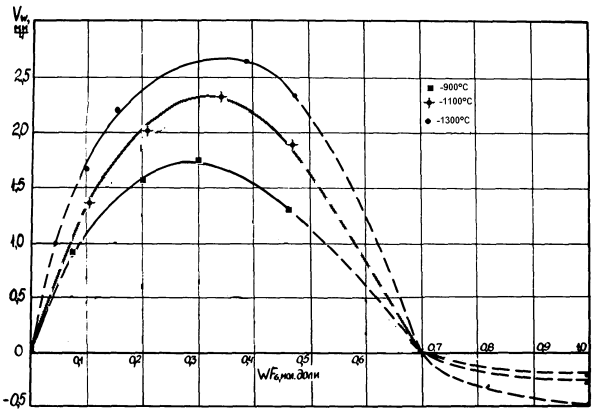


Рис. 9. Зависимость скорости осаждения вольфрама (V_w) от содержания в газовой смеси WF_6

геометрической формы, а также методами рентгеновской топографии. Повышение температуры подложки до 1380 °С и концентрации гексафторида до 65 мол. % приводило к уменьшению отношения толщин в направлении <110> и <112> до 1,5. При этом грани (110) не выклинивались на толщине осадка 1 мм, а принимали форму желоба с гладкой блестящей поверхностью. Совершенство кристалла, оцененное по внешнему виду, высокое. Дефекты в виде зерен и огрубления поверхности граней отсутствовали, микрорельеф граней состоял из ступеней и террас, плотность которых возрастает в направлении от <112> к <110> по поверхности подложки.

Таким образом можно констатировать, что несмотря на большую долю объемной реакции, при атмосферном давлении наблюдается рост кристалла вольфрама с высоким совершенством, определяемым по его огранению равновесными кристаллическими формами (112) и (110), что подтверждается также рентгенографическими исследованиями.

Исследование скорости осаждения вольфрама также проводилось и при пониженном давлении (1–3 кПа), концентрации гексафторида вольфрама в газовой смеси 10–80 мол. % и ее скорости 5–7 моль/ч. Величина скорости линейно возрастает с обогащением смеси гексафторидом вольфрама при температурах подложки от 1300 до 1600 °С (рис. 9).

Незначительное увеличение скорости осаждения вольфрама с повышением температуры и линейный ход зависимости от концентрации WF_6 указывают на ее ограничение процессами тепломассообмена.

В зависимости от условий выращивания (температура – состав смеси) получали кристаллы правильной шестигранной и двенадцатигранной формы, двенадцатигранной с гранями разной ширины и округлые (рис. 10).

Рис. 10. Форма огранения кристалла вольфрама, выращенного при P_0 = 1 кП, Т = 1600 °С, концентрации WF_6 = 45 мол. %

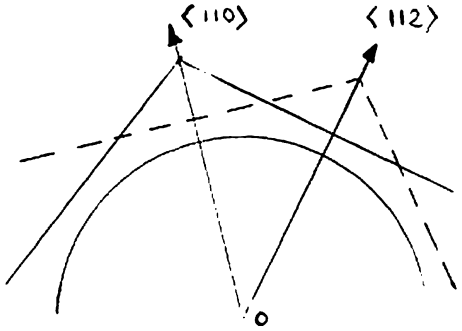


Рис. 11. Схема расчета отношения толщин (В) кристаллов, выращенных на цилиндрических подложках

Каждая форма характеризуется отношением толщины осадка кристалла по основным направлениям <110> и <112>: $B = \delta_{110}/\delta_{112}$ (рис. 11).

Так, для шестигранных осадков, получаемых при атмосферном давлении это отношение равно 1,3–2,3.

В диапазоне температур (1300–1500 °С) и концентрации WF_6 10–20 мол. % кристалл вольфрама имеет шестигранную форму с широкой гранью (110).

Отношение толщин в этом случае меньше единицы. Узкая грань огрублена и ориентирована параллельно плоскости (112). В ряде случаев огрубленная грань выклинивалась. Повышение концентрации WF_6 от 20 до 40 мол. % приводит к формированию двенадцатигранных кристаллов с отношением В = 0,9–1,1. Все грани имеют одинаковую ширину, но морфологически различаются: одна из граней всегда визуально гладкая блестящая, другая огрублена. Гладкой может быть как грань (110), так и (112), однако установление условий получения каждой из граней требует дополнительных исследований. Увеличение содержания WF_6 в газовой смеси более 50 мол. % всегда приводило к образованию шестигранника с плоской гранью (112), имеющей характерную морфологию. Отношение В в этом случае может возрастать до очень больших значений, так как толщина кристалла по грани может быть всего лишь несколько микрон (в ряде случаев наблюдали отсутствие осадка вольфрама

на грани (112)) в то время как ребро принимает законченные формы с толщиной осадка несколько миллиметров.

Повышение температуры подложки выше 1500°С приводит к формированию почти цилиндрических осадков, поверхность которых или гладкая, или имеет 12 чередующихся полос: широкую матовую, ориентированную по оси <110> и узкую блестящую вдоль направления <112>.

Для объяснения каждой из форм роста кристалла в дальнейших экспериментах необходимо связывать характеристики формы (огранку, габитус) с обобщенным параметром процесса, например, энергией Гиббса либо пересыщением, являющимся движущей силой кристаллизации. В настоящее время можно привести лишь общую диаграмму температура – состав смеси, определяющую примерные области получения перечисленных форм цилиндрического кристалла вольфрама с осью <111> (рис. 12).

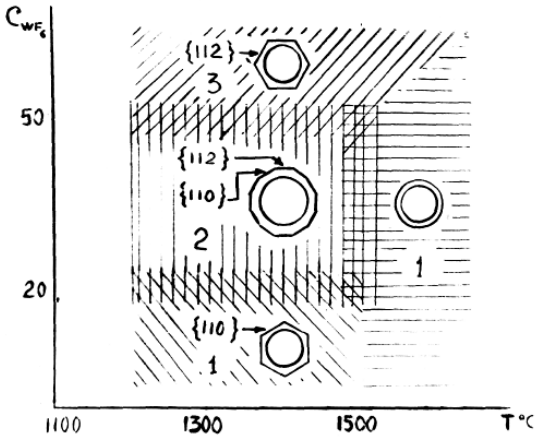


Рис. 12. Диаграмма «Форма осадка – условия осаждения» фторидного монокристаллического вольфрама

Получаемые кристаллы имеют совершенную форму, что возможно лишь в условиях роста, близких к равновесию. При пониженном давлении, так же как в случае атмосферного давления, взаимодействие вольфрама с его гексафторидом вероятно обеспечивает эти условия.

ВЫВОДЫ

1. Исследован процесс восстановления гексафторида вольфрама водородом при давлениях 100 и 1 кПа на подложках из молибдена при скорости газового потока (6–20) моль/час. Максимальная скорость осаждения составила при давлении 100 кПа – 4,8 мм/час, при 1 кПа –2,6 мм/час. Скорость травления в гексафториде вольфрама при 100 кПа –2,5 мм/час, при 1 кПа – 0,6 мм/час. Эпитаксиальный рост вольфрама наблюдался при всех изученных температурах подложки. Слои вольфрама с монокристаллической структурой достигали толщины 3 мм.

2. Изучены кристаллические формы и морфология граней монокристалличкских вольфрамовых осадков на молибденовой подложке с осью <111>. Определены примерные области получения различных форм цилиндрического кристалла вольфрама с осью <111>.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов В. П., Ястребков А. А., Афанасьев Н. Г., Кошкин Л. Е. «Эпитаксиальное выращивание монокристаллического W и сплава W-Nb методом химических транспортных реакций // Цветные металлы, 2007, № 11. С. 18–21.

2. Красовский А. И., ЧужкоР. К., Трегулов В. Р., Балаховский О. А. «Фторидный процесс получения вольфрама» М: Наука, 1981.

3. Буцкий Д. В. Химические и структурные превращения низших фторидов молибдена и вольфрама: Диссертация к.х.н. ИОНХ АН СССР, Москва, 1979.

4. Хонигман Б. Рост и форма кристаллов / пер. с нем. Шефталя Н. Н. – М.: Издательство иностранной литературы, 1961. – 210 с.

РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ФТОРИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ВЫСОКОЧИСТОГО ВОЛЬФРАМА

В. И. Выбыванец, А. В. Черенков, В. В. Косухин, Г. С. Шилкин, А. В. Косухин

ФГУП «НИИ НПО «Луч», г. Подольск, Московская обл., Россия

В ФГУП «НИИ НПО «ЛУЧ» разработан технологический процесс получения вольфрамовых изделий (трубы, пластины, тигли, распыляемые мишени, аноды рентгеновских трубок, нагреватели и конструкционные элементы высокотемпературных энергетических установок) методом водородного восстановления гексафторида вольфрама (рис. 1).

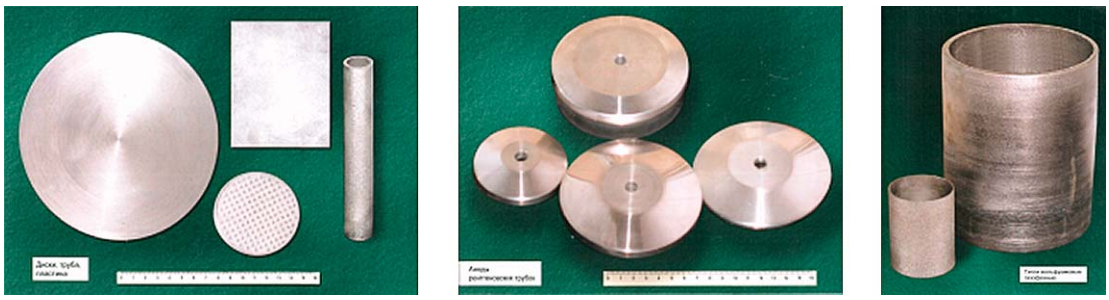


Рис. 1. Изделия из вольфрама, полученные методом водородного восстановления гексафторида вольфрама

Сущность метода заключается в гетерогенном осаждении вольфрама на нагретой поверхности подложки по реакции:

$$WF_6(г) + 3H_2(г) = W(тв) + 6HF(г)$$

Фторидная технология получения металлического вольфрама имеет ряд существенных достоинств:

– низкие температуры осаждения (500–750 °С);
– возможность получения вольфрамовых осадков высокой чистоты;
– возможность получения осадков с практически теоретической плотностью;
– возможность регулирования структуры осадка по его толщине;
– возможность формирования осадков сложной геометрической формы с высокой степенью чистоты обработки внутренней поверхности.

Процесс осаждения вольфрама методом водородного восстановления его гексафторида изучен в широком интервале давлений, температуры подложки и состава газовой фазы [1, 2]. Однако подавляющая часть результатов касается вольфрама, полученного из технического гексафторида при температурах 500–800 °С в реакционных аппаратах с горячей стенкой. В аппаратах данного типа помимо протекания гетерогенной реакции на нагретой поверхности происходит реакция гомогенная, т.е. протекающая в объеме с образованием порошка.

Для получения высокочистого вольфрама особые требования предъявляются к участвующим в реакции исходным компонентам – водороду и гексафториду вольфрама.

Очистка водорода от кислорода, паров воды и частиц пыли проводится на очистителе баллонных газов типа 11ЧГМ-6–014 (остаточное содержание кислорода не более $3 \cdot 10^{-4}$ об%; остаточное содержание паров воды не более 1,3 мг/м^3, что соответствует точке росы: –75 °С; остаточное содержание пыли размером 0,5 мкм не более 5 частиц на литр).

Для глубокой очистки гексафторида вольфрама от сопутствующих примесей разработана установка ректификации, основой которой являются высокоэффективные

колонны тарельчатого типа с ситчатой перфорацией и переточными трубками. Проведено исследование массообменных и гидродинамических характеристик отдельных секций колонн и выбран оптимальный режим их работы. Высокая эффективность процесса ректификации подтверждена анализом очищенного WF_6 [3].

В данной работе были уточнены кинетические зависимости процесса осаждения вольфрама при атмосферном давлении и исследован процесс осаждения вольфрама при пониженном давлении. Изучены некоторые свойства полученных осадков.

Исследование процесса восстановления гексафторида вольфрама водородом

Схема типичной установки получения вольфрамовых изделий методом водородного восстановления гексафторида вольфрама приведена на рисунке 2.

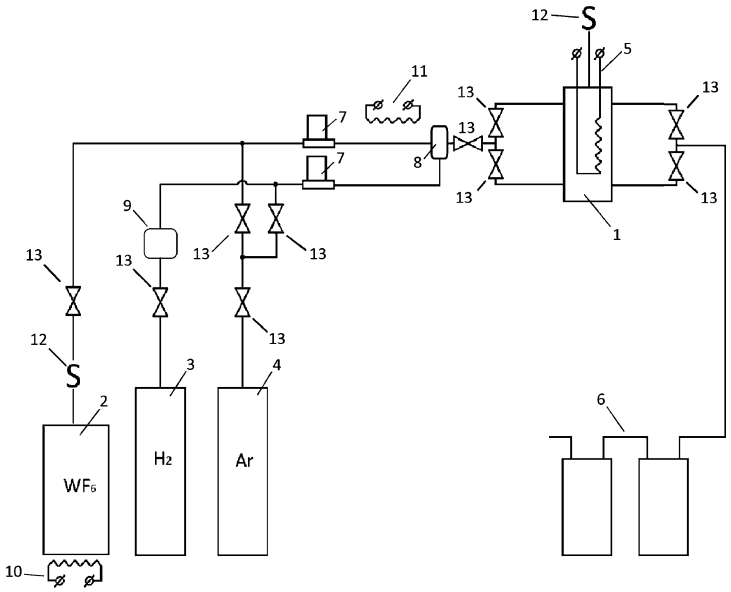


Рис. 2. Принципиальная схема установки:
1 – реакционная камера; 2 – баллон с WF_6; 3 – баллон с H_2; 4 – баллон с Ar; 5 –нагреватель подложки; 6 – система конденсации продуктов реакции; 7 – система дозирования WF_6 и H_2; 8 – смеситель компонентов; 9 – очиститель баллонных газов; 10 – нагреватель баллона WF_6; 11 – обогреватель линии; 12 – системы взвешивания; 13 – вентиля сильфонные

В случае проведения экспериментов при пониженном давлении устанавливается форвакуумный насос и системы измерения давления.

Реакционная камера (рис. 3) представляла собой вертикально расположенный цилиндр с водоохлаждаемой рубашкой (1) и двумя съемными фланцами (4), выполняющими одновременно роль смесителей. Медные токовводы (3) электроизолировались от реакционной камеры посредством фторопластовых и резиновых уплотнений. Для компенсации термического удлинения подложки один из токовводов имел подвижной электрический контакт.

Газовая смесь, состоящая из гексафторида вольфрама и водорода, подавалась сверху реакционной камеры. Непрореагировавший гексафторид вольфрама и образующийся в результате реакции фтористый

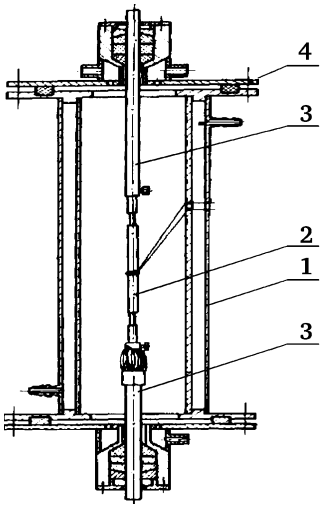


Рис. 3. Схема реакционной камеры для получения вольфрамовых осадков
1 – корпус, 2 – подложка, 3 – токоввод, 4 – фланец

водород улавливались в двух последовательно соединенных конденсаторах, охлаждаемых жидким азотом.

Средний состав газовой смеси, поступающий в реакционную камеру, рассчитывался по известному расходу водорода и убыли веса сосуда с гексафторидом вольфрама. Для выравнивания температуры по длине подложки на ее концах имелись проточки. Измерение температуры до 1100 °С осуществлялось хромель-алюмелевой термопарой, а выше 1100 °С – вольфрам-рениевой термопарой. В качестве подложек при температурах ниже 800 °С использовались медные трубки диаметром 5 мм, а свыше 900 °С – молибденовые и вольфрамовые прутки аналогичного диаметра.

Скорость осаждения вольфрама определялась по изменению диаметра осадка до и после проведения процесса.

Зависимость скорости роста вольфрамового осадка от концентрации гексафторида вольфрама в газовой смеси в области температур (600–1300) °С при атмосферном давлении представлена на рисунке 4.

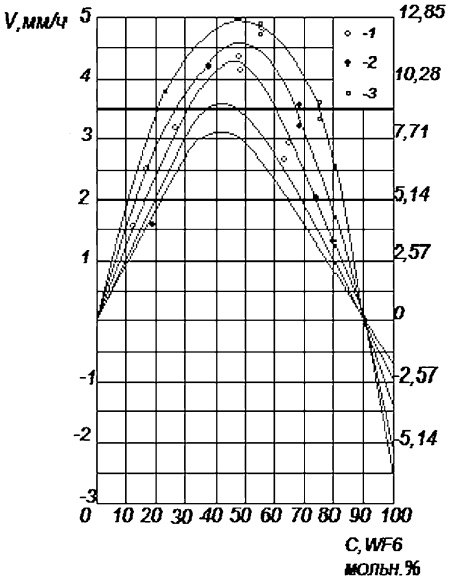


Рис. 4. Зависимость скорости осаждения вольфрама от содержания WF_6 в газовой смеси при атмосферном давлении

При содержании WF_6 (30–35) мольн. % эта зависимость близка к линейной. В диапазоне концентраций фторида вольфрама (35–55) мольн. % скорость роста изменяется слабо, а ее максимальное значение достигает (4,8–5) мм/ч. При содержании более 55 мольн.% скорость роста линейно уменьшается до нуля и принимает отрицательные значения при (85–90) мольн. %, что связано как с убылью водорода в смеси, так и с травлением вольфрама его гексафторидом. Скорость травления в чистом WF_6 изменяется от 1 до 2,5 мм/ч. при температурах от 600 до 1300 °С. Рост фторидного вольфрама в этих условиях сопровождается обильным образованием порошка (гомогенное зародышеобразование), который оседает на холодных стенках камеры. Его доля в общем осадке повышается с температурой, что обьясняет наряду с травлением слабую зависимость скорости роста вольфрама от температуры.

Зависимость скорости осаждения вольфрама от скорости газового потока при пониженном давлении в реакционной камере (1кПа) представлена на рисунке 5.

Скорость газового потока регулировалась за счет изменения расхода газообразных компонентов при сохранении постоянного их мольного соотношения.

Увеличение скорости газового потока с 4 до 6 моль/ч. приводит практически к линейному росту скорости осаждения вольфрама, что, вероятно, связано с диффузионным характером протекания процесса. При дальнейшем повышении расхода газовой смеси скорость осаждения вольфрама становится практически постоянной, не зависящей от расхода газовой смеси (кинетическая область), поэтому все дальнейшие эксперименты проводились при скорости газового потока (8–10) моль/ч.

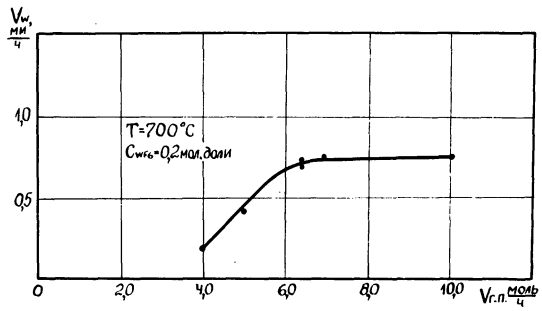


Рис. 5. Зависимость скорости осаждения вольфрама от скорости газового потока

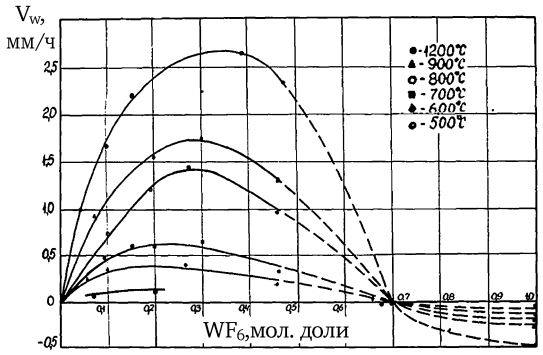


Рис. 6. Зависимость скорости осаждения вольфрама от содержания в газовой смеси

Проведены исследования влияния температуры реакционной поверхности и концентрации гексафторида вольфрама на скорость осаждения вольфрама при пониженном давлении.

Изучение зависимости скорости осаждения вольфрама от температуры процесса и состава газовой смеси проводилось в интервале температур (500–1200) °С и содержании гексафторида вольфрама в газовой смеси (5–100) мольн. %. Экспериментальные результаты показаны на рисунке 6.

Анализ приведенных данных показывает, что для заданной температуры при увеличении* парциального давления гексафторида вольфрама скорость осаждения линейно возрастает и достигает максимального значения. Положение максимума скорости осаждения при повышении температуры осаждения смещается в сторону более высоких парциальных давлений гексафторида вольфрама в базовой смеси, дальнейшее увеличение концентрации гексафторида приводит к снижению скорости осаждения вольфрама, которая при определенном парциальном давлении гексафторида вольфрама становится равной нулю, а затем принимает отрицательное значение, что свидетельствует о травлении вольфрама его гексафторидом. При этом скорость травления увеличивается с повышением температуры. Так, например, если при (600–800) °С она составляет (0,05–0,2) мм/ч., то при 1200 °С – уже (0,5–0,6) мм/ч. Процесс травления, вероятно, протекает с образованием низших фторидов вольфрама, однако из-за быстрого взаимодействия продуктов реакции со следами влаги идентифицировать их не удалось.

Пороговые концентрации гексафторида вольфрама в газовой смеси, при которых скорость осаждения вольфрама равна скорости его травления, в работе достоверно не установлены. Поэтому на рисунке 6 ход кривых зависимости скорости осаждения вольфрама от парциальных давлений его гексафторида выше значения 0,5 показан пунктиром.

Обработка данных по скорости осаждения в аррениусовских координатах показана на рисунке 7. Перелом на кривых характеризует переход из кинетической области протекания процесса в диффузионную. При этом кажущаяся энергия активации процесса в кинетической области составляет (54,5±2,1) кДж/моль (13±0,5) ккал/моль, что соответствует энергии активации процесса, осуществляемого при атмосферном давлении. По этим данным определены температуры перехода процесса из кинетической области в диффузионную ($t_{пер}$) для различных содержании гексафторида вольфрама в газовой смеси (см. таблицу 1). Там же для сравнения приведены аналогичные данные для процесса, осуществляемого при атмосферном давлении.

Таблица 1

Температуры перехода процесса из кинетической области в диффузионную ($t_{пер}$) для различных содержаний гексафторида вольфрама в газовой смеси

WF_6, мольн. доли	0,05	0,1	0,2	0,45
$t_{пер}$, °С при P=1,3 кПа	600	650	700	890
$t_{пер}$, °С при P = 100 кПа	480	530	620	735

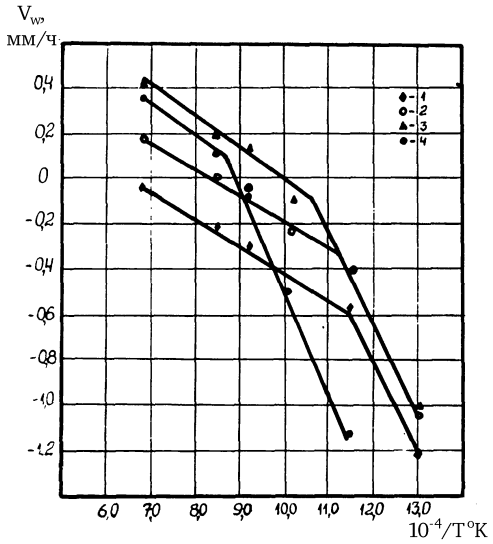
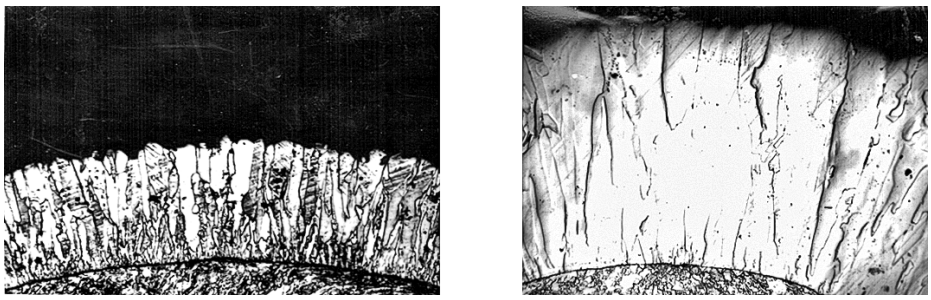


Рис. 7. Определение кажущейся энергии активации при различном содержании в газовой смеси WF_6.
Содержание WF_6, мольн. доли:
◆ – 0,05; ○ – 0,10; ▲ – 0,20; ● – 0,45

Анализ приведенных данных показывает, что проведение процесса при пониженном давлении позволяет реализовать кинетическую область протекания реакции в диапазоне температур 600–700 °С при избытке водорода в системе по сравнению со стехиометрически необходимым количеством, что не реализуется при атмосферном давлении. Это позволяет при прочих равных условиях более эффективно использовать гексафторид вольфрама при получении вольфрамовых осадков.

Как показано в работе [1], при осаждении вольфрама из смеси его гексафторида с водородом при атмосферном давлении кристаллизуются плотные со столбчатой структурой и дендритные осадки.

Полученные в настоящей работе результаты показывают, что основные закономерности кристаллизации вольфрама при пониженном давлении сохраняются такими же, как и при атмосферном давлении. Так, в интервале температур осаждения 600–800 °С начальные слои вольфрамового осадка состоят из мелких (~ 1 мкм) зерен (рис. 8а). При дальнейшей кристаллизации формируются столбчатые зерна, вытянутые в направлении роста. Однако при температуре выше 900 °С мелкозернистый осадок не наблюдался. Столбчатый осадок образовался непосредственно от поверхности подложки (рис. 8б).



а) б)

Рис. 8. Структура и профиль вольфрамовых осадков, полученных при:
а) температуре 600 °С и концентрации WF_6–23 мольн. %
б) температуре 1000 °С и концентрации WF_6–40 мольн. %

Отсутствие приповерхностного мелкозернистого слоя может быть связано с уменьшением центров кристаллизации при повышении температуры реакционной поверхности либо с одновременным протеканием при кристаллизации вольфрама процесса рекристаллизации образующегося мелкозернистого слоя.

Дендритные и глобулярные осадки в явном виде в данной работе получены не были, однако тенденция к их образованию наблюдалась при температуре 600 °С и концентрации гексафторида вольфрама в газовой смеси (10–13) мольн. % (рис. 9). Очевидно, область существования подобных осадков находится при более высоких температурах.

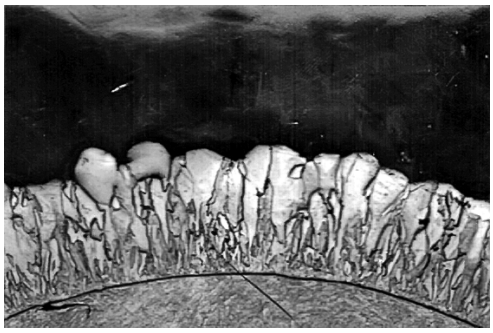
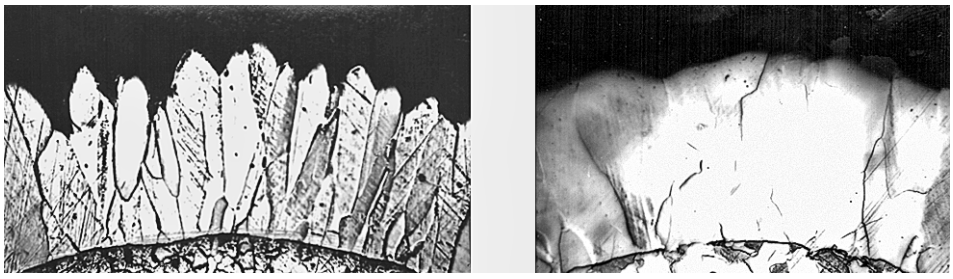


Рис. 9. Структура и профиль вольфрамового осадка, полученного при температуре 600 °С и концентрации WF_6 – 13 мольн. %

При температуре 900 °С в интервале концентрации гексафторида вольфрама 19–40 мольн. % кристаллизуются столбчатые осадки, однако скорость роста различных зерен неодинакова, в результате чего образуется неровная поверхность осадка, а между зернами могут образовываться пустоты (рис. 10а). В то же время при температурах 1000 °С и 1200 °С во всем диапазоне изученных концентраций гексафторида вольфрама в газовой смеси образуются плотные осадки с гладким рельефом поверхности (рис. 10б).



а) б)

Рис. 10. Структура и профиль вольфрамовых осадков, полученных при
а) температуре 900 °С и концентрации WF_6 – 35 мольн. %
б) температуре 1200 °С и концентрации WF_6 – 15 мольн. %

Технологические аспекты получения изделий из высокочистого вольфрама

В зависимости от конкретного вида изделий и его типоразмера разрабатываются различные варианты реакционных камер и технологической оснастки. Проводится серия экспериментов по оптимизации параметров процесса осаждения (температура осаждения, скорость газового потока, концентрация гексафторида вольфрама в газовой смеси). При этом для получения высокоплотного мелкозернистого осадка необходимо, чтобы температура осаждения, скорость газового потока и концентрация гексафторида вольфрама в газовой смеси, контактирующей со всей поверхностью осаждения, находились в определенных пределах, выход за которые сопровождается появлением дефектов (дендритная или глобулярная структура) [1].

В качестве наиболее характерного примера получения изделий из вольфрама методом водородного восстановления его гексафторида можно привести процесс получения крупногабаритных тиглей [4].

Одной из важных характеристик фторидного процесса, от которой в значительной степени зависит скорость осаждения вольфрама, является температура поверхности подложки, при которой происходит процесс восстановления гексафторида

вольфрама водородом, и характер распределения температуры по всей реакционной поверхности. На рисунке 11 приведена схема расположения термопар для снятия изотерм рабочей зоны. Эксперименты показали, что все показания вписываются в интервал температур 600–650 °С наиболее оптимальный для процесса получения тиглей.

На рисунках 12 и 13 представлены схемы экспериментов, целью которых являлись оптимизация параметров процесса при преимущественном формировании дна (рис. 12) и стенок (рис. 13) тигля. При этом газовая смесь WF_6+H_2 в первом случае подавалась перпендикулярно поверхности осаждения через нижнюю крышку с газораспределительным узлом, а во втором – через верхнюю.

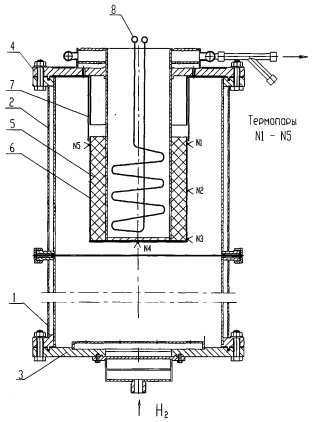


Рис. 11. Схема расположения термопар для снятия изотерм рабочей зоны.
1 – корпус; 2 – проставка;
3 – крышка нижняя;
4 – крышка верхняя;
5 – проставка графитовая;
6 – подложка медная;
7 – фольга медная;
8 – нагреватель

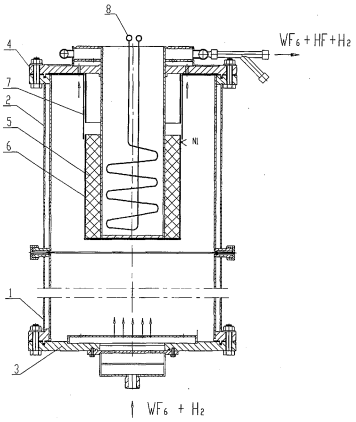


Рис. 12. Схема подачи смеси при преимущественном формировании дна тигля.
1 – корпус; 2 – проставка;
3 – крышка нижняя;
4 – крышка верхняя;
5 – проставка графитовая;
6 – подложка медная;
7 – фольга медная;
8 – нагреватель

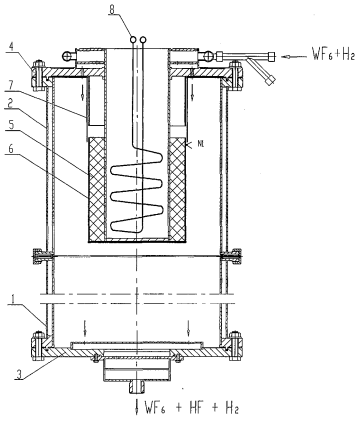


Рис. 13. Схема подачи смеси при преимущественном формировании стенок тигля.
1 – корпус; 2 – проставка;
3 – крышка нижняя;
4 – крышка верхняя;
5 – проставка графитовая;
6 – подложка медная;
7 – фольга медная;
8 – нагреватель

По результатам экспериментов определены оптимальные условия проведения процесса получения крупногабаритных тиглей из вольфрама. На первом этапе подается газовая смесь, содержащая 40–50 мол. % гексафторида вольфрама, снизу вверх перпендикулярно поверхности формируемого дна тигля с постоянным снижением содержания гексафторида вольфрама в смеси до 30 мол. %, а на втором этапе газовую смесь, содержащую 28–30 мол. % гексафторида вольфрама, подают сверху вниз параллельно формируемым стенкам тигля. Длительность этапов процесса определяется заданными геометрическими размерами тигля. Указанные выше концентрации WF_6 в газовой смеси, которые изменяются в течение процесса восстановления, обеспечивают условия получения плотного мелкозернистого осадка металлического вольфрама по всей реакционной поверхности с нужной структурой (рис. 14) и плотностью (19,3 г/см^3). Суммарное содержание примесей в W осадке не более 0,01 мас. % [3].

Рис. 14. Микроструктура вольфрамового осадка

В процессе восстановления на выходе образуется смесь $HF+WF_6$, в которой содержание WF_6 составляет 45–50 мас. %. Эта смесь улавливается

в системе конденсации, охлаждаемой жидким азотом, и направляется на операцию разделения с последующей очисткой выделенного WF_6 методом ректификации.

На основании результатов экспериментальных исследований разработана рациональная технологическая схема изготовления тиглей из высокочистого вольфрама, которая включает следующие основные операции:

1. Глубокая очистка технического гексафторида вольфрама методом ректификации;
2. Получение вольфрамового осадка;
3. Механическая обработка вольфрамового осадка;
4. Удаление подложки;
5. Переработка отходов.

ВЫВОДЫ

1. Изучены кинетические характеристики процесса восстановления гексафторида вольфрама водородом при давлении (1–2) кПа в интервале температур (500–1200) °С и концентрации гексафторида в газовой смеси от 0 до 100 мольн. %. Энергия активации процесса в кинетической области составила (54,5±2,1) кДж/моль;
2. Определена зависимость скорости осаждения вольфрама от парциального давления его гексафторида при температурах (500–1200) °С, доказано, что с повышением содержания гексафторида вольфрама в газовой смеси скорость осаждения вольфрама растет и достигая максимума, уменьшается до нуля и далее до отрицательных значений, где проходит травление вольфрама его гексафторидом. Максимальная скорость осаждения вольфрама –2,6 мм/ч. реализуется при температуре 1200 °С и концентрации гексафторида вольфрама (30–40) мольн. %;
3. Определены температуры перехода процесса из кинетической области в диффузионную. Показано, что с понижением давления в реакционном объеме расширяется кинетическая область протекания реакции и, как следствие, область образования плотных осадков;
4. Определены некоторые структурно-физические свойства осадков вольфрама. Микротвердость вольфрама в зависимости от режимов получения составляет (340–470) кг/мм^2. Средний размер зерна в кинетической области протекания процесса возрастает от (10–20) мкм при 600 °С до (100–150) мкм при температуре 1000–1200 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Королев Ю. М., Столяров В. И. Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом // Металлургия. М., 1981.

2. Красовский А. И., Чужко Р. К., Трегулов В. Р., Балаховский О. А. Фторидный процесс получения вольфрама. М: Наука , 1981 г.

3. Гасанов А. А., Чувилина Е. Л., Выбыванец В. И. и др. Исследование процесса глубокой очистки гексафторида вольфрама методом ректификации // XIII Международная научная конференция «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул»: Тезисы докладов. Звенигород, 5–9 октября 2009 г.

4. Патент на изобретение № 2355818 «Способ изготовления крупногабаритных тиглей из вольфрама»

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФОСФАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ РАСТВОРОВ ЭКСТРАКЦИОННЫХ ФОСФОРНЫХ КИСЛОТ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ СЕРНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ АПАТИТА

О. В. Черемисина [1], *Д. Э. Чиркст* [1], *В. В. Сергеев* [1], *С. З. Эль-Салим* [2]

[1] Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», г. Санкт-Петербург, Россия

[2] Некоммерческое партнерство «ФАСО», г. Санкт-Петербург, Россия

Апатитовые руды Кольского полуострова содержат около 1% редкоземельных металлов (РЗМ). В процессе сернокислотной переработки апатитов 10–20% лантаноидов переходят в раствор экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), и их содержание в кислоте в среднем составляет около 0,1%.

Предлагаемый способ извлечения РЗМ из пересыщенных фосфорнокислых производственных растворов ЭФК основан на кристаллизации фосфатов или фторидов лантаноидов с использованием затравочных фаз.

Пересыщение растворов ЭФК по РЗМ невелико, в абсолютных значениях в 1,5–2 раза выше растворимости [1]. Результаты термодинамического расчета равновесных ионных форм РЗМ (для упрощения расчетов церий заменил сумму лантаноидов) в растворах оборотной и продукционной ЭФК (ОЭФК и ПЭФК), выполненные по программе «Гиббс», представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты расчета равновесных ионных форм РЗМ в растворах ЭФК

Частица	Содержание, моль·кг$^{-1}$			
	ПЭФК 25 °С	ПЭФК 80 °С	ОЭФК 25 °С	ОЭФК 80 °С
$[H_3PO_4^0]$	5,11	5,14	2,07	2,07
$[H_2PO_4^-]$	0,203	0,116	0,168	0,111
$[HSO_4^-]$	0,112	0, 123	0,072	0,081
$[SO_4^{2-}]$	0,009	0,003	0,012	0,003
$[SiF_6^{2-}]$	0,187	0,166	0,048	0,034
$[HF^0]$	0,034	0,141	0,022	0,083
$[Ce^{3+}_{aq}]$	$4{,}23\cdot10^{-4}$	$0{,}51\cdot10^{-4}$	$1{,}77\cdot10^{-4}$	$0{,}28\cdot10^{-4}$
$[Ce\ (H_2PO_4)_x]^{(3-x)+}$ где x=1 или 2	$8{,}78\cdot10^{-3}$	$3{,}76\cdot10^{-3}$	$3{,}99\cdot10^{-3}$	$1{,}69\cdot10^{-3}$
$[Ce\ (SO_4)_x]^{(3-2x)+}$ где x=1 или 2	$4{,}37\cdot10^{-4}$	$5{,}41\cdot10^{-5}$	$2{,}46\cdot10^{-5}$	$2{,}50\cdot10^{-5}$
$[CeF^{2+}]$	$9{,}85\cdot10^{-5}$	$1{,}03\cdot10^{-4}$	$4{,}48\cdot10^{-5}$	$4{,}70\cdot10^{-5}$
$SPЗМ_{aq}$	$9{,}74\cdot10^{-3}$	$3{,}97\cdot10^{-3}$	$4{,}43\cdot10^{-3}$	$1{,}79\cdot10^{-3}$
$SPЗМ_{aq}$,%	0,136	0,056	0,062	0,025
$SPЗМ_{(solid),\%}$	—	0,1–0,056=0,043	—	0,045–0,025= 0,020

Согласно результатам термодинамического расчета, практически весь церий (3+) находится в растворах ЭФК в виде дигидрофосфатных ионов первой и второй ступени координации: 62% – в виде дигидрофосфатного иона $Ce(H_2PO_4)^{2+}$, 36% – в виде иона $Ce(H_2PO_4)_2^+$.

При введении в раствор ЭФК затравочных кристаллов фосфата или фторида церия, а также суммы лантаноидов наблюдали 1,5–3 кратное понижение концентрации лантаноидов в растворе: до 0,066 масс. % в растворе ПЭФК и до 0,022 масс. %

в ОЭФК [2]. Концентрацию РЗМ определяли двумя независимыми методами: фотометрическим методом с арсеназо (III) и методом радиоактивных индикаторов с использованием изотопов церия-144 и европия-155.

По результатам термического, химического, рентгенофазового и кристаллооптического анализа установлено, что формы кристаллизации РЗМ соответствуют затравочным фазам: на поверхности затравки фосфата церия или суммы РЗМ кристаллизуется полугидрат фосфата суммы лантаноидов $LnPO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ со структурой рабдофанита, на поверхности затравки фторида церия (суммы РЗМ) – фторид суммы лантаноидов LnF_3 со структурой флюоцерита [3].

Для адаптации технологии кристаллизации на затравках в условиях ООО «Балаковские минеральные удобрения» изготовлена лабораторная технологическая установка, представляющая собой колонный кристаллизатор, в котором затравочный материал (полугидрат фосфата церия) размещен на несущих плоскостях – технологических тарелках.

Схема работы лабораторной модели колонного кристаллизатора с рабочим объемом 1,8 л приведена на рисунке 1.

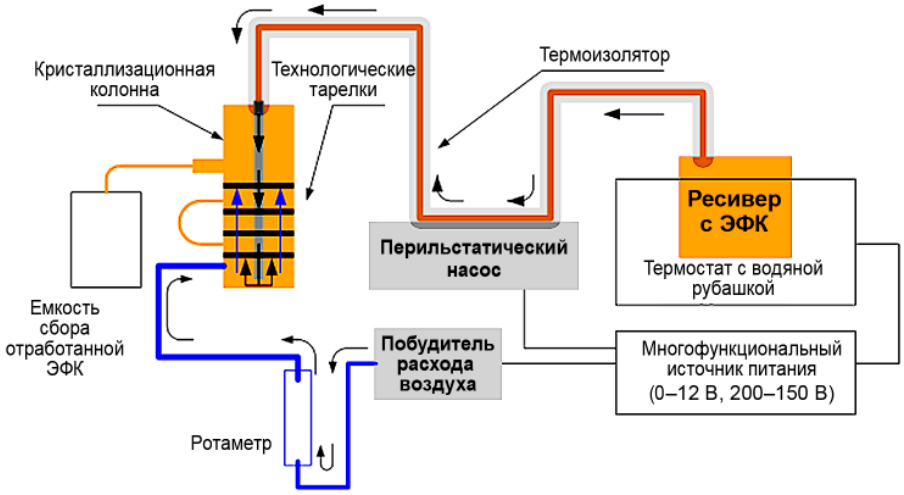


Рис. 1. Схема работы колонного кристаллизатора

Раствор ЭФК через дозатор, задающий необходимую скорость смены кислоты в объеме кристаллизатора, при которой достигается минимальное время контакта жидкой и твердой фаз, подается из ресивера-сборника, где происходит отделение раствора кислоты от взвесей механическим способом.

После пропускания раствора ЭФК через нагревательный элемент, обеспечивающий температуру рабочего раствора 75–80 °С, через подающую трубку, которая является осью размещения технологических тарелок, кислота поступает в нижнюю часть колонны кристаллизатора и далее проходит через тарелки, контактируя с затравочным материалом.

Для генерации псевдокипящего слоя в колонну подается воздух с помощью побудителя расхода. Значение расхода подаваемого воздуха контролируется ротаметрами. Отработанный раствор ЭФК отводится через штуцер сброса.

По окончанию эксперимента тарелки с затравочным материалом извлекали из колонны и промывали 1,0–1,5 л дистиллированной воды. Затравку извлекали, помещали в фарфоровые чаши, отмывали от остатков ЭФК, сушили до 300 °С, охлаждали и взвешивали.

В качестве метода аналитического контроля, позволяющего определять высокое содержание церия в твердой фазе при низком содержании других РЗМ и примесных элементов, использовали рентгенофлуоресцентный метод с применением спектрометра «Спектроскан G» и энергодисперсионного анализатора «РЕАН».

Рентгенофлуоресцентным методом, помимо церия, определено содержание лантана и иттрия в твердой фазе.

Результаты анализа продуктов кристаллизации приведены в таблице 2.

При использовании затравок массой 50 г получен средний привес твердой фазы массой 16,11 г, или 32,2 %; масса суммы РЗМ (в расчете на металлы) составила 7,67 г, что в пересчете на фосфаты составляет около 14,8 г, или 29,6 % от исходной массы.

Таблица 2

Абсолютный и относительный привес суммы РЗМ на затравочном материале

№ п/п	Масса затравки, г		Привес затравки		Абсолютный привес ∑РЗМ, г	Относительный привес ∑РЗМ, %
	до	после	г	от исх. массы, %		
1	50,00	60,27	10,29	20,6	6,46	22,5
2		56,07	6,26	12,5	2,28	7,9
3		64,14	14,14	28,3	6,69	23,3
4		70,88	20,88	41,8	5,89	20,5
5		69,94	19,94	39,9	10,74	37,4
6		66,35	16,35	32,7	10,21	35,6
7		59,53	9,53	19,1	6,27	21,8
8		64,74	14,74	29,5	9,33	32,5
9		74,55	24,55	49,1	9,79	34,1
10		74,44	24,44	48,9	8,99	31,3
Среднее	50,00	66,09	16,11	32,2	7,67	26,7

На рисунке 2 представлена зависимость степени извлечения суммы РЗМ от привеса затравочной фазы. Наблюдается прямо пропорциональная зависимость: с ростом привеса растет извлечение фосфатов РЗМ.

Содержание РЗМ и примесных элементов в отработанном затравочном материале представлено в таблице 3.

Данные рентгенофазового анализа показывают, что продукт кристаллизации РЗМ из ЭФК идентичен затравочным кристаллам фосфата церия. Межплоскостные расстояния кристаллов, выросших на затравке $CePO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, не совпали с таковыми для CeO_2, моноклинного монацита $CePO_4$ и тетрагонального $CePO_4$. Показатель преломления исследуемого образца n = 1,714 соответствует значению такового у гидратированного фосфата РЗМ гексагональной сингонии типа рабдофанита $CePO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, отмечены редкие вкрапления гипса. Кристаллы с n = 1,815, соответствующие ксенотиму YPO_4 тетрагональной сингонии, не обнаружены.

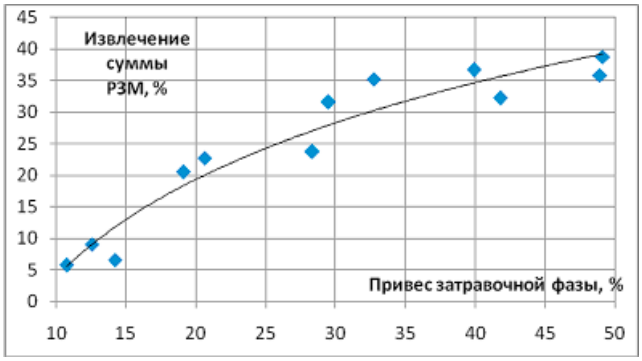


Рис. 2. Зависимость извлечения суммы РЗМ от привеса затравочной фазы

Следовательно, можно сделать вывод, что иттриевые земли входят в решетку $CePO_4 \cdot (0{,}5 + x)\ H_2O$ изоморфно, не образуя собственной фазы. Сравнение структурных спектров затравок до и после кристаллизации фосфатов РЗМ приведены на рис. 3.

В результате кристаллизации фосфатов РЗМ снижается активность затравочного материала вследствие блокировки активных центров. Одним из возможных способов проведения активации затравочной фазы без применения дополнительных операций по механической регенерации затравки может быть применение процесса диспергации отработанной затравки в водном растворе с использованием ультразвуковых волн.

Таблица 3

Концентрации элементов-аналитов в пересчете на оксиды

№ п/п	Привес, %	Содержание элементов – аналитов, %							
		Ce_2O_3	Y_2O_3	La_2O_3	P_2O_5	SO_3	CaO	SrO	Fe_2O_3
1	10,72	60,20	0,94	0,30	33,07	2,64	1,56	0,27	0,19
2	14,20	58,68	1,05	0,35	33,88	2,47	1,58	0,27	0,19
3	12,06	60,40	0,99	0,26	30,16	2,88	1,88	0,28	0,19
4	12,06	60,41	1,03	0,36	31,08	2,56	1,89	0,25	0,19
5	14,78	59,00	0,91	0,10	31,59	2,50	1,64	0,25	0,19
6	24,80	60,65	0,99	0,15	31,48	2,41	1,76	0,28	0,19
7	27,18	56,51	0,90	0,34	35,22	2,07	1,40	0,22	0,19
8	28,52	51,24	0,88	0,33	33,92	1,85	1,06	0,19	0,19
среднее	*18,04*	58,39	0,96	0,27	32,55	2,42	1,60	0,25	0,19

Ультразвуковое воздействие на систему затравка–раствор сопровождается интенсивным перемешиванием и объемным диспергированием материала, протеканием акустохимических реакций, которые позволяют интенсифицировать процесс отмывания материала от кислоты и соединений, адсорбированных на поверхности, то есть составляющих привес наросшей фазы.

Для этих целей предназначены различные диспергаторы, например, диспергатор УЗДН-А с мощностью излучения от 10 до 50 Вт/см^2 с изменяемым растром излучающего волновода, позволяющего управлять степенью регенерации.

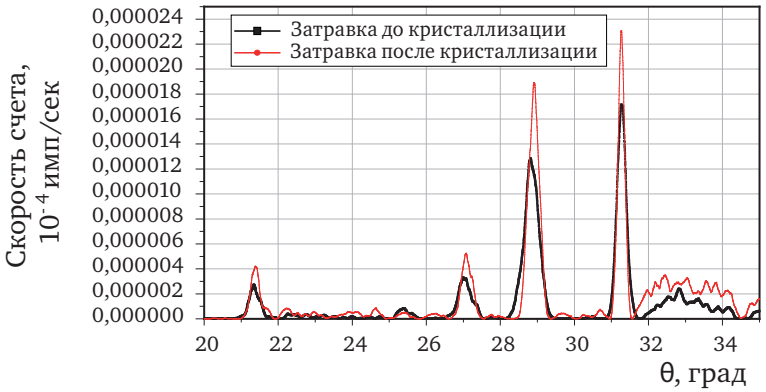


Рис. 3. Сравнение структурных спектров затравок до и после кристаллизации фосфатов РЗМ

Таким образом, по результатам проведенных лабораторных исследований в условиях ООО «БМУ» можно сделать следующие выводы:

– кристаллизационная технология позволяет извлекать РЗМ из растворов ЭФК до достижения значения растворимости;

– оптимальным способом механической активации является применение ультразвуковой диспергации в водной среде, позволяющей отмывать затравочную фазу от растворимого P_2O_5, и провести обновление и активацию поверхности за счет снятия свежекристаллизованной массы без нарушения структуры исходного материала.

Преимущества разработанного гидрометаллургического способа кристаллизации соединений РЗМ из растворов ЭФК заключаются в том, что разработанный процесс не затрагивает основную технологию получения ЭФК, не связан с ростом дорогостоящих реагентов и не требует громоздких установок, а также значительных капиталовложений. Эксплуатация данной установки не требует большого штата обслуживающего персонала. Для промышленного извлечения лантаноидов из ЭФК не требуются специальные производственные помещения. Установки по кристаллизации фосфатов РЗМ размещаются непосредственно в производственных цехах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чиркст Д. Э. Изучение растворимости фосфата и фторида лантаноидов в фосфорнокислых растворах сложного солевого состава / Д. Э. Чиркст, К. Н. Чалиян, О. В. Черемисина // Журнал прикл. химии. 1993. т. 66. № 9. С. 1927–1933.

2. Дибров И. А. Кристаллизация фосфатов и фторидов лантаноидов из экстракционной ортофосфорной кислоты / И. А. Дибров, Д. Э. Чиркст, О. В. Черемисина // Журнал прикл. химии. 1999. т. 72. № 2. С. 179–184.

3. Чиркст Д. Э. Формы кристаллизации лантаноидов из экстракционной фосфорной кислоты / Д. Э. Чиркст, И. В. Мелихов, К. Н. Чалиян, О. В. Черемисина // Журнал прикладной химии. 1991. Т. 64. № 12. С. 2576–2581.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭКСТРАКЦИИ ИНДИЯ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ ЦИНКОВОГО ПРОИЗВОДСТВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭКСТРАКТОРОВ СМЕСИТЕЛЬНО-ОТСТОЙНОГО ТИПА

А. М. Паньшин [1], Г. Л. Пашков [2], В. И. Кузьмин [2], И. Ю. Флейтлих [2], П. А. Козлов [1], А. В. Затонский [1], А. В. Недоспасов [1]

[1] ОАО «Челябинский цинковый завод», г. Челябинск, Россия

[2] ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

Индий относится к рассеянным элементам, собственные минералы которого практически не образуют самостоятельных месторождений для промышленной разработки.

Наиболее важная задача цветной металлургии – безотходная технология и комплексное использования сырья [1]. Известно, что в производстве цветных металлов повышенные концентрации индия наблюдаются, главным образом, в продуктах после восстановительных процессов. К ним относятся возгоны, пыли вельцевания и медных плавок и т. д. В гидрометаллургическом цинковом производстве при переработке вельц–окислов после отделения основной массы цинка, свинца и других элементов образуются растворы, содержащие от 0,4 до 1,2 г/л индия, которые направляются на операции его извлечения.

С 1964 по 1991 гг. в ОАО «ЧЦЗ» использовалась триполифосфатная схема извлечения индия, разработанная сотрудниками завода совместно с институтом НИИМ. Схема имела ряд недостатков: многостадийность, большое количество используемой аппаратуры, объемы оборотных продуктов, низкое извлечение в товарный металл.

В ноябре 1991 года на заводе внедрена экстракционная схема извлечения индия. В качестве экстрагента используется Д2ЭФК, а разбавителем являются высокомолекулярные синтетические жирные кислоты C_7–C_9 [1–5].

Подобная схема используется на некоторых предприятиях, в частности, на Алмалыкском цинковом заводе – экстрагентом является Д2ЭГФК с разбавлением уайт-спирита или керосина. Применение в условиях ЧЦЗ СЖК вместо уайт-спирита позволило снизить потенциальную пожароопасность процесса и реализовать его в действующем цехе.

Кроме того, дополнительное действие СЖК состоит в ослаблении экстракционных свойств Д2ЭГФК в результате взаимодействия СЖК и Д2ЭГФК. Это позволяет проводить реэкстракцию индия из экстрагента растворами серной кислоты с небольшими добавками хлорида натрия в противовес используемой на большинстве предприятий мира экстракции индия растворами Д2ЭГФК в углеводородных разбавителях, которая требует проведения реэкстракции высококонцентрированными растворами соляной кислоты.

Эффективность экстрактора при прочих равных условиях зависит от совершенства контактирования исходной жидкой смеси и экстрагента, а также от четкости разделения полученной гетерогенной смеси на экстракт и рафинат. К экстракторам предъявляют также ряд других требований: высокая удельная производительность, простота и надежность конструкции, малая металлоемкость, низкий расход энергии. Поиски оптимального экстрактора обусловили появление многочисленных конструкций этого аппарата, из которых практическое применение нашло ограниченное их число.

Первоначально аппаратурная схема экстракции индия в ОАО «ЧЦЗ» состояла из трех одноступенчатых экстракторов типа «смеситель-отстойник» и двух шестиступенчатых реэкстракторов аналогичного типа. Характеристика оборудования указана в таблице 1.

* В работе принимали участие: А.И. Скудный (ОАО «ЧЦЗ»), С.Н. Калякин (ИХХТ СО РАН).

Таблица 1

Характеристика экстракционного оборудования ящичного типа, установленного на ЧЦЗ до 1999 г.

Наименование	Экстрактор	Реэкстрактор
Число ступеней	1	6
Объем камеры смешения, $м^3$	0,79	0,1
Объем камеры отстоя, $м^3$	3,15	0,48
Площадь камеры отстоя, $м^2$	2,25	0,8
Коэффициент заполнения	0,8	0,75
Производительность по сумме фаз, не более, $м^3$/час	14	1,625
Частота вращения мешалки, об./мин	241, 301, 337	241, 301, 337
Мощность электродвигателя, квт	3	3
Габариты, м	4,62×1,39×2,6	2,95×2,6×1,6
Вес, т	0,7	1,0

В 1999 г. вместо экстракторов ящичного типа с механическим перемешиванием были разработаны и внедрены более эффективные пульсационные экстракторы конструкции ПО «Геркон» [5].

Характеристика установленного оборудования приведена в таблице 2.

Таблица 2

Характеристика экстракционного оборудования пульсационного типа, установленного на ЧЦЗ после 1999 г.

Наименование	Экстрактор	Реэкстрактор
Число ступеней	6	6
Объем аппарата полный, $м^3$	6,8	6,8
Объем рабочий, $м^3$	5,7	5,7
Площадь камеры отстоя, $м^2$	0,75	0,75
Коэффициент заполнения	0,8	0,8
Производительность по сумме фаз, $м^3$/час	2,6	2,6
Производительность по сумме фаз, не более, $м^3$/час	9,5	9,5
Мощность электродвигателя пульсатора, кВт	1,9	1,9
Габариты, м	3,16×1,55×1,17	3,16×1,55×1,17

Применение пульсационного оборудования позволило интенсифицировать процесс. Интенсивное перемешивание фаз в смесительной камере обеспечивает высокую скорость процесса экстракции и реэкстракции за счет высокой диспергации. Дальнейшее разделение фаз с высокой производительностью обеспечивается коалесцирующей вставкой, выполняющей функции тонкослойного отстойника. Поскольку производительность отстойника на единицу объема диспергированного слоя увеличивается с уменьшением толщины слоя и соответственно увеличения поверхности, установка коалесцирующей вставки позволяет снизить габариты оборудования и стабилизировать процесс разделения фаз [7].

Опыт эксплуатации аппаратов пульсационного типа показал, что их конструкция имеет ряд преимуществ перед аналогичными аппаратами с мешалками, а именно:

– более устойчивы в агрессивных средах благодаря отсутствию движущихся частей в камерах смешения;
– имеют четкую регулировку уровней раздела и рециркуляции фаз.

В тоже время в ходе работ выявлены и некоторые конструктивные недостатки данных аппаратов:

– цельносварная конструкция аппаратов не позволяет оценить техническое состояние отдельных узлов внутри камер смешения, производить их чистку и ремонт;

– отдельные элементы, работающие в интенсивном гидродинамическом режиме (сопла камер смешения, резьбовые соединения регулирующих органов), при длительной эксплуатации подверглись сильной коррозии, из-за чего транспортная способность аппаратов с течением времени значительно снизилась;
– за время работы пульсационных аппаратов основной конструкционный материал – титан марки ВТ1-0 подвергся рекристаллизации, и отремонтировать растрескавшиеся сварные швы не представляется возможным.

Кроме того, расширение объемов и номенклатуры перерабатываемого в ОАО «ЧЦЗ» цинксодержащего сырья сказалось на химическом составе поступающих на экстракцию индия растворов.

При повышении концентрации в растворе кремнезема (до 0,3–0,5 г/л), после продолжительного отстаивания эмульсии из нее выделялись гелеобразные осадки. Осадки и труднорасслаиваемые эмульсии накапливались в отстойных зонах экстрактора, забивали насадки в зоне отстоя, что приводило к снижению эффективности аппарата. Фактически, трехступенчатый аппарат работал как одноступенчатый. Значительная часть экстрагента уносилась вместе с рафинатом, что приводило к сверхнормативным его потерям. Отмечалась забивка сопел твердыми кристаллическими осадками.

Также существенной причиной, препятствующей удовлетворительному расслаиванию фаз на операции экстракции и реэкстракции индия, явилась высокая вязкость экстрагента.

Для исправления создавшейся ситуации был изменен его состав – дополнительно введен парафин С13. Это позволило улучшить расслоение фаз. Кроме того, поскольку содержание SiO_2 в растворе не должно превышать 100–150 мг/л [1–3], с целью обескремнивания растворов, идущих на экстракционное извлечение индия, возникла необходимость проведения дополнительной операции по вводу раствора флокулянта.

Образование третьей фазы особенно сильно влияет на процесс экстракции в пульсационных экстракторах: происходит забивка коалесцирующих вставок, предназначенных для интенсификации процесса разделения фаз, и происходит периодическая забивка калиброванных сопел, что нарушает их транспортирующую и перемешивающую функцию.

Кроме образования третьей фазы, накладываются перебои с подачей сжатого воздуха. Пульсаторы работают на сжатом воздухе от заводской сети и поэтому при увеличении разбора воздуха другими подразделения происходят сбои экстракции и реэкстракции.

Таким образом, конструктивные решения, заложенные в пульсационном экстракторе, как в аппарате интенсивного типа, не оправдываются при работе на растворах неблагоприятного состава. Отсюда при замене изношенного оборудования появилась необходимость разработки новой, более ремонтопригодной и устойчивой к накоплению труднорасслаиваемых эмульсий конструкции.

В данной ситуации при выборе технического решения использованы достоинства ящичных экстракторов: хорошее контактирование фаз, высокая эффективность (большая степень приближения к равновесию), возможность работы с любым соотношением расходов исходной смеси и экстрагента, малая чувствительность к присутствию в жидкостях взвешенных твердых частиц, сохранение распределения рабочих концентраций обеих фаз при продолжительных остановках, надежность перехода от малых моделей к промышленным аппаратам [6].

По заказу ОАО «ЧЦЗ» в ИХХТ СО РАН были разработаны экстракторы типа «смеситель-отстойник» ЭСОТ-1,0-15 из полипропилена и ЭСОТ-0,8–5,5 из полиэтилена с мешалками турбинного типа из титана. Их опытно-промышленные образцы изготовлены в ОАО «Завод нестандартного оборудования» (г. Железногорск, Красноярский край).

Экстрактор ЭСОТ-1,0-15 предназначен для извлечения индия из сульфатно-хлоридных кислых растворов при повышенной температуре (около 60 °С) в широком диапазоне производительностей раствора (максимальной до 15 $м^3$ по сумме фаз), экстрактор ЭСОТ-0,8-5,5 – для реализации процессов реэкстракции индия и промывки экстрагента при производительности аппаратов до 5 $м^3$ по сумме фаз. Для снижения уноса фаз для аппарата ЭСОТ 1,0–15 предусмотрена рециркуляция органической, а для ЭСОТ-0,8-5,5 – водной фаз.

Таблица 3

Характеристики аппаратов ЭСОТ

Наименование параметра		Значение параметра для экстрактора	
		ЭСОТ-0,8-5,5.00.00.000	ЭСОТ-1,0-15.00.00.000
Тип		Смеситель-отстойник	
Материал	Корпуса	Полиэтилен	Полипропилен
	перемешивающего устройства	Титан	Титан
Число ступеней		1	1
Производительность по сумме фаз с учетом рециркуляции, $м^3/ч$.		5,5	15,0
Рабочий объем камеры смешения, $м^3$		0,19	0,65
Рабочий объем отстойника, $м^3$		0,89	1,84
Рабочий объем аппарата, $м^3$		1,08	2,5
Тип перемешивающего устройства		турбинное	турбинное
Окружная скорость вращения мешалки, м/с: – номинальная – предельная		 1,4 7,0	 1,8 9,0
Температура эксплуатации, °С		10–40	10–60
Электродвигатель – Мощность, кВт – Число оборотов, $мин^{-1}$		 1,5 750	 3,0 750

Предварительно в январе-феврале 2012 года были проведены промышленные испытания опытных образцов экстракционного оборудования ЭСОТ-1,0-15 и ЭСОТ-0,8-5,5. Аппараты были установлены в качестве 4-й ступени экстракции и 7-й ступени реэкстракции. Проведенные испытания подтвердили работоспособность аппаратов и управляемость процессов экстракции-реэкстракции индия с их использованием.

Эффективность при испытаниях определялась по разнице между концентрацией индия в водной и органической фазах на входе и выходе в аппарат или цепь аппаратов (КПД). За период испытаний КПД ЭСОТ-1,0-15 составлял в среднем 71,5 %, при этом КПД пульсационных экстракторов за этот же период составил в среднем 60,6 %. Доля ЭСОТ-0,8-5,5 в извлечении индия в процессе реэкстракции (от общего извлечения) составила 42 %. Оценка КПД экстракторов ящичного и пульсационного типа представлена на рис. 1

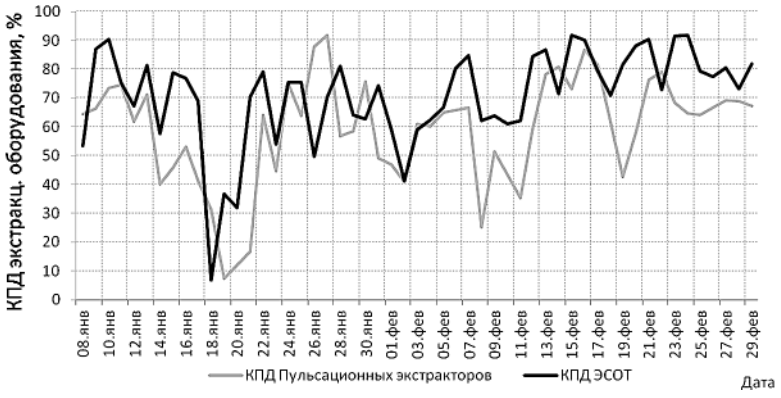


Рис. 1. Сравнение КПД экстракторов ящичного и пульсационного типа

Как показано на рис. 1, КПД испытываемого оборудования несколько выше, при этом необходимо учитывать, что, поскольку ЭСОТ-1,0-15 – последняя ступень по водной фазе, процессы экстракции на нем идут на более бедных растворах, чем

на пульсационных. Более высокий КПД у ЭСОТ объясняется качеством диспергирования, реализуемым перемешивающим устройством.

В марте 2012 г. на стадию экстракции установлены еще 2 аппарата ЭСОТ-1,0-15 и проведены испытания совместно с представителями ИХХТ.

Принципиальная схема экстракционной установки с аппаратами ЭСОТ приведена на рис. 2.

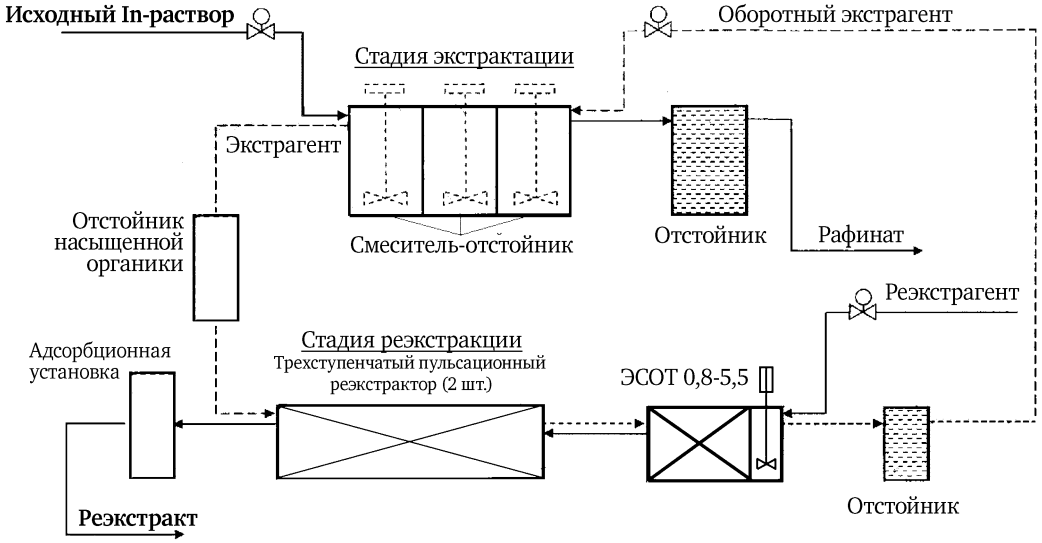


Рис. 2. Принципиальная схема экстракционной установки с аппаратами ЭСОТ

Схема включает: 1 – противоточный каскад из трех экстракторов ЭСОТ-1,0-15; 2 – отстойник рафината; 3 – противоточный каскад пульсационных реэкстракторов; 4 – реэкстрактор ЭСОТ-0,8-5,5; 5 – отстойник насыщенной органики (экстрагента); 6 – отстойник оборотного экстрагента; 7 – адсорбционная установка очистки реэкстракта.

В период испытаний была проверена работоспособность агрегатов и эффективность работы при производительности 3–4, 6, 7,5–8 м^3/час по водной фазе при соотношении объемов органической и водной фаз (О: В), равном 1:3 (без учета рециркуляции органической фазы).

Таблица 4

Содержание индия в рафинатах и реэкстрактах

Производительность, м^3/час	Рафинат In; мг/л	Реэкстракт In; г/л
3–4	12,0–23,0	33,0–38,0
6	19,3	27,5
7,5–8	30,1	33,9

В таблице 4 приведены данные по содержанию индия в рафинате и реэкстракте. При удовлетворительном качестве растворов содержание индия в рафинате 12–23 мг/л при 3–4 м^3/час, и до 30 мг/л при максимальной производительности.

Проведенные расширенные испытания подтвердили данные, полученные на предварительном этапе. Также получены положительные результаты по совместной работе аппаратов на последовательных ступенях экстракции.

Заключение

Применение аппаратов ЭСОТ-1,0-15 и ЭСОТ-0,8-5,5 в экстракционной технологии извлечения индия ОАО «ЧЦЗ» позволило:

– эффективно вести экстракционные процессы на потоках 3–8 м^3/час по водной фазе при соотношении объемов органической и водной фаз (О : В), равном 1:3 (без учета рециркуляции органической фазы);

– обеспечить хорошее контактирование фаз;

– минимизировать унос органической фазы с рафинатом;

– изменять в широких пределах соотношение водной и органической фаз;

– обеспечивать требуемые технологические показатели при неблагоприятном химическом составе поступающего на экстракцию раствора, в частности, при повышенной концентрации в нем кремнекислоты (более 0,15 г/л).

Помимо высоких технологических характеристик аппараты ЭСОТ-1,0-15 и ЭСОТ-0,8-5,5 легки в обслуживании и ремонте, что позволяет сократить простои оборудования и вести процесс в оптимальном режиме. Полная замена экстракционного оборудования в индиевом производстве ЧЦЗ позволит увеличить его производительность в целом и дополнительно вовлекать в переработку индийсодержащие промпродукты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Казанбаев Л. А. Пути создания безотходной схемы производства на Челябинском электролитном цинковом заводе // Цветная металлургия. 1985, № 4. С. 35–38.

2. Казанбаев Л. А., Козлов П. А., Кубасов В. Л., Травкин В. Ф. Индий, технология получения, М.: Руда и металлы. 2004.

3. Казанбаев Л.А., ГейхманВ. В., Козлов П. А., Марченко А. К. Разработка усовершенствованной технологии экстракции индия из сульфатных цинковых растворов // Цветные металлы. № 5. 2000. С. 42–43.

4. Казанбаев Л.А., ГейхманВ. В., Козлов П. А., Марченко А. К. Совершенствование технологии реэкстракции» // Цветные металлы. № 5. 2000. С. 44–45.

5. Казанбаев Л.А., Козлов П. А., Гиршенгорн А. П. и др. Совершенствование процессов экстракции индия из цинковых растворов с использованием экстракторов пульсационного типа// Цветная металлургия. 2005. № 5–6. С.58–60.

6. Ритчи Г. М. Эшбрук А. В. Экстракция. Принципы и применение в металлургии. М.: Металлургия. 1983. С. 407.

7. Пат. РФ2150527 / Казанбаев Л. А., Козлов П. А., Марченко А. К. и др. Экстракционная установка для извлечения индия // Приоритет 18.06.99.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ФТОРИРОВАНИЯ ДЛЯ ВСКРЫТИЯ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ТЕТРАФТОРОБРОМАТОМ КАЛИЯ

С. И. Ивлев, В. И. Соболев, В. В. Шагалов, Р. В. Оствальд, И. И. Жерин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия

В работе проведено исследование принципиальной возможности применения окислительного фторирования для вскрытия цирконийсодержащих материалов тетрафторобромата калия. Методом рентгенофазового анализа установлен качественный состав получаемых продуктов. Посредством совмещеннного термогравиметрического и дифференциально-термического анализа установлен характер протекания процесса. Определена степень превращения исходного диоксида циркония.

Введение

Цирконий и цирконийсодержащие соединения являются важными, а иногда и незаменимыми материалами в различных отраслях современной промышленности: атомной энергетике, авиастроении, медицине и многих других [1, 2]. Этот факт способствовал развитию известных и исследованию новых методов переработки циркониевых концентратов, однако многие из них по ряду причин неэффективны или экономически затратны. Так, спекание с содой сопровождается значительным расходом плавильных тиглей, а сплавление с фторсиликатом калия, хлорирование в смеси с углем и восстановительная плавка характеризуются высокими температурами, и, как следствие, энергозатратами [1].

В настоящей работе проведено исследование принципиальной возможности применения окислительного фторирования для вскрытия цирконийсодержащих материалов тетрафторобромата калия $KBrF_4$. Это соединение является весьма перспективным фторокислителем в различных областях неорганической и органической химии и рассматривается многими авторами как перспективный высокотемпературный фторирующий агент с низким давлением пара над расплавом [3, 4, 5]. Так, использование тетрафторобромата калия хорошо зарекомендовало себя для разложения упорных материалов, содержащих благородные металлы [4], и в перспективе может применяться как в аналитических целях для определения содержания циркония, так и в более крупных масштабах для получения фтороцирконата калия, использующегося для разделения циркония и гафния [1].

Описание эксперимента

Исходные вещества. Для проведения экспериментов в рамках данной работы использовался коммерчески доступный диоксид циркония ZrO_2 квалификации «ч» (МРТУ 6–09–965–63). Непосредственно перед экспериментом диоксид циркония сушили при 110 °С в течение часа для удаления следов сорбированной влаги.

Синтез тетрафторобромата калия $KBrF_4$ проводился по жидкофазному методу, основанному на взаимодействии жидкого трифторида брома с кристаллическим фторидом калия и подробно описанному в работе [6]. Полученный продукт выдерживался под слоем фреона в течение суток для достижения равновесия и далее после вакуумной отгонки хладагента хранился в герметичных фторопластовых контейнерах.

Использующиеся на последних стадиях эксперимента водный раствор аммиака (ГОСТ 3760–79) и соляная кислота (ГОСТ 3118–77) имели квалификацию «хч» и не требовали дополнительной подготовки.

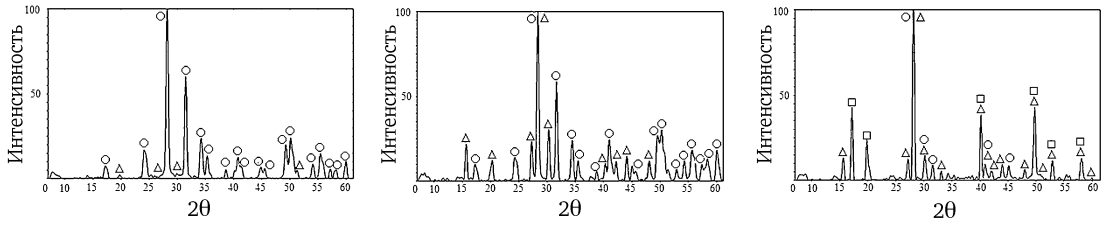
Методика эксперимента. Вследствие отсутствия исходных данных по стехиометрии процесса взаимодействия тетрафторобромата калия с диоксидом циркония подготовленные исходные вещества смешивались в заданных массовых соотношениях ZrO_2: $KBrF_4$ = 3:1; 1:1; 1:3 (4,8:1; 1,6:1; 1:2,25 мол.) для обеспечения возможности отслеживания изменения состава продуктов при возрастании концентрации фторирующего агента. Смешение компонентов производилось в стеклоуглеродном тигле до достижения визуально однородной консистенции смеси. Тигель со смесью помещался в установленную на 500 °С муфельную печь и выдерживался в течение часа. Остывание тигля происходило в течение суток, после чего полученный продукт измельчался, и его часть отправлялась на аналитическую диагностику. Остальное количество продукта гидролизовалось 1 % раствора соляной кислоты при 70 °С, и далее из гидролизата осаждался гидроксид циркония, который отфильтровывался на бумажном фильтре и прокаливался при 1100 °С в течение одного часа. Конечный и промежуточный продукты этой стадии также подвергались аналитической диагностике.

Рентгенофазовый анализ. Для идентификации фаз в продуктах взаимодействия использовались данные порошковой дифракции, полученные на дифрактометре ДРОН3М с использованием излучения CuKα. Скорость сканирования составила 4 °/мин. при времени сбора данных 1 с. Расшифровка дифрактограмм проводилась с помощью эталонов базы ICDD PDF-2.

Термогравиметрическое исследование. Для установления характера взаимодействия тетрафторобромата калия с диоксидом циркония использовались данные термогравиметрического и дифференциально-термического анализов смесей с различным соотношением исходных компонентов. Анализ проводился на совмещенном ТГА/ДТА/ДСК анализаторе SDT Q600 (TA Intruments, США) в графитовых тиглях в инертной атмосфере азота. Скорость нагрева составляла 10 °/мин.

Результаты и обсуждение

Полученные дифрактограммы продуктов взаимодействия тетрафторобромата калия с диоксидом циркония при различном соотношении исходных компонентов представлены на рис. 1.



а) ZrO_2: $KBrF_4$ = 3:1 (масс.) б) ZrO_2: $KBrF_4$ = 1:1 (масс.) в) ZrO_2: $KBrF_4$ = 1:3 (масс.)

○ – ZrO_2; ▲ – K_2ZrF_6; □ – K_3ZrF_7.

Рис. 1. Дифрактограммы продуктов взаимодействия ZrO_2 с $KBrF_4$

При сравнительном анализе дифрактограмм можно отметить закономерное уменьшение количества исходного ZrO_2 и увеличение доли соединений состава $K_xZrF_{(4+x)}$. Так, при соотношении ZrO_2 : $KBrF_4$ = 1 : 1 (рис. 1б) преобладает соединение K_2ZrF_6. При соотношении исходных компонентов 1:3 становится заметной доля K_3ZrF_7, содержание же исходного ZrO_2 в продукте при этом значительно снижается. Исходя из отсутствия заметных количеств других твердофазных продуктов, можно записать схемы реакций взаимодействия ZrO_2 с $KBrF_4$ следующим образом:

$$ZrO_2 + 2KBrF_4 \rightarrow K_2ZrF_6 + 2\,(BrF, Br_2)\uparrow + O_2\uparrow, \quad (1)$$

$$ZrO_2 + 3KBrF_4 \rightarrow K_3ZrF_7 + 3\,(BrF, Br_2)\uparrow + O_2\uparrow. \quad (2)$$

Использованные для установления характера взаимодействия ZrO_2 с $KBrF_4$ данные термогравиметрического и дифференциально-термического анализов представлены на рис. 2.

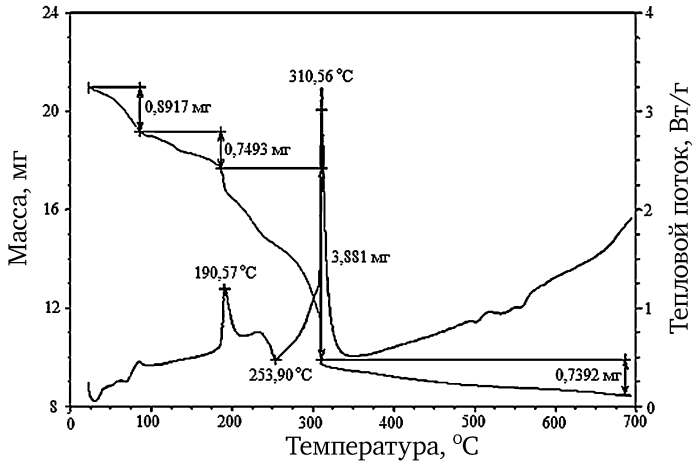


Рис. 2. ТГА и ДТА кривые процесса взаимодействия $KBrF_4$ с ZrO_2

На рисунке приведена дериватограмма для смеси с соотношением исходных компонентов ZrO_2: $KBrF_4$ = 1:3 (масс.); на дериватограммах для смесей других составов присутствуют аналогичные тепловые эффекты с различной степенью выраженности.

Кривая потери массы характеризуется рядом стадий с различным наклоном и соответствующими им пиками на кривой теплового эффекта. Так, падение массы, продолжающееся до ~100 °С, соответствует удалению из системы брома, присутствующего вследствие того, что реакция гетерогенного взаимодействия с небольшой скоростью начинает протекать уже при комнатной температуре благодаря наличию равновесного давления пара BrF_3 над тетрафторобромата калия.

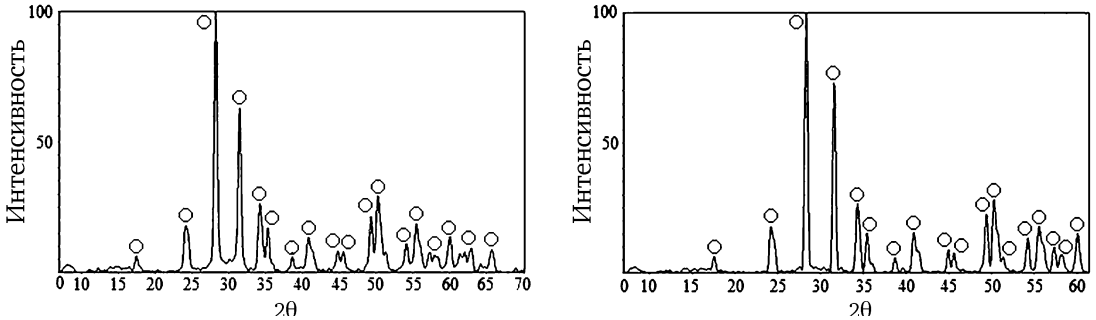
Два тепловых эффекта с вершинами 190 °С и 253 °С связаны с процессами, происходящими с тетрафторобромата калия, и обнаруживаются на дериватограмме разложения этого вещества [6]. Первый тепловой эффект соответствует разложению соединения $KF \cdot HF$, образующегося также вследствие частичного гидролиза $KBrF_4$. Инверсия эффекта (экзотермический вместо эндотермического на дериватограмме чистого вещества), вероятно, связана с взаимодействием выделяющегося фторида водорода с диоксидом циркония по схеме:

$$ZrO_2 + 2HF \rightarrow ZrOF_2 + H_2O. \quad (4)$$

Тепловой эффект с вершиной 253 °С отвечает полиморфному превращению $KBrF_4$.

Наиболее выраженный экзотермический эффект, наблюдаемый в интервале температур 250–330 °С, соответствует началу реакции взаимодействия $KBrF_4$ с ZrO_2. Максимальная скорость взаимодействия развивается при температуре 310 °С (вершина пика), что связано с плавлением $KBrF_4$ в окрестности этой точки и переходом гетерогенной реакции от механизма «твердое-твердое» к механизму «твердое-жидкость».

Для определения степени эффективности процесса вскрытия ZrO_2 тетрафторобромата калия был проведен гидролиз продукта сплавления (исходное соотношение компонентов ZrO_2: $KBrF_4$ = 1:3 масс.) с последующим осаждением $Zr(OH)_4$ и его



а) исходный ZrO_2 б) конечный ZrO_2

Рис. 3. Дифрактограммы исходного и конечного диоксида циркония

разложением до диоксида циркония по методике, описанной в предыдущем разделе. Для уточнения пути процесса были отобраны пробы исходного ZrO_2, продукта осаждения $Zr(OH)_4$ и конечного ZrO_2, качественный состав которых был установлен методом рентгенофазового анализа. РФА показал, что полученный по рассматриваемому способу $Zr(OH)_4$ является рентгеноаморфным, что соответствует его природе. Дифрактограммы исходного и конечного ZrO_2 приведены на рис. 3.

Отсутствие на дифрактограммах выраженных посторонних пиков говорит об отсутствии примесей в конечном продукте в пределах погрешности рентгенофазового анализа. Степень превращения, определенная из сравнения масс исходного и конечного диоксида циркония, составила >95 %.

Выводы

Изучение взаимодействия тетрафторобромата калия с диоксидом циркония показало принципиальную возможность применения метода окислительного фторирования для вскрытия цирконийсодержащих материалов.

Основными продуктами реакции взаимодействия, определенными из данных рентгенофазового анализа, являются соединения состава K_2ZrF_6 и K_3ZrF_7, доля которых закономерно возрастает с увеличением доли $KBrF_4$ в исходной смеси. Реакция протекает в интервале 250–330 °С, а ее максимальная скорость достигается при температуре 310 °С, что связано с плавлением $KBrF_4$ в окрестностях этой точки. Степень превращения диоксида циркония при исходном соотношении компонентов ZrO_2: $KBrF_4$ = 1:3 (масс.) составляет >95 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зеликман А. Н., Коршунов Б. Г. Металлургия редких металлов. – М.: Металлургия, 1991. – 431 с.

2. R. Nielsen. Zirconium and Zirconium Compounds. // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.– Wiley-VCH, Weinheim, 2005.

3. Опаловский А. А. Фторгалогенаты щелочных металлов // Успехи химии. – 1967. – Т. 36. – Вып. 10. – С. 1673–1700.

4. Митькин В. Н. Фторокислители в аналитической химии благородных металлов // ЖАХ.– 2001. – Т. 56. – № 2. – С. 118–142.

5. Ивлев С. И., Мотовилов П. В., Оствальд Р. В., Шагалов В. В. Тетрафторобромат калия: перспективы применения, синтез, аналитическое исследование // Современные техника и технологии: Труды XIV Междунар. научно-практ. конф. Томск, 2008. – Т. 3. – С. 42–44.

6. Шагалов В. В. Физико-химические основы синтеза тетрафторобромата калия: дисс. … канд. хим. наук. – Томск, 2010. – 156 с.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА СЕРНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОГАРКОВ НИКЕЛЕВЫХ ШЛАМОВ ЗФ ОАО «ГМК «НОРИЛЬСКИЙ НИКЕЛЬ»

И. С. Кузьмина, Э. Ф. Грабчак, А. Л. Кожанов, М. А. Литвяк

ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель», г. Норильск, Россия

Шламы, образующиеся в процессе электролитического рафинирования меди и никеля в ЗФ ОАО «Норильский никель», перерабатывают в металлургическом цехе Медного завода (МЦ МЗ). Технология их переработки включает в себя 4 основные стадии: окислительный обжиг; сернокислотное выщелачивание огарков; анодную плавку кеков выщелачивания; электролитическое растворение вторичных анодов. Задача технологии состоит в том, чтобы произвести максимальное выведение всех «неблагородных» примесей в побочные продукты (шлаки, растворы, дополнительные виды готовой продукции), сконцентрировав при этом драгоценные металлы (ДМ) в твердых остатках – концентратах платиновых металлов КП-1 (60–65 % Pt+Pd) и КП-2 (2,0–3,5 % Rh). В связи с этим, переход ДМ в растворы в процессах выщелачивания и электролиза является в существующей технологии нежелательным.

Для исключения потерь платиновых металлов с растворами производят дополнительные операции перевода их в твердую фазу. В частности, процесс выщелачивания огарка никелевого шлама производят по противоточной схеме в две стадии (называемые стадиями глубокого выщелачивания огарков и осаждения ДМ, рис. 1). При этом, платиновые металлы, перешедшие в раствор при глубоком выщелачивании огарков, вновь переходят в осадок на стадии осаждения ДМ. С целью снижения содержания их в растворах после выщелачивания до установленной технологической нормы (не более 5 мг/дм^3), растворы направляют затем на операцию доосаждения ДМ никелевым порошком. Кек после операции доосаждения, содержащий до 10 % ДМ, 20–40 % Cu, 5–10 % Ni, 4–16 % Se, 4–12 % Te, возвращают на операцию обжига совместно с медным шламом. К недостаткам данной схемы следует отнести нахождение значительной доли ДМ во внутреннем обороте МЦ МЗ в объеме незавершенного производства.

В последние годы периодически отмечается повышение перехода ДМ в растворы при выщелачивании огарка никелевого шлама (с уровня 150–200 до 1000–1600 мг/дм^3). Одной из возможных причин этого является изменение состава исходных никелевых шламов: повышение среднемесячного содержания меди с 26–34 до 36–42 %, хлора с 0,3–0,7 до 1–1,5 %. Это требует увеличения расхода серной кислоты, для наиболее полного выщелачивания меди.

Как выяснено в ходе лабораторных исследований, повышенная кислотность и наличие хлорид-иона в значительной степени способствуют росту извлечения платиновых металлов (особенно палладия) в растворы (рис. 2, 3). Так, увеличение исходного содержания кислоты со 100 до 150 г/дм^3 в проведенных опытах повысило переход в них палладия с 1,8 до 20 %, платины – с 0,4 до 5,5 %. Наличие же даже незначительных концентраций хлорид-иона (0,5–1,0 г/дм^3) при исходной концентрации серной кислоты 100 г/дм^3 увеличило переход палладия до 42,6 %, платины – до 25,3 %.

Необходимо отметить, что подбор оптимальных условий проведения выщелачивания, которые обеспечивали бы минимальный переход платиновых металлов в растворы при максимальном извлечении в них цветных металлов (главным образом, меди) осложняется нестабильностью состава никелевого шлама. В частности, для различных его партий, поступающих в переработку в течение месяца, содержание основных компонентов может изменяться: для суммы платиновых металлов в пределах 2,0–3,5 %, меди – 20–46 %, никеля – 16–25 %, железа – 4–12 %, серы – 7–15 %. При этом показатели процесса зависят так же и от колебаний вещественного состава огарков шламов.

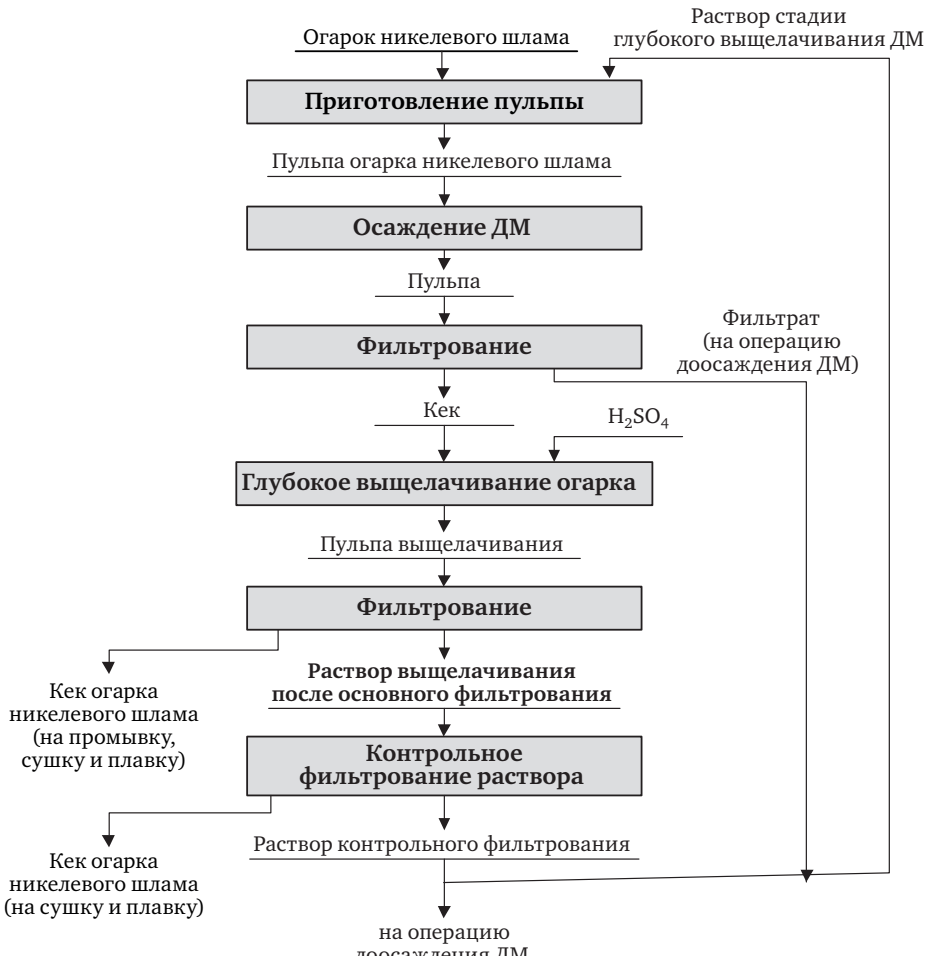


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема переработки огарка никелевого шлама в МЦ МЗ ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель»

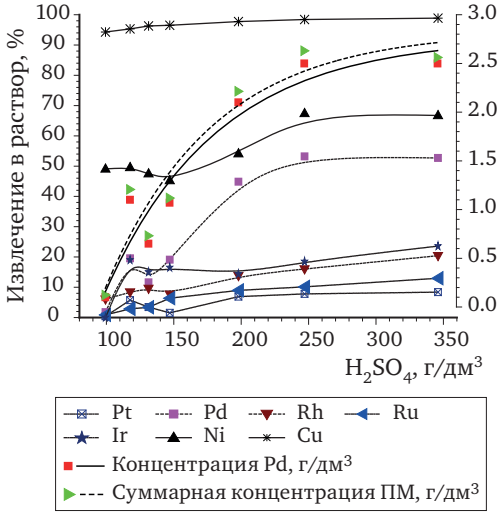


Рис. 2. Влияние исходной концентрации серной кислоты на переход цветных и платиновых металлов в раствор (состав огарка, %: Cu – 45,8; Ni – 22,1; Fe – 4,4; S – 11,8; Pt – 0,65; Pd – 2,8; Rh – 0,13; Ru – 0,04; Ir – 0,01; Cl – 0,21. Условия выщелачивания: Т : Ж = 1 : 5, время – 3 часа, температура 90–95 °С)

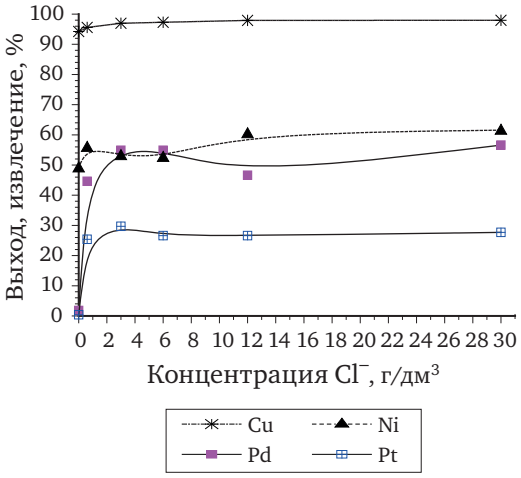


Рис. 3. Влияние концентрации хлорид-иона на переход цветных и платиновых металлов в раствор (состав огарка, %: Cu – 45,8; Ni – 22,1; Fe – 4,4; S – 11,8; Pt – 0,65; Pd – 2,8; Rh – 0,13; Ru – 0,04; Ir – 0,01; Cl – 0,21. Условия выщелачивания: Т : Ж = 1 : 5, время – 3 часа, температура 90–95 °С, исходная концентрация H_2SO_4 – 100,9 г/дм³)

Помимо этого выяснено, что проведение осаждения ДМ путем «выработки» кислоты при добавлении свежих порций огарка в раствор предыдущей стадии выщелачивания не является в достаточной мере эффективным. На рис. 4 представлены зависимости содержания палладия в растворах выщелачивания от конечного содержания кислоты в растворе при одностадийном и многостадийном ведении процесса. Как мы видим, добавление каждой порции огарка вызывает дополнительный переход палладия в раствор, в результате чего его конечная концентрация оказывается существенно выше, чем при одностадийном ведении процесса.

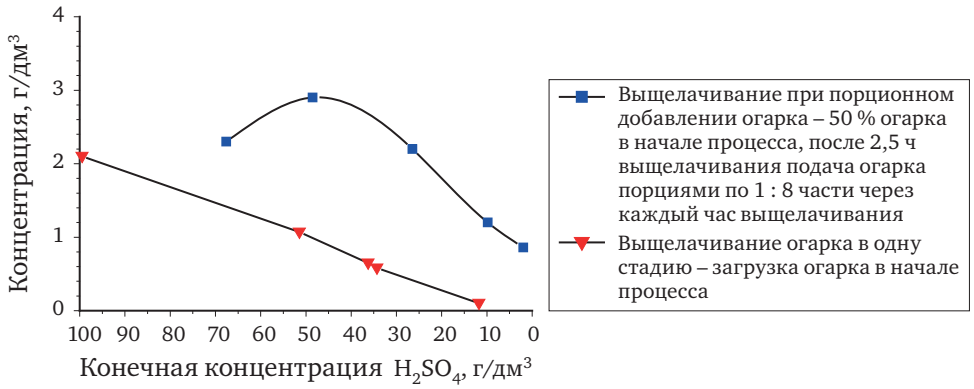


Рис. 4. Зависимость концентрации палладия в растворе выщелачивания от остаточного содержания серной кислоты (состав огарка,%: Cu – 46,0 %; Ni – 21,8; Fe – 4,4; S – 10,7; Pt – 0,56; Pd – 2,5; Rh – 0,10; Ru – 0,03; Ir – < 0,01; Cl – 0,11. Условия выщелачивания: исходная концентрация кислоты – 105,4–198 г/дм³, Т : Ж = 1 : 5)

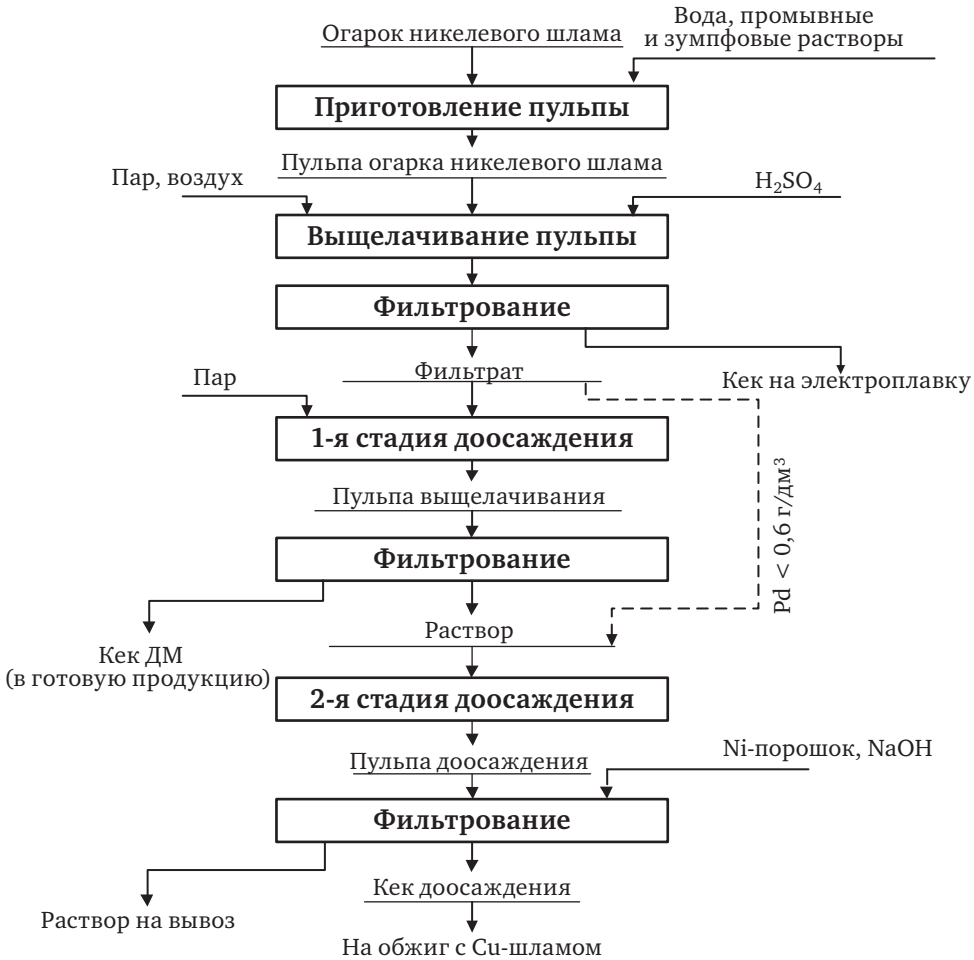
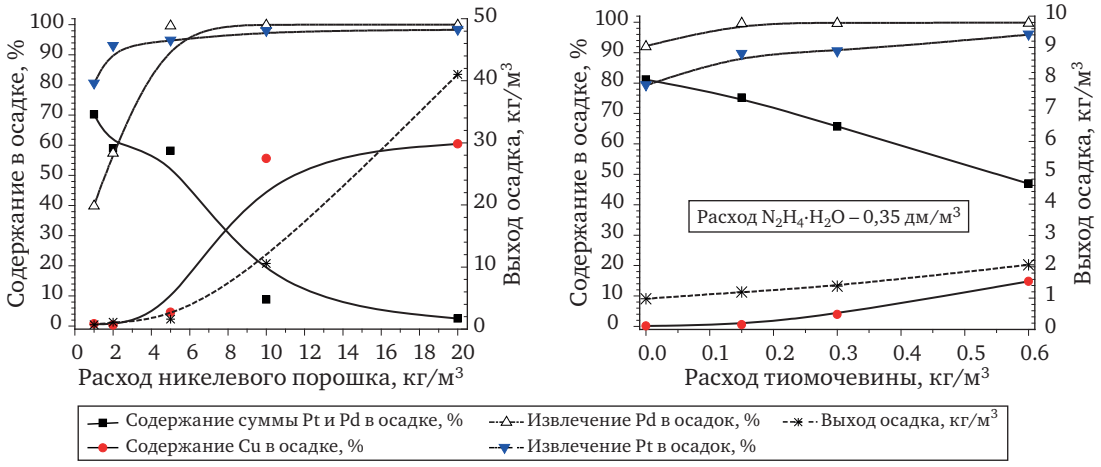


Рис. 5. Технологическая схема переработки огарка никелевого шлама, включающая двухстадийное доосаждение драгметаллов

С целью оптимизации работы гидрометаллургических переделов переработки огарков никелевых шламов предлагается изменить схему проведения технологических операций. Согласно данной схеме (рис. 5) процесс его выщелачивания осуществлять в одну стадию при повышенной исходной концентрации кислоты (140–150 г/м^3) с целью наиболее полного выщелачивания меди, а доосаждение ДМ производить в две стадии, с уменьшенной нормой расхода осадителя (никелевого порошка либо гидразин-гидрата) на первой стадии. Как выяснено в ходе лабораторных исследований, при недостаточном расходе осадителя палладий и платина, содержание которых составляет в растворах выщелачивания порядка 97–99 % от общего содержания платиновых металлов, осаждаются в первую очередь, при этом практически не затрагивается медь (рис . 5).

Как видно из представленных данных, достаточная глубина извлечения платины и палладия (90–99 %) достигается при расходе никелевого порошка не менее 4–5 кг/м^3 либо при добавлении 0,35 дм^3/м^3 гидразин-гидрата с 0,2–0,3 кг/дм^3 тиомочевины. Высокое содержание суммы платины и палладия в полученных осадках (58–70 %) позволяет направлять их на комплектацию совместно с готовой продукцией. Дальнейшее увеличение расходов осадителей нецелесообразно из-за снижения общей доли ПМ в составе кека и повышения массовой концентрации меди.



а) *б)*

Рис. 6. Результаты опытов по осаждению ПМ из растворов выщелачивания в «богатый» концентрат с применением: *а)* никелевого порошка; *б)* гидразин-гидрата и тиомочевины (состав раствора, г/дм^3: 0,825 Pd; 0,200 Pt; 65 Cu; 4,8 Cl^-)

Остаточные концентрации ДМ в растворе в указанном диапазоне расходов составляют 1,5–3,5 мг/дм^3 палладия, 3,5–7,5 мг/дм^3 платины. Растворы после отделения осадка повторно направляют на цементацию никелевым порошком в количестве 2–4 кг/м^3.

Применение такой схемы позволит, с одной стороны, наиболее полно выщелачивать из огарков никелевых шламов цветные металлы вне зависимости от колебаний их состава, с другой – использовать побочный переход ДМ в растворы для извлечения их в готовую продукцию по сокращенной схеме, минуя переделы выплавки и электролиза вторичных анодов.

Выводы

1. Предложена двухстадийная схема переработки растворов после выщелачивания огарка никелевого шлама с высоким содержанием ДМ (свыше 0,6 г/дм^3). При этом первая стадия осаждения позволяет получать «богатый» продукт, содержащий 58–70 % ДМ. Вторая стадия проводится для доизвлечения ДМ и снижения их содержания до уровня, регламентируемого нормативными документами.

2. Подобраны оптимальные расходы реагентов (никелевого порошка и гидразин-гидрата в комплексе с тиомочевиной), позволяющие получать осадки с содержанием суммы платины и палладия 60–70 % и направлять их на комплектацию с товарными концентратами.

СНИЖЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ НАСТЫЛЕВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НА СТЕНКАХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА НАДЕЖДИНСКОГО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ЗАВОДА ЗФ ОАО «ГМК «НОРИЛЬСКИЙ НИКЕЛЬ»

А. Ф. Петров, Н. А. Лапшина, Л. Ю. Брусничкина-Кириллова

ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель», г. Норильск, Россия

В процессе серной флотации гидрометаллургического производства Надеждинского металлургического завода (ГМП НМЗ) происходит разделение серного и автоклавного сульфидного концентрата (АСК), который является конечным продуктом автоклавной технологии переработки пирротинового концентрата. АСК получают в операции флотационного разделения пульпы после дезинтеграции серосульфидного концентрата (ССК). Операцию дезинтеграции ССК осуществляют при температуре 119–122 °С в присутствии щелочного реагента-гидрофилизатора – технической извести, которая поступает в процесс в виде пульпы известкового молока.

Роль гидрофилизирующего агента играют водорастворимые сульфид-ионы, образующиеся в результате взаимодействия гидроксида кальция с элементной серой ССК по реакциям:

$$3Ca(OH)_2 + (n + 3)S^o \rightarrow CaS_n + Ca(HS)_2 + CaSO_4 \cdot 2H_2O \quad (1)$$

$$5Ca(OH)_2 + (2n + 6)S^o \rightarrow Ca(HS)_2 + 2CaS_2O_3 + 2CaS_n + 4H_2O \quad (2)$$

Нейтрализация свободной кислоты происходит согласно реакции:

$$H_2SO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O \downarrow \quad (3)$$

Согласно уравнениям реакций 1 и 3, одним из продуктов нейтрализации серной кислоты является гипс.

Сульфидный концентрат по трубопроводам откачивают в цех обезвоживания и складирования концентратов (ЦОиСК). При транспортировании пульпы АСК, содержащей в жидкой фазе ионы кальция и серы, на стенках трубопроводов выпадают серогипсовые осадки (настыли). При значительном зарастании трубопроводов заметно снижается их пропускная способность, что нарушает ритм работы автоклавной технологии. С целью разрушения солевых отложений трубопроводы периодически промывают раствором среднего щелока Хлорно-кобальтового цеха Никелевого завода (ХКЦ НЗ). Предназначенные для промывки трубопроводы соединяют в циркуляционный контур, по которому насосом через промежуточный бак прокачивают раствор щелочи. Циркуляцию осуществляют непрерывно. Продолжительность кампании размыва солевых отложений определяют по величине достигнутой пропускной способности промываемого трубопровода. В процессе промывки раствор среднего щелока теряет свою активность, и для увеличения эффективности и скорости промывки трубопроводов необходимо периодически его менять. Отработанную щелочь утилизируют в существующей технологической цепочке, после чего создают новый циркуляционный контур. Протяженность одного трубопровода составляет порядка 1000 м, количество трубопроводов – 4 шт. Значение толщины настыли составляет от 20 до 200 мм.

Описанная выше схема промывки является продолжительной по времени и требует большого количества щелока.

Для решения вопроса снижения интенсивности настылеобразования в трубопроводах откачки АСК были проведены лабораторные исследования по определению возможности снижения образования гипсовых настылей на поверхности опытных образцов из пульпы АСК.

Результаты опытов показали, что обработка пульпы АСК магнитным полем с помощью устройства магнитной обработки воды МПВ MWS Dy 10 способствует значительному снижению образования настылей на поверхности опытных образцов.

Магнитные преобразователи MWS производства ООО «Магнитные водные системы» предназначены для обработки воды полем постоянных магнитов с целью

предотвращения образования и ликвидации уже отложившейся накипи на стенках трубопроводов и теплообменных элементов [1].

В качестве источника магнитного поля используются постоянные магниты высокой мощности системы неодим-железо-бор с силой магнитного поля 2000 эрстед.

Вода, проходя через магнитное поле, претерпевает резонансные изменения. Резонанс приводит к освобождению различных микровключений кристаллогидратов, постоянно присутствующих в суспензии, от связывания с молекулами воды. Благодаря чему создаются идеальные центры кристаллизации для сульфата кальция в объеме суспензии, что предотвращает осаждение настыли на окружающей поверхности трубопровода, а ионы кальция из уже осевшего осадка стремятся к вновь образованным кристаллам. В результате этого происходит постепенное разрыхление и разрушение настыли.

Для лабораторных исследований был выбран образец с минимальным диаметром (Ду10). Техническая характеристика устройства магнитной обработки воды МПВ MWS Ду 10 представлена в таблице 1.

Таблица 1

Техническая характеристика устройства магнитной обработки воды МПВ MWS

Производительность, $м^3$/час	минимальная	0,1
	номинальная	0,5
	максимальная	0,9
Давление, атм.	рабочее	10
	максимальное	12
Температура воды, °С		0–125
Установка		вертикальная или горизонтальная

В ходе экспериментов пульпу АСК с помощью перистальтического насоса с заданной производительностью перекачивали из буферной емкости через устройство магнитной обработки воды МПВ MWS Dy 10 в приемный реактор. Температуру исходной пульпы АСК поддерживали постоянной на уровне около 65–70 °С.

В реактор помещали образцы, включали перемешивающее устройство. Отработанную пульпу с той же производительностью откачивали насосом из реактора в приемный бункер. После 6 часов обработки (одна рабочая смена) образцы сушили на воздухе и взвешивали на лабораторных электронных весах.

Схема установки магнитной обработки пульпы приведена на рисунке 1.

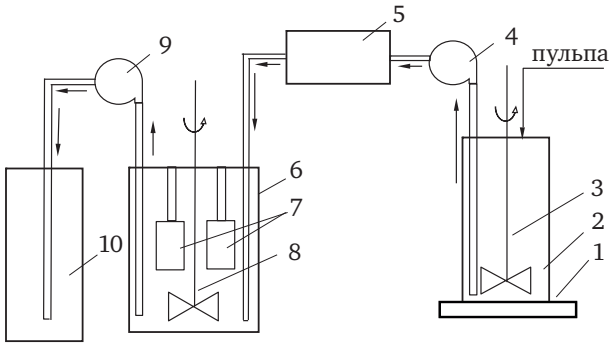


Рис. 1. Схема установки магнитной обработки пульпы
1 – электронагревательный прибор; 2 – буферная емкость;
3, 8 – перемешивающее устройство; 4, 9 – насосы марки Masterflex, модель 77200–50;
5 – устройство магнитной обработки воды МПВ MWS; 6 – реактор; 7 – образцы стали марки Х18Н10Т; 10 – приемная емкость

В ходе экспериментов установлено, что сокращение массы настыли на опытных образцах составило 75 %.

Графическая зависимость увеличения массы образующейся настыли на поверхности опытного образца от производительности пульпы при обработке магнитным преобразователем МПВ MWS представлена на рисунке 2.

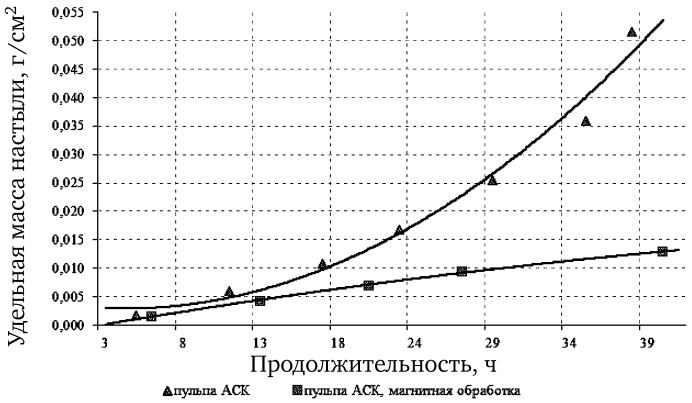


Рис. 2. Влияние магнитной обработки пульпы АСК
на образование настыли на поверхности опытного образца

Для определения влияния времени пребывания пульпы в магнитном поле на показатели настылеобразования проведены лабораторные испытания на пульпе АСК с разной производительностью циркуляционных насосов. При повышении производительности в два и четыре раза сокращение массы настыли на опытных образцах снизилось в 2,1 и 2,5 соответственно.

Результаты опытов с разной производительностью перекачивания (различным временем пребывания в магнитном поле) пульпы АСК представлены на рисунке 3.

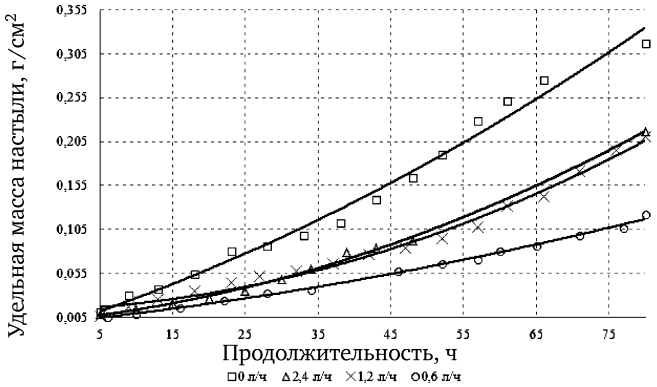


Рис. 3. Влияние времени пребывания пульпы в магнитном поле
на показатели настылеобразования

Установлено, что масса искусственно наращенного слоя осадка на поверхности образца оказывает непосредственное влияние на массу образовавшейся настыли в пульпах АСК.

Зависимость роста удельной массы настыли в пульпах АСК от массы наращенного слоя осадка на поверхности образца представлена на рисунке 4.

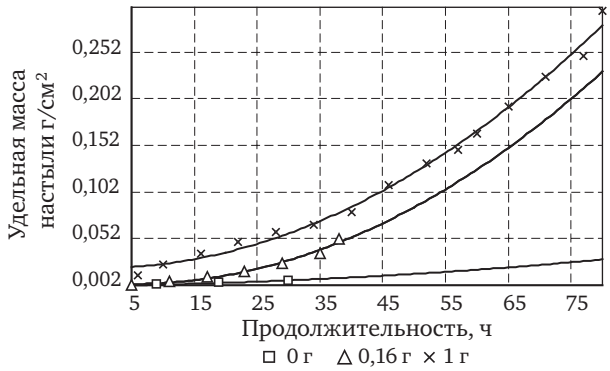


Рис. 4. Влияние массы наращенного слоя осадка на образце
на скорость образования настыли в пульпе АСК

В промышленных условиях на поверхности трубопровода находятся неровности и шероховатости, в которых происходит накопление твердого продукта пульпы АСК. Такие участки служат центрами кристаллизации выпадающих солей. При увеличении поверхности центра роста кристалла масса настыли возрастает пропорционально поверхности центра кристаллизации.

Отмечено, что образцы настылей после обработки пульпы магнитным преобразователем обладали выраженной мелкокристаллической хрупкой структурой, более рыхлые, вследствие чего легче разрушаются.

Другим способом снижения образования отложений настылей является использование в ГМП НМЗ противонакипного и антикоррозионного устройства производства ООО «Гидрофлоу» в процессе перекачивания пульпы АСК и очистки от настылей трубопроводов откачки сульфидного концентрата.

Принцип действия устройств производства ООО «Гидрофлоу» основан на применении генератора высокочастотных электромагнитных импульсов с переменной частотой. Коаксиальные электромагнитные поля окутывают трубы системы на расстоянии до 2–700 метров от установленного устройства по ходу движения жидкости и против движения. Процессы противонакипного и антикоррозионного воздействия начинают протекать, когда вода попала в область действия устройства «Гидрофлоу», и заканчиваются после того как она ее покинет [2].

Результаты промышленного тестирования устройства производства ООО «Гидрофлоу» показали, что по сравнению с аналогичным периодом без использования устройства продолжительность работы трубопровода по перекачиванию пульпы АСК возросла на 26,7% отн. При этом убыль удельной производительности трубопровода сократилась в 7 раз.

Данные мониторинга оперативных показателей и параметров работы трубопроводов в процессе промывания трубопроводов в циркуляционном контуре средним щелоком Хлорно-кобальтового цеха Никелевого завода (ХКЦ НЗ) свидетельствуют о том, что продолжительность промывания трубопроводов по сравнению с базовым периодом сократилась на 36,8% отн. При этом прирост удельной производительности трубопроводов возрос в 1,6 раза.

Выводы

1. Увеличение массы искусственно наращенного слоя осадка на поверхности опытных образцов приводит к росту массы образованной настыли пропорционально массе исходного слоя осадка.

2. Установлена технологическая эффективность магнитной обработки пульпы АСК для снижения настылеобразования. Сокращение массы настыли на опытных образцах составило 75%.

3. При повышении производительности в два и четыре раза сокращение массы настыли на опытных образцах снизилось в 2,1 и 2,5 соответственно.

4. Результаты промышленного тестирования показали, что продолжительность работы трубопровода по перекачиванию пульпы АСК с использованием устройства «Гидрофлоу» по сравнению с базовым периодом возросла на 26,7% отн. При этом убыль удельной производительности трубопровода сократилась в 7 раз.

5. Данные мониторинга оперативных показателей и параметров работы трубопроводов в процессе промывания трубопроводов в циркуляционном контуре средним щелоком Хлорно-кобальтового цеха Никелевого завода (ХКЦ НЗ) свидетельствуют о том, что продолжительность промывания трубопроводов по сравнению с базовым периодом сократилась на 36,8% отн. При этом прирост удельной производительности трубопроводов возрос в 1,6 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Магнитные преобразователи воды MWS: Сборник материалов/ ООО «Магнитные Водные Системы». М., 2010. 26 с.

2 Схема размещения оборудования при выполнении работ «Проведение промышленных испытаний противонакипного и антикоррозионного устройства «Гидрофлоу» для очистки внутренних поверхностей трубопроводов и автоклавов» / ООО «Гидрофлоу». Норильск, 2012. 3 с

АНГАРМОНИЗМ КОЛЕБАНИЙ И РАСТВОРИМОСТЬ МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЛЕЙ

В. В. Мечев, О. А. Власов

ООО НТЦ «ЭКМЭН» (Научно-технологический центр
«Экология Металлургия Энергетика»), г. Красноярск, Россия

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Аннотация

В работе рассмотрены вопросы влияния ангармонизма колебаний на растворимость металлов и их солей. Показано, что растворимость зависит от энергии колебаний растворителя и растворяемого вещества. Предложены формулы. Установлено удовлетворительное соответствие расчетов с экспериментальными данными для водных систем. Для систем соль-соль, имеющих эвтектики, подтверждены данные об эвтектической точке как точке равных колебаний компонентов эвтектики. Для систем металл–собственная соль получены заниженные результаты. Причиной этого является образование субсоединений в системе с другими параметрами колебаний, свойства которых мало изучены. По данным о растворимости ориентировочно определены значения их коэффициентов теплового расширения. Рассчитана растворимость аммиака, хлора и сернистого газа в воде. Закон Генри изменен с учетом энергии колебаний газа и жидкости.

Растворы по определению – однородные смеси атомов, ионов, молекул, между которыми существуют физико-химические взаимодействия. Состояние раствора определяется температурой, давлением, соотношением компонентов (концентраций), индивидуальными свойствами последних. Растворы имеют место в газовых, жидких, твердых системах и, по современным представлениям в любом состоянии имеют элементы кристаллических структур (найдены даже в пылевой плазме Фортов). В связи с этим представления о взаимодействии фононов распространяется на вещества в любом состоянии. В природе все системы могут быть отнесены к растворам, и их разнообразие не позволяет пока создать универсальную теорию растворов. Все ученые признают в настоящее время, что образование и существование растворов связано с участием химических и физических факторов. Д. И. Менделеев писал: «Две указанные стороны растворения и гипотезы… хотя имеют отчасти различные исходные точки, но без всякого сомнения со временем, по всей вероятности, приведут к общей теории растворов, потому что одни общие законы управляют как физическими, так и химическими явлениями, ибо лишь от свойств и движения атомов, определяющих химические взаимодействия, зависят свойства и движения частиц, составленных из атомов и определяющих физические соотношения» [1].

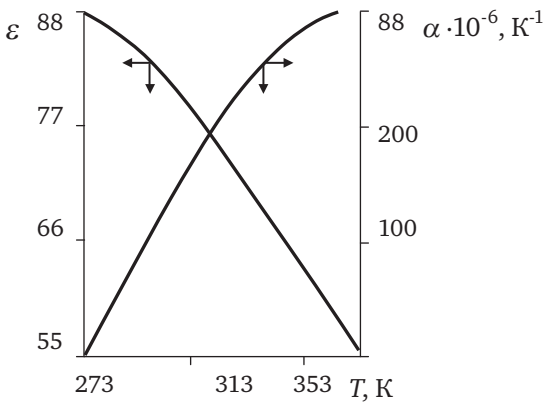


Рис. 1

В настоящей работе рассмотрено влияние ангармонизма колебаний на растворимость металлов и их солей, некоторых газов (NH_3, SO_2, Cl_2) в водных системах, металлов и их оксидов в расплавах солей. Ангармонизм колебаний имеет место не только в твердых телах, но и в жидких [16], что связано с тем, что в жидкостях сохраняются элементы структуры твердых тел (это же имеет место даже в газопылевой плазме Фортов). В жидких системах диэлектрическая постоянная считается основным свойством растворителя, определяющим его растворяющую способность, и, чем она больше, тем растворяющая способность

выше [2]. Однако, при повышении температуры, когда растворимость в воде большинства веществ повышается, диэлектрическая постоянная снижается. Имеется большое количество работ по влиянию на растворимость различных факторов и различные более или менее обоснованные объяснения механизма этих воздействий. Но ни одна из этих работ не рассматривает влияние ангармонизма колебаний веществ, участвующих в процессе, на показатели растворения. На рис. 1 приведены зависимости, построенные нами, по изменению диэлектрической постоянной и коэффициента линейного теплового расширения воды от температуры, по данным работ [2, 3].

Можно видеть противоположный характер их изменений с возрастанием температуры. Нет оснований считать величину диэлектрической постоянной универсальным параметром. Коэффициент линейного теплового расширения входит в формулу фононного спектра. Средняя частота колебаний и выражения для фононного спектра веществ [4] имеют вид: $\omega = (C_p N/\alpha \cdot V_0)\, d\omega/dp$, где C_p – теплоемкость частицы дж/моль К, N – количество частиц, α – коэффициент линейного теплового расширения ($К^{-1}$), V_0, $м^3$ – нормальный объем, p – давление. Частота колебаний ω – энергетический параметр, зависящий от свойств вещества и воздействия на вещество сил различной природы. Полагаем [2, 5], что соль будет растворяться в воде, если притяжение ионов молекулами воды будет больше энергии решетки соли. Вследствие этого, отношение энергии колебаний одной частицы воды и одной частицы соли позволит определить соотношение энергий вещества и растворителя и, соответственно, оценить растворимость. В таблице № 1 приведены физико-химические свойства веществ, данные расчетов и литературные данные по растворимости компонентов в воде [2, 6, 7]. Растворимость оценивалась по количеству граммов соли в 100 граммах чистого растворителя – воды. Диапазон температур – 273–353 К (изменение α воды от $52 \cdot 10^{-6}\, К^{-1}$ до $300 \cdot 10^{-6}\, К^{-1}$). Изменение теплоемкостей за малостью изменений температур не принималось во внимание, поэтому расчеты в какой-то мере носят ориентировочный характер. Пример расчета: система $CaCl_2 – H_2O$. ω_{CaCl2} = 72,8дж/моль К/ (44,2$м^3 \cdot 10^{-6} \cdot 22{,}3 \cdot 10^{-6}$) = $0{,}074 \cdot 10^{12}$; ω_{H2O} = 75,3 дж/моль К/ (18 $м^3 \cdot 10^{-6} \cdot 100 \cdot 10^{-6}$) = $0{,}0418 \cdot 10^{12}$; $\omega_{H2O}/\omega_{CaCl2}$ = 0,56 в 100 граммах растворителя (воды) будет содержаться 56 г $CaCl_2$. По справочнику химика – т. 3, 1964 год, издательство «Химия», стр. 188 – растворимость $CaCl_2$ в диапазоне температур 273–293 К составляет 59,5–74,5 г на 100 г воды. Данные по свойствам веществ взяты нами из справочника [14].

Таблица 1

Расчет растворимости веществ в воде

Вещество	C_p, дж/моль·К	$\alpha \cdot 10^{-6}$, $К^{-1}$	$V_0 \cdot 10^{-6}$, $м^3$	$\omega_{соли} \cdot 10^{12}$, $с^{-1}$	$\omega_{H2O} \cdot 10^{12}$, $с^{-1}$	$S_{литер.}$ г в 100 г H_2O	$S_{рас.}$г в 100 г H_2O
As_2O_3	116	8,4	52,9	0,26	0,02	1,5–2	7–8
$Ba(NO_3)_2$	101,6	15,2	85	0,117	0,02	10,3	17
$CaCl_2$	72,8	22,3	44,2	0,074	0,04	59,5–74	56
CdJ_2	78,7	29,1	69,5	0,039	0,02–0,04	79–86	51–102
CsCl	52,5	44,8	42,3	0,028	0,04–0,06	180	143–214
CsBr	52,9	46,6	48	0,023	0,03–0,04	123	130–174
CsJ	52,5	48,6	57,6	0,0187	0,02–0,04	85,6–170	107–213
KBr	52,5	38	43,1	0,032	0,02–0,03	65–81	62,5–94
KCl	51,3	37	37,2	0,0373	0,02	37–46	54
KF	49	45	23,4	0,046	0,04	94	87
LiBr	49,8	46,6	25,13	0,0425	0,04–0,08	170	188–94
LiF	41,8	33,7	9,9	0,124	0,02	0,13	16
LiJ	51	56	33	0,0276	0,02–0,04	165	72–145
NH_4Cl	84	62,5	25,4	0,053	0,02	37	37,7
NaCl	50,5	39,6	27	0,047	0,02–0,04	36	42
NaF	46,8	35	15	0,09	0,02	4,3	22
RbCl	52,3	32,8	56,7	0,028	0,02–0,04	100–150	143
RbJ	52,6	39,7	59,8	0,022	0,02–0,04	100–150	91–181
$Sr(NO_3)_2$	150	32,2	70,8	0,066	0,02–0,04	65,3	30–61
KJ	52,8	35,8	53,2	0,028	0,02	127–170	71–143

Следует отметить высокую чувствительность изменения значений α воды, колебания которой в диапазоне даже десяти-двадцати градусов резко меняют растворимость – для хлористого кальция, например, в полтора-два раза. Нет линейной зависимости растворимости от изменения температуры, а изменение α от температуры приведено на рис. 1. Здесь уместно отметить следующее. При достижении критической температуры воды (выше 647 К) наблюдается увеличение растворимости, например, CaJ_2, в два раза скачком, следовательно, α воды также резко возрастает и также скачком. В основе критического состояния и жидкостей, и газов лежит параметр α, характеризующий скачкообразное изменение силы связи между частицами вещества, которая изменяется при фазовых переходах скачком. Мы полагаем, что и само изменение α является первопричиной фазовых переходов.

Из таблицы можно видеть удовлетворительное совпадение расчетных данных по растворимости солей с имеющимися в технической литературе [2, 6, 7], кроме As_2O_3, $Ba(NO_3)_2$, LiF, NaF, относящихся к трудно растворимым и имеющим большую энергию кристаллической решетки [5]. Представляет интерес растворимость солей друг в друге и металлов в собственных солях. Рассмотрим системы $CaCl_2$–KCl и LiCl–KCl, которые используются для рафинирования металлов и имеют некоторые особенности. Обе системы имеют большие отрицательные отклонения: $CaCl_2$ растворяется до 47 г на 100 г KCl – $\omega_{KCl}/\omega_{CaCl2} = 0{,}037/0{,}0576 = 0{,}47$ и образует наиболее прочное соединение $KCaCl_3$, а хлористый калий растворяется до $\omega_{LiCl}/\omega_{KCl} = 0{,}64$ до 64г на 100 г LiCl (эвтектика – $\{0{,}64/1{,}64\} \cdot 100\% = 39\%$). Следует отметить, что точки растворимости совпадают с точками минимума электропроводности (рис. 2, 3).

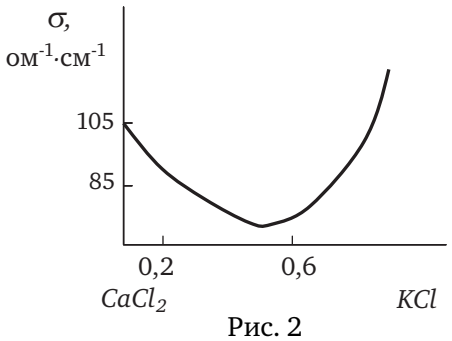


Рис. 2

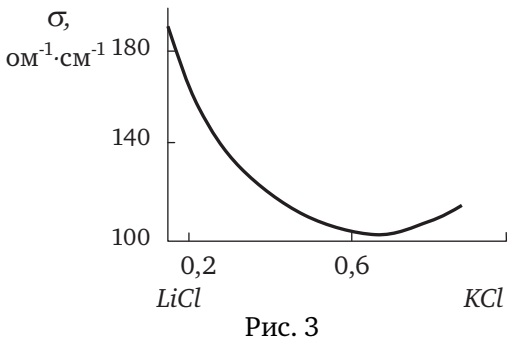


Рис. 3

Соли RbCl и CsCl имеют равные частоты колебаний ($\omega = 0{,}028 \cdot 10^{12}$) и должны смешиваться в любых соотношениях. Системы NaCl–NaF и NaF–KF имеют эвтектики. Эвтектика первой системы при 35 % NaCl, второй при 60 % NaF. Как нами показано [8, 9], эвтектики имеют нонвариантную точку, частоты колебаний компонентов в которой равны. Частота колебаний $\omega_{NaCl} = 0{,}047 \cdot 10^{12}$, $\omega_{NaF} = 0{,}094 \cdot 10^{12}$, $\omega_{KF} = 0{,}063 \cdot 10^{12}$. Соотношение частот для первой системы – (0,047) / (0,094) = 0,5, что составит – $\{[0{,}5/1{,}5\} \cdot 100\% = 33.3\%)$, для второй 0,094/0,063 =1,49 или $\{1{,}49/2{,}49\} \cdot 100\% = 59{,}8\%)$, что соответствует составам эвтектик. Соотношение частот колебаний металлов и их солей приведены в таблице 2. Обсуждая полученные результаты, мы полагаем, что имеет место переход металла в солевой расплав в виде наночастиц, которые по своим размерам меньше коллоидных частиц. Вероятно, это обстоятельство явилось причиной не обнаружения их оптическими методами, мнение Лоренца не стали принимать во внимание [13]. Содержание металлов в виде наночастиц по мере повышения температуры и размеры наночастиц снижаются и увеличиваются по мере приближения к линии солидус. В работах [8, 10] мы показали, что выше температуры плавления на 473–573 К сосуществуют твердые наночастицы металла и расплава, это же имеет место и при переохлаждении металлов. Расчетная формула имеет вид – $\sigma_ж \cdot \alpha_ж = \sigma_{тв} \cdot \alpha_{тв.}$. От температур плавления (на сотни градусов в обе стороны от точки разрушения решетки) могут существовать твердые и жидкие частицы, находясь в равновесии. В подтверждение сказанного, затвердевшая эвтектика состоит из смеси частиц, а ее температура затвердевания соответствует температуре затвердевания наиболее тугоплавких частиц ее смеси соответствующего размера. У металлов, например, у серебра, температура переохлаждения – 919 К, а температура плавления – 1234 К.

Температура переохлаждения соответствует температуре плавления наночастиц серебра 3–5 нм. У меди температура плавления 1356 К, а твердые наноструктуры исчезают при температуре выше 1653 К [10]. На практике методом спинингования получают аморфные структуры из расплавов вблизи точек образования эвтектик и химических соединений. В солевых расплавах также в зависимости от температуры металл может находиться в состоянии раствора, наночастиц и химического соединения. Такие системы подчиняются закону распределения (табл. 2). В физико-технической литературе имеются различные и противоречивые оценки растворимости металлов в солях и солей в металлах [11–13]. Из данных таблицы 2 видно, что очень большая растворимость соли имеет место в системах литий–хлористый литий, кадмий-иодид кадмия и кальций–хлористый кальций.

Таблица 2

Me, соль	$C_{р,}$ дж/моль К	$\alpha \cdot 10^{-6}$, $К^{-1}$	$V_0 \cdot 10^{-6}$, $м^3$	$\omega_{ме} \cdot 10^{12}$, $с^{-1}$	$\omega_{соль} \cdot 10^{12}$, $с^{-1}$	$\omega_{ме}/\omega_{соль}$ г в 100 г Ме	$\omega_{соль}/\omega_{Me}$ г в 100 г соли
Li	24,85	41,7	13	0,046	0,057	0,79	1,24
LiCl	48	40,6	20,5				
Na	28,2	71,5	23,7	0,017	0,047	0,37	2,76
NaCl	50,5	39,6	27,1		0,11	0,154	6,72–8
NaF	46,8	23–33,13	15		0,036–0,044	0,47	2–2,6
NaBr	51,4	36,7–45,5	32,1				
K	29,6	79,6	45,36	0,008	0,037	0,21	4,62
KCl	51,3	37	37,25		0,063	0,127	5,8–7,9
KF	49	45–33,3	23,4				
Rb	31,05	90	55,86	0,006	0,028	0,166	4,67
RbCl	52,3	32,8	56,7				
Cs	32,17	97	71,1	0,0047	0,028	0,166	5,95
CsCl	52,5	44,8	42,3		0,019	0,247	4
CsJ	52,5	48,6	57,6				
Sr	25,5	22,45	33,3	0,034	0,128	0,266	4
SrF_2	70–75	17,5	29,6				
Ca	25,94	22,4	25,87	0,0447	0,079	0,566	1,77
$CaCl_2$	77,8	22,3	44,2				
Ba	28,1	16,4	36,9	0,046	0,106	0,43	2,3
BaF_2	71,1	18,4	36,23				
Cd	26	19,6–54	13	0,037–0,1	0,042	2,4	1,13–0,42
CdJ_2	78,7	29	64,6				
Pb	26,65	28,5	18,28	0,051	0,052	1	1
$PbCl_2$	77	47,5	31				
Ag	25,36	10,2	18,9	0,13	0,13	1	1
AgCl	50,8	25,76	15*				
Al	24,35	10,2	23,3	0,104	0,1	1	1
Na_3AlF_6	303,05	72,4	40,2*				

*значения α этих солей определены расчетом по экспериментальным данным растворимости.

Частоты равны у свинца и его соли, серебра и его соли и алюминия и криолита. В этих системах существует равновесие и малая растворимость компонентов. Если бы плотность металлов мало отличалась от плотности солей, то в этих системах было бы полное смешение. Ю. К. Делимарский считает, что если соль не диссоциирует, растворимости в ней металла быть не должно. Это корреспондирует с равенством частот металла и соли т. е. в этих системах существует резонанс колебаний.

Наибольшая растворимость металлов в собственной соли имеет место у фторидов. Во всех системах есть взаимодействие и отклонение от идеальности, так как частоты большинства металлов и их солей значительно различаются. Экспериментальные значения растворимости, приводимые в литературе [5, 11–13], различаются друг от друга на порядки, кроме веществ с малой растворимостью. Так, растворимость натрия в его солях указана в различных источниках от 0,15 % в NaBr до 2,8–30 %

в NaCl, Cd от 6 до 16% в его галогенах. Значения растворимости, полученной нами, как отмечалось, являются заниженными, так как расчеты выполнены для нормальных условий. Соответствие экспериментальных данных расчетным можно получить, если учесть возможное изменение α системы вследствие образования в расплавах субсоединений, обладающих достаточной прочностью, а поэтому и низким значением α по сравнению с расплавом. Мы рассчитали возможное значение α для криолита и хлористого серебра (табл. 2). Мы имеем в этих системах сильные отрицательные отклонения, что свидетельствует о сильном взаимодействии и образовании субсоединений. Например, в системе Pb-$PbCl_2$ очень маленькая растворимость свинца в соли ($34 \cdot 10^{-4}$ атм.), имеет место взаимодействие с образованием субхлоридов – PbCl, Pb_2Cl_2 – с другими свойствами. В этой системе частоты колебаний свинца и соли равны ω_{Pb} = 26,65 дж/моль К/ $\{18{,}25 \cdot 10^{-6}$ м$^3 \cdot 28{,}5 \cdot 10^{-6}\}$ = $0{,}052 \cdot 10^{12}$ с$^{-1}$; ω_{PbCl2} = 77 дж/моль К / $\{43{,}7 \cdot 10^{-6}$ м$^3 \cdot 31 \cdot 10^{-6}\}$ = $0{,}051 \cdot 10^{12}$ с$^{-1}$. Можно было бы ожидать полного смешения, но этого не происходит по вышеназванной причине (плотность свинца – 11,336 г/см^3, плотность хлоридов свинца – 3,18–5,85 г/см^3). Кроме того, имеет значение изменение поверхностных свойств, а также большая разница в значениях α. Мы можем предсказать свойства этих новых соединений. Так, значение α этих соединений должно быть в пределах $(5–15) \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$, что и характерно для сложных комплексов [14]. С другой стороны, данные расчета показывают, что для 100% растворимости щелочных металлов достаточно увеличить температуру (возрастет α), что и имеет место на практике. При этом в большинстве случаев, вероятно, происходит разрушение субсоединений (у галогенидов щелочных металлов), хотя имеют место и противоположные случаи (при добавках некоторых солей в расплав алюминия). Рассмотрим влияние добавок на изменение, например, растворимости алюминия с солями. Исходя из формул, очевидно, что в основном изменения α алюминия и криолита будут влиять на растворимость алюминия в криолите. Рассмотрим влияние добавок CaF_2, Al_2O_3. Глинозем имеет значение $\alpha = (6–8) \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$, мало изменяющееся при возрастании температуры. Алюминий имеет значение $\alpha = 27 \cdot 10^{-6}$К. Значение α смеси криолит-глинозем значительно снижается. Так при замещении 10% криолита ($\alpha = 40 \cdot 10^{-6}$) глиноземом α смеси будет равна $[(90 \cdot 40/100 + 10 \cdot 8/100) \cdot 10^{-6}]$ = $36{,}8 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$. Тогда $\omega_{Na3AlF6} = 0{,}1 \cdot 10 \cdot [40/36{,}8]\ 10^{12} = 0{,}108 \cdot 10^{12}$. Отношение $\omega_{соли}/\omega_{Al}$ = 0,108/0,104=1,04, то есть растворимость алюминия в соли возрастает. Фторид кальция при температуре 1273 К будет иметь значение $\alpha = \{19{,}1 + (36–38)\} \cdot 10^{-6} = 54 – 57 \cdot 10^{-6}$ (19,1 – значение при 300 К, 36–38 – экстраполяция до 1273 К). Тогда растворимость алюминия снижается, так как $\omega_{соли} = 303{,}5/\ (72{,}4 \cdot 54 \cdot 10^{-12}) = 0{,}077 \cdot 10^{12}$ и $\omega_{соли}/\omega_{Al}$ = 0,077/0,104 = 0,74. Для алюминия и его солей большое значение также имеют изменения поверхностных свойств, особенно на межфазных границах твердое-жидкое и жидкость-жидкость и значение α

Для пирометаллургов большой интерес представляют данные по растворению в шлаках цветных металлов и их оксидов.

Рассмотрим системы фаялит (Fe_2SiO_4) – Cu, Ni, Pb, NiO, CoO.

Данные о свойствах веществ и растворимости их в фаялите приведены в таблице 3.

Таблица 3

Растворимость металлов и оксидов в фаялите

Оксиды, металлы	C_p, дж/моль К	$\alpha \cdot 10^{-6}$, К$^{-1}$	$V_0 \cdot 10^{-6}$, м^3	$\omega \cdot 10^{12}$, с$^{-1}$	$\omega_ф/\omega_{MeO}$ г в 100 г
Фаялит	132,9	10,8	49	0,25	
Cu	24,43	16,7	7,1	0,2	1,25
Ni	26,1	13	6,7	0,3	0,83
Pb	26,65	28,5	18,3	0,051	4,9
NiO	44,3	10	10	0,443	0,56
CoO	55,2	13–14	13,16	0,29	0,86

Можно видеть высокую растворимость компонентов в фаялите, что соответствует практике. Большой теоретический и практический интерес представляет растворимость газов в жидкостях. Закон Генри не учитывает особенностей структуры и свойств газов и жидкостей, что ограничивает область его применения идеальными системами.

Рассмотрим взаимодействие активных газов – аммиака, хлора и сернистого ангидрида – с водой. Системы, которые образуют соединения, требуют углубленных исследований.

Растворимость газов в воде

Газ	C_p, дж/моль К	$\alpha \cdot 10^{-6}$, K^{-1}	$V_0 \cdot 10^{-6}$, $м^3$	$\omega_{газа} \cdot 10^{12}$, $с^{-1}$	$\omega_{воды}/\omega_{газа}$
Cl_2	39,94	79,7	22,2	0,019	0,08/ 0,019 (4,2); или 4,2. (абсорбция Бунзена-4,6)
NH_3	35,6	1800	22	0,00089	0,08/ 0,00089 (89) или 89 г/ 100 г воды
SO_2	39,8	1240	21,84	0,00146	0,04/ 0,00146 (27,4) или 274 г/1000 г воды

Растворимость определена для SO_2 при 298–328 К, для других газов – при 273 К.

Данные соответствуют справочным [7]. Таким образом, как состав газа, так и состав жидкости влияют на растворимость газов. Формула, описывающая растворимость, будет выглядеть так:

$$P_{газа} = \omega_ж/(\omega_{газа} \cdot \{dp_г/d\omega_г\}).$$

Формула учитывает частоты колебаний жидкости и частоты колебаний газа при давлении.

Заключение

Полученные данные убедительно показывают, что энергетический подход плодотворен при расчетах растворимости. На необходимость учета изменения объемных параметров обращали внимание Пойнтинг, Кричевский и др. [15]. Развивая представления Пойнтинга ($V_1 dP_1 = V_2 dP_2$, где V_1, V_2 – объемы одного и того же количества вещества в фазах, и P_1, P_2 – давления в этих фазах), можно записать $\alpha_1 dP_1 = \alpha_2 dP_2$. Кричевский показал, что условием максимальной растворимости газа в жидкости при возрастании давления является равенство мольного объема чистого газа V_1 парциальному мольному объему растворенного в жидкости газа при насыщении V_2. Однако наиболее полно взаимодействие может быть описано формулой, приведенной выше, учитывающей энергетические возможности компонентов, в которые входят их нормальные объемы. Но не только растворимость металлов и их соединений может быть определена предложенным методом. Остается открытым вопрос для систем, образующих химические соединения. Эти системы слабо изучены.

Такой подход может быть использован и для оценки растворимости (смешения) и расслаивания в других системах. Рассмотрим систему бензол-толуол, имеющую полную смесимость при 293 К. Свойства веществ: бензола – $C_p = 136{,}1$ дж/моль К, $\alpha = 412 \cdot 10^{-6}$К, $V_0 = 72 \cdot 10^{-6}$ $м^3$; толуола – $C_p = 166$ дж/моль К, $\alpha = 379/10^{-6}$ $К^{-1}$, $V_0 = 106 \cdot 10^{-6}$ $м^3$. После подстановки в формулы частот получим $\omega_{бензола} = 0{,}0045 \cdot 10^{12}$ $с^{-1}$, $\omega_{толуола} = 0{,}0041 \cdot 10^{12}$ $с^{-1}$.

Соотношение частот равно 1,1, то есть существует равновесие и вещества полностью смешиваются. Это положение распространяется на все вещества в любом агрегатном состоянии. Более того, при равновесии частот колебаний вещество не диссоциирует и электропроводность не возрастает [8]. Уже давно установлено, что в природе имеют место расслаивающиеся однородные газовые и водные системы, различающиеся только по температуре и давлению. Это теплые и холодные течения в океанах и атмосфере, это складчатая структура некоторых пород. В зависимости от частот они коллектируют в себе различные примеси, частоты которых близки. Причем появление наночастиц расширяет круг этих примесей. К сожалению, малый набор сведений по значениям α веществ и малый диапазон температурных измерений и небольшая их точность не дают возможности глубже осветить затронутый вопрос. В большинстве случаев в настоящее время данные по тепловому расширению используются только в прикладном, размерном значении. Предложенный способ расчета растворимостей требует пополнения табличного материала по физико-химическим свойствам веществ, особенно для систем, образующих химические соединения и уточнения данных по параметрам теплового расширения. Он необходим в различных отраслях науки и техники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Менделеев Д. И. Сочинения. Т. 4. Растворы. М. 1937. 530 с.

2. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. М.: Химия. 1966. 575 с.

3. Маргулис М. А., Дмитриева А. Ф. Тепловое расширение воды. ЖФХ. 1997. Т. 71. № 9. С. 1719–1722.

4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 567 с.

5. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.

6. Алабовский А. Н., Удыма П. Г. Аппараты погруженного горения. М.: Изд-во МЭИ, 1994. 256 с.

7. Справочник химика / под ред. чл.-корр. АН СССР Б. П. Никольского. Т. 3. М.-Л.: Химия, 1964. 1005 с.

8. Мечев В. В., Власов О. А., Мечев П. В. Нормальные колебания и физико-химические свойства тел / Изд. 2-е. М.: Маска, 2008. 228 с.

9. Mechev V. V. On the Nature of Continuous Solid Solutions and Eutectics in Binary Metallic Systems. Russian Metallurgy, 2004. No. 2. Pp.202–206.

10. Мечев В.В. О природе переохлаждения, инверсии поверхностного натяжения и наследственности в металлах: Сб.материалов международной научно-практической конференции «Стратегические приоритеты и инновации в производстве цветных металлов и золота.» Красноярск: Изд. Государственного университета цветных металлов и золота, 2006. С. 141–143.

11. Сучков А. Б. Проблемы интенсификации электролиза в металлургии. М.: Металлургия, 1976. 344 с.

12. Беляев А. И., Жемчужина Е. А., Фирсанова Л. А. Физическая химия расплавленных солей. М.: Металлургиздат, 1957. 360 с.

13. Делимарский Ю. К., Зарубицкий О. Г. Электролитическое рафинирование тяжелых металлов в ионных расплавах. Металлургия, 1975. 247 с.

14. Физические величины. Справочник под ред. И. С. Григорьева и Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

15. Кричевский И. Р. Фазовые равновесия в растворах. М.-Л.: Госхимиздат? 1952. 167 с.

16. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир,1978. 247 с.

РЕКОНСТРУКЦИЯ СУЩЕСТВУЮЩИХ ТЭЦ, ТЭС И ГРЭС С ЦЕЛЬЮ СЖИГАНИЯ НИЗКОСОРТНЫХ УГЛЕЙ, ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ И УГЛЕРОДИСТЫХ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕПЛА И ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ

В. В. Мечев, О. А. Власов

ООО НТЦ «ЭКМЭН» (Научно-технологический центр «Экология Металлургия Энергетика»), г. Красноярск, Россия

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Аннотация

Рассмотрена возможность сжигания продуктов газификации низкосортных углей и твердых бытовых отходов (ТБО) в топках энергетических котлов ТЭЦ, ТЭС И ГРЭС с установкой газификатора (печи ПЖВ) непосредственно под энергетическим котлом. При этом полностью исключается недожог, возникающий при сжигании пылевидного топлива. Практически полностью отсутствуют вредные газообразные и твердые, в виде летучей золы, продукты из-за высокой температуры (1400–1500 °С) сжигания угля и ТБО в шлаковом расплаве. При этом снижаются эксплуатационные затраты в 1,5 раза, т.к. не требуется углеподготовки, размер куска угля от 200 мм и ниже. Приведены результаты расчета газификации при сжигании 20 т угля и 20 т ТБО в час Указана возможность переработки углеродистых отходов предприятий.

Степень использования угля в теплоэнергетике зависит от ряда причин. Это определяется наличием запасов, содержанием вредных примесей (в частности, серы) зольностью и, как следствие этого, состоянием экологии. Ряд существующих ТЭЦ, ТЭС и ГРЭС уже сейчас имеют переполненные золоотвалы. В настоящее время ресурсы органического топлива в мире составляют 6,3 трилл. тонн условного топлива, из них на уголь приходится около 76%. Однако наиболее богатые запасы углей уже отработаны, а бедные обладают высокой зольностью и в ряде случаев высоким содержанием вредных примесей. Известно, что ежегодно на ТЭЦ России образуется около 50 млн тонн золы, а перерабатывается только около 4 млн тонн. В золоотвалах находится свыше 1,2 млрд тонн золы, ею занято свыше 200 тыс. га плодородных земель. Большой вред золоотвалы приносят, загрязняя подземные воды (г. Курск-ТЭЦ-1, г. Нижний Новгород – Сормовская ТЭЦ, Дорогобужская ТЭЦ – Смоленская область, г. Конаково – Конаковская ГРЭС и др.). Кроме того несовершенство существующих способов сжигания углей в топках ТЭЦ и ГРЭС приводит к высокому до 14, а порой до 20% недожога.

Поэтому в европейских районах страны доля природного газа в теплоэнергетике достигнет более 80%. Несмотря на конкуренцию со стороны Норвегии и Алжира, экспорт газа из России в Западную Европу будет увеличиваться. Однако даже при возрастании доли природного газа в производстве электроэнергии задача использования твердого топлива остается актуальной. Использование угля для теплоэнергетики сдерживается наличием неблагоприятных по экологии технологий, большими капитальными затратами, возрастающими в связи с необходимостью внедрения сероочистки.

В Европе, США, Японии ведутся работы по газификации углей, и работают уже десятки тепловых электростанций, использующих различные виды твердого топлива в газогенераторных установках. В России до 1960 года были выполнены крупные исследовательские работы по газификации твердого и жидкого топлива. В 1967–73 гг. при проведении исследовательских работ по разработке плавки в жидкой ванне в институте Гипроникель и на опытной печи в Норильске (под руководством проф. А. В. Ванюкова [1]) было отмечено, что при использовании угля для восстановления шлаков можно получить горючие газы. Еще ранее это было установлено при работе фьюминговых печей. Однако вследствие периодичности работы этих печей невозможно было получить

непрерывный поток горючего газа. Кроме того, кессоны этих печей были изготовлены из стали и не могли работать при большом обогащении дутья кислородом, без чего было невозможно получение горючего газа высокой калорийности. В 1986–1987 гг. на основании успешной работы печей со шлаковым расплавом на Норильском комбинате было предложено развернуть работы по внедрению этого способа сжигания и газификации углей на тепловых электростанциях. К этому времени были начаты исследования Московским институтом стали и сплавов на опытной установке в Липецке по прямому получению железа, которые показали возможность получения больших количеств высококалорийного газа как попутного продукта. На Рязанском опытном заводе института Гинцветмет были проведены обширные работы [1–4], завершившиеся конструкторскими разработками Специального конструкторского бюро цветной металлургии (СКБЦМ), выдачей чертежей и монтажом оборудования на Харьковской ТЭС. К сожалению, политические события не позволили реализовать проект.

Технология сжигания углей в шлаковом расплаве имеет целый ряд преимуществ перед другими способами энергетической переработки углей и, в первую очередь, позволяет осуществить утилизацию золы и улавливание некоторых неорганических примесей (тяжелых металлов) и до 50–55 % серы разрушением оксидов азота (до N_2) и практически полным отсутствием недожога. Следует отметить, однако, что газификация и сжигание углей в шлаковом расплаве по этим проектам требуют обязательного использования кислорода [1, 5].

Вместе с тем, при сохранении всех преимуществ кислородного способа газификации и сжигания углей нами разработан способ газификации и сжигания углей без использования кислородных станций, или с резким снижением его применения. Предложено использовать в качестве дутьевого кислородсодержащего газа выхлопные горячие газы газотурбинных установок [6]. Способ основан на том, что нагретые газы свыше 200 °С не способствуют образованию настылей на фурмах, и при работе сечение фурм не изменяется. Это равноценно обогащению дутья кислородом до 33–36 % при температуре ~ 500 °С [7]. Способ позволяет решить проблему газификации и сжигания углей без использования кислорода, т. е. более экономичным способом. Например, при использовании ГТУ-2,5П, работающей на природном газе, можно по одной из технологических схем получить следующие ориентировочные показатели. При среднем составе выхлопных газов ГТУ-2,5П (масс. %) – CO_2 – 2,26, H_2O – 4,5, O_2 – 15,97, N_2 – 76,36, Ar – 0,91, выход выхлопных газов составляет 16–24,56 кг/с (причем при выходе 16 кг/с это равно соответственно 57,6 т/ч.). По реакциям химического взаимодействия получим, что водяными парами, углекислым газом и остаточным после ГТУ кислородом в выхлопных газах можно газифицировать около 16 тонн углерода. При полном сжигании 16 т углерода можно получить 57 МВт·ч электроэнергии, с учетом использования части выхлопных газов для сжигания переработанного газа ~ 20 МВт.

Российская промышленность выпускает в настоящее время два типа сравнительно дешевых кислородных установок. Это адсорбционные и мембранные кислородные установки.

Адсорбционные установки высокоэффективны по производству кислорода из атмосферного воздуха (чистота кислорода – до 95 %, производительность – до 3000 $нм^3$/ч.).

Имеются полностью автоматизированные мембранные установки для обогащения воздуха кислородом (чистота кислорода – до 45 %, производительность – до 5000 $нм^3$/ч.). Китай выпускает сравнительно дешевые кислородные станции (стоимостью – 1,3 млн долл. США) производительностью 6000 $нм^3$/ч.

Использовать эти установки можно комбинированно совместно с ГТУ или раздельно, что даст возможность достичь более эффективного сжигания угля и снизить выбросы углекислого газа в среднем на 10–15 %. В статье [8] приведены схемы ТЭЦ на базе переработки углей в ванне шлакового расплава. Здесь же приведена схема использования природного газа для его сжигания в горелках предварительного сжигания и барботажа шлакового расплава, на поверхность которого загружается уголь. При этом полностью исключается появление оксидов азота. Уголь при 1400–1500 °С газифицируется (практически подвергается пиролизу) и сжигается в котле уже в виде газа или в ГТУ, но уже в больших объемах. Приведена схема горелки предварительного сжигания природного газа конструкции СКБЦМ.

С другой стороны загрязнение планеты твердыми бытовыми отходами (ТБО) ежегодно составляет до 700 миллионов тонн. Только в Соединенных Штатах его объемы достигают около 240 миллионов тонн в год, столько же приходится на долю Европы. А в целом производство мусора будет со временем только увеличиваться. Между тем на протяжении веков человек избавляется от мусора двумя способами: либо хоронит его под землей, либо сжигает. Наиболее эффективным является способ сжигания ТБО. В Дании, Швейцарии, Германии, Франции, Голландии сжигается от 40 до 60% бытовых отходов – остальное, как правило, закапывается в землю. Исключение представляют швейцарцы, которые несожженные отходы направляют целиком на переработку. А такие страны, как Норвегия, Италия, Англия и Испания, львиную долю мусора – от 60 до 78% – закапывают в землю.

Исключение представляет в этом отношении Япония: в островном государстве земля слишком дорога, чтобы отдавать ее под мусорные кладбища, поэтому 76% своих бытовых отходов японцы сжигают, а остальное перерабатывают или также хоронят под землей.

Человечество тратит сегодня на переработку бытовых отходов свыше 4 миллиардов долларов в год. Средняя стоимость переработки одной тонны мусора в Европе (речь идет о современных мусоросжигательных заводах) составляет 200 долларов. В связи с этим внедренная в Израиле плазменно-химическая технология [9] позволяет эту цену снизить втрое – до 70 долларов за тонну. Однако низкая производительность этих установок (до 1 т в час) не позволит эффективно перерабатывать как существующий, так и накопившийся на свалках мусор.

В то же время ТБО являются сами источником тепла при сжигании (табл. 1).

Таблица 1

Состав, выход летучих и теплота сгорания ТБО для ряда стран

Страна	Элементный состав и выход летучих, масс. %						Теплота сгорания, кДж/кг (ккал/кг)
	C	H	N	S	O	V	
Россия	51,3	6,6	0,2	0,2	41,7	80	19600 (4690)
США	51,2	6,5	0,6	0,3	41,7	76,7	19400 (4640)
Япония	48,2	6	1,2	0,6	44	69,1	17780 (4250)

Вместо угля в печи ПЖВ можно производить пиролиз бытовых отходов. Производительность такой печи площадью пода 20–25 м^2 будет 15–16 т/час отходов, то есть в сутки 360–370 тонн. Можно такие печи делать и на большую производительность – до 1000 т/сутки. При этом можно получать горючий газ калорийностью ~ 5000–5400 кДж/м^3. Газы пиролиза легче очищаются от примесей и в связи с нейтрально-восстановительной атмосферой, не содержат диоксинов, неорганическая часть уходит в шлаки. Загрузка отходов возможна на откосы как на отражательных печах. Тепло утилизируется как и в традиционном процессе с получением электроэнергии.

Имеется возможность совместного сжигания низкосортных углей и бытовых отходов с получением генераторного газа, который, в свою очередь, может сжигаться в топках энергетических котлов ТЭЦ, ТЭС и ГРЭС, заменяя природный газ или уголь. Схема реконструкции существующих ТЭЦ, ТЭС и ГРЭС для совместной переработки низкосортных углей и ТБО с целью получения генераторного газа и последующего сжигания его в топках энергетических котлов приведена на рис. 1.

Воздух, обогащенный кислородом до 30–40% на кислородной станции 1, подогревается в воздушном теплообменнике 2 до 300–400°С, часть которого подается в энергетический котел 3 для сжигания генераторного газа, а часть – в фурменный пояс печи ПЖВ 4. Печь ПЖВ располагается непосредственно под энергетическим котлом, и горячий генераторный газ с температурой 1400–1500°С напрямую поступает в топку энергетического котла. Воздух в теплообменнике 2 подогревается отходящими горячими газами из котла 3.

Уголь в куске и ТБО подаются в печь ПЖВ через загрузочные устройства. Для нормальной работы загрузочных устройств необходимо, чтобы максимальный размер угля не превышал 200 мм, а ТБО – не более 500 мм. Нижний предел неограничен. При попадании кускового угля в шлаковый расплав кусок, за счет термического напряжения

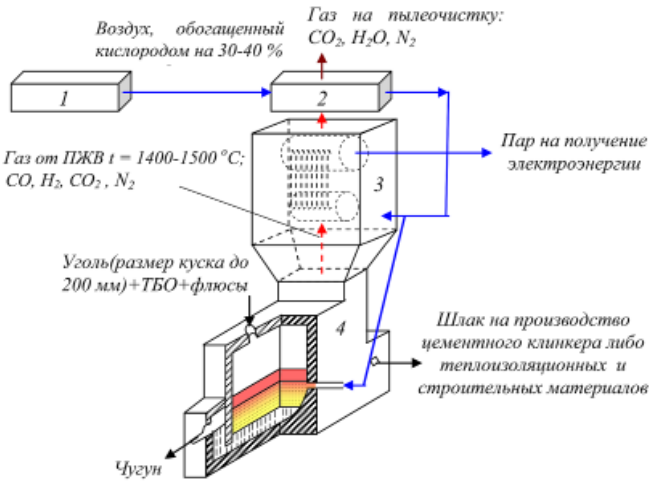


Рис. 1. Схема реконструкции ТЭЦ для переработки угля и ТБО
1 – кислородная станция; 2 – воздушный теплообменник;
3 – энергетический котел; 4 – печь ПЖВ

разрывается в мелочь, которая догорает в течение 3–5 с, омываемая шлаковым расплавом насыщенным кислородом. При этом достигается полное сжигание топлива.

Расчеты показывают (рис. 2), что при таком сжигании влажность ТБО может достигать 40% при температуре в печи не ниже 1300°С, при которой не образуется бензапиренов, диоксинов, фуранов и др. вредных веществ, а рабочее отношение угля к ТБО 1:1.

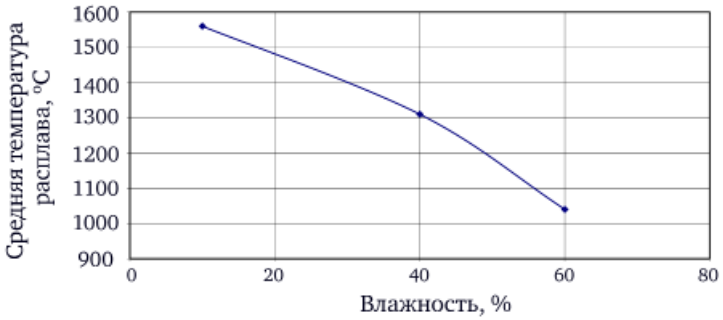


Рис. 2. Зависимость температуры расплава в печи
от влажности перерабатываемых ТБО

Основные требования к шлаковому расплаву, в котором сжигается уголь и ТБО. Необходимо, чтобы их плотность находилась в пределах 2,7–3,5 т/м^3, поверхностное натяжение – 350–450 мн/м, вязкость – 5–40 Па·с, интервал плавления – 1150–1350°С. В значительной мере на теплопотери влияет теплопроводность шлаков и их теплоемкость. Плотность шлака играет роль в проникновении газовых струй в расплав (чем она выше, тем большие энергетические затраты, чем она меньше, тем лучше идет разделение шлака и металла). Поверхностное натяжение определяют каплеунос, способность расплава пропустить через себя газы без выбросов, способность расплава проникать в поры огнеупоров и др. Плотность и поверхностное натяжение снижаются при увеличении содержания кремнезема в шлаке. Значительно снижают поверхностное натяжение сера, фосфор, щелочные металлы, кислород. Вязкость шлаков зависит от соотношения основных компонентов – оксидов кремния, алюминия, железа, кальция. Соотношение этих компонентов легко регулируется соответствующими флюсами, подаваемыми совместно с углем и ТБО.

Металлы, содержащиеся в золе угля и ТБО, восстанавливающиеся углеродом при указанных температурах, собираются в нижней части печи ПЖВ, имеют состав, близкий к чугуну (обычно из-за высокого присутствия железа в золе угля), и собирают до 50–60% серы, содержащейся в угле.

Материальный баланс от совместного сжигания 20 т/час и 20 т/час, при 40% обогащении дутья кислородом, угля и ТБО показан в таблице 2.

Таблица 2

Материальный баланс стадии сжигания-газификации

Поступило			Получено				
	кг	%		кг	%	Состав газа, нм^3	%
Уголь	20000	17	CO_2	28659	24,5	14548	17
ТБО	20000	17	CO	18185	15,5	14548	17
O_2	34945	30	H_2O	18320	15	22900	26,7
N_2	42105	36	N_2	42105	36	33684	39
Шлак	–	–	–	8668	–	–	–
Пыль	–	–	–	1100		–	–
Итого	117050	100	–	117050	100	85680	

Сжигание полученного генераторного газа в топке энергетического котла осуществляется за счет частичной подачи воздуха, обогащенного кислородом от кислородной станции, или воздухом, подаваемым отдельным вентилятором.

Выводы

1. Решаются вопросы экологии (при работе на углях Кузнецких или КАТЭК выбросы вредных веществ будут близки к выбросам тепловых электростанций на природном газе).

2. Примерно в 2 раза снижаются капитальные затраты и почти в 1,5 раза эксплуатационные затраты (за счет углеподготовки).

3. При использовании шлаков для производства строительных материалов решается вопрос с золоотвалами.

4. Сжигание ТБО дает возможность сделать ТЭЦ, ТЭС и ГРЭС предприятием по переработке бытового мусора и получить дополнительное тепло.

5. Полностью исключается недожог топлива.

6. Используется типовое промышленное оборудование.

7. Стоимость отпускаемой электроэнергии не превысит 0,06 долл. кВт·час.

8. Кроме того, по данной методике можно организовать утилизацию углеродистых отходов промышленных производств, например, в алюминиевой промышленности перерабатывать отработанные графитовые блоки алюминиевых электролизеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мечев В. В., Быстров В. П., Тарасов А. В. и др. Автогенные процессы цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1991. – 436 с.

2. Мечев В. В., Иванов В. В., Ермаков А. Г. и др. Низкоуглеродистое сырье ресурс в энергетике в черной и цветной металлургии // Металлы, 1991. № 5. С. 38.

3. Мечев В. В. Вопросы получения горючих газов для металлургии химии и теплоэнергетике// Металлы, 1994. № 5. С. 3.

4. Мечев В. В., Иванов В. В., Шиврин Г. Н. Металлургические аспекты переработки твердх горючих ископаемых // Изв. вузов. Цветная металлургия, 1989. № 1. С. 27.

5. Мадоян А. А. Газификация и сжигание топлива в шлаковом расплаве. Новые технологии в теплоэнергетике. – М.: Изд. РАО ЕЭС, 2002.

6. Мечев В. В., Цветков Ю. В., Власов О. А. О создании экологически чистой тепловой электростанции на базе металлургических технологий // Цветные металлы. – № 4. – 2005. – С. 46–50.

7. Пат. 2267545 Российская Федерация, МПК^7 C22B 15/00, C22B 5/02, C22B 7/04, F27B 17/00. В. В. Мечев, О..А. Власов, П. В. Мечев, А. В. Прошкин Способ пирометаллургической переработки руд и концентратов цветных металлов для получения штейна или металла и поточная линия для его осуществления. Заявл. 06.04.04; Опубл. 10.01.06. Бюл. № 01. 5 с.: 1 с. ил.

8. Мечев В. В., Иванов В. В., Мадоян А. А. и др. Новые направления в создании экологически чистых ТЭЦ на основе разработок цветной металлургии // Бюллетень ЦМ № 7–8, 1995. С. 14.

9. Чередниченко В. С., Аньшаков А. С., Фалеев В. А., Даниленко А. А. Плазменная переработка углеродсодержащих техногенных образований и отходов // Электрометалургия. 2007. – № 12. С. 32–35

К ВОПРОСУ О ДИФФУЗИИ МЕТАЛЛОВ

В. В. Мечев, О. А. Власов, П. В. Мечев

ООО НТЦ «ЭКМЭН» « (Научно-технологический центр
«Экология Металлургия Энергетика»), г. Красноярск, Россия

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Аннотация

В статье рассмотрены некоторые вопросы подвижности в бинарных металлических системах под действием ангармонических колебаний. Проведены расчеты соотношения коэффициентов диффузии металлов в бинарных системах. Высказаны гипотезы о некоторых явлениях в металлических системах. Показано, что определяющими факторами в проявлении эффекта Киркендала и Смигелскаса являются свойства металлов – частота колебаний их фононного спектра и коэффициенты их теплового расширения.

Представления о квантах энергии упругих колебаний (фононах по аналогии с фотонами электромагнитного поля) используются для описания многих взаимодействий [1].

Энергию, которая приходится на колебания с частотой γ, представляют как среднее число квантов $n_\gamma = E/h_\gamma = 1/(e^{h\gamma/kT} - 1)$. Спектр частот может быть расщеплен на две ветви – оптическую, в которой разные частицы могут колебаться с противоположными фазами с изменением их дипольного момента при изменении межчастичных расстояний, и акустическую, где последние изменяются слабо. Вследствие этого оптическая ветвь может быть возбуждена электромагнитной волной. Акустические или упругие волны возбуждаются под влиянием сил, действующих на каждый атом со стороны остальных атомов тела. Как показано в работе [1], акустические волны характеризуются тем, что тело колеблется, как сплошная среда, и средняя частота колебаний может быть выражена как $\bar{\omega} = (NC_p/\alpha V_0)\, d\omega/dP$, где N – число частиц; C_p – теплоемкость при постоянном давлении; α – коэффициент теплового расширения; V_o – нормальный объем. Под действием ангармонических колебаний, характеристики которых зависят от многих факторов – давления, температуры, структуры, свойств атомов и др. – в кристаллических телах происходят изменения: образуются вакансии, атомы внедряются в междоузлия, что свидетельствует о подвижности атомов. Этот процесс описывается диффузией. В соответствии с формулой Эйнштейна, коэффициент диффузии $D = wkT$, где w – подвижность атомов, которая коррелирует со значением α, что естественно, так как коэффициент теплового расширения характеризует силы связи между частицами. Для примера приведем значение w в корреляции с величинами коэффициента теплового расширения для щелочных металлов

металлы	$\alpha\cdot10^{-6}$, $К^{-1}$	w
Li	46	35
Na	71,5	43,3
K	79,6	64,5
Cs	97	77

Хотя фононный спектр металлов зависит от колебаний решетки, по-видимому, существует связь его с колебаниями атомов. Это можно видеть из таблицы 1.

Таблица 1

Средние значения частот колебаний атомного и фононного спектров и коэффициентов линейного расширения для различных металлов при нормальных условиях

Элемент	$\bar{\omega}_{ат}$, $с^{-1}$	$\bar{\omega}_{фон}$, $с^{-1}$	$\alpha\cdot10^{-6}$, $К^{-1}$
Cu	$4{,}9\cdot10^{12}$	$0{,}2\cdot10^{6}$	16,7
Ag	$3{,}2\cdot10^{12}$	$0{,}13\cdot10^{6}$	18,9
Pb	$1{,}4\cdot10^{12}$	$0{,}05\cdot10^{6}$	28,5

Коэффициент теплового расширения для большинства металлов увеличивается с ростом температуры, увеличивается подвижность атомов металла и, соответственно, диффузия. Температурная зависимость коэффициента диффузии определяется зависимостью Больцмана $D = D_0 e^{-E/RT}$, где E – энергия активации. Увеличение температуры приводит к увеличению амплитуды и ангармонизма колебаний для большинства металлов, а по достижении температуры плавления – к разрушению решетки, что рассмотрено Линдеманом еще в начале прошлого века [2].

Поскольку частота колебаний фононного спектра обратно пропорциональна значению α, то мы можем записать для значений соотношения коэффициентов диффузии в бинарной металлической системе для нормальных условий и одинакового числа частиц $D_1/D_2 = w_2/w_1 = (C_2N_2/\alpha_2V_2)/(C_1N_1/\alpha_1V_1)$. В связи с близостью значений теплоемкостей металлов переходной группы для одной частицы получим $D_1/D_2 = \alpha_1V_1/\alpha_2V_2$, а для металлов, например меди, никеля, кобальта и железа, у которых нормальные объемы близки, соотношение будет зависеть только от значений α, то есть $D_1/D_2 = \alpha_1/\alpha_2$ или для различного числа частиц $D_1/D_2 = n_1\alpha_1/n_2\alpha_2$. При возрастании температуры имеются отклонения от закона Грюнайзена $C_v/\alpha = const$ для части металлов вследствие их анизотропии, что следует учитывать. Имеет место большая разница в коэффициентах теплового расширения различных металлов. Мы вправе полагать, что диффузия зависит от упругих сил в теле, возникающих от изменения объемных параметров. Увеличение числа частиц приводит к увеличению теплоемкости и частоты колебаний, то есть это также связано с изменением объема тела. Металлы с высоким значением α имеют ослабленные связи, низкие температуры плавления и, как установлено нами [3], более низкие температуры начала реакций. Вышеприведенные данные позволяют нам утверждать, что представления о плавлении Линдемана и о диффузии Ланжевена и Больцмана наиболее достоверны [2] для рассматриваемых систем.

В отличие от представлений Френкеля, считающего, что только дырочный механизм определяет диффузию и плавление, мы полагаем, что так называемое разрыхление металла с ростом температуры с последующим плавлением происходит за счет распадения его на фрагменты, состоящие из наночастиц, величина которых зависит от поверхностного натяжения и величины α, соответствующих определенной температуре. В работе [4] нами получена формула, связывающая эти параметры ($\sigma\alpha/\Delta h$, где Δh – изменение размеров фрагментов). Причем эти фрагменты существуют в твердом и расплавленном состоянии вплоть до перегрева металла выше точки его текучести на сотни градусов уже в форме наночастиц, но не атомов. Диффузия проходит по поверхностям этих фрагментов, поверхность которых увеличивается с повышением температуры. Этим можно объяснить и увеличение коэффициента диффузии по границам зерен. В случае бинарных или многокомпонентных систем величина фрагментов зависит от свойств компонентов металлов, количества их атомов и от их взаимодействия. Мы полагаем, что образование пор на стороне более быстро диффундирующего металла и вздутие на стороне металла менее быстро диффундирующего связаны с тем, что диффузия идет по поверхности фрагментов, это подтверждается тем, что поры ограничены определенными кристаллографическими плоскостями и иногда можно наблюдать сужение образцов со стороны быстро диффундирующего металла, а не поры.

Примером существования фрагментов могут служить эвтектики, например, бинарных металлических систем, где в эвтектической точке крупность фрагментов различна, а температура затвердевания эвтектики соответствует температуре плавления одного из фрагментов наноразмеров, соответствующей температуре плавления такой наночастицы. Нечто подобное мы наблюдаем при спининговании металлов или сплавов при различных температурах вблизи эвтектических точек или точки плавления. Проведем расчеты соотношения D_1/D_2 для известных бинарных металлических систем. Данные расчетов приведены в таблице 2.

Расчеты позволяют, не проводя эксперимента, определить вероятность и эффективность проявления эффекта Киркендала и Смигелскаса в бинарных металлических системах (проявление эффекта Киркендала и Смигелскаса в сложных сульфидных система нами рассмотрено в работах [5, 6]), проявления эффекта Соре в солевых системах, отрицательной диффузии и объяснить их с точки зрения молекулярно-кинетической теории [3, 7].

Таблица 2*

Данные для расчета D_1/D_2 для известных бинарных металлических систем

Металл	C_p, дж/мольК	$\alpha \cdot 10^{-6}$, K^{-1}	$V_0 \cdot 10^{-6}$, $м^3$	α_1/α_2	$\bar{\omega}_1/\bar{\omega}_2$	D_1/D_2	n_1	n_2
1. Cu 2. Au	24,4 25,4	16,7 14	7,1 10,2	1,19	0,85	1,18	1	1,18
1. Ag 2. Au	25,3 25,4	18,9 14	10,3 10,2	1,35	0,73	1,34	1	1,34
1. Cu 2. Ag	24,4 25,3	16,7 18,9	7,1 10,3	0,88	1,6	0,62	1,6	1
1. Ag 2. Pd	25,3 25,8	18,9 11,75	10,3 8,87	1,61	0,43	2,33	1	2,33
1. Co 2. Ni	24,8 26,1	13,2 13	6,61 6,58	1,01	0,96	1,04	1	1,04
1. Ni 2. Au	26,1 25,4	13 14	6,58 10,2	0,93	0,59	1,7	1	1,7
1. Fe 2. Ni	25 (26,7) 26,1	12 13	7,1 6,58	0,92	1,09	0,92	1,09	1
1. Cu 2. Zn∥	24,4 25,4	16,7 63,5	7,1 9,17	0,26	4,88	0,21	4,88	1
1. Cu 2. Zn⊥	24,4 25,4	16,7 13,2	7,1 9,17	1,26	1	1	1	1
1. Si 2. Fe	19,8 25 (26,7)	2,54 12	12 7,1	0,21	2,16	0,46	2,16	1
1. Rh 2.Pb	24,98 26,65	8,5 28,5	8,3 18,25	0,3	0,37	2,7	1	2,7
1. Ag 2. Pb	25,3 26,65	18,9 28,5	10,27 18,25	0,66	2,55	0,39	2,55	1
1. Ag 2. Zn∥	25,3 25,4	18,9 63,5	10,27 9,17	0,3	2,95	0,34	2,95	1
1. Ag 2. Zn⊥	25,3 25,4	18,9 13,2	10,27 9,17	1,43	0,62	1,61	1	1,61
1. Pt 2. Pb	25,86 26,65	8,99 28,5	9,1 18,25	0,31	6,2	0,16	6,2	1
1. Au 2. Sn∥	25,4 25,78	14 31,4	10,2 20,3	0,45	4,45	0,22	4,45	1
1. Au 2. Sn⊥	25,4 25,78	14 16	10,2 20,3	0,87	2,23	0,45	2,23	1
1. Ag 2. Sn∥	25,3 25,78	18,9 31,4	10,27 20,3	0,6	3,17	0,31	3,17	1
1. Ag 2. Sn⊥	25,3 25,78	18,9 16	10,27 20,3	1,18	1,63	0,61	1,63	1
1. Pb 2. Sn∥	26,65 25,78	28,5 31,4	18,25 20,3	0,91	1,24	0,81	1,24	1
1. Pb 2. Sn⊥	26,65 25,78	28,5 16	18,25 20,3	1,78	0,64	1,56	1	1,56
1. Al 2. Mg	24,35 24,9	23,3 23,1	10 14	1	1,35	0,74	1,35	1
1. Au 2. Bi	25,4 26,02	14 17,5 (11,9–773 K)	10,2 21,3	0,8/1,2	2,5/1,7	0,4/0,6	2,5/1,7	1
1. Au 2. Hg	25,4 27,98	14 $47,6_{ср,}$	10,2 14,8	0,3	4,45	0,22	4,45	1
1. Ag 2. Hg	25,3 27,98	18,9 $47,6_{ср,}$	10,27 14,8	0,4	3,25	0,31	3,25	1
1. Li 2. Hg	24,85 27,98	47,1 47,6	13 14,8	0,99	1	1	1	1
1. Na 2. Hg	28,2 27,98	71,5 47,6	23,7 14,8	1,5	0,4	2,5	0,4	1
1. K 2. Hg	29,6 27,98	79,6 47,6	45,46 14,8	1,67	0,2	5	0,2	1

* Данные по свойствам металлов приведены из справочника «Физические величины», под ред. *И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова.* М.: Энергоатомиздат, 1991. 1225 с.

Из таблицы можно видеть, что элементы с большим значением α имеют более высокое значение коэффициента диффузии, меньшую частоту колебаний. Данные таблицы позволяют, не прибегая к эксперименту, предсказать, в каких системах может иметь место эффект Киркендаля и Смигельскаса при равных количествах элементов и нормальных условиях. В состоянии равновесия и близких значениях коэффициентов диффузии находятся системы Co-Ni, Cu-Zn⊥, Cu-Au, Fe-Ni, Li-Hg. В системах, у которых отношение $\alpha_1/\alpha_2 > 1$, а $\bar{\omega}_1/\bar{\omega}_2 < 1$, первый компонент имеет больший коэффициент диффузии. Системы медь-золото, кобальт-никель, железо-никель, являющиеся твердыми растворами, при нормальных условиях имеют близкие коэффициенты диффузии. При возрастании температуры разница в значениях коэффициентов теплового расширения возрастает – для меди и золота при 1000 К почти на 70% – и диффузия меди в золото возрастает. У кобальта и никеля при такой же температуре разница в значениях коэффициентов теплового расширения возрастает почти в три раза, в сплавах железо-никель до фазового перехода α-γ Fe также, далее у γ-Fe коэффициент теплового расширения железа скачком становится больше, чем у никеля. Находит другое объяснение и так называемая отрицательная диффузия. Так, цементит в контакте с аустенитом получает от него углерод, то есть диффузия углерода идет из области более низкой концентрации углерода в область более высоких концентраций. Соотношение α аустенита и цементита составляет – $(17–24) \cdot 10^{-6}/ (6–8{,}5) \cdot 10^{-6} = 2{,}83$. Неоднородность в смеси кристаллов бромистого серебра и бромистой меди при нагреве также объясняется тем, что $\alpha_{AgBr}/\alpha_{CuBr} = 34/19 = 1{,}79$, и это соотношение при подъеме температуры возрастает.

α-Fe имеет объемно-центрированную кубическую решетку и образует непрерывные твердые растворы только с изоморфными металлами ванадием и хромом. γ-Fe имеет гранецентрированную кубическую решетку и образует непрерывные твердые растворы не только с никелем и кобальтом, но и с родием, платиной, палладием, имеющим такую же решетку, близкие частоты ($\bar{\omega}_{Fe}/\bar{\omega}_{Pt} = 0{,}3/0{,}316$; $\bar{\omega}_{Fe}/\bar{\omega}_{Rh} = 0{,}3/0{,}33$). Палладий и железо имеют близкие значения α $12 \cdot 10^{-6}$, $К^{-1}$ и $11{,}75 \cdot 10^{-6}$, $К^{-1}$ соответственно. Все эти системы в определенных интервалах температур вследствие несинхронного изменения значений α металлов, частот и теплоемкостей склонны в твердом состоянии к образованию соединений Курнакова. Так, в системе медь-золото при разнице в значениях α в 25–35% в диапазоне температур 600–1100 К образуются $AuCu_3$, Au_3Cu. Так как для этих металлов соблюдается закон Грюнайзена $C_v/\alpha = const$, то условием образования этих соединений является изменение α и, соответственно, ω. В правой части таблицы приведены значения n_1 и n_2 – количество частиц каждого из компонентов для достижения равновесия и равных D обеих частиц в системе. Из таблицы следует, что щелочные металлы имеют большее D, чем ртуть, и тем большее, чем больше α щелочного металла. Однако в этих системах образуется большое число соединений и, вероятно, следует говорить о их диффузии, в ртути происходит реакционная диффузия. Изучены достаточно достоверно только изменения поверхностного натяжения ртути от добавок щелочных металлов [8]. Поверхностное натяжение ртути снижается в ряду Li-Cs, то есть при добавлении металлов с большим α сильнее. Варьируя соотношением n_1 и n_2, то есть меняя концентрацию, мы можем оценить соотношение D_1/ D_2 при этих условиях.

Наличие равновесных состояний в системе при определенных концентрациях и свойствах металлов позволяет нам высказать суждение о наличии порогов диффузии, когда диффузия одного или обоих металлов прекращается при фиксированных внешних условиях. Это обстоятельство очень важно для создания таких систем или оценки долговечности деталей или сооружений. С другой стороны, мы можем оценить и эти условия, так как нам известны зависимости α от давления, температуры, наличия дефектов структуры и др. [2]. В области теории мы можем высказать некоторые суждения о физико-химической сути эффекта Ребиндера. Полученные Ребиндером данные о снижении прочности при использовании поверхностно-активных веществ объясняются и тем, что ПАВ имеют более низкие частоты колебания, большее значение α и больший коэффициент диффузии.

В результате ПАВ взаимодействует с поверхностью и разрушает ее на фрагменты, снижая прочность. Подобный эффект мы наблюдаем при плавлении. Например, в металлургии снижают температуру плавления путем добавки в шихту материалов

с большим α (например, оксидов щелочных или щелочно-земельных металлов в шлаковые системы). В металлических системах одним из источников дислокаций являются напряжения, возникающие в результате различных воздействий на металл (температуры, давления, знакопеременных нагрузок, введения примесей и т. д.), что приводит к различной подвижности атомов, их группированию у поверхности границ, снижению поверхностного натяжения и прочности тела. В соответствии с формулой $N \sim (\alpha/b)\Delta T$ [9] плотность дислокаций N пропорциональна коэффициенту теплового расширения и температуре и обратно пропорциональна модулю векторов Бюргерса. Можно высказать предположительные суждения о причине выраженной пластичности у металлов, работающих на разрыв, и отсутствии таковой у интерметаллических соединений. На наш взгляд, так называемые усталостные разрушения, которым предшествует увеличение пластичности, связаны с образованием в месте будущего разрыва наночастиц металла, обладающих более высоким α («разжижающих» металл), чего нельзя сказать об интерметаллидах, имеющих прочную металлическую связь. Разрушения, возникающие при знакопеременных нагрузках на металлическую балку, вероятно, имеют ту же природу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 1231 с.

2. Новикова С. И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 296 с.

3. Мечев В. В., Власов О. А., Мечев П. В. Нормальные колебания и физико-химические свойства тел. М.: ИПЦ «Маска», 2008. Изд. 2-е.

4. Мечев В. В. О природе переохлаждения, инверсии поверхностного натяжения и наследственности в металлах // Сб. материалов международной научно-практической конференции «Стратегические приоритеты и инновации в производстве цветных металлов и золота». Красноярск: Изд-во Государственного университета цветных металлов и золота, 2006. С. 141–143.

5. Власов О. А., Мечев В. В. Снижение серосодержащих выбросов при переработке медных сульфидных руд. // Обогащение руд, № 2, 2010. С 39–43.

6. Власов О. А., Мечев В. В. Подготовка к обогащению труднообогатимых сульфидных медно-цинковых руд. // Обогащение руд, № 3, 2011. С 6–9.

7. Mechev V. V. On the Effect of Thermal Expension on the Diffusion Characteristics of Components // Russian Metallurgy. 2003. No 6. Pp. 494–500.

8. Беляев А. И., Жемчужина Е. А., Фирсанова Л. А. Физическая химия расплавленных солей. М.: Металлургиздат, 1957. 360 с.

9. Шульце Г. Металлофизика. М: Мир, 1971. 503 с.

АВТОКЛАВНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ВОДОРОДОМ

С. С. Набойченко

ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

Актуальными проблемами производства цветных металлов являются:
- возрастание объемов низкосортного сырья;
- недостаточная комплексность его переработки;
- низкая производительность труда;
- экология и эргономика.

Увеличиваются масштабы использования гидрометаллургии. В современной практике ее доля составляет в производстве

Al, U, Au, PPM	– 90–100 %
Zn	– 80 %
Ni, Co	– 60 %
Cu	– 20 %

Достигнутый прогресс обеспечен все большими масштабами применения автоклавных, сорбционных, экстракционных и биохимических процессов.

Завершающей стадией технологических схем является получение концентрированных очищенных растворов (в т.ч. с использованием сорбции, экстракции) и осаждение из них металлов электрохимическими (нерастворимый анод) или автоклавным водородным способом.

Электрохимический способ прост в аппаратурном оформлении, обслуживании, однако характеризуется:
- низкой производительностью труда;
- громоздкостью оборудования и зданий цехов;
- зависимостью чистоты продукции и расхода электроэнергии от качества исходного раствора.

Автоклавный способ осаждения металлов основан на обработке концентрированных растворов водородом при повышенных температурах в соответствии с реакциями (1), (2)

$$Me^{n+} + {}^{n}/_{2}H_2 \rightarrow Me^{0} + nH^{+} \quad (1)$$

$$Me(NH_3)_n^{2+} + H_2 \rightarrow Me + 2NH_4^{+} + (n-2)NH_3\uparrow \quad (2)$$

Идеи способа высказаны Н. Н. Бекетовым (1856), развиты в работах В.В. и В. Н. Ипатьевых (20-е годы XX в.), технологически оформлены исследователями фирм Chemical Construction Corp. (США), Sherritt Gordon (Канада) работы Ф. А. Форварда, Е. Петерса, Дж. Эванса.

В СССР эти исследования проводили в Гипроникеле (Доброхотов Г. Н.), Гинцветмете (С. И. Соболь), Унипромеди – УПИ (С. С. Набойченко).

Автоклавный способ осаждения в промышленном масштабе реализован в 1953 г. в США для извлечения никеля, меди, кобальта из растворов, получаемых после выщелачивания коллективных концентратов. Сведения о зарубежных промышленных установках систематизированы в таблице 1, 2. В СССР в 70-е годы водородное осаждение меди испытывали в полупромышленном масштабе Гипроникелем и Унипромедью на установке Маднеульского ГОКа (Грузия).

Водородное осаждение порошков металлов относится к гетерогенным процессам, в котором участвуют жидкая, газообразная и твердая фазы. Обязательным условием эффективного ведения процесса является обеспечение оптимальных параметров массообмена с целью достижения однородной по плотности и температуре пульпы, насыщения ее водородом, а также исключение застойных зон. Это достигается за счет соотношения геометрии внутреннего объема сосуда, эффективности перемешивания (конструкция, размер, скорость вращения мешалки).

Таблица 1

Параметры осаждения и свойства порошков металлов, полученных автоклавным способом

Параметры и показатели	Металлы			
	Медь		Никель	Кобальт
	аммиачная среда	сернокислая среда		
1. Параметры осаждения				
Т, К	470–480	400–410	450–470	460–480
P_{H_2}, МПа	1,5–2,0	2,5–3,2	2,0–2,5	2,0–2,5
Число циклов	1–4	1–2	20–50	30–40
Продолжительность цикла, ч.	1,5–2,0	0,8–1,0	0,5–0,7	0,4–0,7
Содержание, г/дм^3				
металла	120–140	80–90	45–50	60–80
растворителя	80–90	3–7	25–30	40–45
буферной соли	300–320	130–150	330–375	380
2. Степень осаждения, %	>90	>90	96–98	96–98
3. Свойства порошка				
содержание, %				
Me	99,9	99,9	99,7–99,9	98,7–99,8
C	0,02–0,04	0,04	0,003–0,02	0,03–0,07
S	0,006	0,030	0,012–0,018	0,008–0,020
Насыпная плотность	1,0–2,7	1,2–2,0	0,5–4,5	0,8–3,2
Доля фракции –44 мкм, %	18–90	45–95	5–60	5–15

Таблица 2

Сведения о работе предприятий по автоклавному осаждению порошков никеля и кобальта

Показатели	никелевые				кобальтовые	
	Dynatec (Канада)	Amax (США)	Western Mining (Австралия)	Murrin Murrin (Австралия)	Dynatec (Канада)	Impala (Ю. Африка)
Содержание в исходном растворе, г/дм^3						
никеля	45–50	80–85	45–50	40–50	0,04	0,005
кобальта	0,8–1,2	0,8	0,5	–	55,0–58,0	30,0
сульфата аммония	330–380	60–80	350	340–350	350–400	500
Содержание в конечном растворе, г/дм^3						
никеля	1,0–1,5	2,0–4,0	0,6–0,8	1,0–1,4	–	–
кобальта	0,8–1,2	1,0–1,5	0,6–0,8	–	2,0	1,0–2,0
сульфата аммония	420–460	75–100	440	420–440	500	–
Объем автоклава, м^3	24	51	23	40	–	–
Число автоклавов	5	6	5	5	–	–
Выпуск порошка, тыс. т	24,0	37,0	30,0	45,0	1,8	–

При обеспечении оптимального массообмена скорость процесса будет определяться температурой, давлением водорода, наличием катализаторов (затравки), составом раствора.

Скорость осаждения металлов существенно возрастает с увеличением температуры (Еа для процессов осаждения меди – 80–165 кДж/моль, для никеля и кобальта 70–85 кДж/моль), что положительно влияет на производительность операции. Однако с повышением температуры:

– возрастают расходы пара, агрессивность среды, общее давление в автоклаве;
– формируется опасность гидролиза солей или снижения их растворимости, что загрязняет получаемый порошок.

Поэтому осаждение никеля, кобальта, меди из аммиачных растворов ведут при Т = 450–490 К, а из кислых растворов (для меди, благородных металлов) – не более 410–425 К.

С повышением давления водорода скорость процесса возрастает пропорционально в степени 0,5. Однако, повышение давления водорода сопряжено с дополнительными затратами на его компримирование, удорожанием аппаратуры. Как правило, осаждение металлов из аммиачных растворов ведут при 1,5–2,0 МПа, из кислых сред – при 2,5–3,0 МПа.

Предельное содержание металлов в исходном растворе ограничивается его устойчивостью (высаливание, гидролиз), хотя чем концентрированнее растворы, тем больше съем порошка с единицы объема автоклава.

Для повышения устойчивости аммиачных растворов обеспечивают содержание до 2,5–3,0 молей сульфата аммония на моль осаждаемого металла. Сульфат аммония проявляет буферные свойства и при осаждении металлов из кислых сред, снижая активную концентрацию образующихся ионов H^+.

Растворы, поступающие на водородное осаждение, должны быть тщательно осветлены: возможные взвеси загрязняют получаемые порошки металлов.

Особую роль при водородном осаждении металлов играют поверхностно-активные вещества (ПАВ). Расход их в количестве 5–7 г/кг осаждаемого порошка позволяет:

– значительно сократить отложения образующегося порошка на внутренней поверхности в результате формирования микронеоднородностей и центров кристаллизации именно в объеме раствора;
– влиять на дисперсность, структуру и форму частиц порошка (свойства, во многом определяющие другие физические и технологические характеристики порошка) – за счет изменения поверхностной активности присутствующей твердой фазы.

Эти свойства ПАВ, в частности, позволяют из аммиачных растворов осаждать никель и кобальт на вводимых инертных материалах (карбиды, нитриды, оксиды тугоплавких металлов, фосфор, керамика), обеспечивая получение композиционных материалов («псевдосплавов») с уникальными свойствами.

При осаждении никеля и кобальта особенно эффективны антрахинон и его производные. При осаждении порошков меди необходимые результаты достигают при использовании полимерных карбоксил-ионсодержащих препаратов. Продукты деструкции ПАВ в процессе осаждения порошков металлов являются источником их загрязнения углеродом, серой.

К сожалению, механизм действия используемых ПАВ остается гипотетическим, а их подбор осуществляется эмпирическим путем. Решение этой проблемной задачи позволит целенаправленно подбирать требуемые ПАВ, тем самым заметно влиять на свойства порошка непосредственно в процессе его осаждения.

Водородное осаждение металлов осуществляют в горизонтальных или вертикальных автоклавах с механическим перемешиванием (табл. 3). При обработке аммиачных (щелочных) среда аппараты изготовлены из хромоникелевых сталей (марки 316, Х18Н9Т); в случае поступления кислых растворов внутреннюю поверхность футеруют титаном (биметалл), а детали, соприкасающиеся с раствором, изготавливают из титана. Характеристика промышленных автоклавов некоторых предприятий приведена в таблице 3. Для предотвращения коррозионного разрушения в растворе сохраняют часть осаждаемого металла, особенно при обработке кислых растворов.

Осаждение никеля и кобальта ведут циклически, обрабатывая свежие порции раствора в присутствии порошка, полученного в предшествующей операции. Этим достигается требуемая крупность порошка. Число таких «уплотнительных» циклов достигает 30–50, после чего содержимое автоклава разгружают для обезвоживания полученной пульпы порошка.

В структуре затрат при водородном осаждении металлов заметная доля принадлежит расходам на водород, которые, в свою очередь, зависят от способа его получения.

Наиболее освоенными промышленными способами крупнотоннажного производства водорода остаются электролиз щелочных растворов (30% КОН при 60–70°С, плотность тока 0,5–0,7 А/см^2) и паровой риформинг природного газа.

Таблица 3

Характеристика промышленных автоклавов для водородного осаждения металлов

Характеристика	Динатек (Канада)	Харьявалта (Финляндия)	Мьюррин-Мьюррин (Австралия)	НИИхиммаш (Россия)
Осаждаемый металл	никель	никель	никель	медь
Объем, $м^3$	20	40	40	32
Диаметр × длина, м	1,83 × 7,62	2,4 × 10,1	2,8 × 10,3	2,2 × 9,5
Материал	316 L	REX385P/ SS234328 (плакир.Ti)		Ст 3, ОХ23Н28М3О3Т
Число мешалок	4	4	4	4
Мощность привода, кВт	25	115	–	40
Выпуск порошка, тыс. т	24	401	45[1]	–
Количество автоклавов	5	5	5	–

[1] Проект

В отечественной практике электролизеры выпускает ОАО «Уралхиммаш» серий СЭУ (сила тока 0,3–1,0 тыс. А, мощность 25–215 кВт, производительность по водороду от 4 до 40 $м^3$/час, у блочных установок – до 250 $нм^3$/час) и ФВ (производительность 500 $нм^3$/час, мощность 2750 кВт, сила тока 8–10 тыс. А). КПД использования электроэнергии – около 70 %, удельных расход ее – 5–6 кВт·ч/$м^3$ H_2. Чистота водорода достигает 99,7–99,9 %, давление его на выходе до 0,1–1,0 МПа.

Электролизеры зарубежных фирм, в частности SES (Бельгия), отличаются большей компактностью, меньшим расходом электроэнергии (4,1–4,8 кВт·час/$м^3$ H_2 при КПД не менее 80 %), но более дороги (например, электролизер SES –1000/250/10 оценивается почти в 2 млн евро).

Электролизный способ получения водорода отличается меньшей капиталоемкостью, получением высокочистого газа, попутным производством чистого кислорода. Недостатком электролизного способа производства водорода являются громоздкость, невысокая удельная производительность и повышенный удельных расход электроэнергии. Совершенствование этого способа развивается по пути использования повышенных температур процесса (80–90°С), давления газа на выходе (до 3,0 МПа), использования катализаторов и конструктивно более совершенных электродных блоков.

В этом случае ожидается снижение удельного расхода электроэнергии с 5–6 до 3,8–4,0 кВт·ч/$нм^3$ H_2, повышение КПД с 70 до 90 %.

Электролизный способ получения водорода интересен при небольшом масштабе его потребления, например, в схемах автоклавного осаждения благородных и редких металлов и их соединений, а также при малотоннажном производстве композиционных порошков на основе никеля и кобальта.

Одним из основных вариантов обеспечения небольших автоклавных установок малой мощности (осаждение благородных металлов, химических соединений, композиционные порошки) является поставка водорода в жидком виде от его удаленного крупного производителя. Возможна перевозка сжиженного водорода (–250–240 °С) в железнодорожных цистернах серии ЖВЦ-100; в этом случае затраты на перевозку оцениваются в 800–1000 руб. за 1 тонно-километр, при этом потери при транспортировке (на термостатирование, сброс давления, слив из цистерны, газификация) в среднем составляют около 10 %, а стоимость поставленной 1 т водорода (11,2 тыс. $м^3$) составляет 7 тыс. руб. Для сжижения водорода требуется 11 кВт·ч/кг, что эквивалентно почти трети содержащейся в нем энергии.

Из природного газа водород получают по схеме риформинга – обработкой его паром в реакторах с «кипящем» слоем катализатора при 850–900 °С; при необходимости для увеличения выхода и чистоты водорода проводят специальную адсорбционную очистку полученного газа.

Промышленные установки используются на перерабатывающих заводах при синтезе аммиака, гидрировании технических жиров. Для нужд автоклавной гидрометаллургии при осаждении никеля, кобальта, меди требуются установки гораздо меньшей мощности (из расчета 500–600 м^3/т порошка) – 10–25 млн м^3/год. В ряде случаев, при отсутствии источников природного газа используют при риформинге бензин, газолин и другие подобные углеводородосодержащие продукты, поставляемые железнодорожным или морским транспортом (табл. 4).

Таблица 4

Сведения об установках по производству водорода из природного газа

Установки	Расположение	Сырье	Производительность, м^3/год	Стоимость, млн руб.	Цена, тыс.руб./1000 м^3
АО «Азот»	Россия	Природный газ	560	1000	16,1
Харьявалта	Финляндия	Бензин	12	420	13
ВНИПИНефть	Проект	Природный газ	80-400	450-800	6-16
Мьюррин-Мьюррин	Австралия	Природный газ	50	–	6

Заслуживает внимания вариант производства водорода с использование атомной энергии (в частности, путем применения реактора списанных кораблей-атомоходов) и подземного их размещения (по электроэнергии мощность такой установки достигает 250–300 МВт) вблизи металлургического комплекса.

Ведутся работы (конструирование реакторов с гелиевым теплоносителем, подбор катализаторов), обеспечивающие получение водорода термохимическим способом из очищенной воды, что представляется «неисчерпаемым» источником для его производства.

Отечественная атомная отрасль развивается по пути создания реакторов четвертого поколения в неразрывной связи с решением проблем безопасности, экономики и совершенной модели подготовки кадров (исследователей, проектантов, ремонтников).

Заметим, что сооружение атомной станции в структуре гидрометаллургического комплекса решит вопросы обеспечения производства не только водородом, но и электроэнергией, паром.

Сравнительные характеристики и показатели основных способов производства водорода приведены в таблице 5.

Приведенный анализ убеждает в том, что наиболее рентабельным способом получения водорода остается паровой реформинг природного газа. Использование возможностей атомной энергетики – высокотемпературных реакторов с газовым или металлическим теплоносителем – позволит существенно повысить эффективность (выход товарного продукта, производительность) реформинга метана.

Таблица 5

Характеристика основных типов получения водорода

Показатели	Электролиз	Конверсия метана	Атомная технология (гелиевый реактор)
1. Содержание водорода, %	>99,5	94–96	98
2. Удельный выход водорода	1,25 м^3/кг	2,34 м^3/м^3	2,34 м^3/кг
3. Удельный расход условного топлива на 1 кг водорода	28,0	4,74	5,1
4. Удельные капитальные затраты	14,0–18,0	2,0–2,5	60–90
5. Стоимость 100 м^3, тыс. руб.	16–24	6–16	3,8–5,4

К достоинствам автоклавного водородного осаждения меди относятся:

– высокая интенсивность и производительность процесса, в десятки раз превышающие производительность электрохимического осаждения меди; при типичных условиях (140–150 °С, P_{H_2} = 2,5–3,0 Мпа, [Cu] = 60–70 г/дм^3) с 1 м^3 автоклава получают до 2 тонн меди в год;

– компактность производства, а значит, меньшие затраты на сооружение производственных зданий;

– возможность получения в процессе осаждения порошка, соединений меди с регулируемыми свойствами (крупность, форма частиц);
– более развитая номенклатура конечной продукции: порошки, композиции, в последующем брикеты (для производства сплавов, катанки), мелкосортовый прокат (ленты, прутки, трубы);
– исходным сырьем являются растворы, получаемые при выщелачивании разнообразного сырья (концентраты, кеки, вторсырье, растворы) после сорбции или экстракции; обязательным условием является достаточная концентрация (не менее 40–70 г/дм^3 при осаждении меди, никеля, кобальта), невысокая начальная кислотность ([H^+] < 0,2–0,3 г-ион/дм^3);
– водородное осаждение эффективно для прямой десорбции насыщенных сорбентов и регенерации органических насыщенных фаз (определяющим в этом случае является термическая устойчивость органической фазы);
– обработка полиметаллических гидратных пульп (например, медно-цинковых и медно-никелевых) как способ осаждения меди и получения растворов одноименных сопутствующих металлов;
– получение солей меди (1) при введении в исходный раствор растворимой соли с соответствующим анионом.

К недостаткам водородного осаждения следует отнести:
– взрыво-пожароопасность производства;
– востребованность в высококвалифицированном персонале (технологи и инженеры, КИПовцы);
– проблемность обеспечения дешевым водородом;
– востребованность дорогой аппаратуры (автоклавы, насосы, арматура, сепараторы);
– ограниченный перечень металлов, осаждаемых водородом (с нормальным потенциалом электроотрицательнее Co (II).

Автоклавное осаждение металлов водородом остается наиболее интенсивным способом их выделения из технологических растворов, к тому же не осложняющим солевой состав конечных растворов.

Актуальность процесса будет возрастать по мере создания доступных коррозионноустойчивых материалов для изготовления автоклавной аппаратуры, освоения атомно-водородной энергетики, синтеза новых температуроустойчивых ПАВ и катализаторов.

Особое внимание уместно уделить разработке аппаратуры и технологии 5-го передела, учитывая порошкообразное состояние получаемых металлов, приемам порошковой металлургии, прокатки, экструзии, синтеза химических соединений.

Ориентировочными технологическими расчетами установлено, что при производстве 50 тыс. т меди в год:
– потребуется 6 автоклавов емкостью по 32 м^3;
– стоимость передела – 30 тыс. руб./т порошка;
– основные затраты приходятся на водород (25%), цеховые расходы (10%), заработную плату (8%);
– при цене тонны порошка в 5 тыс. долларов срок окупаемости затрат около 5 лет;
– выработка на 1 работающего почти 1 тыс. т меди в год, что свидетельствует об эффективности автоклавной технологии.

РАЗДЕЛ IV

ПРОИЗВОДСТВО ГЛИНОЗЕМА

УТОЧНЕНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ТЕХНОЛОГИИ СЕРНОКИСЛОТНОЙ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ КРАСНОГО ШЛАМА С ПОЛУЧЕНИЕМ АЛЮМОНАТРИЕВЫХ КВАСЦОВ

А. Г. Сусс, И. В. Паромова, Н. В. Кузнецова, А. В. Панов, А. А. Дамаскина

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

Резюме

Основными препятствиями на пути утилизации красных шламов – отходов глиноземного производства – является наличие в них химически связанной щелочи и повышенная влажность, что негативно влияет на их потребительские свойства, ограничивая область применения, а также препятствует возможности транспортировки железнодорожным транспортом. Поэтому основной задачей по созданию условий для успешной утилизации шлама является снижение в них химически и физически связанного Na с организацией возврата каустической щелочи и частично глинозема, в глиноземное производство или организация выпуска на основе извлекаемых из шлама щелочи и глинозема товарной продукции.

В работе в лабораторном масштабе уточнены основные элементы схемы обесщелачивания красных шламов серной кислотой с получением малощелочного железосодержащего продукта, пригодного для использования в черной металлургии и цементной промышленности и показана возможность получения из кислых растворов алюмонатриевых квасцов.

Введение

Ежегодно на уральских алюминиевых заводах («СУАЛ БАЗ» и «СУАЛ УАЗ») при производстве глинозема комбинированными способами (Байер-спекание) складируется около 2 млн тонн отходов, так называемых красных шламов. Для производства глинозема используется смесь двух местных диаспоровых и бемитовых бокситов с Северного Урала и Республики Коми. Специфический состав сырья и наличие нескольких видов технологий приводит к тому, что данные отходы существенно отличаются от шламов, характерных для чисто Байеровских заводов, перерабатывающих тропические бокситы. Из специфических особенностей красного шлама можно выделить наличие силиката закисного железа (шамозита); вторичного магнетита; рентгено-аморфного гидроксида железа; значительного количества кальцийсодержащих соединений, например, кальциевого титаната – перовскита; специфической формы гидроалюмосиликата натрия (далее ГАСН) – сульфат-канкринита; и др. По химическому составу уральские шламы также имеют ряд отличий, прежде всего повышенное содержанию фосфора, цинка, бериллия, лития, скандия и редкоземельных металлов, что может сделать их перспективным сырьевым источником.

Области, где красный шлам может утилизироваться в значительных объемах в качестве техногенного полезного ископаемого, широко известны. Для практической решения вопроса по утилизации необходимо решить две серьезные технические проблемы: снизить содержание натриевой щелочи в шламе до ≤ 1 масс. %, удовлетворяющее потребителя, и довести содержание влаги в шламе, отгружаемом потребителю, до уровня, позволяющего перевозить его железнодорожным транспортом в полувагонах, но не создающего проблем с пылением.

Характеристика пробы красного шлама, используемого в работе

Для отработки технологии с потока была отобрана проба отвального красного шлама на Уральском алюминиевом заводе массой 150 кг. Шлам представлял собой смесь от переработки ~ 50 : 50 % бокситов СУБР'а и СТБР по способу Байер с компенсацией потерь термической каустификацией соды с бокситом. Содержание породообразующих окислов в шламе представлено в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав пробы красного шлама «СУАЛ УАЗ»

Основные окислы, масс. %															
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	в т.ч. FeO	TiO_2	P_2O_5	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	V_2O_5	Cr_2O_3	MnO	SO_3	CO_2	ппп
9,0	12,6	41,4	4,9	4,5	0,87	12,7	0,99	4,0	0,19	0,08	0,09	0,31	3,5	4,3	9,6

Содержание микропримесей в шламе дано в табл. 2.

Таблица 2

Содержание микропримесей в пробе красного шлама

Наименование элемента	Содержание, г/т	Наименование элемента	Содержание, г/т
Золото (Au)	< 0,002	Гадолиний (Gd)	21,8
Платина (Pt)	<0,040	Тербий (Tb)	3,28
Палладий (Pd)	<0,030	Диспрозий (Dy)	19,8
Скандий (Sc)	84,6	Гольмий (Ho)	4,2
Иттрий (Y)	163	Эрбий (Er)	12,3
Лантан (La)	130	Тулий (Tm)	1,73
Церий (Ce)	227	Иттербий (Yb)	11,8
Празеодим (Pr)	28,6	Лютеций (Lu)	1,71
Неодим (Nd)	113	Галлий (Ga)	32,6
Самарий (Sm)	23,2	Торий (Th)	65,5
Европий (Eu)	5,13	Уран (U)	15,5

Фазово-минеральный состав шлама, полученный на основании данных полуколичественного рентгенофазового анализа, расчетным путем приведен в табл. 3 (с разбивкой по основным окислам).

Проба характеризуется мелким гранулометрическим составом, фракция – 40 мкм составляет ~ 79 %, содержание фракции в диапазоне –250 +63 ~ 7,5 масс. %.

В основе кислого, в частности сернокислотного, обесщелачивания красных шламов лежат подробно изученные и описанные способы производства глинозема кислотными способами [1–3]. Наличие многочисленных вариаций кислотной технологии для производства глинозема из высококремнистых бокситов, каолиновых и аргиллитовых глин, нефелиновых сиенитов, алунита и др. позволяет сделать мозаичную технологию обесщелачивания красного шлама с получением железорудного концентрата и возвратом до 95 % щелочи и до 60 % глинозема в цикл Байера.

В работах [4–5] даны общие подходы к вопросу кислотного обесщелачивания красного шлама.

В целом технология кислотного обесщелачивания красного шлама состоит из следующих основных переделов:

Обработка кислотой. Все три сильные минеральные кислоты (серная, соляная и азотная) хорошо растворяют два основных минерала, отвечающих за вторичные потери щелочи и глинозема (ГАСН и кальциевый гидрогранат) с переводом в раствор щелочи, глинозема и кремнезема. Оптимизация режимов, в основном, связана с минимизацией расхода кислоты и выдерживании необходимого pH и температуры, позволяющих максимально сохранить железо, титан и кремнезем в твердой фазе.

Отделение, отмывка и обезвоживание (возможен вариант сушки) обесщелоченного железосодержащего концентрата от оставшейся кислоты с содержащимися в ней растворенными солями Na, Al, Si и отгрузка его потребителю**.** Селективное растворение мелких фракций шлама, состоящих преимущественно из ГАСН, существенно улучшает фильтруемость получаемого продукта и снижает риски пыления при транспортировке.

Выделение кремнегеля в качестве отдельного, товарного продукта. Особенностью данного процесса является то, что первоначально SiO_2 из ГАСН переходит в раствор в форме метакремниевой кислоты, и необходимо максимально сократить время ее полимеризации и превращения в поликремниевую или ортокремнивую

Таблица 3

Фазово-минеральный состав пробы красного шлама

Минерал	Содержание минерала, масс. %	ппп	в т. ч. CO_2	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	FeO	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3
		9,6	4,3	12,7	9,0	35,86	4,9	4,4	12,9	1,0	3,2[1]	0,18	3,5
Диаспор AlOOH – $Al_2O_3 \cdot H_2O$	2,15	0,32		1,83									
Гематит Fe_2O_3	35,86					35,86							
Магнезиальный кальцит $CaCO_3$	8,85	3,45	3,45						4,40	1			
Слюда $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$	1,52	0,07		0,58	0,69							0,18	
ГАСН $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1{,}5SiO_2 \cdot (SO_3)2H_2O$	18,88	1,86	0,6	5,26	4,65						3,2		3,5
Гидрогранат $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}3SiO_2 \cdot 5{,}2H_2O$	12,29	3,01		3,28	0,58				5,41				
Шамозит $4FeO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 4H_2O$	10,94	1,23		1,74	3,08		4,9						
Перовскит $CaO \cdot TiO_2$	7,49							4,40	3,09				
∑ по расчету	97,88	9,6		12,7	9,0	35,86	4,9	4,4	12,9	1	3,2	0,18	3,5

* В расчете принята только химически связанная щелочь. Щелочь в подшламовой воде и сорбированная Na_2O в расчете минерального состава не учитывались.

Таблица 4

Номенклатура продукции

Наименование	Состав жидкой фазы, г/дм^3							Состав твердой фазы, %									
	SiO_2 общая	Al_2O_3	SO_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	P_2O_5	CaO	Na_2O	ппп	в т.ч. SO_3	в т.ч. CO_2
Красный шлам с УАЗ'а	–	–	–	–	–	–	–	9,0	12,6	41,4	4,5	0,87	12,7	4,0	9,6	3,5	4,3
*Кек обесщелоченного, отфильтрованного и отмытого красного шлама	11,6±0.5	15,5±0,5	60,8	1,0±0,2	1,3 ±0,3	13±0,5	1,2±0,2	5,1	8,0	45,0±3	4,4	0,7	12,0	0,4±0,1	6,0±1	12,0±2	н/опр
Кремниевый сиштоф	0,7±0,3	17,7±4	68±2,0	1,8±0,2	1,5 ±0,3	25±5	0,3±0,1	38,0±2	10,0±2	2,5±0,5	3,5	1,1	0,4	3,5±0,5	37,0±2.	17,5±2	н/опр
Натрий-алюминиевые квасцы	2,7±0,2	80±5	250±5	8±1,5	0,8±0,3	180±10	0,7±0,2	0,5±0,2	12,0±1	0,9±0,2	0,2	0,3	1,7±0,2	8,7±0,4	62,0±3	45±3	н/опр

Примечания: * химический состав жидкой фазы с учетом промывной воды с пресс-фильтра.

кислоту и отделения от кислого элюата. Получаемый кремнегель может рассматриваться как активная минеральная добавка в портландцемент или сухие строительные вяжущие. Кроме того, возможен вариант получения из кислого раствора после отделения кремнегеля коагулянта для очистки сточных вод, так называемого алюмина $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14–27H_2O$.

Концентрирование раствора путем упарки до выпадения натроалюминиевых квасцов и выделение из кислого элюата солей натрия и алюминия. По литературным данным [2], из таких растворов глинозем может быть получен через кристаллизацию одной из трех фаз:

- водного сернокислого алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$;
- квасцов $Na_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$;
- основной соли основных квасцов $Na_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$.

Сернокислый алюминий и квасцы выделяются из растворов с определенной концентрацией при охлаждении до 20–30 °С. Основные квасцы осаждают либо при 100–105 °С в течение 20–50 часов в присутствии затравки, либо в автоклавах при 170–200 °С в течение 2–4 часов в результате гидролиза сернокислых растворов алюминия и щелочного металла по реакции:

$$Na_2SO_4 + 3Al_2(SO_4)_3 + 12H_2O \leftrightarrow Na_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3 + 6H_2SO_4$$

Промежуточный продукт – квасцы – может являться конечным продуктом и служить коагулянтом для очистки воды.

Модифицирование натроалюминиевых квасцов для перевода их в форму, позволяющую вернуть в глиноземное производство

Квасцы могут быть переработаны на глинозем по одному из двух способов:

- прокалкой при 1100–1200 °С с последующей отмывкой Na_2SO_4 водой. Альфа-глинозем, получаемый прокалкой квасцов в окислительной атмосфере при температуре выше 1000 °С, всегда загрязнен остаточным количеством серы и щелочи и не может быть использован для электролиза алюминия. Он может быть рафинирован по способу Байера при повышенной температуре и концентрации выщелачивающего раствора по Na_2Oк;
- спеканием при 1100–1200 °С в присутствии твердого восстановителя с переводом квасцов в алюминаты щелочных металлов по реакции:

$$Na_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O + 2C = Na_2O \cdot Al_2O_3 + 4SO_2\uparrow + 2CO_2\uparrow + xH_2O\uparrow$$

Реакция разложения квасцов в восстановительной среде протекает более полно. При спекании их с углем получается спек алюмината натрия, который может быть переработан на глинозем по способу спекания, применяемого при переработке бокситов и нефелинов, или введен в вареную пульпу после автоклавного выщелачивания, что позволяет снизить каустический модуль.

При кажущейся простоте технологии путем подбора режимов и в зависимости от выбранной кислоты возможно решение ряда других проблем красного шлама как техногенного полезного ископаемого, например:

- удаление из шлама соединений серы и мышьяка, также являющихся нежелательными примесями в черной металлургии;
- решение вопросов выделения из шлама на стадии обесщелачивания скандия и редкоземельных элементов, и др.

Экспериментальная часть

Обесщелачивание красного шлама проводилось 10-процентной серной кислотой при температуре обработки 40, 60 и 80 °С, время взаимодействия красного шлама с раствором составляло 20, 40 и 60 минут при Ж : Т = 5 : 1, 7 : 1 и 9 : 1.

Установлено (рис. 1), что при взаимодействии с серной кислотой ГАСН разлагается при температуре 40 °С, времени выдержки 20 минут и Ж : Т = 5 : 1 полностью. Степень извлечения щелочи составляет 97 %, оксид алюминия и оксида кремния переходят на 100 % (от их содержания в ГАСН). С увеличением температуры повышение извлечения оксида алюминия и оксида кремния незначительно.

Оксид железа переходит в раствор на 13,0 %, оксида титана – на 27,0 %. Оксид кальция максимально переходит из шлама при 60 °С, но при этом он реагирует с серной

кислотой с образованием гипса, и его содержание в кислотной вытяжке при увеличении температуры до 80 °С снижается до 22 %.

Увеличение Ж : Т с 5 до 7 приводит к значительному увеличению перехода в кислый раствор оксида титана с 27,0 до 39,6 %, что является положительным эффектом в случае использования обесщелоченных красных шламов в черной металлургии, но при этом на 10 % повышается переход и оксида железа (с 16 до 25 %), что негативно сказывается на содержании оксида железа в красном шламе и снижает его потребительские свойства.

Увеличение времени выщелачивания с 20 до 60 минут при температуре 40 °С, Ж : Т = 5 : 1 практически не приводит к изменениям по переходу оксидов металлов в кислый раствор из красного шлама.

Мягкие режимы обработки (слабая серная кислота ~ 10 %, низкая температура ~ 40 °С и короткая экспозиция ~ 20 минут) позволяют полностью разложить ГАСН, гидрогранат кальция, кальцит и частично перовскит и получить обесщелаченный шлам с содержанием R_2O ($\Sigma Na_2O + K_2O$) менее 1 масс. %. Глинозем, кремнезем и щелочь переходят в кислый раствор, кальций, взаимодействуя с серной кислотой, образует новое соединение бассанит ($CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$).

Обесщелачивание красных шламов серной кислотой является довольно перспективным направлением, т. к. по сложившейся заводской практике для химчистки теплообменных поверхностей выпарных аппаратов, теплообменников и др. используют разбавленную серную кислоту. Наличие значительного количества отработанной серной кислоты, потенциал которой составляет около ~ 50 %.

Для максимального сокращения расхода кислоты и возможности работать с отработанной кислотой, было определено влияние pH от 1 до 8 при температуре 40, 60 и 80 °С, при времени выдержки 20 минут при изменении pH (рис. 2).

Сравнение данных по обработке красных шламов серной кислотой при различных температурах позволяет сделать вывод, что процесс обесщелачивания необходимо вести при pH ≈ 3,0–3,5. При этом водородном показателе извлечение Na_2O составляет 95,0 %, оксид железа полностью остается в шламе (извлечение Fe_2O_3 = 0), SiO_2 переходит в раствор на 54 %, Al_2O_3 – на 43 %, CaO – на 21 %, TiO_2 – на 14 %. Повышение температуры процесса с 40 до 60 и 80 °С не вносит существенных изменений в процесс.

Отделение кремнезема. Следующий важный элемент технологии, который необходимо решить, это – выделения из кислого раствора образующегося кремнегеля (представляющего собой аморфную кремнекислоту ($SiO_2 \cdot nH_2O$). В случае кислотного обесщелачивания красного шлама весь кремнезем из ГАСН переходит в раствор с образованием метакремниевой кислоты H_2SiO_3. Она при пересыщении раствора полимеризуется, переходит в коллоидное состояние и легко отделяется от раствора фильтрацией. Важной задачей проведенных исследований был подбор параметров, при которых полимеризация происходит наиболее быстро, и кремнегель, с минимальными затратами, отделяется от раствора фильтрацией.

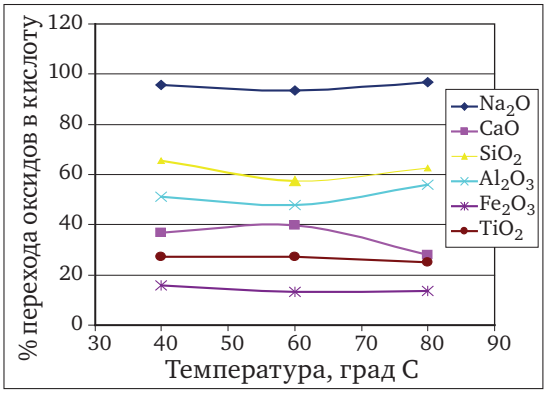


Рис. 1. Поведение оксидов, содержащихся в красном шламе, при взаимодействии с серной кислотой в зависимости от температуры (время = 20 мин., Ж : Т = 5 : 1)

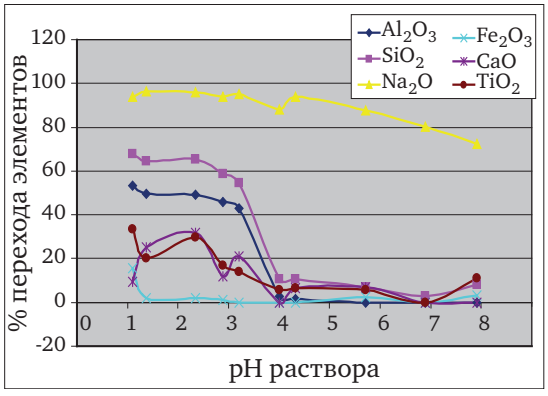


Рис. 2. Влияние pH на переход оксидов из красного шлама при обработке его 10 % H_2SO_4 при температуре 40 °С и времени выдержки 20 минут

В ранее выполненных работах было установлено, что наиболее интенсивно полимеризация кремнегеля и переход его в коллоидное состояние идет при кислотности растворов с водородным показателем pH = 2,9–3,2, поэтому проведение исследований по определению степени полимеризации SiO_2 ограничивалось данной областью кислотности. Проверялось влияние трех температурных режимов – 40, 60 и 80 °С.

Исходные растворы для исследований были получены выщелачиванием шлама УАЗ'а 10-процентной серной кислотой при Ж : Т = 3,6 : 1, что давало возможность получить в жидкой фазе pH = 3. Из полученного раствора через определенные промежутки времени пробоотборником отбирали пробы и фильтровали. Твердую фазу промывали несколько раз водой, а из фильтрата быстро отбирали аликвоту раствора на анализ SiO_2, оставшейся в виде мономера, общее количество SiO_2 (мономерной и полимеризованной), а также Al_2O_3, Fe_2O_3 и TiO_2. Твердую фазу направляли на рентгенофазовый и рентгеноспектральный анализы.

Степень полимеризации оксида кремния определялась по формуле:

$$\text{Степень полимеризации } SiO_2 = 100 - (SiO_{2\ \text{мономерная}} \times 100)\ /SiO_{2\ \text{общ,\%}}.$$

Наиболее быстро после отделения кислого раствора от шлама процесс полимеризации осуществляется при температуре кислого раствора 80 °С. При времени полимеризации 2 часа, степень полимеризации достигает ~ 100 % (рис. 3). Вместе с кремнегелем соосаждаются оксид титана и в следовых количествах кальций в форме гипса.

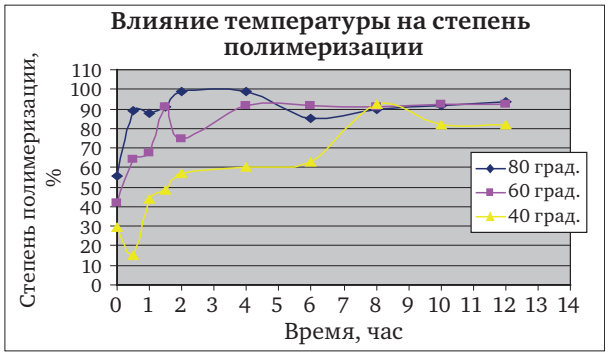


Рис. 3. Влияние температуры на степень полимеризации метакремниевой кислоты

Выделение щелочи и глинозема из кислых растворов

После отделения с помощью фильтрации полимеризованного кремнезема из раствора получается раствор (SiO_2 ~ 0,36 г/дм^3, Al_2O_3 ~ 17,2 г/ г/дм^3). Для получения квасцов раствор делился на несколько частей, каждая из которых упаривалась до определенной расчетной концентрации по Al_2O_3, а затем подвергалась кристаллизации при комнатной температуре. Суспензия фильтровалась. В фильтрате определялись pH, удельный вес и химический состав. Осадок на фильтре промывался гидролизным спиртом, сушился в воздушном шкафу при температуре 55 °С (в связи с тем, что выше 55 °С начинается дегидратация квасцов) и направлялся на химический и рентгенофазовый анализы.

Установлено, что для получения квасцов упарку растворов необходимо вести до концентрации Al_2O_3 = 125 г/дм^3. При этом из раствора кристаллизуются квасцы с небольшой примесью гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) и бассанита ($CaSO_4$). При упарке растворов до указанных параметров выделяется до 50 % натрия и глинозема в виде квасцов. После отделения квасцов pH раствора повышается до 2–2,5, и оставшийся после фильтрации раствор целесообразно возвращать в голову процесса на выщелачивание шлама.

Термическая диссоциация квасцов в нейтральной или окислительной среде

Изучение процесса термической диссоциации проводилось на дифрактометре, оснащенном температурной камерой, позволяющей снимать кинетику процесса в диапазоне температур 20–1600 °С.

Дифрактограмма алюмонатриевых квасцов характеризуется основными линиями 4,23; 1,90 и 1,50 Å, которые постепенно исчезают и полностью отсутствуют

при 200–230 °С, а затем вновь появляются при 260 °С с образованием безводных алюмонатриевых квасцов, которые с повышением температуры распадаются на γ-Al_2O_3, α-Al_2O_3 и Na_2SO_4. Кривая дифференциально-термического анализа алюмонатриевых квасцов характеризуется эндотермическим эффектами, которые связаны с удалением воды, а последний – с разложением квасцов.

Дегидратацию квасцов схематически представляется следующим образом [2]:

$$Na_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O \xrightarrow{50\,^\circ C} Na_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 15H_2O \xrightarrow{120\,^\circ C}$$

$$Na_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O \xrightarrow{200\,^\circ C} Na_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O \xrightarrow{360\,^\circ C}$$

$$Na_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O \xrightarrow{400\,^\circ C} Na_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3,$$

т. е. полное удаление кристаллогидратной влаги происходит при 400 °С.

Установлено, что частично обезвоженные при 50–70 °С натриевые квасцы уже не плавятся при дальнейшем нагревании. Поэтому для предотвращения оплавления квасцов целесообразно проводить дегидратацию квасцов в две стадии: при 50 и 350–400 °С.

При 600–700 °С и выдержке 1 час продукты разложения характеризуются алюмонатриевыми квасцами, сульфатом натрия и гамма окисью алюминия. При 900 °С линии алюмонатриевых квасцов исчезают, и появляются линии альфа-окиси алюминия, алюмината натрия. При 1000–1100 °С имеются линии сульфата натрия, гамма и альфа-окиси алюминия. Таким образом, продукты прокалки квасцов, полученных в интервале 900–1100 °С, имеют постоянный состав и содержат сульфат натрия и окись алюминия.

Поэтому безводные алюминиевые квасцы в окислительной среде не распадаются на составляющие сульфаты алюминия и натрия, а их разложение протекает по следующей схеме:

$$Na_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 = Na_2SO_4 + Al_2O_3 + 3SO_2$$

Десульфуризация алюмонатриевых квасцов протекает с заметной скоростью уже при 600 °С, однако более интенсивно процесс десульфуризации проходит при 800–900 °С.

Термическая диссоциация квасцов в присутствие восстановителя

Процесс восстановления сульфатов можно представить следующим образом:

$$Na_2SO_4 + C = Na_2S + 2CO_2$$

$$(Na_2SO_4)т + Na_2Sж = (Na_2S + Na_2SO_4)ж$$

$$(Na_2SO_4)ж + C = Na_2S + 2CO_2$$

Существует другое мнение на механизм возможности восстановления сульфата в сульфид не в твердой фазе, а при участии газовой фазы за счет образования окиси углерода, роль углерода сводится к регенерации CO_2.

Кроме указанных выше реакций возможны и промежуточные реакции:

$$2Na_2SO_4 + C = 2Na_2SO_3 + CO_2,$$

$$4Na_2SO_3 \leftrightarrow 3Na_2SO_4 + Na_2S,$$

т. е. взаимодействие Na_2SO_4 с углеродом является сложной гетерогенной реакцией, проходящей в две стадии – с образованием Na_2SO_3 как промежуточного соединения и разложением Na_2SO_3 на сульфат и сульфид натрия.

Установлено, реакция $4Na_2SO_3 \leftrightarrow 3Na_2SO_4 + Na_2S$ протекает при 700–800 °С. При 900 °С и выше одновременно протекают два процесса: распад сульфита по уравнению:

$$4Na_2SO_3 \leftrightarrow 3Na_2SO_4 + Na_2S$$

и диссоциация сульфита:

$$Na_2SO_3 \leftrightarrow Na_2O + SO_2$$

При взаимодействии сульфата натрия с водородом до 870 °С имеются два эндотермических эффекта. Первый соответствует полиморфному превращению и лежит в пределах 220–250 °С, а второй – в интервале 680–704 °С – отражает процесс восстановления и плавления образовавшихся эвтектик. Исследования, проведенные по изучению частных взаимодействий в системах Na_2SO_4-C-Al_2O_3, позволили выявить химизм образования алюмината при восстановительном спекании оксида алюминия

с сульфатом натрия. Ни сульфаты, ни сульфиды щелочных металлов в отдельности не переводят глинозем в растворимую форму, но при совместном их присутствии или при восстановлении сульфатов образуется сульфит, который при соответствующей температуре диссоциирует на Na_2O и SO_2, что приводит при наличии оксида алюминия к образованию алюминатов по реакции:

$$Na_2O + Al_2O_3 = Na_2O\,Al_2O_3$$

При взаимодействии алюминиевых квасцов и их составляющих (сульфатов натрия и алюминия) с восстановителем, что отвечает превращениям в системе Na_2O-Al_2O_3-SO_3-H_2-C, протекают сложные процессы: десульфуризация, алюминатообразование, восстановление сульфатной серы до сульфитной, элементарной, сульфидной, на которые существенное влияние оказывают температура, вид восстановителя, скорость нагрева образца, присутствие паров воды и другие факторы.

Например, десульфуризация алюминиевых квасцов в среде водорода начинается около 450 °С и интенсивно протекает выше 500 °С, т. е. при более низких температурах и с большей скоростью, чем в окислительной.

Решающим фактором полноты протекания реакций образования алюмината натрия при прочих равных условиях является обеспечение хорошего контакта материала с газовой фазой и состав последней.

Максимальное образование алюминатов с твердым восстановителем достигается при 1100–1200 °С, а с газообразным (водородом) – в интервале 900–1000 °С.

Увеличение температуры более 1100 °С приводит практически к полному удалению серы. Это снижение обусловлено улетучиванием щелочей и образованием β-Al_2O_3.

Увеличение времени выдержки от 0 до 60 минут при скорости нагрева 20–30 град./мин. несколько повышает степень десульфуризации и уменьшает количество сульфатной серы, а извлечение окиси алюминия в 5-процентный раствор щелочи достигает максимума 80–85 % при выдержке 15–30 мин. и 900 °С.

Все проведенные нами опыты по увеличению дозировки угля в качестве восстановителя от 0 до 25 % от веса квасцов не позволили получить сколько-нибудь приемлемый по составу алюминат натрия. В связи с тем, что процесс восстановительного спекания – достаточно сложный и энергетически затратный процесс, требует большого расхода угля, рекомендуется вести процесс прямого термического разложения квасцов с целью получения алюмината натрия, а возвращать их через передел термической каустификации.

Выводы

1. Использование слабой серной кислоты (10 %) при невысокой температуре (~ 40 °С) и экспозиции обработки (~ 20 минут) позволяет достичь практически полного обесщелачивания красного шлама. Содержание щелочи в шламе уменьшается с 4 % до следовых количеств. Полностью разрушаются ГАСН, гидрогранат, кальцит и частично перовскит. При взаимодействии кальция с серной кислотой в шламах от выщелачивания образуется бассонит ($CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$). Для максимального удаления щелочи из красного шлама процесс обесщелачивания необходимо вести серной кислотой при pH = 3–3,5 и температуре 40 °С. При этом количество оксида железа, переходящего в раствор, будет минимальным.

2. С целью быстрого выделения из кислого раствора полимеризованной кремнегеля кислоты процесс полимеризации метакремниевой кремнезема наиболее эффективен при температуре 80 °С в течение 2 часов. Степень полимеризации метакремниевой кислоты при этих условиях достигает 100 %.

3. После отделения кремнезема из раствора выделяют алюминиевые квасцы путем упаривания полученного после отделения кремнегеля раствора с содержанием SiO_2 ~ 0,36 г/дм^3, Al_2O_3 ~ 17,2 г/дм^3 до трети исходного объема, кристаллизации и фильтрации суспензии. Рентгенофазовый анализ осадка показал, что он, в основном, состоит из алюмонатриевых квасцов – $NaAl(SO_4) \cdot 6H_2O$.

4. В результате внедрения технологии сернокислотного обесщелачивания красного шлама будет получена следующая номенклатура продукции (табл. 4): кек обесщелоченного, отфильтрованного и отмытого красного шлама, кремниевый сиштоф, натрий-алюминиевые квасцы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пустыльник Г.Л., Певзнер И.З. «Кислотные способы переработки низкокачественного алюминий-содержащего сырья», М., 1978.

2. Лайнер Ю.А. Комплексная переработка алюминий-содержащего сырья кислотными способами. М.: Наука, 1982. 210 с.

3. Запольский А.К. Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья. Киев: Наукова думка, 1981. 208 с.

4. Andrejcak M., Soucy G., Forté G. The Treatment and Utilization of Red Mud: A Product of Bayer Process: Proceedings of the 7-th International Alumina Quality Workshop. Australia, Perth, 2005. P. 231–235.

5. Grafe M., Power G., Klauber C. Bauxite residue issues: III Alkalinity and associated chemistry. Hydrometallurgy V. 108, Issues 1–2, June 2011. Pages 60–79. CSIRO Process Science and Engineering (Parker CRC), Light Metals National Research Flagship, PO Box 7229, Karawara, WA 6152, Australia.

ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ШЛАМА ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА

И. Н. Пягай, С. П. Яценко, Л. А. Пасечник, Н. А. Сабирзянов

ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН,
г. Екатеринбург, Россия

Проблема шламов глиноземного производства нашла свое применение в многообразии технологий их использования. При этом применяются либо пирометаллургические подходы с предварительной мокрой или сухой магнитной, гравитационной, электростатической, рентгено-радиометрической и другими методами сепараций, либо гидрохимические методы переработки также с получением большого числа конечных продуктов: пигментов, коагулянтов, электролитного железа, концентратов и соединений скандия, иттрия, лантаноидов, и возврата в глиноземное производство щелочи и алюминия [1].

Перспективным, по нашему мнению, является обработка пульпы красного шлама, отправляемой в шламохранилище отходящими газами печей спекания или кальцинации [2, 3]. Наряду с существенным снижением экологического воздействия на природу топочных газов, содержащих углекислый газ и оксиды серы и азота, осуществляется также снижение pH пульпы путем нейтрализации каустической щелочи с переводом ее в карбонатную и гидрокарбонатную. В процессе многократной обработки одним и тем же содово-гидрокарыбонатным раствором в карбонизаторе последовательно нескольких порций красного шлама в растворе накапливаются комплексующиеся с карбонат-ионом скандий, титан, цирконий и некоторые другие компоненты. При последующем двухстадийном гидролизе получаются два концентрата: титан-циркониевый и скандиевый. Последний содержит несколько процентов оксида скандия, считая на прокаленный продукт. В ИХТТ УрО РАН разработана технология, минуя ионообменную и экстракционную обработку, получения химическими методами высаливания и осаждения оксида скандия чистотой 98–99 %. Такой Sc_2O_3 или ScF_3 пригоден для получения сплавов или лигатур инжекцией технологического порошка в расплав [4, 5]. В лабораторном масштабе, используя многостадийную экстракцию, включая применение ТВЭКС [6, 7], было достигнуто получение оксида скандия 99,95 %.

Проведена оценка стоимости выпуска 5 000 кг Sc_2O_3 (99,0 %) по карбонизационной технологии переработки КШ с использованием оптовых цен I полугодия 2012 г. для Богословского алюминиевого завода. Без учета стоимости используемых отходов себестоимость 1 кг оксида скандия составит 11 214 руб. (374$ при котировке 1$ = 30,0 руб.).

Очень значительной составляющей в снижении себестоимости Sc_2O_3 является учет используемых отходов. В результате карбонизационной обработки шлама слабосодовым раствором из шлама извлекаются:

– едкий натрий от его исходного содержания 4,5–6,5 % до не более 1,5 % в конечном промытом шламе. В результате дополнительно возвращается в глиноземное производство не менее 2 000 кг на 1 кг извлеченного оксида скандия;

– титан-циркониевый (~40 % TiO_2 и 4 % ZrO_2) и циркониевый (~40 % ZrO_2) концентраты с выходом 50 кг и 1–2 кг на 1 кг Sc_2O_3, соответственно;

– возвращается глинозем в содо-щелочном растворе, составляющий не менее 1 % от его содержания в исходном КШ.

Суммарно отходы дают значительное снижение в себестоимости оксида скандия. Карбонизированный и промытый КШ должен найти применение для целей сорбции токсичных веществ (свинца, меди, цинка, хрома (+3)) из сточных вод. На Урале деятельность заводов цветной металлургии привела к чрезвычайному загрязнению окружающей среды. В среднем общая минерализация кислых техногенных стоков на горно-обогатительных комбинатах Южного Урала достигает 20–30 г/дм^3, концентрация меди – 0,5–1 г/дм^3, pH – 2,5–6,8 [8]. Например, в реку Карагайлы сбрасываются

без очистки воды Башкирского медно-серного комбината, содержащие до 188–644 мг/м^3 меди, 718–44500 мг/м^3 цинка. В сбросных водах других заводов содержится много свинца, хрома, никеля и др. токсичных веществ. В наших исследованиях установлена высокая сорбционная способность обработанного КШ с поглощением более 10% от собственного веса указанных токсичных металлов. Следовательно, насыщенный цветным металлом шлам может быть использован как исходный концентрат для их извлечения. Если использовать только небольшую часть карбонизированного КШ (~10%) по самой низкой цене (200 руб./т), и то получается многомиллионный вычет из себестоимости получаемого Sc_2O_3. Для указанного выше масштаба (5 000 кг/год) выпуска 99% Sc_2O_3, с учетом перечисленных выше отходов, себестоимость оксида скандия составит менее 50$ за 1 кг. При сумме, согласно расчету капитальных вложений, 197 млн руб. срок окупаемости с учетом используемых отходов составит 22 месяца, и даже без учета используемых отходов окупаемость вложений составит 32 месяца. Следовательно, создание производства оксида скандия из КШ является выгодным предприятием.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума УрО РАН и Минобрнауки РФ (ГК № 12.527.11.011).

ЛИТЕРАТУРА

1. Сабирзянов Н. А., Яценко С. П. Гидрометаллургические способы комплексной переработки боксита. Екатеринбург: УрО РАН. 2006. –385 с.

2. Яценко С. П., Сабирзянов Н. А., Пасечник Л. А. и др. Патент 2247788. Бюл. № 7, 2005 г.

3. Пягай И. Н., Яценко С. П., Скачков В. М. // Цветные металлы. 2011. № 12. С. 75–79.

4. С. П. Яценко, Б. В. Овсянников, П. А. Варченя, И. Н. Пягай, В. М. Скачков // Химическая технология. 2011. № 6. С. 321–328.

5. Яценко С. П.,. Яценко А. С, Овсянников Б. В., Варченя П. А. Патент РФ № 2421537. Бюл. № 17. 20.06.2011

6. Широкова А. Г., Пасечник Л. А., Яценко С. П. // Принята к печати Известия РАН. Серия физическая. 2012. Т. 76. № 5. С. 726–729.

7. Широкова А. Г., Яценко С. П. Пат. 2395529. Бюл. № 21, 2010 г.

8. Медяник Н. Л., Мунтяну О. В., Строкань А. М. // Химическая технология: сборник тезисов докладов Межд. конференции по химической технологии ХТ'07. Т. 2. – Москва, 17–23 июня 2007 г. – М.: ЛЕНАНД, 2007. – С. 272–274.

ВЛИЯНИЕ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА КРАСНЫХ ШЛАМОВ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ

Г. И. Газалеева [1], С. Л. Орлов [1], Н. А. Сопина [1], А. А. Мушкетов [1], В. С. Анашкин [2], С. Е. Вишняков [2], Г. Н. Климентенок [3], С. И. Петров [3], О. Б. Котова [4]

[1] ОАО «Уралмеханобр» г. Екатеринбург, Россия

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

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

[4] Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

Переработка боксита в глинозем приводит к образованию значительного количества отходов – красного шлама (КШ) – более 1 млн т. в год на каждом алюминиевом заводе России. Всего данного продукта в России скопилось около 200 млн т. [1]. Из глиноземного цеха заводов шлам в виде пульпы поступает в шламохранилища, которые загрязняют окружающую среду и увеличивают стоимость основной продукции заводов. Работы по изучению возможностей переработки КШ проводили такие научно-исследовательские институты, как ВАМИ, ИМет УрО РАН и др. Рассмотрены два принципиальных подхода к переработке КШ – пиро и гидрометаллургический, а также их сочетания [2]. Однако, оба способа являются нерентабельными. Использование технологии обогащения для извлечения золота железа, рутила, циркона из красных шламов изучалось институтом УкрГИРМ [3]. Исходным продуктом для исследований являлись КШ Николаевского глиноземного завода (НГЗ). Для обогащения данного сырья было разработано 2 схемы: гравитационно-магнитная и магнитно-гравитационная. По второй, наиболее перспективной схеме с более высокими показателями по извлечению золота, рутила и циркона, был получен железосодержащий продукт гематит-гетит-гидрогетитового состава ($Fe_{общ}$ – 51 %, выход – 35 %), который был определен как аналог бурожелезняковой руды. Данная технология, по предварительным расчетам, является рентабельной.

Целью настоящей работы являлась разработка технологии обогащения красного шлама ОАО «УАЗ-РУСАЛ» (УАЗ) с получением железного концентрата с содержанием $Fe_{общ}$ = 45–50 %. Работа выполнена в рамках проекта 12-М-35–2055 «Разработка научных принципов флотационного извлечения ценных минералов из труднообогатимого минерального сырья на основе создания селективно действующих реагентов и новых технологических решений рудоподготовки».

В табл. 1 приведены данные фазового анализа исходных бокситов и красного шлама. Из табл. 1 видно, что бокситы Тиманского месторождения (Вежаю-Ворыквинского участка и СУБРа (Североуральского бокситового рудника) как по химическому, так и по фазовому составу значительно отличаются друг от друга. Главное их отличие заключается в повышенном содержании шамозита в Тиманских бокситах, которое составляет 17,2 % против 8,8 % в бокситах СУБРа, а в среднем по исходному сырью равно 15 %.

Таблица 1

Фазовый состав исходных бокситов (по данным рентгеноструктурного анализа)

Промпродукт	Содержание структурных составляющих, вес. %								
	Диаспор	Бемит	Гематит	Магнетит	Шамозит	Каолинит	Рутил	Пирит	Кальцит
Боксит СУБР	47,30	8,70	15,30	<1,0	8,80	3,90	1,60	1,60	8,0
Боксит СТБР(Тиман)	–	49,70 (+диаспор)	20,40	<1,0	17,20	4,40	2,10	<1,0	0,60

В табл. 2 приведен минеральный состав исходных КШ УАЗ (нужна расшифровка) в сравнении с КШ НГЗ, а на рис. 1 дана их рентгенограмма.

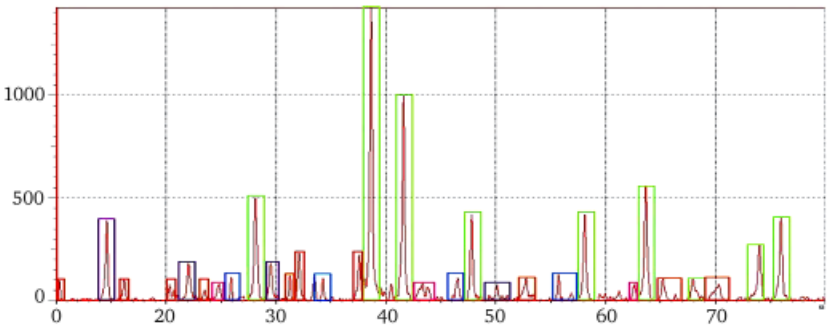
Таблица 2

Минеральный состав пробы 2 УАЗ и НГЗ

Минералы	Содержание, %	
	КШ УАЗа, проба 2	КШ НАЗа*
Гематит	35	42,1
Шамозит	15	–
Гетит (гидрогетит)	3	45,3
Карбонаты	25	0,8
Сумма алюмосиликатов	22	10,3
Прочие		1,5

*По данным УкрГИМР

Анализ табл. 2 показывает, что минеральный состав КШ текущего производства УАЗ резко отличается от состава КШ НГЗ низким содержанием гематита, наличием шамозита, повышенным содержанием карбонатных пород и алюмосиликатов. В КШ НГЗ практически весь продукт представлен гетит-гидрогетитом и гематитом (87,4 %), которые хорошо извлекаются с помощью высокоградиентной магнитной сепарации с получением железного концентрата с содержанием $Fe_{общ}$ = 52,1 % (данные НТЦ «Магнис ЛТД», Украина). Из рентгенограммы следует, что основными железорудными минералами в пробах КШ УАЗа являются гематит, шамозит и гетит. Железо так же содержится в магнетите (менее 0,1 %), в трудно растворимых силикатах относящихся к группе амфиболов и в свободном виде. Основная часть нерудных минералов представлена кальцитом и гидроалюмосиликатами натрия.



□ – пики гематита; □ – пики карбоната; □ – пики шамозита;
□ – пики алюмосиликатов; □ – пики магнетита

Рис. 1. Рентгенограмма исходной пробы КШ УАЗа

Общее содержание минералов железа в исследуемых пробах УАЗа составляет всего 53 % (в 1,65 раза ниже, чем в КШ НАЗа). Причем 15 % из них представлены шамозитом, формула которого $Fe_4Al\,[AlSi_2O_{10}(OH)_6]$. Содержание железа в шамозите, по справочным данным, колеблется от 25 до 28 %. Фактическое определение железа общего в шамозите показало, что его содержание в минерале составляет 18 %, что объясняется тем, что в кристаллической решетке оно частично замещено другими элементами, а именно Mn и Mg.

Структура минералов определялась при изучении аншлифов под микроскопом с применением программы «Минерал – 7». На рис. 2 представлено изображение структурных элементов исходной пробы КШ.

Изображение, представленное на рис. 2, доказывает наличие аморфных образований (флокул), в которые включены зерна железосодержащих минералов, что дает основание с делать вывод о необходимости предварительной дезагрегации исходных проб КШ.

Таким образом, в качестве основных методов обогащения КШ УАЗ были выбраны магнитные и гравитационные методы, а также физико-химические – оттирка продукта в роторно-пульсационном аппарате с участием процессов кавитации с поверхностной обработки гексаметафосфатом для диспергации флокул.

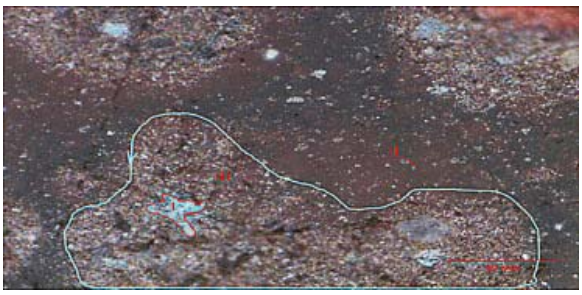


Рис. 2. Исходная проба КШ. Гематитовый агрегат (I), окруженный микро-зернами рудных и нерудных минералов (III). II – свободные микро-зерна минералов. Полированный аншлиф, отраженный свет, без анализатора, увеличение ×500

В лабораторных условиях было проверено несколько схем с различными сочетаниями операций высоко- и низкоградиентной сепарации, центробежной гравитации, концентрирования на столе с предварительной оттиркой исходного красного шлама в роторно-пульсационном аппарате (РПА) и без нее.

Изучение распределения минералов в продуктах обогащения показало, что в конечном концентрате содержание железа общего колеблется от 46,3 % до 50,6 %. При этом содержание гематита, соответственно, составляет – 38–46 %, а шамозита – 26–30 %. Таким образом, по магнитным свойствам эти два минерала не разделяются, а концентрируются в магнитных продуктах равномерно, что говорит об одинаковой магнитной восприимчивости минералов и низкой эффективности их разделения магнитными методами. Увеличить эффективность разделения магнитными методами можно за счет направленного изменения поверхностных свойств разделяемых минералов, а именно за счет нарушения гидроксильного покрова. Такой подход наиболее перспективен для частиц малых размеров [4].

На рис. 3 и рис. 4 представлены кривые распределения содержания шамозита и гематита в продуктах обогащения.

По графикам рис. 3 и 4 можно сделать вывод, что гравитационный метод является значительно более эффективным. Если контрастность по содержанию шамозита при использовании магнитного метода составляет 1,11, то при использовании обогащения на концентрационном столе – 1,4 (рис. 5). Анализ рис. 6 показал, что содержание гематита в концентрате, напротив, повышается. При этом эффективность гравитационных методов также несколько выше, чем магнитных. Контрастность по содержанию гематита при использовании магнитного метода составляет 1,27, при использовании обогащения на концентрационном столе – 1,41. Кроме того, при реализации магнитных методов шамозит из-за низкого содержания железа в нем значительно снижает качество железного концентрата. Гравитация для отделения шамозита является предпочтительной операцией, так как она позволяет добиваться содержания шамозита в хвостах и промежуточном продукте концентрационного стола (49–52)% против 43 % по результатам магнитного обогащения. Это объясняется более значительными

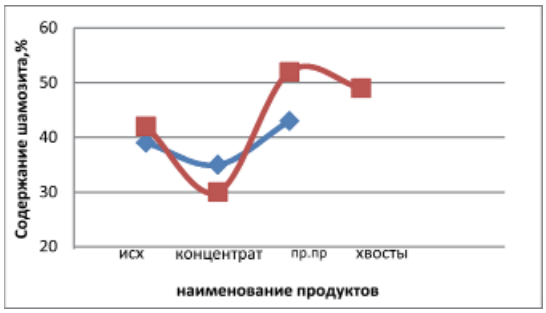


Рис. 3. Распределение шамозита в продуктах обогащения магнитной сепарации (синяя) и гравитации (красная)

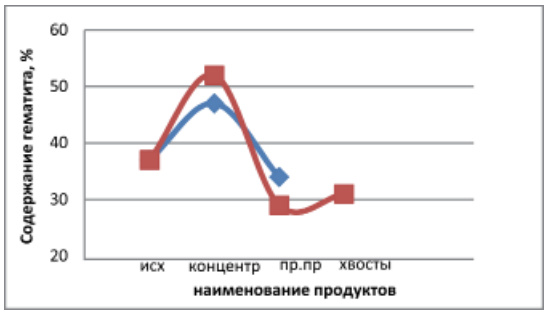


Рис. 4. Распределение гематита в продуктах обогащения магнитной сепарации (синяя) и гравитации (красная)

различиями шамозита и гематита по плотности (3,0–3,4 г/см^3 против 4,9–5,4 г/см^3 соответственно). На рис. 5 представлена зависимость содержания шамозита и гематита в продуктах от их крупности.

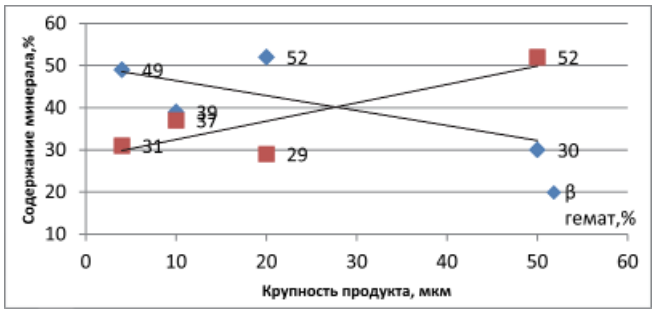


Рис. 5. Зависимость содержания шамозита и гематита в продуктах от их крупности

Из рис. 5 следует, что с увеличением крупности материала содержание гематита падает, а шамозита возрастает, то есть гематит концентрируется в более тонких фракциях, а шамозит – в более крупных. Таким образом, для этих минералов возможно разделение по крупности.

Схема переработки красного шлама УАЗа приведена на рис. 6. Вскрытие производится селективно с разбиением флокул с помощью процессов кавитации и ультразвука в роторно-пульсационном аппарате. Также в голове процесса осуществляется высокоградиентная магнитная сепарация, так как по химическому составу в сырье преимущественно содержится железо (общее содержание Fe = 33 %).

Сложной и разрабатываемой вновь операцией для этой схемы является селективная флокуляция железосодержащих минералов.

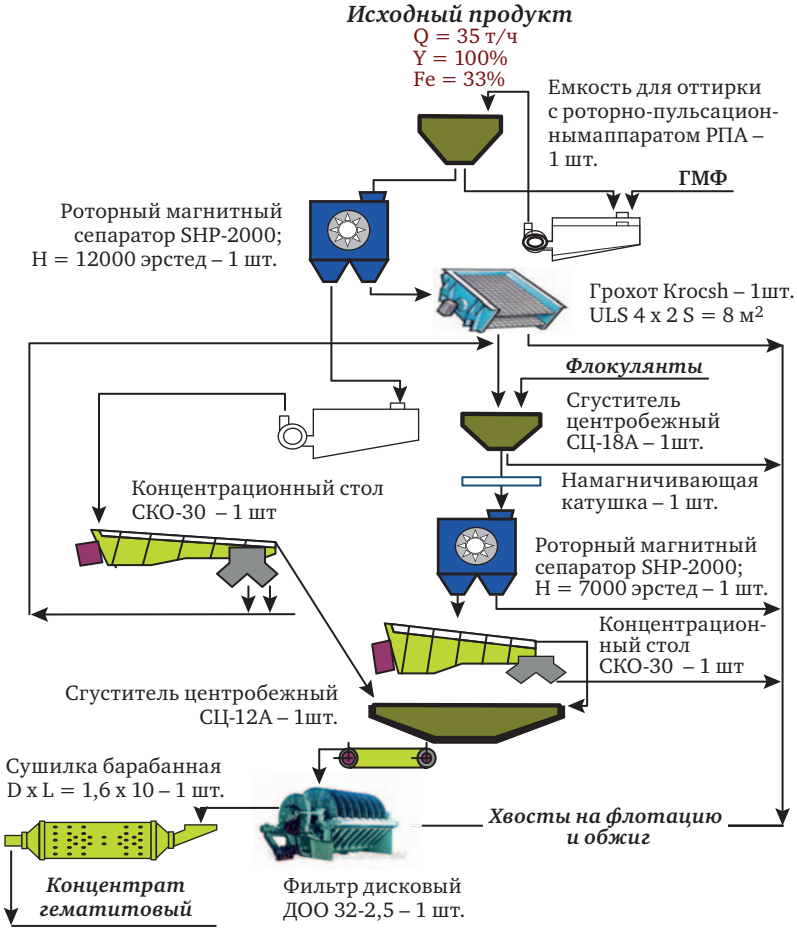


Рис. 6. Предварительная схема обогащения красных шламов УАЗа

Причина ее использования – необогатимая крупность основной массы красных шламов, а именно классов 5–10 мкм. Результаты магнитной сепарации промпродуктов обогащения красных шламов после селективной флокуляции приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты перечистки немагнитного продукта роторного сепаратора после селективной флокуляции

Продукты обогащения	Выход по операции, %	Содержание железа, %	Извлечение железа, %
ВГММС (Гумбольдт) Н=7000			
Магнитный продукт	26,3	40,66	37,15
Немагнитный продукт	73,7	32,96	62,85
Немагнитный продукт роторного	100,0	33,47	100,0

По конечной схеме обогащения получен суммарный магнитный концентрат с содержанием железа 46,3–50,64 % и выходом 6,3 %. Минеральный состав конечных продуктов концентратов приведена в табл. 4.

Таблица 4

Минеральный состав конечных концентратов

Минерал	Продукты обогащения	
	Концентрат 1 Fe = 46,3 %	Концентрат 2 Fe = 50,64 %
	Содержание минерала, %	
Гематит	38	46
Шамозит	26	30
Гетит	3	5
Карбонаты	14	12
Сумма алюмосиликатов	19	7

Выводы

1. Общее содержание минералов железа в исследуемых пробах УАЗ составляет 53 % (в 1,65 раза ниже, чем в КШ НГЗ), причем 15 % из них представлены шамозитом, содержание железа в котором составляет 18 %, в структуре КШ присутствует значительное количество аморфных образований (флокул), в которые включены зерна железосодержащих минералов.
2. Изучение вещественного состава выявило следующие необходимые и перспективные направления обогащения КШ ОАО «УАЗ-РУСАЛ»: оттирку, использование диспергаторов и РПА для дезагрегации флоккул исходных КШ; высокоградиентную магнитную сепарацию для отделения гематита, шамозита и гетита; гравитационное обогащение на концентрационном столе для доводки магнитных продуктов.
3. Исследовано влияние минерального состава на конечные продукты обогащения КШ. Показано влияние шамозита на содержание железа в конечных продуктах и неэффективность магнитного обогащения в сравнении с гравитационным. Выявлена зависимость содержания шамозита и гематита от крупности исходных КШ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Яценко С. П., Пягай И. Н., Пасечник Л. А., Суриков В. Т., Анашкин В. С., Климентенок Г. Н. Комплексная переработка и обезвреживание отхода глиноземного производства – красных шламов //Третий международный конгресс «Цветные металлы – 2011», – Красноярск, 2011. – С. 123–126.

2. Сабирзянов Н. А., Яценко С. П. Гидрохимические способы комплексной переработки боксита // Екатеринбург. – УрО РАН, 2006. – 386 с.

3. Брагин Ю. Н., Добровольская Т. И., Борисов В. В., Дягтяренко А. В. Новая технология получения товарных продуктов из красных шламов // Состояние проблемы и направления использования в народном хозяйстве красного шлама: Сборник научных докладов // Николаев, 1998. – С. 23–30.

4. Котова О. Б. Адсорбофизические методы обогащения тонкодисперсного минерального сырья. – СПб.: Наука, 2000. – 80 с.

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ КИСЛОТНЫХ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИНОЗЕМА

А. В. Панов[1], А. С. Сенюта[1], А. Г. Сусс[1], Ю. А. Лайнер[2]

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

[2] ИМЕТ РАН им. А. А. Байкова, г. Москва, Россия

Введение

За последние годы наметилась устойчивая тенденция к падению предложения бокситового сырья на международном рынке с одновременным снижением его качества. Отечественные глиноземные заводы, расположенные в Сибири и Северо-Западном регионе, истощили традиционную собственную сырьевую базу или близки к этому пределу. Поставки алюминиевых руд с отдаленных месторождений или по импорту на эти предприятия ставят под вопрос их рентабельность ввиду постоянного роста затрат на фрахт и перевозку по железной дороге (рис. 1). Суммарная протяженность некоторых логистических потоков по схеме рудник – глиноземный завод – алюминиевый завод составляет около 15 тыс. км. Высокие политические риски в бокситодобывающих странах и вопрос сырьевой безопасности делают эту проблему еще более острой.

Рис. 1. Перевозки бокситов и глинозема
в рамках внутренних логистических связей ОК РУСАЛ

Между тем, вблизи электролизных заводов РУСАЛа в принципе существуют крупные запасы низкосортного сырья, включая техногенное (глины, низкосортные бокситы, минералы группы силлиманита, золы от сжигания углей и др.), которые не используются ввиду отсутствия рациональных технологий его переработки.

Перечисленные предпосылки делают задачу развития кислотных технологий весьма своевременной.

В бывшем СССР исследования по кислотным технологиям получения глинозема были прерваны в начале 90-х годов. Однако, рядом зарубежных исследователей в последнее время достигнут существенный прогресс в развитии кислотных методов, а новые экономические условия, особенно по транспортной составляющей, и сопоставление цен на глинозем от разных производителей на площадках алюминиевых заводов позволяют пересмотреть целесообразность применения кислотных технологий переработки низкосортных алюминиевых руд с акцентом на максимальное приближение к существующим электролизным заводам РУСАЛа новых сырьевых источников и производственных мощностей по их переработки на глинозем.

Таким образом, кислотные технологии позволяют существенно сократить транспортные расходы на перевозку сырья; увеличить комплексность его использования с получением чистых оксидов железа и кремния, извлечение редких и редкоземельных элементов. К недостаткам кислотных способов необходимо отнести использование

дорогостоящих кислотостойких аппаратов; сложности, возникающие при разделении жидких и твердых фаз из-за выделения сильно гидратированной кремнекислоты, которая плохо отделяется как от основного раствора, так и от промывных вод; получаемый глинозем по составу и физико-химическим свойствам отличается от глинозема, производимого щелочным способом.

За рубежом кислотные способы также интенсивно разрабатывались в 70–90-е годы прошлого столетия (Пешине, Алкан, ВАМИ, ИМЕТ РАН, Горное Бюро США, CSIRO и др. [1–4]).

Однако, все разработанные в тот период кислотные способы оказались нереализованными в промышленности в связи с недоработанностью аппаратурных решений и повышенным энергозатратами по сравнению с классическим способом Байера. За прошедшие годы предложен и промышленно апробирован в смежных отраслях металлургии и химии ряд технологических приемов, аппаратов и материалов, позволяющих вернуться к кислотным технологиям на новом уровне. Интерес к кислотным способам, как к более экономичной альтернативе спекательным технологиям производства глинозема, усилился в последние годы в связи с повышением транспортных расходов и желанием ряда стран иметь собственную сырьевую базу алюминиевой промышленности при отсутствии качественных бокситов.

1. Сернокислотные способы

Сернокислотные способы переработки небокситового сырья имеют важное преимущество перед другими, т.к. серная кислота является хорошим реагентом при выщелачивании породы. Для вскрытия исходной породы в сернокислотных способах используют различные приемы. Так, разложение алюминийсодержащего шлама ТОКа «Асарел» проводили путем сульфатизирующего спекания с сульфатом аммония. Было установлено каталитическое воздействие добавки щелочных сульфатов и серной кислоты на степень сульфатизации. Глины месторождения «Марина-Восток» предварительно подвергали прокалке, а затем сульфатизирующему спеканию с H_2SO_4. При оптимальных условиях достигнуто извлечение Al_2O_3 до 90%. Из летучей золы от сжигания пылеугольного топлива извлечение глинозема осуществлялось путем смешения золы с $CaCO_3$ или CaO с прокалкой при 1100°C. Оптимальное отношение $CaO : SiO_2 = 1{,}8$. Охлажденный до 350°C продукт выщелачивали серной кислотой при 90°C в течение 30 мин. Быстрое охлаждение продукта обжига способствовало его дезинтеграции и ускорению выщелачивания. Извлечение Al_2O_3 составило 99,4%.

Полученный раствор очищали от железа жидкостной экстракцией при помощи раствора ди- (2-этипгексал) фосфорной кислоты в керосине, повышая pH добавкой NH_4OH с 0,1 до 0,2. Другой путь получения чистого от железа раствора состоит в переводе Fe^{3+} в Fe^{2+} сернистым газом, взятым в количестве ~ 125% от стехиометрически необходимого, при 20–40°C. В период последующего нагрева раствора до 160°C начинается выделение гидролитического осадка основного сульфата алюминия. Раствор от сернокислого выщелачивания глин очищали от железа также осаждением преимущественно калиевого ярозита при гидролизе по реакции $3Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 12H_2O \rightarrow 6H_2SO_4 + K_2(OH)_{12} \cdot Fe_6(SO_4)_4$. Частично железо в ярозите было изоморфно замещено алюминием вследствие их совместного осаждения.

Очищенный от примесей раствор сульфата алюминия упаривали на 60%, кристаллизовали из него $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ и прокаливали при 1100°C, получая глинозем 99,9%, а образующиеся газы направляли на получение серной кислоты. Кристаллизация сульфата алюминия обычно дает мелкокристаллический продукт, который трудно отмыть от маточного раствора. Кроме того, он содержит на 1 моль $Al_2(SO_4)_3$ 18 молей H_2O, что требует значительных тепловых затрат. Регенерация серной кислоты из газов от разложения сульфата алюминия является достаточно сложным и энергоемким переделом. Поэтому ведутся работы по выделению основного сульфата алюминия гидролизом растворов сульфата алюминия при повышенных температурах. Исследован гидролиз раствора сульфата алюминия в автоклаве при температурах до 320°C с целью осаждения нерастворимого основного сульфата алюминия.

Серная и соляная кислоты были использованы в способе, разработанном фирмой Aluminium Pechiney, и получил название способ H^+. Этот способ изучен достаточно

детально. Фирмы Alcan (Канада) и Aluminium Pechiney провели совместные полупромышленные испытания на установке производительностью 15 т/сут Al_2O_3, показавшие возможность его промышленной реализации. Наиболее эффективно способ оказался применимым для отходов от добычи и обогащения каменного угля, содержащих остаточное количество углерода, энергия которого используется для прокалки породы. Рационально проводить сжигание отходов в кипящем слое при рабочей температуре 800–950 °С. При более высоких температурах снижается извлечение глинозема кислотами при выщелачивании золы, получаемой на ТЭС, из-за перехода метакаолинита в муллит. Полученная зола выщелачивается серной кислотой, и затем из раствора кристаллизуют сульфат алюминия, который в значительной степени загрязнен железом и другими примесями, а очистка сульфата алюминия затруднительна. Поэтому проводят обработку сульфатов соляной кислотой, после чего из раствора выкристаллизовывается шестиводный хлорный алюминий, при этом практически все примеси остаются в растворе. Отделенный от раствора хлористый алюминий подвергают термическому гидролизу, в результате чего получают глинозем и хлористый водород, возвращаемый в процесс. Такой глинозем имеет более низкое содержание примесей по сравнению с глиноземом, полученным по способу Байера. Перспективность способа H^+ определяется наряду с низкой стоимостью применяемых реагентов простотой проведения всех этапов при атмосферном давлении. Удельный расход энергии для получения глинозема из отходов среднего качества (теплотворная способность 7,5 МДж/кг) составляет 4500–5500 кВт·ч/т по сравнению с 6200–7700 кВт·ч/т при производстве глинозема из бокситов по способу Байера.

2. Азотнокислотные способы

Азотнокислотной переработке подвергали слюдяные остатки от переработки каолиновых глин, лейцитовые руды и концентраты, полученные магнитной сепарацией дробленой породы. Слюдянистые остатки прокаливали с целью дегидратации каолинита и повышения извлечения Al_2O_3. При выщелачивании прокаленных слюдяных остатков 7-молярной азотной кислотой при температуре кипения извлечение Al_2O_3 было 80–86%. В раствор после выщелачивания породы наряду с железом алюминия переходит оксид железа и другие примеси. Для удаления оксида железа из нитратного раствора алюминия использована жидкостная экстракция. Из исследованных экстрагентов (алкиламины, трибутилфосфат, Lix 64N, Kelex 120) только ди– (2-этипгексил) фосфорная кислота (Д2ЭГФК) экстрагирует Fe из нитратных растворов. Максимальное насыщение 15 и 30-процентным раствором Д2ЭГФК в керосине по железу достигает 11 и 22 г/дм^3 соответственно.

Из очищенного от примеси железа нитратного раствора алюминия кристаллизовали $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и разлагали его в кипящем слое. Температуру в кипящем слое поддерживали 200–800 °С. Продуктами термообработки являлись песчанистый глинозем и азотная кислота, конденсированная из отходящих газов. При переработке слюдяных остатков в полученном глиноземе содержалось до 4% оксидов щелочных и щелочноземельных металлов. Для их удаления предложено продукт разложения $Al(NO_3)_3 \cdot 18H_2O$ при 270–330 °С обрабатывать разбавленной HNO_3, в результате чего нитраты Mg, Na, K и Ca переходят на 99,5% в раствор. Глинозем из нитратных растворов можно выделить не только путем кристаллизации соли, но и гидролизом в автоклаве при температуре 250–350 °С и давлении 4,2 атм. По окончании гидролиза из автоклава извлекают аморфный оксид алюминия, который промывают, сушат и прокаливают при 750–1000 °С для получения кристаллического Al_2O_3.

3. Фторидные способы

В последнее время внимание исследователей привлекает переработка минерального сырья фторидными способами [5]. Еще недавно фториды использовали, в основном, в атомной промышленности для производства гексафторида урана, а в настоящее время крупнейшей областью использования фторидных технологий является производство фторполимеров. Широкое внедрение фторидных технологий в производство возможно только с развитием концепции замкнутого фторидного цикла, где фториды

будут являться реагентом, в среде которых проходит химический процесс с исключением их расхода.

Условием рентабельности фторидных технологий является использование фтора и фтороводорода в чистом виде или в виде более технологичного фторида и бифторида аммония.

Физико-химические основы процессов переработки минерального сырья с помощью фторидов аммония заключаются в различии свойств фторметаллатов аммония. Как правило, некоторые фториды являются летучими и при нагревании испаряются или сублимируются, отделяясь от основной массы. Другие фториды являются растворимыми и могут выщелачиваться из массы, подвергнутой фторированию. Некоторые фториды подвергаются пирогидролизу или имеют различные pH-осаждения.

Таким образом, после фторирования в расплаве фторида аммония получают смесь фторидов и фторметаллатов аммония. Варьируя различиями в физико-химических свойствах фторидов и фторметаллатов аммония, можно подобрать режимы для полного разделения минеральной смеси на индивидуальные компоненты.

Проведена проверка фторидной технологии переработки каолина Положского месторождения Запорожской области (Украина) с целью комплексного извлечения глинозема, кремнезема и других компонентов. В качестве фторирующего реагента использовали бифторид аммония NH_4HF_2. Применение NH_4HF_2 в отличие от фтора, фтористого водорода и плавиковой кислоты при нормальных условиях не представляет существенной экологической опасности и становится сильным фторирующим реагентом при нагревании. В основе фтороаммонийного цикла лежит возможность регенерации фторирующего агента. Доказано, что использование фторидов аммония позволяет вовлечь в химический передел сложно вскрываемые, спекшиеся силикатные породы и шлаки многих производств. Возможность полной регенерации фторидов аммония предопределяет высокие экономические показатели технологии.

Развитие процессов фторирования осуществляется по пути совершенствования реакций с участием фтора, фтористого водорода и фтористоводородной кислоты, применения разнообразных методов физической активации реакций фтора и газообразных фторидов, однако, в целом эта технология применительно к получению глинозема находится в самом начале своего развития.

4. Солянокислотные способы

В последние годы большое внимание уделялось солянокислотной переработке отходов обогащения углей, глин, лигнитов и других. Измельченную (–0,5 мм) породу прокаливали при 750–800 °С в течение 50 мин. для превращения каолинитов в метакаолинит, который лучше вскрывается при солянокислотной обработке. Выщелачивание проводили 20–26-процентной HCl при 10-процентном избытке в течение 4–6 ч. при 110 °С. Извлечение Al_2O_3 составило 85 %. Ход кривых извлечения Al_2O_3 из глины месторождения штата Джорджия (США) во времени показал, что реакция выщелачивания имеет нулевой порядок. Константы скорости реакции равны 0,105 и 0,095 мин.$^{-1}$ для концентраций HCl 23 и 26% соответственно. Скорость выщелачивания глины, прокаленной в аппарате кипящего слоя, была на 50 % выше, чем при прокалке в муфельной печи.

Для повышения извлечения и скорости растворения Al_2O_3 из сырья выщелачивание HCl проводили в присутствии фторсодержащих соединений – CaF_2, Na_2SiF_6, или H_2SiF_6.

Полученный после выщелачивания фильтрат обрабатывали газообразным HCl с осаждением кристаллов $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ крупностью 0,25–0,4 мм, т.к. растворимость $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ уменьшается с ростом концентрации HCl в растворе. Для очистки соли от примесей проводили перекристаллизацию, в процессе которой из маточника выделяли $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и $2KCl \cdot FeCl3 \cdot H_2O$. Для лучшего отделения железа можно использовать и другие приемы. Так, предложено глину, прокаленную в обычных условиях, обрабатывать HCl, концентрация которой ≥36 %, при температуре 90–95 °С, в течение 1–2 ч. Во время обработки через реактор пропускают газообразный HCl, чтобы концентрация HCl в растворе, находящемся в реакторе, была ≥ 36 %. В этих условиях из глины выщелачиваются преимущественно примеси: Fe_2O_3, MgO, P_2O_5,

K_2O, CaO, а $AlCl_3$ переходит в раствор лишь в небольшом количестве (3–5 %). Остаток от выщелачивания содержит $AlCl_3$ и SiO_2. Его обрабатывают при повышенной температуре водой или HCl с концентрацией ~ 26 % для перевода $AlCl_3$ в раствор, из которого выделяют чистые кристаллы $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

Эффективная очистка растворов алюминия от железа достигнута экстракцией. Из испытанных первичных, вторичных и третичных аминов был выбран в качестве экстрагента Fe^{3+}, из растворов HCl – третичный алкиламин марки «alamine 336». Возможно, из солянокислотных растворов алюминия вести экстракционную очистку таким образом, чтобы в начале на первой ступени при малом отношении объема органической фазы к водной в органический раствор перевести только ионы Fe^{3+}, а на второй ступени из водного раствора экстрагировать Al^{3+}. Возможна коллективная жидкостная экстракция этих ионов и их селективная реэкстракция. Сначала из органического раствора извлекают весь Al^{3+} при помощи минеральной кислоты концентрацией 2–6 н., а реэкстракцию Fe^{3+} ведут кислотой концентрацией 4–12 н. Очистку от железа солянокислых растворов алюминия, полученных при переработке глин месторождения «Главанак», осуществляли экстракцией эфиром алкилсульфоновой кислоты. Эффективность экстрагента исследована на реальных растворах, при этом установлен необходимый модуль-отношение оксида алюминия к оксиду трехвалентного железа для последующей их переработки с получением чистой Al_2O_3. Небольшие количества F^-, которые попадают в раствор при введении фторсодержащих соединений для повышения извлечения Al_2O_3 из сырья при солянокислотном выщелачивании, мало влияют на экстрацию Fe^{3+} алкиламином из солянокислых растворов.

После очистки солянокислых растворов алюминия от примесей тем или иным способом кристаллизуют $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ путем введения HCl до концентрации 9–11 М. Кристаллы $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ промывают концентрированной HCl и прокаливают при 700 °С, получая Al_2O_3 чистотой > 99 %, пригодный для производства алюминия, и газообразный HCl, возвращаемый снова в процесс. Подсчитано, что энергозатраты в солянокислом способе переработки небокситового сырья составляют 25 мДж/кг Al_2O_3, из которых 15 МДж идет на термическое разложение солей алюминия и 5 МДж – на активацию глины.

Для оценки в условиях США переработки небокситового сырья различными способами фирмы Kaiser Aluminium и Kaiser Engineering провели сравнительную оценку технологий, капитальных вложений и производственных затрат по шести процессам: 1) HNO_3-выщелачивание глин, 2) HCl-выщелачивание глин с кристаллизацией $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ при упаривании, 3) то же при барботировании газообразного HCl, 4) H_2SO_4-выщелачивание глин, 5) спекание анортозита с известняком, 6) обжиг алунита с последующим выщелачиванием КОН. В процессах 1, 2 и 3 с цепью разложения каолинита перед выщелачиванием проводили прокалку при 750 °С, а полученные нитраты и хлориды алюминия переводили в Al_2O_3 при нагреве солей до 950 °С. Основная проблема – коррозия материалов, особенно в кислотных парах на стадии разложения солей. В процессе 3 энергетические затраты минимальны, поэтому он является наиболее реальной альтернативой способа Байера. В процессе 4 основными проблемами являются низкий выход Al, трудность отделения соли от маточника, диспропорционирование основного сульфата при декомпозиции, загрязняющее Al_2O_3 серой. С учетом высоких капитальных затрат процесс 4 нельзя признать перспективным. Процесс 5 – наиболее энергоемкий, требует больших капитальных и производственных затрат, даст большое количество шлама $2CaO \cdot SiO_2$. Процесс 6 требует умеренных энергетических затрат, допускает комплексное извлечение компонентов. С экономической точки зрения наиболее перспективным оказался процесс 3. По сравнению с ним превышение стоимости для процессов 1/2/4/5/6 составляет (в долл./т Al_2O_3 в год): по капитальным затратам 319,4/137,6/565,5/407,5/337,9, по производственным расходам 74,5/29,5/39,5/54,5/13,4.

Заключение

Рост интереса к кислотным способам получения глинозема из низкосортного сырья, наблюдаемый в ряде стран, обусловлен желанием создать собственную сырьевую базу алюминиевой промышленности и ожидаемым преимуществом гидрохимических кислотных перед спекательными щелочными способами переработки такого

сырья по капитальным и эксплуатационным затратам в свете последних достижений в развитии технологий и аппаратуры в смежных отраслях промышленности.

Оценивая преимущества и недостатки кислотных технологий получения глинозема, можно сделать вывод о наибольшей перспективности солянокислотного способа по сравнению с прочими направлениями из следующих соображений.

В солянокислотном способе легче всего осуществляется регенерация соляной кислоты по сравнению с серной и азотной, которая сводится к улавливанию HCl водой после термогидролиза кристаллов хлористого алюминия и железа, и дальнейшему ее использованию для высаливания кристаллов хлористого алюминия или выщелачивания алюминийсодержащего сырья, в то время, как для регенерации серной кислоты необходимо осуществить полный цикл производства, включая окисление сернистого ангидрида в серный ангидрид, абсорбцию серного ангидрида и др. операции. Такая регенерация серной кислоты является дорогостоящей операцией, также и азотной кислоты. Обезжелезивание солянокислых растворов в настоящее время достаточно хорошо отработанно путем экстракции изопропиловым эфиром или высаливанием кристаллов хлористого алюминия хлористым водородом, а также сочетанием двух указанных способов. Очистка, например, сернокислотных растворов проводится путем электролитической очистки сульфатных растворов от железа в электролизерах с проточным ртутным катодом, на котором оседает металлическое железо; либо химической очисткой путем ввода в раствор сульфата марганца и озона для выделения железа в виде железо-марганцевого комплекса; либо переводом железа в закисное соединение путем продувки сернистого газа через раствор, обработкой раствора железной или алюминиевой стружкой и др., т.е. более сложными приемами, чем очистка солянокислотных растворов. Солянокислые растворы наиболее агрессивны, поэтому аппаратура из металлических сплавов практически не применима. Но в последние годы разработаны коррозионно-стойкие материалы, которые достаточно хорошо зарекомендовали себя в условиях высоких температур и концентраций.

Целесообразно обновить собственные и зарубежные достижения в области развития солянокислотных способов с учетом современного уровня техники и возобновить исследования в этом направлении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лайнер Ю.А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами. М: Наука, 1982. с. 208.

2. Лайнер Ю.А. Производство глинозема. Металлургия цветных металлов. Том 16, ВИНИТИ. М., 1986. С. 175.

3. Резниченко В.А., Лайнер Ю.А. Комплексная переработка небокситового алюминийсодержащего сырья. Ин-т «Цветметинформация», М. 1985. С. 52

4. Пустильник Г.Л., Певзнер И.З. Кислотные способы переработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья. Ин-т «Цветметинформация», М. 1978. С. 53

5. Римкевич В.С., Маловицкий Ю.Н., Пушкин А.А., Еранская Т.Ю. Фторидный способ комплексной переработки каолиновых концентратов: Сб. докладов III международного конгресса «Цветные металлы – 2011 г.». Красноярск, 2011. С. 151–159.

ОСОБЕННОСТИ ОБЖИГА И ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ВЫСОКОКАРБОНАТНЫХ БОКСИТОВ СУБР'а

А. Г. Сусс, А. В. Панов, А. А. Дамаскина, И. В. Паромова, А. Н. Федяев, Д. В. Финин

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

Резюме

Переработка на глинозем трудновскрываемых диспоровых бокситов с Северо-Уральского бокситового рудника (СУБР'а) с повышенным содержанием карбонатов, сульфидов, двухвалентного железа, органики требует жестких температурно-концентрационных режимов на целом ряде переделов (выщелачивание, выпарка), что приводит к значительному объему спекательной ветки для термической каустификации рыжей соды, существенным удельным потерям щелочи с содосульфатной смесью и др. Все это ведет к повышенному удельному расходу тепла, низкой эффективности оборота щелочей в цикле Байера и др.

В работе в лабораторном масштабе изучены режимы обжига СУБР'а позволяющие: снизить уровень карбонатов до содержания CO_2 не более 1 масс. %; перевести весь агрессивный сульфид в сульфат с частичной десульфуризацией на 30 % и более; выжечь органику, перевести закисное железо в окисную форму или магнетит; снизить влажность с 7–8 % до 0; перевести весь бемит и диаспор в активную альфа-форму, что изменяет технологические свойства кальцинированного боксита в Байеровском процессе применительно к условиям БАЗ'а.

Введение

Технологическая целесообразность облагораживающего обжига бокситов с повышенным содержанием вредных примесей, в том числе серы, кремневки, карбонатов, органики изучена в многочисленных работах [1–3]. Как правило, реализацию данной технологии сдерживает высокий расход тепла на обжиг, по своей величине сопоставимый с расходом на производство глинозема из гиббситовых бокситов по способу Байера. Поэтому для легковскрываемых гиббситовых бокситов кондиционирование не нашло широкого применения.

Несколько отличная картина наблюдается при кондиционировании трудновскрываемых диаспоровых бокситов. В целом ряде работ, проводимых в 50–70-е годы 20-го века, силами сотрудников ВАМИ, УПИ, Уральского и Богословского алюминиевых заводов было установлено, что дробленный до крупности минус 30 мм боксит может быть обожжен в стационарных печах кипящего слоя без признаков пережога или в трубчатых вращающихся печах при температуре 600–750 °С в течении 10–15 минут [4–5]. Проведенный в 1976 году в опытно-заводских условиях подбор оптимального режима обжига крупнокускового СУБР'а (∅ 2–20 мм) в «Печи КС – решетка» производительностью 0,3 т/час показал, что до 55 % серы, представленной пиритом или марказитом (FeS_2), удаляется [6]. Карбонаты, представленные в основном кальцитом и частично сидеритом (~ 20 %), удаляются в основном за счет разложения сидерита, термически диссоциирующего уже при ~ 500 °С.

По результатам проведенного обжига бокситов были сделаны выводы, что:

- основной фазой обожженных бокситов является α-Al_2O_3, образующийся из диаспора и бемита. Альфа-глинозем в зависимости от режимов обжига получается в виде активной формы, вскрывающейся при более «мягких» режимах, чем диаспор. При более жестких режимах обжига образуется достаточно упорный α-Al_2O_3, по своим технологическим показателям близкий к диаспору. Такой механизм разложения основного глиноземсодержащего минерала является принципиальных отличий диаспоровых бокситов от гиббситовых. В последних при термическом разложении гиббсита образуется целый ряд легко выщелачиваемых окислов глинозема (каппа, тетта, гамма и др.);

- шамозит (идеальная формула $4FeO \times Al_2O_3 \times 3SiO_2 \times 4H_2O$). При нагревании закисное железо (Fe^{-2}), содержащееся в шамозите, постадийно окисляется до трехвалентного, кристаллогидратная влага удаляется в две стадии, и при температуре ~ 740 °С образуется оливино-подобная структура [(Mg, Fe) SiO_4], достаточно устойчивая к выщелачиванию [1];
- пирит и марказит FeS_2 в условиях умеренного доступа кислорода воздуха при 350–500 °С постадийно диссоциируют на S и FeS. В дальнейшем при 650–700 °С сера окисляется до сернистого ангидрида (SO_3) и удаляется с отходящими газами, а FeS окисляется до сульфата закисного или окисного железа, а при частичном удалении серы – до магнетита или гематита.

В подобранных режимах обжига (650–750 °С, время выдержки 10–15 минут) не решался один из основных вопросов боксита СУБР'а – снижение уровня карбонатов до приемлемого уровня $CO_2 \leq 1$ масс. %.

В последние годы в технической литературе появилось большое количество публикаций китайских исследователей по кондиционирующему обжигу диаспоровых высококремнистых бокситов КНР, в которых делается упор на модифицирование кремнеземсодержащих минералов для снижения потерь щелочи при выщелачивании. Рассматриваются различные варианты от разложения каолинита на аморфный глинозем, кремнезем и метакаолинит до муллитизирующего обжига, при котором образуется устойчивый к выщелачиванию муллит (идеальная формула $3Al_2O_3 \times 2SiO_2$). Принципиальным отличием от ранее проведенных исследований является использование при обжиге микроволнового излучения, что существенно снижает энергозатраты на данный процесс.

В выполненной нами работе в качестве основных целевых параметров были приняты обжиг боксита до содержания $CO_2 \leq 1$ масс. % и возможность существенного снижения параметров выщелачивания по конечному каустическому модулю, температуре выщелачивания или концентрации выщелачивающего раствора.

Методика постановки опытов

Исследования по определению оптимальных условий спекания проводились на двух пробах боксита СУБР'а марки ВКБ (высоко-карбонатный боксит) и марки ГБ-1. Выщелачивание проводилось на заводском оборотном растворе.

Обжиг проводился в лабораторной печи с силлитовыми нагревателями с нерегулируемой атмосферой.

Химический и минеральный составы проб приведены в табл. 1 и 2 соответственно.

Таблица 1

Химический состав образцов бокситов СУБР'а, использованных в работе, по данным ЦЗЛ БАЗ'а и ФХО ИТД ГП

Элемент		Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	FeO	CaO	п.п.п., в т.ч.	$C_{общ}$	$C_{орг}$	CO_2	S	μ_{si}
ВКБ	ИТЦ	42,2	3,0	18,2	1,8	3,7	12,8	18,6	2,94	0,32	10,1	0,44	14,1
	БАЗ	43,95	3,15	17,8	н/д	н/д	12,52	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	13,95
ГБ-1	ИТЦ	50,2	3,3	18,8	1,9	3,7	7,2	15,8	1,75	0,3	6,0	0,68	15,2
	БАЗ	52,43	3,19	21,45	н/д	н/д	4,53	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	16,4

Боксит ВКБ характеризуется очень высоким содержанием CO_2 достигающим 10,1 масс. %.

По данным полуколичественного рентгенофазового анализа, глинозем в пробах представлен, в основном, диаспором с небольшой примесью бемита, карбонаты содержатся в виде кальцита, кремнезем представлен шамозитом (табл. 4).

Серосодержащий минерал присутствует в количестве ниже уровня чувствительности метода (< 1,5 масс. %).

[1] С. И. Бенеславский. Минералогия бокситов: изд. 2-е. М.: Недра, 1974. 169 с.
Л. А. Пашкевич, В. А. Броневой, И. П. Краус. Термография продуктов глиноземного производства. М.: Металлургия, 1983. 128 с.

Таблица 2

Минеральный состав проб боксита СУБР'а, использованных в работе

Боксит	Породообразующие и примесные минералы, характеристический пик d/n / интенсивность имп./сек.				
	Диаспор, 3,99 Å	Бемит 6,10 Å	$CaCO_3$ 3,035 Å	Гематит 2,69 Å	Шамозит 7,02 Å
ВКБ	375	55	450	160	40
содержание минерала в боксите, масс. %	42,0	6,1	22,9	10,0	10,72
ГБ-1	750	35	370	240	65
содержание минерала в боксите масс. %	54,8	2,71	13,2	10,6	10,72

Для определения оптимальных условий обжига диаспоровых бокситов СУБР'а, при которых обеспечивается снижение или удаление вредных примесей, были проведены следующие опыты в диапазоне температур:

– проба ВКБ от 500 до 900 °С с шагом 50 градусов;

– проба ГБ-1 от 700 до 900 °С с шагом 50 градусов;

время экспозиции 0,5 и 1 час.

Полученные результаты

Результаты рентгенофазового анализа позволяют сделать вывод, что для боксита ВКБ при температуре 600 °С диаспор полностью переходит в α-Al_2O_3. При температурах 700–750 °С начинает диссоциировать кальцит, причем увеличение времени обжига до 1 часа способствует глубине протекания данного процесса. При 800 °С кальцит разлагается полностью (табл. 3).

Для боксита ГБ-1 поведение минералов, входящих в состав боксита, при обжиге аналогично поведению минералов, входящих в состав пробы ВКБ (табл. 4).

Таблица 3

Фазовый состав прокаленного высококарбонатного боксита СУБР (ВКБ), прокалка в брикетах 10 × 20 мм

№ п/п	Темп-ра обжига, °С	Время час.	Диаспор 3,99 Å	α-Al_2O_3 2,085 Å	$CaCO_3$ 3,035 Å	CaO 2,40 Å	Гематит 2,69 Å	Бемит 6,10 Å	Шамозит 7,02 Å
1	500	0,5	80	1555	5430	–	950	120	70
2	600	0,5	едва следы	1535	3815	–	1000	–	–
3	700	0,5	–	1440	4190	следы	1095	–	–
4	700	1	–	1415	1435	690	1180	–	–
5	750	0,5	–	1390	1440	930	1160		
6	750	1	–	1315	70	1210	1175	–	–
7	800	0,5	–	1260	–	1520	1220	–	–
8	800	1	–	1340	–	1470	1255	–	–
9	850	0,5	–	1350	–	1230	1290	–	–
10	850	1	–	1380	–	1625	1265	–	–
11	900	0,5	–	1370	–	1540	1250	–	–
12	900	1	–	1420	–	1550	1294	–	–

Примечания:

В пробе 1, прокаленной при 600 °С в течение 0,5 часа, присутствует α-кварц и, возможно, следы доломита и перовскита.

В пробе 3, прокаленной при 700 °С в течение 0,5 часа, возможны следы доломита и перовскита.

В пробе 7, прокаленной при 800 °С, возможны следы перовскита и алюмосиликата кальция.

В пробе 11, прокаленной при 900 °С в течение 0,5 часа, наблюдается немного алюмосиликата кальция и магнетита.

Таблица 4

Фазовый состав прокаленного боксита СУБР (ГБ-1) прокалка в брикетах 10×20 мм

№ п/п	Тем-ра обжига, °С	Время, час.	Диаспор 3,99 Å	α-Al_2O_3 2,085 Å	$CaCO_3$ 3,035 Å	CaO 2,40 Å	Гематит 2,69 Å	Бемит 6,10 Å	Шамозит 7,02 Å
15	700	0,5	–	1965	2126	следы	1380	–	–
16	700	1	–	1830	890	460	1425	–	–
17	750	0,5	–	1870	760	370	1425	–	–
18	750	1	–	1525	180	365	1175	–	–
19	800	0,5	–	1820	230	555	1500	–	–
20	800	1	–	1755	–	625	1480	–	–
21	850	0,5	–	1870	–	770	1540	–	–
22	850	1	–	1810	–	740	1535	–	–
23	900	0,5	–	1535	–	620	1300	–	–
24	900	1	–	1645	–	695	1460	–	–

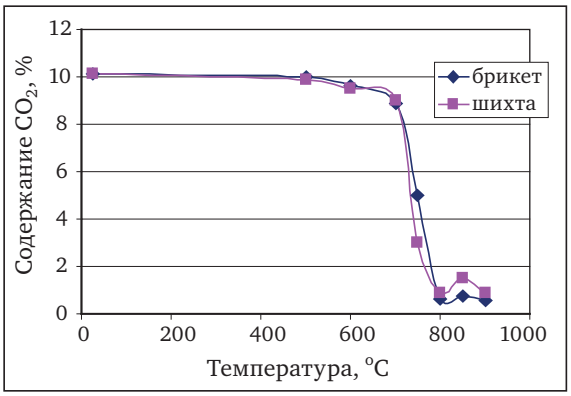
По результатам рентгенофазового анализа можно сделать вывод, что:

• для боксита ВКБ при 750 °С и выдержке 0,5 часа значительно снизилось содержание кальцита (~ в 5 раз), при выдержке 1 час кальцита остались следы, при 800 °С и выдержке 30 минут кальцит полностью термически диссоциировал по реакции:

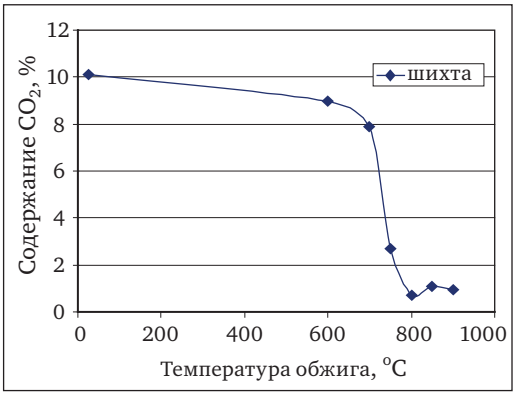
$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2\uparrow$$

• для боксита ГБ-1 также оптимальной для обжига является температура 750–800 °С.

На рис. 1 и 2 представлены зависимости удаления CO_2 из проб бокситов от температуры и времени выдержки.



а) Обжиг боксита ВКБ, время выдержки 0,5 часа



б) Обжиг боксита ВКБ, время выдержки 1,0 час

Рис. 1. Зависимость удаления CO_2 от температуры при выдержке 0,5 часа и 1 час при обжиге боксита ВКБ

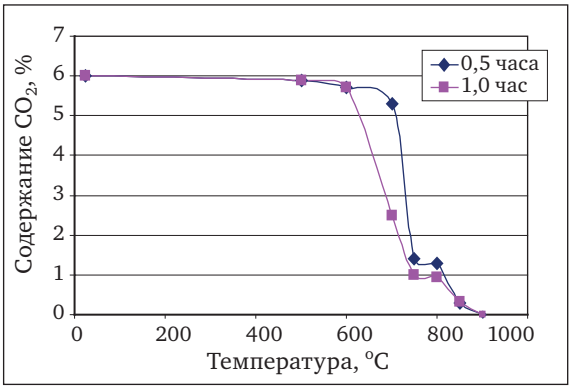


Рис. 2. Зависимость удаления CO_2 от температуры при выдержке 0,5 и 1,0 час при обжиге боксита ГБ-1

Сера в исследуемых пробах боксита СУБР содержится в виде минерала пирита. Известно, что при нагревании чистого пирита на термограмме наблюдается два термических эффекта:

- при температуре 300–560 °С происходит диссоциация на FeS и S, окисление до Fe_2O_3 или $Fe(SO)_4$, или $Fe_2(SO_4)_3$ в зависимости от дисперсности образца и доступа воздуха;
- при температуре 650–670 °С происходит разложение образовавшихся соединений.

В таблицах 5 и 6 приведены результаты поведения серы при обжиге.

Таблица 5

Поведение серы при обжиге боксита ВКБ

Температура обжига, °С	$\tau_{обж}$ мин.		$S_{общ}$ (с окислением) расчет на SO_3	S^{2-},%
ВКБ не прок.	–	–	1,6	0,63
500	30	брикет	1,3	0,25
	30	шихта	1,3	0,31
600	30	брикет	1,4	0,10
	30	шихта	1,2	0,06
700	30	брикет	1,4	0,02
	30	шихта	1,3	0,04
750	30	брикет	1,6	0,11
	30	шихта	1,5	0,13
800	30	брикет	1,4	0,08
	30	шихта	1,3	0,06
850	30	брикет	1,6	0,19
	30	шихта	1,5	0,07
900	30	брикет	1,6	0,11
	30	шихта	1,5	0,06
700	60	шихта	1,5	0,14
750	60	шихта	1,5	0,11
800	60	шихта	1,5	0,02
850	60	шихта	1,5	0,00
900	60	шихта	1,5	0,00

Таблица 6

Поведение серы при обжиге боксита ГБ-1

Температура обжига °С	$\tau_{обж}$ мин.		$S_{общ}$ (с окислением) расчет наSO_3	S^{2-},%
ГБ-1 не прок.	–	–	2,3	0,84
700	30	шихта	1,8	0,21
750	30	шихта	1,7	0,14
800	30	шихта	1,8	0,09
850	30	шихта	1,7	0,00
700	60	шихта	1,6	0,05
750	60	шихта	1,7	0,00
800	60	шихта	1,7	0,00
900	60	шихта	1,7	0,00
850	60	шихта	1,9	0,00

Анализ данных показывает, что при 500–600 °С наблюдаются окисление двухвалентной серы и при дальнейшем нагревании происходит удаление серы из процесса в виде SO_3.

В случае ВКБ удаление серы произошло на 20%, в случае ГБ-1 – на 30%. Невысокий процент удаления серы, возможно, связан с содержанием в пробах активного оксида кальция и образованием в обожженном боксите $CaSO_4$.

С целью определения возможности переработки обожженных бокситов СУБР'а в ветви Байера были проведены исследования по их выщелачиванию.

Исследования проводились применительно к условиям работы БАЗ'а: температура 235 °С, время выдержки 1,5 часа, $\alpha_к$ = 1,6. Затем исследовалась возможность снижения температуры выщелачивания до 225 °С.

Для выщелачивания использовался заводской оборотный раствор БАЗ'а, который был разбавлен с учетом влаги натурального боксита и острого пара идущего на нагрев следующего состава, г/дм^3: $Na_2O_{об}$ = 253,9; $Na_2O_у$ = 18,03; $Na_2O_к$ = 235,87; Al_2O_3 = 136,7; SiO_2 = 0,81; $\alpha_к$ = 2,84; μ_{Si} = 169

Данные по выщелачиванию бокситов ВКБ и ГБ –1 представлены в табл. 7–10.

Таблица 7

Химический состав растворов после выщелачивания проб ВКБ

№ опы-та	Боксит	Условия выщелачив.		Состав алюминатного раствора, г/дм^3						
		Т, °С	время, час.	$Na_2O_о$	$Na_2O_у$	$Na_2O_к$	Al_2O_3	SiO_2	$\alpha_к$	μ_{Si}
1	СУБР (ВКБ) не прокален.	235	1,5	251,2	42,71	208,49	207	1,07	1,66	194
2	СУБР (ВКБ) 700 °С (0,5 час.)			247,3	36,31	210,99	211,6	1,21	1,64	175
3	СУБР (ВКБ) 800 °С (0,5 час.)			251,2	22,96	228,24	226,7	0,83	1,66	273
4	СУБР (ВКБ) не прокален.	225	1,5	253,2	39,8	213,40	208,1	1,095	1,69	190
5	СУБР (ВКБ) 700 °С (0,5 час.)			251,2	35,4	215,82	212,9	1,13	1,67	188
6	СУБР (ВКБ) 800 °С (0,5 час.)			247,3	24,4	222,90	222,0	0,88	1,65	252
7	СУБР (ВКБ) 700 °С (1 час.)	235	1,5	247,32	30,41	216,91	222,81	1,205	1,60	185
8	СУБР (ВКБ) 800 °С (1 час.)			247,32	20,18	227,14	225,35	0,708	1,66	318

Таблица 8

Результаты выщелачивания пробы ВКБ

№ опыта	Усл. опыта		Химический состав шлама, масс. %											Извлечение Al_2O_3, %		
	Т, °С	τ, ч	ппп	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	P_2O_5	MgO	Na_2O	SO_3	$\frac{Na_2O}{SiO_2}$	Теор.	Факт	С учетом обеск
1	235	1,5	15,1	5,8	11	34,9	3,3	25,2	1,1	0,75	0,94	0,56	0,162	92,89	86,41	86,47
2			12,5	5,8	9,9	37,5	3,6	26,5	1,2	0,82	1,3	0,54	0,224	93,89	89,1	89,37
3			11,4	6,3	12	38,2	3,6	25,5	1,2	0,75	0,42	0,26	0,067	92,97	87,08	86,83
4	225	1,5	15,4	5,5	11,4	36,3	3,5	24,7	1,1	0,76	1	0,81	0,182	92,89	86,46	86,62
5			13,2	5,7	9,7	37,3	3,5	26,1	1,2	0,92	1,5	0,58	0,263	93,89	89,26	89,46
6			12,3	5,9	11,7	37,1	3,5	26,2	1,1	0,85	0,37	0,38	0,063	92,97	86,85	86,45
7	235	1,5	12,3	5,8	11,7	37	3,6	26,2	1,2	0,92	1	0,34	0,172	93,91	87,08	87,39
8			12,3	6,6	12,7	36,2	3,5	25,9	1,1	0,67	0,48	0,36	0,073	93,49	85,42	86,48

Таблица 9

Фазовый состав шламов от выщелачивания высококарбонатного боксита СУБР'а (ВКБ)

№ опыта	Боксит	Условия выщелачив.		Гематит 2,69 Å	Шамозит 7,02 Å	Г/гранат 5,10 Å	$Ca(OH)_2$ 2,63 Å	$CaCO_3$ 3,035 Å	Диаспор 3,99 Å	Магнетит 2,96 Å	α-Al_2O_3, 2,085 Å
		T, °C	τ, час.								
1	СУБР (ВКБ) не прокален.	235	1,5	1640	300	295	675	715	70	80	–
2	СУБР (ВКБ) 700°С (0,5 ч.)			2030	–	320	700	145	–	следы	60
3	СУБР (ВКБ) 800°С (0,5)			1840	–	435	120	–	–	90	100
4	СУБР (ВКБ) не прокален.	225	1,5	1740	275	240	675	1065	110	60	–
5	СУБР (ВКБ) 700°С (0,5 ч.)			2120	–	324	680	270	–	следы	80
6	СУБР (ВКБ) 800°С (0,5 ч.)			1810	–	450	195	–	–	50	60
7*	СУБР (ВКБ) 700°С (1 ч.)	235	1,5	1940	–	310	430	85	–	–	м/б следы
8*	СУБР (ВКБ) 800м (1 ч.)			2285	–	530	160	–	–	–	следы

Примечание: в пробе № 7 присутствует гематит, г/гранат, $Ca(OH)_2$, кальцит, возможно, гидротитанат Са, перовскит, и едва следы ГАСН'а, возможно едва следы α-Al_2O_3; В пробе № 8 присутствует гематит, г/гранат, $Ca(OH)_2$, следы α-Al_2O_3 и перовскита, едва следы ГАСН'а.

Следует отметить, что во всех шламах от выщелачивания бокситов ВКБ присутствует значительное количество гидрограната, обусловленное высоким содержанием оксида кальция в исходном боксите ВКБ и повышением его активности в процессе обжига. В результате этого кремневый модуль алюминатного раствора от выщелачивания боксита ВКБ, обожженного при 800°С, составляет 318 единиц, и все обескремнивание прошло через гидрогранат кальция, ГАСН в шламе содержится в следовых количествах, и наблюдается достаточно низкое натрий-кремневое отношение.

Таблица 10

Расходные показатели при выщелачивании обожженных проб ВКБ

№ опыта	Боксит	Усл. выщел.		Технологические показатели,%			
		T, °C	τ, час.	Выход шлама, т/т Al_2O_3	Расходный коэф-т боксита, обож./сырого, т/т Al_2O_3	Потери 100% NaOH*, кг/т	Потери массы при обжиге боксита, %
1	СУБР (ВКБ) не прокален.	235	1,5	1,47	2,81	33,11	–
2	СУБР (ВКБ) 700°С (0,5 час.)			1,26	2,42/2,73	35,73	13
3	СУБР (ВКБ) 800°С (0,5 час.)			1,27	2,28/2,66	22,62	16,07
4	СУБР (ВКБ) не прокален.	225	1,5	1,42	2,83	35,40	–
5	СУБР (ВКБ) 700°С (0,5 час.)			1,27	2,41/2,72	39,24	13
6	СУБР (ВКБ) 800°С (0,5 час.)			1,33	2,29/2,65	21,59	16,07
7	СУБР (ВКБ) 700°С (1 час.)	235	1,5	1,30	2,30/2,67	31,37	16,0
8	СУБР (ВКБ) 800°С (1 час.)			1,36	2,27/2,67	22,73	17,6

Примечание: * С учетом 12 кг NaOH (100%) на механические потери.

Кроме того, были проведены дополнительные исследования по обжигу и последующему выщелачиванию боксита СУБР'а байеровского качества с повышенным содержанием карбонатов.

Лабораторные эксперименты велись на достижение следующих показателей:

- обжиг на режим, при котором из боксита удаляется не менее 90 % CO_2;
- выщелачивание на пониженную температуру до значения, при которой извлечение глинозема снижается не более чем на 10 % от теоретически возможного;
- снижение расчетного каустического модуля (на который ведется дозировка боксита) до минимально возможной величины, при которой извлечение глинозема снижается не более чем на 10 % от теоретически возможного.

На основании проб, предоставленных Департаментом технологии глиноземного производства БАЗ'а, и данных, полученных от геологической дирекции СУБР'а, была приготовлена механическая смесь, состоящая из боксита ГБ-1 и ВКБ в соотношении ГБ : ВКБ = 3 : 1 (по массе). Состав исходных проб боксита и смеси приведен в табл. 11.

Таблица 11

Химический состав сырых исходных бокситов

Боксит	Химический состав шлам боксита, масс. %							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	P_2O_5	CaO	MgO	Na_2O
СУБР ГБ исх. не прокален	3,0	48,3	19,5	1,9	0,5	7,4	0,63	0,2
СУБР (ВКБ) не прокален.	3,0	37,9	15	1,5	0,46	17	0,58	0,16
смесь ГБ: ВКБ 3: 1 по массе	3,0	47,0	19,3	1,8	0,5	8,5	0,63	0,2

Боксит	Химический состав шлам боксита, масс. %						
	K_2O	V_2O_5	Cr_2O_3	MnO	SO_3	ппп	в т.ч. CO_2
СУБР ГБ исх. не прокален	<0,15	0,02	0,02	0,02	3,5	16	6
СУБР (ВКБ) не прокален.	<0,15	<0,015	<0.02	0,01	3,7	21,2	11,2
смесь ГБ: ВКБ 3: 1 по массе	<0,15	0,02	0,2	0,02	3,3	16,1	7,8

Полученная смесь примерно соответствует бокситу, который будет добываться с 2013 года на шахте Черемуховская-глубокая при отсутствии селективного разделения.

Для проверки влияния крупности помола исходная проба была растерта до крупности:

- 100 % меньше 1000 мкм;
- 100 % – 600 мкм;
- 100 % меньше 160 мкм.

Обжиг проводился в температурном диапазоне от 700 до 850 °С с шагом 50 градусов. Полученные данные показали, что в узком диапазоне в условиях стационарной печи загрубление помола практически не сказывается на термической диссоциации кальцита ($CaCO_3$). При температуре обжига 750 °С вне зависимости от времени выдержки и крупности весь диоксид углерода удаляется на более чем 90 %. Поэтому эта температура была взята за основу при наработке проб для выщелачивания.

При всех температурах обжига реакция дегидратации бемита и диаспора проходила во всех случаях с образованием низкотемпературной модификации альфа-Al_2O_3, в которой остается до ~0,5 масс. % структурно связанной влаги.

Весь пирит, содержащийся в боксите, при выбранных режимах обжига в стационарной печи с нерегулируемой окислительной атмосферой, разлагается с образованием магнетита. При этом происходит окисление сульфидной серы до сульфатной, совмещенное с частичной десульфуризацией за счет выделения газообразного сернистого ангидрита. Количество удаленной серы составляет ~ 25–31 %. Оставшаяся часть серы реагирует с оксидом кальция с образованием безводного гипса ($CaSO_4$).

Для выщелачивания использовался заводской оборотный раствор БАЗ'а, который был разбавлен с учетом влаги натурального боксита и острого пара, идущего на нагрев.

Режимы выщелачивания варьировались в следующих пределах:

- температура выщелачивания была проверена в диапазоне 220–180 °С с шагом 20 градусов;
- расчетный каустический модуль варьировался от 1,6 до 1,35 с шагом 0,05;
- дозировка извести не производилась, т. к. после термической диссоциации кальцита собственной активной извести было на уровне 9,5 масс. %;
- время выдержки не варьировалось и составляло 1,5 часа, что соответствует фактической экспозиции пульпы в заводских автоклавах при реакционной температуре.

Полученные результаты по жидкой и твердой фазам выщелоченной пульпы приведены в табл. 12 и 13.

Таблица 12

Состав растворов после выщелачивания смеси бокситов

№ опыта	Усл. опыта		Состав конечного раствора							
	Т, °С	время, час.	$\alpha_к$ расч.	Na_2O об	$Na_2O_у$	$Na_2O_к$	Al_2O_3	SiO_2	$\alpha_к$	μ_{Si}
1	220	1,5	1,60	241,8	17,8	224,00	224,7	1,08	1,64	208
2			1,55	241,8	18,6	223,20	236,9	1,12	1,55	212
3			1,50	240,3	17,2	223,10	238,4	1,17	1,54	204
4			1,45	238,7	18,72	219,98	250,7	1,15	1,44	218
5			1,40	235,6	14,1	221,50	256,8	1,32	1,42	195
6			1,35	241,8	15,9	225,90	270,6	1,32	1,37	205
7	200	1,5	1,60	232,5	15,4	217,1	209,6	0,97	1,70	216
8			1,55	235,6	16,1	219,5	210,1	0,92	1,72	228
9			1,50	235,6	16,4	219,2	215,7	0,86	1,67	251
10			1,45	232,5	15,2	217,3	222,9	0,89	1,60	250
11			1,40	232,5	17,2	215,3	220,3	1,23	1,61	179
12			1,35	232,5	16	216,5	225,4	0,96	1,58	235
13	180	1,5	1,6	238,7	13,8	224,9	145,1	0,56	2,55	259
14			1,55	229,4	12,4	217	147,1	0,6	2,43	245
15			1,5	235,6	12,7	222,9	145,1	0,57	2,53	255
16			1,45	235,6	13,3	222,3	150,2	0,57	2,43	264
17			1,4	229,4	11,8	217,6	151	0,58	2,37	260
18			1,35	223,2	15,3	207,9	156,3	0,53	2,19	295

Рентгенофазовый анализ шламов после выщелачивания обожженного боксита показал, что недоизвлечение глинозема связано с неполным разложением низкотемпературного альфа-Al_2O_3 (табл. 15) и вторичных потерь глинозема из-за образования значительных количеств гидрограната.

Полученные результаты показывают, что после обжига боксита при 750 °С из диаспора и бемита получается низкотемпературная альфа-форма глинозема, по своим свойствам аналогичная бемиту. Это и является причиной возможности ведения процесса на более низкий модуль или при температуре выщелачивания 200–210 °С.

Оценка расхода тепла на кондиционирование 1 тонны боксита для условий БАЗ'а

Для расчета были приняты следующие исходные данные:

- Топливо – мазут с теплотворной способностью 9600 ккал/кг;
- Коэффициент избытка воздуха – 1,5 и 2,0;
- Влажность боксита – 7 %;
- CO_2 – 10,1 %;
- Температура мазута – 95 °С;
- Температура первичного воздуха – 20 °С;
- Температура отходящих газов – 200 °С;
- Температура боксита – 20 °С;
- Температура обжига – 700, 750 и 800 °С;
- Потери тепла корпусом печи – 5 % от прихода тепла;
- Потери тепла от недожога топлива – 2 % от прихода тепла;
- Температура воздуха из холодильника – 200 °С.

Таблица 13

Состав твердых фаз и расчетные значения извлечения глинозема при выщелачивании смеси бокситов

№ опыта	Условия выщ-ния			Химический состав шлама, масс. %											Извлечение Al_2O_3, %		
	T, °C	τ, час.	$\alpha_к$ расч.	ппп	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	P_2O_5	MgO	Na_2O	SO_3	Na_2O/SiO_2	теор.	факт.	с уч. обескр.
1	220	1,5	1,60	10,0	6,4	12,2	41,8	4	19,4	1,2	1,2	1,8	0,91	0,281	93,06	88,06	87,38
2			1,55	9,7	6,6	12,4	42,5	4,1	18,9	1,2	1,2	2	0,95	0,303	93,06	88,06	87,48
3			1,50	10,5	6,5	12,9	42	4	18,7	1,2	1,2	1,9	0,94	0,292	93,06	87,43	86,82
4			1,45	9,8	6,4	13,2	41,8	4,1	18,8	1,2	1,2	1,8	0,83	0,281	93,06	87,08	86,40
5			1,40	10,8	6,4	14	42,2	4	18	1,2	1,1	2	1	0,313	93,06	86,42	85,69
6			1,35	9,8	6,3	14,4	41,6	4,1	18	1,2	1,3	2,1	1,2	0,333	93,06	85,83	85,09
7	200	1,5	1,60	9,1	6,4	21,6	37,1	3,6	16,2	1	1,1	1,7	1,1	0,266	93,36	76,06	76,51
8			1,55	8,8	6	23,6	36,7	3,6	15,5	0,98	1,1	1,8	0,98	0,300	93,36	73,56	73,64
9			1,50	8,7	5,5	24,9	37,1	3,6	15,9	0,99	1,1	1,6	0,93	0,291	93,36	72,41	71,86
10			1,45	8,6	5,8	25,3	36,4	3,6	15,9	1	1	1,7	1	0,293	93,36	71,42	71,33
11			1,40	8,5	5,4	28,6	33,7	3,3	15,2	0,9	1,2	1,7	1	0,315	93,36	65,11	65,05
12			1,35	8,2	5,5	28,7	34,3	3,4	15,5	0,93	1	1,6	0,94	0,291	93,36	65,60	65,55
13	180	1,5	1,6	6,4	4,1	48,4	25	2,4	10,2	0,48	0,8	0,98	0,98	0,239	93,62	21,74	21,98
14			1,55	6,5	4	48,8	24,3	2,4	10,3	0,49	0,73	0,97	1	0,243	93,62	18,82	19,09
15			1,5	6,6	3,9	48,9	24,1	2,4	10,6	0,49	0,74	0,99	0,96	0,254	93,62	17,97	18,13
16			1,45	6,5	4,1	48,8	24,7	2,4	10,6	0,53	0,78	1	0,98	0,244	93,62	20,13	20,46
17			1,4	6,4	3,9	49,4	24,2	2,4	10,3	0,52	0,73	0,99	0,95	0,254	93,62	17,48	17,61
18			1,35	6,7	4	47,6	24,2	2,4	10,8	0,56	0,74	1	0,94	0,250	93,62	20,49	20,78

Таблица 14

Результаты рентгенофазового анализа шламов

№ оп	Гемати, 2,70 Å	ГАСН 6,3 Å	Г/гранат 5,10 Å	Магнетит 2,96 Å	α-Al_2O_3 2,085 Å	$Ca(OH)_2$ 2,63 Å	$CaSO_4$ 2,84 Å	Фазовый состав
1	2010	100	340	55	70	–	–	Гематит, ГАСН, Г/гранат, магнетит, α-Al_2O_3
2	2150	60	365	60	70	–	–	Гематит, ГАСН, Г/гранат, магнетит, α-Al_2O_3
3	2300	55	370	60	70	–	–	Гематит, ГАСН, Г/гранат, магнетит, α-Al_2O_3
4	2410	85	355	45	75	–	–	Гематит, ГАСН, Г/гранат, магнетит, α-Al_2O_3
5	2295	100	390	40	110	–	–	Гематит, ГАСН, Г/гранат, магнетит, α-Al_2O_3
6	2415	80	320	Сл	110	–	–	Гематит, ГАСН, Г/гранат, магнетит, α-Al_2O_3
7	2220	75	300	35	370	–	–	Гематит, ГАСН, Г/гранат, магнетит, α-Al_2O_3
8	2230	70	305	30	505	–	–	Гематит, ГАСН, Г/гранат, магнетит, α-Al_2O_3
9	2240	65	330	Сл	510	–	–	Гематит, ГАСН, Г/гранат, магнетит, α-Al_2O_3
10	2170	70	340	Сл	490	–	–	Гематит, ГАСН, Г/гранат, магнетит, α-Al_2O_3
11	2090	85	360	40	630	–	–	Гематит, ГАСН, Г/гранат, магнетит, α-Al_2O_3
12	2060	65	335	Сл	595	–	–	Гематит, ГАСН, Г/гранат, магнетит, α-Al_2O_3
13	1565	60	300	Сл	1370	–	–	Гематит, ГАСН, Г/гранат, магнетит, α-Al_2O_3
14	1480	50	300	Сл	1345	–	–	Гематит, ГАСН, Г/гранат, магнетит, α-Al_2O_3
15	1470	40	335	Сл	1380	–	–	Гематит, ГАСН, Г/гранат, магнетит, α-Al_2O_3
16	1480	55	330	Сл	1345	–	–	Гематит, ГАСН, Г/гранат, магнетит, α-Al_2O_3
17	1490	50	295	сл	1410	–	–	Гематит, ГАСН, Г/гранат, магнетит, α-Al_2O_3
18	1490	50	315	30	1315	–	–	Гематит, ГАСН, Г/гранат, магнетит, α-Al_2O_3

Таблица 15

Удельный расход топлива на кондиционирование 1 тонны боксита ВКБ

Коэффициент избытка воздуха	Температура обжига боксита	Удельный расход топлива		
	°С	кут/кг	ккал/кг	кДж/кг
Без утилизации тепла обожженного боксита				
1,5	700	0,059	413,18	1730,00
	750	0,063	438,31	1835,19
	800	0,065	457,09	1913,84
2,0	700	0,056	390,86	1636,54
	750	0,060	417,09	1746,35
	800	0,062	436,70	1828,46
С утилизацией тепла обожженного боксита				
1,5	700	0,036	254,60	1066,00
	750	0,040	279,72	1171,19
	800	0,043	298,51	1249,85
2,0	700	0,024	170,13	712,32
	750	0,028	196,35	822,13
	800	0,031	215,96	904,24

Как можно видеть, расход тепла на кондиционирование одной тонны боксита ВКБ сопоставим с расходом тепла на кальцинирование 1 тонны глинозема.

Выводы

1. Проведенные предварительные исследования по обжигу высококарбонатных бокситов СУБР'а и переработке обожженных бокситов по способу Байера выявили следующие технологические преимущества по сравнению с необожженным бокситом:

- за счет удаления до 90% CO_2 сокращаются потери каустической щелочи на 50–60% (более точные данные будут получены после выполнения полного материального баланса глиноземного производства);
- за счет десульфуризации боксита на ~ 30% уменьшается объем образующейся содосульфатной смеси на 50–60% (при переработке 100% обожженного боксита);
- повышается чистота алюминатных растворов за счет выгорания при 550–600 °С битумных органических примесей;
- за счет удаления 7–8% свободной и до 15% кристаллогидратной влаги сокращается объем упариваемой воды в цикле Байера на 10–12%;
- при содержании CaO в боксите более 8 масс. % наблюдается снижение химических потерь щелочи на 8–10 кг/т Al_2O_3.

К недостаткам можно отнести увеличенный расход боксита в случае переработки бокситов ВКБ по способу Байера за счет большого количества вторичных потерь Al_2O_3 при образовании гидрогранантов.

2. Изучение процесса обжига проб показало, что до 400 °С в бокситах сохраняется диаспор, при 500 °С термические превращения диаспора пошли по линии **диаспор** $\rightarrow^{500}$ **α-Al_2O_3**, и в диапазоне температур от 600 до 1100 °С глинозем представлен только α-Al_2O_3.

3. Степень декарбонизации проб боксита составила 70–90% при температуре 800 °С, содержание CO_2 в боксите ВКБ снизилось с 10,1 до 0,88%, в ГБ-1 – с 6,0 до 0,95%.

4. Выщелачивание обожженных бокситов применительно к условиям БАЗ'а (температура выщелачивания 235 °С, время выщелачивания 1,5 часа) прошло с лучшими технологическими показателями: извлечение глинозема составляет 97–98% от теоретически возможного по сравнению с 92,5% существующими в настоящее время на БАЗ'е, снижается расход щелочи, выход шлама. Снижение температуры выщелачивания обожженного боксита до 225 °С показало, что уменьшения извлечения глинозема и повышения каустического модуля вареной пульпы не произошло.

5. Рекомендуется провести опытно-промышленные испытания по обжигу боксита при выбранных параметрах для подтверждения режимов обжига и полноты удаления диоксида углерода и серы с последующим выщелачиванием обожженного боксита при следующих режимах:

- температура 220±5 °С, на каустический модуль 1,35–1,40;
- температура 200–210 °С на каустический модуль 1,45±0,05.

6. Проведенный расчет расхода тепла на кондиционирование 1 тонны боксита ВКБ применительно к условиям БАЗ'а показал, что он сопоставим с удельным расходом тепла при кальцинации 1 тонны гидрата на печах кипящего слоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Майер А. А., Насыров Н. З., Тастанов Б. А., Паромова И. В., Барбакадзе Л. Г. Полупромышленные испытания по обжигу Краснооктябрьского боксита // Разработка новых технологических процессов для заводов алюминиевой промышленности. Сборник трудов «ВАМИ», СПб, 1991. С. 10–19.

2. Деревянкин В. А., Чупраков В. Я., Чернышев В. Б. О кондиционировании бокситов. М.: Цветные металлы, 1973, № 10. С. 26–27.

3. WANG Yi-yong ZHANG Ting-an CHEN Xia BAO Effects of Microwave Roasting on Leaching Behavior of Diaspore Ore [J]; The Chinese Journal of Process Engineering;2007–02.

4. Чернышев В. Б., Деревянкин В. А. Влияние обжига бокситов на технологические показатели производства глинозема. М.: Цветная металлургия (Цветметинформация). 1974, № 21. С. 35–36.

5. Краус И. П., Корольков А. В., Зазовит В. А., Виноградова Т. И., Рабинович М. М. Обжиг бокситов СУБР'а // Производство глинозема. Сборник трудов ВАМИ, 1979, Ленинград. С. 79–85.

6. Отч. 669.712.1 К 78 14254. Рабинович М. М. ЛОЗ. Разработка технологической схемы кондиционирования бокситового сырья. Исследования и разработка технологии кондиционирования СУБР'а путем сушки, обжига удаления примесей. Л. ВАМИ, 1976 г.

7. Пашкевич Л. А., Броневой В. А., Краус И. П. Термография продуктов глиноземного производства. М.: Металлургия, 1983. 128 с.

СОДЕРЖАНИЕ ЛИТИЯ В ГЛИНОЗЕМСОДЕРЖАЩЕМ СЫРЬЕ И ОСОБЕННОСТИ ЕГО ПОВЕДЕНИЯ В ГЛИНОЗЕМНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

А. Г. Сусс[1], А. В. Панов[1], Т. Г. Голованова[1], М. А. Пересторонина[2]

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

[2] Департамент технологии глиноземного производства УАЗ'а в ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Каменск-Уральский, Россия

Резюме

Выполнен анализ содержания лития в бокситах и нефелинах. Для ряда глиноземных заводов дан прогноз поведения лития в технологическом цикле и ожидаемый баланс его распределения между глиноземом, отходами (красным и нефелиновым шламами) и попутной продукцией (содой и поташом). Приведены данные о содержании Li в металлургических глиноземах, выпускаемых на заводах СНГ и в других регионах мира.

Введение

Литий попадает в электролизные ванны с глиноземом и другими расходными материалами (в свежем криолите Li от 10 до 30 ppm, в анодной массе Li от 5 до 10 ppm и др.) и накапливается на протяжении всего времени их эксплуатации. Частично Li выводится с металлом и теряется с фторсолями, отработанной футеровкой, выводится при очистке металла и др. (в среднем удаляется до 0,6 кг на 1 тонну алюминия при работе на модифицированных литиевых электролитах), но для ряда заводов, ориентированных на глинозем конкретных производителей, баланс остается положительным.

В технической литературе, начиная с 30-х годов 20-го века, подробно изучалось положительное влияние повышения содержания LiF с 0 до 3 масс. % на электролиз, в т. ч.:

- снижается температура ликвидуса электролита на 30–50 °С [1 и 2], что уменьшает обратное окисление алюминия;
- уменьшается плотность и вязкость электролита;
- повышается электропроводность электролита;
- снижение выбросов фтора в окружающую среду на 20–30 % за счет снижения парциального давления фторсодержащих соединений при более низкой температуре электролита, что снижает удельный расход фторсолей;
- сокращается удельный расход электроэнергии;
- лучшая управляемость ванной при сохранении расстояния катод-анод.

Суммарный эффект от выше перечисленного – возрастание на 10 % и более производительности электролизеров [3].

Для получения положительного эффекта большинство алюминиевых заводов США и Канады в 70-х, начале 80-х годов 20-го века перешли на электролиз с использованием модифицированных электролитов с содержанием до 3 % и более LiF. Из-за частичного перехода Li в металл в спецификации компании Pechiney на металлургический глинозем было зафиксировано, что рекомендованное содержание Li = 40 ppm, но допускается повышение до 60 ppm [4]. Эта величина хорошо согласуется с найденной эмпирически формулой, позволяющей расчитывать количество лития в металле в зависимости от содержания лития в электролите ванны [3] и наоборот:

$$\textbf{(\% Li) (в металле)} = \textit{(\% LiF)} \times \textbf{(в ванне / (1250±100)}$$

где % LiF – весовое содержание LiF в ванне.

При содержании LiF в ванне = 2,5 % ожидаемое количество лития в металле составит 20±1,5 ppm.

По мере накопления опыта работы по переработке первичного алюминия, содержащего до 20 ppm Li, были выявлены и его отрицательные стороны на электролиз и свойства металла[1], в том числе снижение растворимости глинозема, ухудшение

[1] В.И. Лебедев. Исследовать и разработать процесс получения и переработки алюминиево-литиевых лигатур и сплавов. Свердловск, УПИ. 1986.

качества получаемой проволоки, фольги и др. изделий, так как Li вызывает у металла повышенную коррозию при контакте с влажным воздухом, так называемую «голубую коррозию», хрупкость и др.

Все это заставило ввести ограничение на содержание лития в определенных марках металла, используемого для производства прецизионных сплавов, на уровне не более 1–2 ppm.

Был разработан и промышленно освоен целый ряд методов и способов очистки металла, в т. ч. обработка в ковше (метод Alcan & Hycast); метод фильтрации через смесь древесного угля и фтористого алюминия AlF_3; хлорирование; использование добавок солей; удаление лития с катодной пылью. Их использование позволяет контролировать содержание Li в определенных пределах, но не дает возможности получать металл с содержанием Li меньше 4–5 ppm или 1–2 в зависимости от способа очистки [3].

Для ответа на вопрос, на какой глинозем ориентироваться для получения алюминия с низким содержанием лития или как максимально быстро достигнуть оптимальной концентрации лития в криолите ванны, и был выполнен данный обзор.

Литий в глиноземсодержащем сырье

Кларковое содержание (К) лития (Li) в земной коре, по данным академика А. П. Виноградова, составляет 32 ppm. По оценкам других геохимиков, К колеблется от 40 ppm до 70 ppm [5].

В природе литий, в основном, представлен минералами сподуменом $LiAl[Si_2O_6]$, кукеитом $LiAl_4[AlSi_3O_{10}]\cdot(OH)_8$, петалитом $Li[AlSi_4O_{10}]$, широко распространенных в пегматитовых жилах, хотя список литиевых минералов в пегматитах весьма обширен [6]. Также к редкометальным пегматитам приурочены и литийсодержащие слюды, образующиеся при выветривании сподумена. Помимо пегматитов в качестве перспективных источников промышленного получения лития рассматриваются углистые сланцы и хвосты ГОК'ов от обогащения флюоритового концентрата.

В технической литературе отсутствует информация, что литий в боксите образует самостоятельные минералы. Считается, что в богатых литием бокситах СУБР'а и СТБР литий связан с шамозитом, тогда как в рудах СОБР'а и Тихвина он связан с монтмориллонитом. Полученные закономерности согласуются с данными [7], где на основе большого объема проб бокситов со всего мира показано, что литий накапливается в минералах слюдисто-глинистого типа с относительно высоким удельным весом > 3 г/дм^3.

Работами ИМГРЭ и ВАМИ был описан характер распределения лития в нефелиновых рудах семи наиболее перспективных месторождений Южной Сибири и установлено, что литий в нефелине связан с линеритом – псевдоморфозой калиевой слюды по нефелину (табл. 1).

В перерабатываемых в настоящее время на АГК и в Пикалево рудах КШНР и Хибинских концентратах содержание лития самое низкое.

В 60–70-е годы 20-го века В. А. Зильберминцом, В. В. Пивоваровым и др. в ВАМИ было проведено изучения содержания лития в большинстве глиноземсодержащих месторождений бывшего СССР. Показано, что в бокситах России и Казахстана среднее содержание Li составляет 132 ppm и оно существенно выше, чем в зарубежных тропических бокситах.

В таблице 2 обобщены данные по содержанию лития в бокситах, перерабатывающихся в течение ряда лет на глиноземных заводах СНГ.

Полученные результаты подтверждают известный факт, что в тропических бокситах содержание лития меньше кларкового более чем в 50 раз и на 2–3 порядка меньше, чем в бокситах СНГ, традиционно перерабатываемых на УАЗ'е, БАЗ'е, БГЗ, ПАЗ'е.

Низкое содержание лития в тропических бокситах обусловлено условиями их формирования, при которых в процессе латеритизации и частичного переотложения все щелочные элементы, в т. ч. и литий, являющийся сильной щелочью с низким ионным потенциалом, образуют устойчивые растворы и выносятся из коры выветривания [4]. Считается, что повышенное содержание лития в платформенных и геосинклинальных бокситах России обусловлено сносом литийсодержащих растворов из расположенных поблизости рудопроявлений (пегматитов) и сортировкой Li в глинистое вещество бокситов.

Таблица 1

Среднее содержание Li в нефелинах

№ п/п	Месторождение	Li, ppm	№ п/п	Месторождение	Li, ppm
1	Хибинский нефелиновый концентрат, Кольский п-в, РФ	2–5	5	Нижнее-Бурульзайское м-е (неф.), РФ	31–57
2	Кия-Шалтырь уртитовое м-е, Красноярский край, РФ	11–18	6	Мухальское м-е (неф.), РФ	27–65
3	Горячегорское м-е, нефелиновое, Красноярский край, РФ	40–55	7	Медведковское рудопроявление неф., РФ	46–180
4	Андрюшина речка (нефелин), Красноярский край, РФ	35–75			

Таблица 2

Среднее содержание Li в бокситах

№ п/п	Месторождение, регион, страна	Li, ppm	№ п/п	Месторождение	Li, ppm
1	СУБР, Северный Урал РФ	126±40	11	Венгерские бокситы различных месторождений	100–196
2	Тихвинские, Ленобласть, РФ	320–708	12	Дебеле, Республика Гвинея	0,5
3	Плесецкое, Сев. Онега, РФ	251–518	13	Киндия 2, Республика Гвинея	0,2
4	Вежаю-Ворыквинское, Сев. Онега, Карелия, РФ	56–110	14	Фрия, Республика Гвинея	0,2
5	Висловское, РФ	138	15	Тромберас, Бразилия	0,2
6	Западная залеж, СТБР, Республика Коми, РФ	67–195	16	Вейпа, Австралия	0,2
7	Тургайские, Сев. Казахстан	37	17	Макания, Съера-Леоне	0,3
8	Аятское, Сев. Казахстан	106	18	Курубука-22, Гайана	0,2
9	Краснооктябрьское, Северный Казахстан	27–61	19	Kirvin Shooters Hill, Ямайка	0,2
10	Белинское, Сев. Казахстан	28	20	Discovery Bay, Ямайка	0,2

Поведение лития в глиноземном производстве

После перехода на модифицированные электролиты алюминиевая промышленность за рубежом стала после ядерной энергетики одним из основных потребителей лития, утилизируя до 30% и более. При существующем объеме производства лития в бывшем СССР с переходом алюминиевой промышленности на модифицированные электролиты ожидалось возрастание потребления Li, которое не покрывалось действующими производствами. Организация новых производств была сопряжена с дорогостоящими инфраструктурными проектами. Поэтому в работах ВАМИ, ИМГРЭ и др. был предложен вариант удовлетворения потребностей алюминиевой отрасли за счет подшихтовки литиевых отходов к алюминийсодержащим рудам с получением металлургических глиноземов с повышенным содержанием Li.

В работе [8] изучено поведение Li в процессе переработки Кия-Шалтырских нефелинов на АГК. При выщелачивании нефелинового спека от 20 до 80% (в среднем ~ 40%) лития, содержащегося в сырье, переходит в алюминатный раствор. Также некоторое количество лития приходит в шихту с золой каменных и бурых углей, используемых как технологическое топливо при спекании (Li в золе колеблется в очень широких пределах от 5 до 150 ppm). По мнению [7], разброс по переходу лития в раствор связан с влиянием на процесс количества темноцветных минералов и исходным количеством лития. При карбонизации алюминатного раствора от 20 до 40% лития переходит в гидрат, но затем при промывке и фильтрации гидрата содержание лития незначительно снижается. Оставшееся количество лития уходит с содово-поташным раствором. При производстве содопродуктов литий частично переходит в соду и поташ (~ 30% от оставшегося количества) в виде Li_2CO_3. Небольшое концентрирование лития происходит в маточном

растворе (~ 30%), который возвращается в голову процесса на приготовление шихты. В целом литий в отличие от ряда других элементов примесей (галлия, рубидия) не склонен к концентрированию в глиноземе, шламе или оборотных растворах, что хорошо согласуется его щелочной природой. Поэтому в глиноземе АГК его содержание обычно составляет величину, близкую к содержанию в исходном сырье (табл. 3). Аналогичная картина и для глинозема, получаемого в Пикалево из Кольского нефелинового концентрата. Исходя из данной зависимости, можно ожидать, что при замене выработанного КШНР на другое месторождение нефелинов или уртитов (табл. 1) произойдет скачкообразное увеличение Li в глиноземе до установления нового равновесия.

В технической литературе отсутствуют исследования, описывающие природу вхождения лития в гидрат и глинозем, но очевидно, что имеется определенная корреляция между его концентрацией в алюминатном растворе и содержанием Li в гидрате алюминия. Возможно, что с учетом малого электронного радиуса лития по сравнению с натрием и калием он более избирательно входит в гидрат. Исходя из очевидной корреляции между содержанием лития в гидрате и его концентрацией в растворе, в работах Е. М. Еськова, Е. А. Калиш и др. была показана возможность организации производства богатого литием металлургического глинозема и промышленного производства солей лития на АГК. Для этой цели предлагалось подшихтовывать литийсодержащие породы или концентраты к нефелиновой шихте.

Уральские алюминиевые заводы (УАЗ и БАЗ) перерабатывают бокситы СУБР'а и СТБР с высоким содержанием лития, а также частично ведут компенсацию потерь щелочи содой Ачинского глиноземного комбината, содержащую Li. Проведенный съем баланса по распределению лития в цикле Байера-спекание показывает, что 20–30% лития, пришедшего с бокситом, переходит в металлургический глинозем. Поэтому можно говорить, что для байеровской технологии имеет места схожая корреляция.

Из всей полученной информации следует, что литий как элемент не имеет склонности к высокому коэффициенту концентрирования в какой-либо из сред (красном или нефелиновом шламе, глиноземе, оборотных растворах, содопродуктах). Переход Li из сырья в товарный глинозем составляет в среднем от 25 до 40% от поступающего с сырьем. Таким образом, содержание лития в глиноземе коррелирует с его концентрацией в алюминатном растворе. По составу боксита практически можно прогнозировать содержание Li в металлургическом глиноземе.

Литий в металлургическом глиноземе

В работе [4] отмечается, что в глиноземах, получаемых при переработке средиземноморских бокситов Греции, Турции, Боснии и Герцеговины, содержание Li составляет 100–150 ppm. Содержание лития в глиноземе уральских заводов аналогично и составляет 110–170 ppm (табл. 3).

При сравнении величины содержания лития в бокситах и нефелинах (табл. 1 и 2) и Li в глиноземе заводов, перерабатывающих это сырье, следует, что с разбросом в ± 40% содержание соответствует друг другу.

Таблица 3

Содержание Li в глиноземах

Завод, производитель	Содержание Li, ppm
Пикалево	1,4
АГК	8
УАЗ	110–170
БАЗ	120–170
ПАЗ	20–40
НГЗ	1,4–1,8
Ewarton	1,8
ACG	1,4
Aughinish	0,2–0,5

Выводы и рекомендации

1. В платформенных бокситах России и Казахстана содержание лития в 100–1000 раз выше, чем в тропических латеритных бокситах. Аналогичная ситуация для бокситов средиземноморского региона (югославские, греческие, турецкие). Низкое содержаний лития в тропических бокситах обусловлено условиями их формирования, при которых в процессе латеритизации и частичного переотложения все щелочные элементы, в т.ч. и литий, являющийся сильной щелочью с низким ионным потенциалом, образуют устойчивые растворы и выносятся из коры выветривания. Повышенное содержание лития в платформенных бокситах России обусловлено вторичными процессами, идущими при сносе литийсодержащих растворов из расположенных поблизости рудопроявлений и сортировкой Li в глинистое вещество бокситов.

2. Литий как элемент не имеет склонности к концентрированию в какой-либо из сред (красном или нефелиновом шламе, глиноземе, оборотных растворах, содопродуктах и др.). Переход Li из сырья в товарный глинозем составляет в среднем от 25 до 40% от поступающего с сырьем. Поэтому можно прогнозировать его содержание в глиноземе, исходя из сырьевой корзины. Литий в бокситах и нефелинах и Li в глиноземе заводов, работающих на данном сырье, будет соответствовать друг другу с разбросом в ± 40%.

3. Природа и механизм вхождения лития в гидрат алюминия, получаемый при разложении алюминатных растворов декомпозицией или карбонизацией, не известны. На наличие определенной позиции лития в структуре гидрата алюминия указывает достаточно высокая корреляция между Li в растворе и гидрате. Без выявления природы этого процесса затруднительно решение вопроса повышения или понижения содержания лития в глиноземе.

4. В случае заинтересованности алюминиевой отрасли в получении всей гаммы преимуществ при производстве первичного алюминия с использованием литий-модифицированных электролитов, целесообразно вернуться к разработке технологии повышения лития в глиноземах, производимых на уральских заводах или нефелиновых комбинатах РФ за счет подшихтовки литиевых руд или отходов, например углистых сланцев Казахстана или отходов флюоритовых ГОК'ов. Для этого предприятия должны иметь современную систему очистки жидкого металла от лития.

ЛИТЕРАТУРА

1. AbbeA. «Potroom Metal Treatment by Charcoal Filtration – Removing Lithium and Other Alkaline Metals from the Aluminum», Light Metals, 2009. P. 529–532.

2. Hongmin Kan1, Zhaowen Wang, Zhongning Shi, Yungang Ban, Bingliang Gao, Shaohua Yang, Xiaozhou Cao, Xianwei Hu, Shaoxian Ma, Youwei Wu. Northeastern University & Shenyang University. Effect of LiF on Liquidus temperature, density and electrical conductivity of Molten Cryolite. Light Metals, 2008, p. 539–532.

3. Richards N.E. and Forberg H. The Effectiveness of Lithium Fluoride Modified Baths in Aluminum Production. Light Metal Age. August. 1995. P. 52–57

4. Homsi P. Alumina Requirements for Modern Smelters, 7th Australasian Aluminium Smelting Conference and Workshop, 2001.

5. Hader R.,Nielsen R., Herre M. Литий и его соединения. Ind. Eng. Chem., 43 (12), 2636–2646 (1951). Перевод в книге «Литий», сборник переводов под ред. О.С. Сергеевой. М.: Издательство иностранной литературы. 1954 г.

6. Кузменко М.В. Типохимизм минеральных ассоциаций гранитных пегматитов : Сб. Редкие элементы в геологии / под ред. Л.Н. Овчинникова, М.:Наука, 1982. С. 104–129.

7. Терентьев К.Ф. Геология месторождений редких элементов. Выпуск 6.:Редкие элементы в бокситах. М.: Госгеолтехиздат, 1959. 48 с.

8. Мелентьев Г.Б., Калиш Е.А., Давыдов Н.Ф., Еськова Е.М., Ефимов А.Ф. Распределение редких и других рассеянных элементов в продуктах глиноземного производства на базе нефелинового сырья и перспективы их получения Ачинским комбинатом: Сб. Редкие элементы в глиноземном сырье. 1981.

МЕХАНИЗМЫ ЦИКЛОННОЙ КОНСТРУКЦИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ОБЖИГОВОЙ ПЕЧИ С ЦИРКУЛИРУЮЩИМ ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ

Л. Перандер, Г.-В. Шмидт, М. Миссалла

Outotec GmbH, Германия

1. Краткий обзор

Циклоны являются неотъемлемой частью обжиговой печи с циркулирующим псевдоожиженным слоем (ЦПС) и ключевым элементом для эффективной рекуперации теплоты с минимальным воздействием на качество продукта. План-схема типичной обжиговой печи с циркулирующим псевдоожиженным слоем (ЦПС) включает 5 циклонов, каждый предназначен для конкретных существующих условий технологического процесса. Геометрия циклона важна для рабочих характеристик циклона в отношении эффективности разделения и измельчения частиц и, таким образом, в расширительном смысле для общей производительности обжиговой печи.

У компании Outotec более чем 50-летний опыт разработки циклонов для применений в кальцинации глинозема. В данной статье будет обсуждаться влияние конструкции циклона на производительность обжиговой печи. Будут приведены примеры от мелкомасштабных лабораторных испытаний до промышленных, на обжиговых печах. Здесь показано, как скорость на входе в циклон, концентрация твердых частиц и гранулометрический состав влияют на рабочие характеристики циклона и как это учитывается в современной конструкции циклонов для достижения оптимальной производительности обжиговых печей.

2. Введение

Исторический аспект конструкции циклона.

С 1960-х годов компания Outotec (в то время известная как Лурги Металлурги (Lurgi Metallurgi)) ввела в эксплуатацию более 50 обжиговых печей с циркулирующим псевдоожиженным слоем (ЦПС), многие из которых работают до сих пор, производя высококачественный металлургический или плавильный сорт глинозема (МСГ/ПСГ) для мировой промышленности по производству алюминия. Ключом к достигнутому низкому удельному потреблению энергии было применение нескольких циклонов для противоточного теплообменника.

Основными составляющими как оригинальной, так и текущей схемы процесса кальцинации циркулирующего псевдоожиженного слоя (ЦПС) являются: две стадии предварительного нагрева, стадия кальцинации и одна или две стадии охлаждения. Обжиговая печь с циркулирующим псевдоожиженным слоем (ЦПС) использует многоступенчатую систему предварительного нагрева с применением трубки Вентури для рекуперации теплоты отработавшего газа предварительным нагревом и высушиванием гиббсита до химической реакции. Влажный гиббсит является прекрасным теплоотводом; а большая часть энергии при разложении гиббсита на переход в глинозем используется ниже 300 °C. Основная реакция кальцинации происходит в реакторе циркулирующего псевдоожиженного слоя (ЦПС). Источником энергии для процесса кальцинации является прямое горение нефти или газа. Энергия в горячем гиноземе также рекуперируется в системе охлаждения (которая включает один или несколько дополнительных циклонов и охладитель псевдоожиженного слоя глинозема.

На стадии 2 предварительного нагрева в процессе кальцинации горячие газы, отходящие от печи, вступают в прямой контакт с подачей в контейнере предварительного нагрева с применением трубки Вентури (рис. 1). Твердые частицы отделяются от отходящих газов в циклоне. Для дальнейшего использования тепла в газе включена также вторая стадия предварительного нагрева с применением трубки

Вентури. Также после этой первой стадии предварительного нагрева с применением трубки Вентури используется циклон (позже, в процессе изменения конструкции, на этой стадии разделения использовался напрямую электрофильтр (ЭФ), как показано на рисунке 1), чтобы отделить твердые частицы до того, как отработанный газ будет выпущен в атмосферу.

Глинозем, который выгружается со стадии кальцинации, охлаждается на двух стадиях прямого охлаждения, каждое из которых состоит из подъемного воздухопровода и циклона вторичного воздуха. Третья стадия охлаждения предназначена в качестве охладителя псевдоожиженного слоя и главным образом полагается на непрямой перенос тепла. Для использования тепла с отгружаемого глинозема на стадии охлаждения для подогрева воздуха для горения используются циклоны с газом-твердыми частицами. Эти циклоны отделяют вторичный воздух (и дополнительный воздух) от твердых частиц, выпускаемых из печи. Таким образом, температура глинозема снижается, а воздух для горения нагревается.

Сутью процесса является циркулирующий псевдоожиженный слой (ЦПС), состоящий из печи, циклона рециркуляции и герметичной ванны печи. В циклоне рециркуляции рециркулированные твердые частицы из печи кипящего слоя отделяются от отработанного газа (состоящего из продуктов горения, пара от дегидроксилирования глинозема и первичного и вторичного воздуха). Вследствие высокой температуры и большого потока газа, этот циклон, естественно, является самым крупным циклоном в процессе циркулирующего псевдоожиженного слоя (ЦПС).

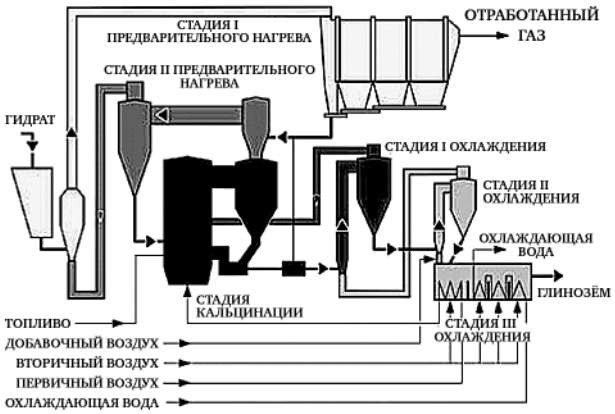


Рис. 1. Типичная схема обжиговой печи
с циркулирующим псевдоожиженным слоем (ЦПС).

Проектные соображения и требования к современной конструкции циклона

Одна из главных задач конструкции для циклона с газом-твердыми частицами – это достижение высокой эффективности разделения. Оптимальная эффективность разделения позволит рационально использовать имеющееся тепло и к тому же уменьшит рециркуляцию пыли, что выгодно как для качества продукта, так и энергопотребления. Как будет обсуждаться позже в данной статье, на эффективность разделения влияет ряд параметров, таких как нагрузка твердых частиц и размер частиц, а также скорости. На последние напрямую влияет, естественно, геометрия циклона. Кроме того, внутрикорпусные устройства циклона (устройство обнаружения вихрей, самая верхняя часть, продувка воздухом) – все напрямую влияют на унос пыли и/или на эффективность разделения. Особенно в очень больших циклонах должны быть продуманы параметры потока материала.

Другим важным проектным обсуждением являются скорости в циклоне. Скорость является ключевым фактором не только для эффективности разделения, но также важным фактором для измельчения частиц и износа. Циклоны должны проектироваться таким образом, чтобы они справлялись с рядом условий и скоростей процесса. У каждого циклона своя конкретная функция и, поэтому, проектные скорости разные. Материал становится более хрупким при высоких температурах и после термообработки, и, поэтому, чтобы измельчение частиц было низким, в циклоне рециркуляции и на стадиях охлаждения требуются более низкие скорости [1]. У ци-

клонов с пневматическим подъемником очень высокая расчетная нагрузка твердыми частицами и, поэтому, они работают на различных расчетных скоростях.

Важной проблемой настоящей конструкции является вопрос уменьшения размера оборудования и, таким образом, инвестиционных затрат. Как можно видеть на более старых заводах, более ранние конструкции циклонов типично были более громоздкими с более крутыми сторонами в конусной части с более длинными цилиндрами. В процессе усовершенствования конструкции стали использоваться более короткие конусы. Это не только сокращает количество материала, требуемого для конструкции циклона, но также уменьшает высоту и вес оборудования, что имеет ряд преимуществ для размещения установки и в чем нуждаются металлургические заводы.

И, наконец, выбор материала играет важную роль в уменьшении абразивного истирания и износа, что гарантирует устойчивую работу и уменьшает незапланированный простой и техническое обслуживание. Материал также влияет на шероховатость внутренних стенок циклона, что связано с текучестью в пристенной зоне.

3. Подход компании Outotec к конструкции циклона

В основном циклон используется для отделения твердых частиц от газовой или жидкой среды центробежными силами. Это может быть достигнуто введением вращательного или вихревого движения внутрь циклона; на практике это достигается введением потока с газом-твердыми частицами близко к стенке циклона и предпочтительно по траектории направления слегка книзу.

Твердые частицы будут тогда, ввиду их более высокой плотности, отделяться по направлению к стенкам, где они теряют свой импульс и ниспадают вниз на дно к выходу твердых частиц под действием гравитации. Газ выходит из циклона через так называемое устройство обнаружения вихрей наверху циклона.Чтобы понять и предсказать траекторию и маршрут частицы, входящей в циклон с газом-твердыми частицами, введено понятие другого поля течения. В этом понятии рассматриваются следующие отчетливые потоки:

- Входной поток.
- Основной поток с:
  - касательной скоростью;
  - радиальной скоростью;
  - осевой скоростью.
- Вторичный поток с:
  - верхним вторичным потоком;
  - вторичным потоком устройства обнаружения вихрей;
  - пристенным вторичным потоком.
- Поток устройства обнаружения вихрей.

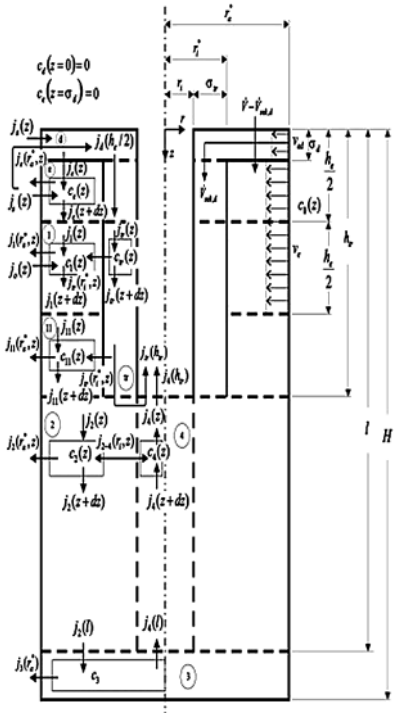


Рис. 2. Модель для расчета графика степени эффективности высоко нагруженного циклона, представленная Миссалла [2]

Баланс массы дифференциальных частиц должен быть найден для каждой зоны в циклоне, чтобы рассчитать кривую степени эффективности для циклона. Модель, разработанная Миссалла [2], рассматривает различные эффективности разделения для главного потока и для вторичного потока по верхней части и пристенной части устройства обнаружения вихрей. В данной модели рассматривается также вторичный унос уже отделенных частиц на выходе твердых частиц. Поток, идущий по потолку циклона, входит в поток устройства обнаружения вихрей по стене устройства обнаружения вихрей, где поле течения по касательной катапультирует твердые частицы в основное поле течения. Эффективность отделения в циклоне зависит от распределения твердых частиц во входном канале циклона. Причина этого в том, что с большим количеством твердых частиц, входящих со вторичным потоком по потолку, отделение уменьшается.

С помощью этой модели может быть достигнута также оптимальная длина устройства обнаружения вихрей. Устройство обнаружения вихрей напрямую влияет на эффективность разделения циклона и в особенности на мелкие частицы. С увеличением длины устройства обнаружения вихрей, эффективность разделения циклона повышается до некоторой степени.

Влияние нагрузки твердых частиц на производительность циклона

Циклоны в процессе циркулирующего псевдоожиженного слоя (ЦПС) типично работают со скоростями между 10 и 30 м/сек (в зависимости от работы, конструкции и конкретной функции циклона). На этих скоростях неизбежным результатом столкновений частиц со стенками и с другими частицами будет измельчение частицы. Подробные исследования измельчения частиц в циклонах с газом-твердыми частицами показали, что на степень измельчения частиц определяющей является не только скорость, но также и концентрация твердых частиц в потоке газа [1]. В этих испытаниях измельчение было исследовано путем обработки материала на разных скоростях и концентрациях на входе, и осуществлялся контроль за развитием гранулометрического состава частиц. На рисунке 3 можно видеть получающееся в результате этого образование мелочи, определенное как увеличение мелких частиц размером менее 45μм. Что можно наблюдать, так это то, что при низких концентрациях твердых частиц на входе, измельчение частиц значительно выше, чем при более высоких концентрациях. Это «*амортизирующее действие*», думается, возникает из большей дисперсии ударной энергии о частицы при более высоких концентрациях. Более высокая плотность также приводит к более коротким расстояниям свободного хода частиц для их повторного разгона после соударения до их следующего удара.

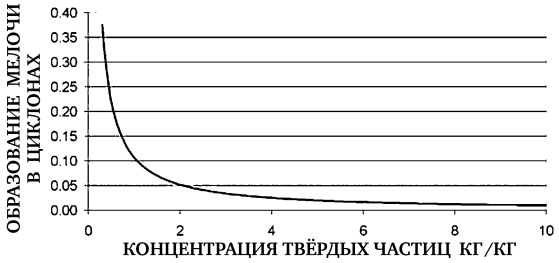


Рис. 3. Типичный характер измельчения частиц в циклонах от концентрации твердых частиц на входе

Гранулометрический состав и эффективность отделения в циклоне

Нагрузка твердых частиц также влияет на касательную скорость циклона. Как можно видеть из рисунка 4, касательная скорость циклона с более высокими нагрузками твердых частиц на входе значительно ниже, чем при меньших нагрузках. Например,

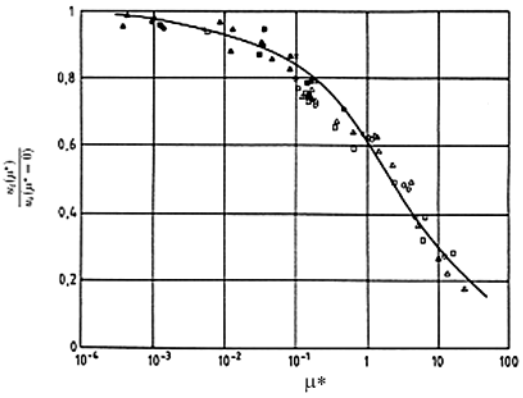


Рис. 4. Сравнительная касательная скорость нагруженного циклона к ненагруженному в качестве функции нагрузки μ^* твердых частиц в потоке на входе, полученной из [2]

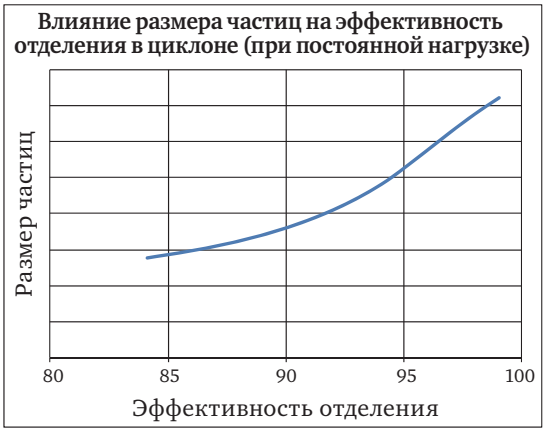


Рис. 5. Рассчитанное влияние гранулометрического состава на эффективность отделения циклона (при постоянной нагрузке твердых частиц)

циклон с нагрузкой твердых частиц $\mu^* = 1$ на входе имеет только 60 % касательной скорости циклона без нагрузки твердых частиц ($\mu^* = 0$) на входе. Поэтому, становится все более трудно отделять мелкие частицы, поскольку касательная скорость снижается. Было показано, что отделение в сильно нагруженных циклонах главным образом приводится в действие нитеобразованием, на которое влияет нагрузка твердых частиц [3]. Применяя методы расчета, описанные выше, может быть рассчитано влияние размера частиц на эффективность отделения. Как можно видеть из рисунка 5, есть переход около 40–50 μм, где снижается эффективность отделения. Заметьте, что результаты рассчитывались при постоянной нагрузке твердых частиц. Непосредственное влияние размера частиц на эффективность отделения (и, поэтому, косвенно на кпд по энергии) показывает важность уменьшения мелочи, образующейся в процессе кальцинации, применением правильно подобранной конструкции циклона.

Моделирование вычислительной гидродинамики (ВГД) и испытание циклона.

Ключом к усовершенствованию конструкции циклона является также способность выполнить испытательные работы и поддерживающее вычислительное моделирование. У компании Outotec есть хорошо оснащенная лаборатория, в которой можно проводить испытания в небольшом циклоне, чтобы установить механизмы измельчения частиц и оценить параметры конструкции циклона. Дополнительно используется моделирование вычислительной гидродинамики (ВГД) газовых циклонов для поддержания принятия решения и проверки результатов при разработке газовых циклонов. Рисунок 6 иллюстрирует пример модели вычислительной гидродинамики (ВГД) циклона с получившимися траекториями частиц в зависимости от расположения входа.

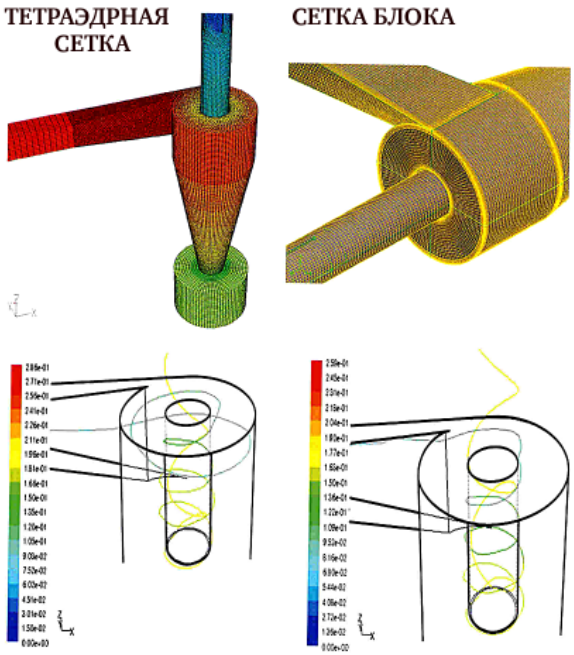


Рис. 6. Пример моделирование вычислительной гидродинамики (ВГД) газовых циклонов, полученного из [2]

4. Конструкция циклона и производительность обжиговой печи

Циклоны в современных обжиговых печах с циркулирующим псевдоожиженным слоем (ЦПС) проектируются, используя накопленные знания более 50-летнего проектирования и работы обжиговых печей. Однако, чтобы усовершенствовать работу, можно модифицировать циклоны и на существующих установках. Ниже в качестве примера, как можно использовать глубокое понимание конструкции и производительности циклона, чтобы уменьшить энергопотребление и выбросы при увеличении производительности, обсуждается изучение двух случаев.

Изучение первого случая. Улучшение к.п.д. по энергии на установке кальцинации на заводе Алюнорте (Alunorte).

Две из семи обжиговых печей с циркулирующим псевдоожиженным слоем (ЦПС) на заводе для переработки глинозема в Алюнорте (Alunorte), Бразилия, были усовершенствованы путем модификации циклонов и улучшения стабильности процесса [4]. В качестве отправной точки программы был проведен тщательный отбор проб и анализ данных. После оценки результатов и тщательного анализа конструкции было выявлено, что циклоны вторичного воздуха обнаруживают потенциал, который говорит о возможности дальнейшего усовершенствования. При небольших модификациях данных циклонов, выбросы мелочи обратно в процесс с их отработанными газами уменьшились на 19 % по вторичному воздуху первого циклона и на 35 % по вторичному воздуху второго циклона.

Процесс кальцинации циркулирующего псевдоожиженного слоя (ЦПС) весьма взаимосвязан из-за схемы противотоковой теплоотдачи. В результате этого, уменьшение возврата пыли со стадий охлаждения также влияло на стадии предварительного нагрева и циклон рециркуляции. Это объясняется изменением загружаемого материала в эти циклоны. Как обсуждалось выше, на эффективность отделения в циклоне влияет размер частиц подачи, входящей в циклон; поэтому, большая доля мелочи, выпущенной на стадиях охлаждения, заканчивается на стадиях вверх по течению. После модификации в циклонах охлаждения было также значительно сокращено количество мелочи, поступающей на стадии вверх по течению. Влияние на циклон рециркуляции не так значительно, как на циклон стадии II предварительного нагрева, поскольку этот циклон получает очень высокую базовую нагрузку из-за большой рециркуляции в системе циркулирующего псевдоожиженного слоя (ЦПС). На рисунке 7 можно увидеть влияние модификаций циклона на нагрузку пыли в отработанных газах циклона, а также снижение удельного энергопотребления.

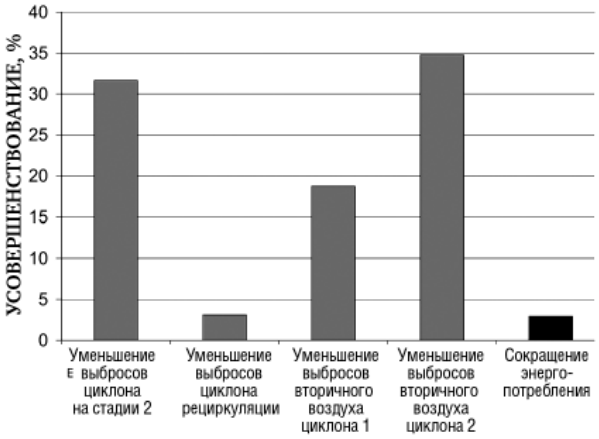


Рис. 7. Сокращение выбросов пыли и кпд по энергии на обжиговых печах завода Алюнорте (Alunorte) после модификаций

Изучение второго случая. Оптимизированные энергией обжиговые печи с циркулирующим псевдоожиженным слоем (ЦПС) на АОС Стейд (AOS Stade).

Чтобы улучшить расход топлива и, в результате, также эксплуатационные расходы на АОС Стейд (AOS Stade), одна из существующих обжиговых печей была модернизирована по наиболее современной схеме кальцинации циркулирующего псевдоожиженного слоя (ЦПС). АОС (AOS) в связи с этим смог снизить удельное энергопотребление ниже 2,7 ГДж/т [5]. Модификации, делающие возможным этот беспрецедентный кпд по энергии, включали реализацию второй стадии охлаждения и перепускного канала гидрата, что сделало конфигурацию совместимой с новейшими обжиговыми печами компании Outotec с циркулирующим псевдоожиженным слоем (ЦПС). Циклоны на этих стадиях были соответственно модифицированы. Более того, добавление сушилки гидрата и третьей стадии предварительного нагрева продвинуло вперед конфигурацию до новейшей разработанной схемы CircoCal™ компании Outotec и снизило кпд по энергии до мирового рекорда самых низких показателей.

Усовершенствования на AOC (AOS) позволили также увеличиться производственной мощности более чем на 10% до более 840 тонн в день, с минимальным воздействием на качество продукта. Важно отметить, что данное увеличение производства было возможным при сохранении воздушных потоков и расхода газа на том же уровне, что и раньше. Следовательно, было улучшено энергопотребление. Дополнительные успехи в энергопотреблении стали возможны благодаря эффективному использованию использованной теплоты от охладителя псевдоожиженного слоя через сушилку гидрата. Сушилка гидрата, используемая на AOC (AOS), применяет теплоту, отходящую от охладителя псевдоожиженного слоя для предварительной сушки части загружаемого материала. Эта сушилка гидрата основана на кипящем псевдоожиженном слое (подобном охладителю псевдоожиженного слоя), в котором группы переноса теплоты погружены в воду. Перенос теплоты производится, используя воду в качестве среды и в замкнутом контуре, охладителем псевдоожиженного слоя. Как можно увидеть ниже на рисунке 8, удельное энергопотребление может быть снижено до беспрецедентной цифры: 2,680 кДж/т глинозема.

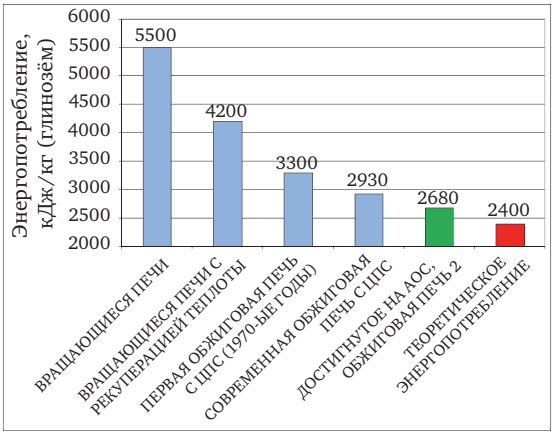


Рис. 8. Кпд по энергии на разных установках и на AOC (AOS*).
Обратите внимание, что теоретическое энергопотребление не включает никакие тепловые потери и предполагает использование всей энергии на реакции кальцинации

5. Выводы

Используя накопленные знания более 50-летнего проектирования и работы обжиговых печей с циркулирующим псевдоожиженным слоем (ЦПС), компания Outotec продвинулась вперед в понимании работы газовых циклонов. Это знание применяется в проектировании новых обжиговых печей и может также использоваться, чтобы усовершенствовать работу существующих установок. Применяя методы, описанные в данной статье, в проектировании циклонов, в обжиговых печах с циркулирующим псевдоожиженным слоем (ЦПС) можно улучшить кпд по энергии, стабильность процесса, а также измельчение частиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клетт К., Миссалла М., Блиг Р. Улучшение качества продукта в кальцинации циркулирующего псевдоожиженного слоя (ЦПС). TMC Легкие металлы, 2010.

2. Миссалла М. Способ кальцинации для высоко нагруженных циклонов. Ад. либри Гамбург. Диссертация технического университета Брауншвайга. 2009...

3. Мушелькснаутц У. Твердость остается способом защиты от износа в технических установках сыпучих материалов // Химическая техника. № 10. 2005. С. 14–18.

4. Миссалла М., Шмидт Г.-В., Филио Я. Р. А., Вишневский Р. Значимые усовершенствования кпд по энергии на установке кальцинации на заводе Алюнорте (Alunorte). TMC Легкие металлы, 2011.

5. Перандер Л., Лалла А., Клетт К., Риб Б., Петерсен Б., Миссалла М., Гуль Е. Применение конструкции кальцинации при оптимизированной кпд по энергии на обжиговых печах с циркулирующим псевдоожиженным слоем (ЦПС) в AOC Стейд (AOS Stade). Работа 9-го семинара по качеству глинозема. 2012.

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ СУСПЕНДИРОВАНИЯ ГУСТЫХ ПУЛЬП ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА В РЕАКТОРАХ БОЛЬШОЙ ЕДИНИЧНОЙ МОЩНОСТИ С МНОГОЯРУСНЫМИ ПЕРЕМЕШИВАЮЩИМИ УСТРОЙСТВАМИ

И. В. Давыдов[1], И. В. Доманский[1], М. Н. Малофеев[1], В. П. Боровинский[1], А. А. Морозов[1], В. Н. Красноярский[2], В. В. Курас[2]

[1] Обособленное подразделение ООО«РУСАЛ ИТЦ» в г. Санкт-Петербурге, Россия

[2] ООО «Николаевский глиноземный завод», г. Николаев, Украина

Как известно, в аппаратурно-технологических схемах производства глинозема из любых видов сырья для суспендирования различных пульп используются реакторы с механическими перемешивающими устройствами разнообразных конструкций. Ранее практически на всех предприятиях отрасли широко использовались тихоходные так называемые «цепные» мешалки [1, 2], относящиеся по конструктивным особенностям и принципу работы к мешалкам рамного типа. Достоинства перемешивающих устройств указанного типа – относительная простота в изготовлении и достаточная надежность в работе. Недостатки – высокая металлоемкость повышенные энергетические затраты на гомогенизацию суспензий, обусловленные низким «насосным» эффектом мешалки.

Позднее в аппаратурно-технологической схеме Николаевского глиноземного завода для аппаратов с малым отношением высоты (H) к диаметру (D) были применены быстроходные мешалки, в которых собственно мешалка («специальная турбинная») размещена на консольном валу на определенном расстоянии от днища. Подобные мешалки, установленные в реакторы с вертикальными перегородками, обеспечивают высокую аксиальную составляющую скорости движения перемешиваемой суспензии, что предопределяет удовлетворительную гомогенизацию суспензии и незначительный градиент концентрации твердой фазы по высоте аппарата.

Здесь же особо следует отметить, что основным фактором, ограничивающим в определенной мере использование как этих, так и цепных мешалок, является невозможность их применения в аппаратах большого единичного объема, для которых характерно отношение $H/D \geq 2{,}0$. Для таких аппаратов наиболее часто применяются либо вновь разрабатываются (в зависимости от особенностей осуществляемых процессов) многоярусные перемешивающие устройства, которые в большинстве случаев отличаются друг от друга количеством ярусов, размещенных последовательно на вертикальном валу, по высоте аппарата и конструкцией собственно лопастей.

При разработке новых реакторов с механическими перемешивающими устройствами, которые предназначены либо для строительства новых, либо модернизации существующих глиноземных предприятий, следует стремиться к созданию конструкций, обеспечивающих минимальные энергетические затраты на суспенизование различных пульп без ухудшения технологических показателей.

Так, для процессов, проходящих в кинетической, либо переходной области (например, декомпозиция, предварительное обескремнивание бокситовых пульп перед выщелачиванием), для которых интенсивность перемешивания не имеет значения или незначительно влияет на технологические показатели, конструкция перемешивающих устройств при работе реакторов в оптимальном режиме должна обеспечивать, прежде всего, создание гидродинамических условий, при которых градиент концентрации твердой фазы перемешиваемой суспензии ($\Delta C_{тв}$) по высоте аппарата составил бы незначительную величину.

При этом вероятность отложения твердой фазы на внутренней поверхности корпуса и накопления осадка на днище реактора во всех случаях должна быть сведена к минимуму. Учитывая изложенное, целесообразно отметить, что гидродинамические условия перемешивания при подъеме осевших на днище частиц и поддержания их

во взвешенном состоянии в объеме аппарата существенно отличаются [3]. Причем это утверждение справедливо как для суспендирования пульп с не очень высокой концентрацией твердого, так и для перемешивания густых суспензий. На основании изложенных выше постулатов нами в свое время разработана конструкция перемешивающего устройства [4], различные модификации которой нашли широкое применение в отрасли.

Процесс перемешивания густых пульп с высокой плотностью твердой фазы (например, бокситовых пульп в аппаратах предварительного обескремнивания) имеет свои особенности, поскольку с повышением концентрации твердого в перерабатываемой суспензии снижается скорость осаждения частиц, и, следовательно, для поддержания их во взвешенном состоянии требуется меньшая скорость восходящего потока, т.е. меньшие затраты мощности на создание циркуляции пульпы в аппарате.

В производственной практике зачастую возникают случаи, когда по технологическим или иным причинам приходится изменять концентрацию твердого в суспензии, поступающей в реактор, либо возникает необходимость на определенное время повышать содержание твердого в перерабатываемой пульпе до максимально возможных для данного конкретного процесса значений. Это, безусловно, приводит к повышению нагрузки не только на элементы конструкции собственно мешалки, но и на привод реактора.

Поскольку аппараты большой единичной мощности с перемешивающими устройствами механического типа, разработанные по регламентам и проектам института, имеют определенный запас прочности, рассчитанный на надежную работу даже в случае возникновения технологических аварийных ситуаций, и оснащены современными приводами «Flender» с тиристорными преобразователями частоты тока, то возникает реальная возможность в зависимости от концентрации твердого в перерабатываемой суспензии управлять числом оборотов перемешивающего устройства, что позволит не только оптимизировать энергетические затраты на процесс, но и минимизировать вероятность расслоения пульпы и накопления осадка на днище аппарата.

Поскольку нами было разработано перемешивающее устройство новой конструкции, не имеющее аналогов, которое может использоваться для реакторов с различным соотношением H/D, определенный интерес представляло исследование влияния частоты вращения перемешивающего устройства на величину градиента концентрации твердого по высоте аппарата при различном содержании твердой фазы в исходной суспензии.

С этой целью на крупногабаритной установке, основные аппараты которой были изготовлены из органического стекла для визуального наблюдения за гидродинамикой процесса, были поставлены соответствующие опыты. Собственно установка состояла из буферной емкости с мешалкой для приготовления суспензии с заданным соотношением Ж:Т, насоса для перекачки приготовленной суспензии в реактор, оснащенной мешалкой новой конструкцией и геометрически подобный промышленному аппарату $\varnothing 9 \times 30$. Основные размеры экспериментального лабораторного реактора: D = 445 мм, H = 1400 мм, dм/D = 0,585.

В качестве привода мешалки экспериментального реактора используется устройство EURUSTAR power control visc P7, оснащенное прибором для измерения и фиксации частоты вращения мешалки, установленное на специально платформе с тензодатчиком VISCOKLICK VK-600.1, что позволяло измерять крутящий момент на выходном валу с точностью до ±0,1 Нсм.

Отбор проб суспензии из реактора осуществлялся через пробоотборники (4 шт.), расположенные равномерно по высоте корпуса. Установка снабжена также нутч-фильтром для фильтрации в случае необходимости пульпы с целью корректировки концентрации твердого в исходной суспензии.

Опыты проводились на модельной суспензии вода-гидроксид алюминия. Дисперсный состав твердой фазы представлен ниже.

Таблица 1

Таблица весовой доли частиц (P, %), соответствующих заданным значениям размеров частиц

Исходный	1,6	2,8	4,3	7,1	10,2	27,2	64,3	87,7	99,6	100
D, (мкм)	1	3	5	10	20	40	60	80	125	150

В таблицах приводятся значения весовых долей, содержащихся в интервалах размеров меньше указанного диаметра.

Приготовленная суспензия с заданной концентрацией твердой фазы подавалась в реактор, в котором заранее устанавливается необходимая частота вращения перемешивающего устройства.

С целью стабилизации режима работы последнего, т.е. для выравнивания поля скоростей в реакционном объеме, время «выдержки» перемешиваемой пульпы, при заданных по условиям эксперимента значениям переменных составляло не менее одного часа. Далее при установившемся режиме перемешивания производился отбор проб из 4 пробоотборников по высоте реактора, в которых определялись плотность пульпы и содержание твердого. Одновременно фиксировались показания значений крутящего момента, что необходимо для расчета мощности, потребляемой на перемешивание.

Мощность, затрачиваемая на перемешивание, определялась следующим образом.

Как известно, крутящий момент рассчитывается по уравнению:

$$M_{кр} = \frac{N}{2\pi \cdot n}, \quad (1)$$

где N – мощность, Вт; n – число оборотов мешалки, об./сек.

Откуда, естественно:

$$N = M_{кр} \cdot 2\pi \cdot n. \quad (2)$$

Здесь следует заметить, что поскольку эксперименты на модельных средах носят относительный характер, нами при расчетах «N» не учитывались затраты на «холостой» ход (слишком малая величина для данного аппарата) и КПД привода ($\eta \geq 0{,}95$).

Все исследования проводились в диапазоне изменения концентрации твердого в модельной суспензии от 300 до 800 кг/м^3, и числа оборотов перемешивающего устройства в пределах 50–110 об./мин.

Здесь мы считаем целесообразным отметить, что при разработке перемешивающих устройств, предназначенных для реакторов, используемых для создания многокорпусных батарей с каскадным расположением аппаратов (например, непрерывных батарей декомпозиции алюминатных растворов), в которых транспортировка пульпы из аппарата в аппарат осуществляется за счет ступенчатого их расположения, т.е. за счет разницы статического давления в 2 соседних декомпозерах, одним из основных показателей, характеризующих эффективность мешалки, является разность плотности суспензии в средней части аппарата (средней по объему) и в нижней зоне, из которой осуществляется отбор пульпы для транспортировки в следующий по ходу батареи реактор.

При недостаточной степени гомогенизации плотность пульпы в нижней зоне аппарата будет выше, чем в среднем по объему, что предопределяет необходимость увеличения величины «каскадности» ($\Delta h_к$) между соседними аппаратами батареи, т. е., в конечном счете, снижение общего реакционного объема батареи.

Обычно перемешивающее устройство считается достаточно эффективным, если эта разница не превышает 2,0–3,0%.

Графическая интерпретация экспериментальных данных, представленная на рис. 1 и 2, показывает, что при концентрации твердой фазы в перемешиваемой пульпе на уровне $C_{тв} \approx 300$ кг/м^3 для достижения (по расслоению суспензии) указанного выше показателя ($\Delta\rho_{сус} \leq 2{,}0\%$), необходимо, при прочих равных условиях, чтобы число оборотов перемешивающего устройства составляло $\sim$ 80 об./мин, в то время, как для Ств $\geq$ 800 г/л достаточно n = 55 об./мин. (рис. 2).

Естественно при этом, несмотря на увеличение с ростом концентрации твердого плотности суспензии ($\rho_{сус}$), будет существенно снижаться величина мощности ($N_п$), потребляемой на собственно гомогенизацию пульпы, поскольку $N_п \sim n^3$, n – число оборотов мешалки.

С целью исследования влияния частоты вращения перемешивающего устройства на распределение дисперсного состава твердого по высоте аппарата при перемешивании густой пульпы ($C_{тв} \approx 800$ кг/м^3) были поставлены соответствующие опыты, в которых число оборотов мешалки менялось от 50 до 110 об./мин. Пробы отбирались из 4 точек. Полученные данные убедительно показали, что даже при n = 50 об./мин. и $C_{тв} \geq 800$ кг/м^3 дисперсный состав твердой фазы в разных зонах по высоте аппарата практически одинаковый.

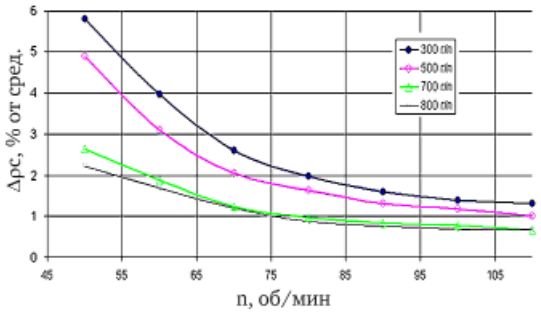


Рис. 1. Влияние числа оборотов перемешивающего устройства на разность ($\Delta\rho$с, в %) между средней плотностью суспензии в аппарате и отбираемой из нижней его части

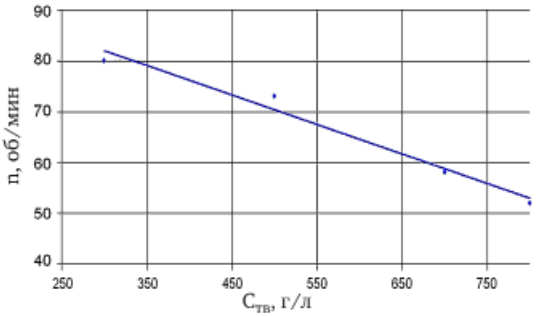


Рис. 2. Влияние концентрации твердого в суспензии на необходимое число оборотов перемешивающего устройства для обеспечения $\Delta\rho$с, (%) не более 2,0 %

Вопрос о переносе опытных данных, полученных на лабораторной установке, на аппарат промышленных размеров, т. е. вопрос о масштабировании, может быть решен только на основании теоретических исследований.

В работе [5] было экспериментально доказано, что одномерная математическая модель, основное уравнение которой – уравнение конвективной диффузии, достаточно точно описывает характер распределения концентрации твердой фазы монодисперсной суспензии по высоте перемешиваемой мешалкой суспензии в аппарате с отражательными перегородками.

Применим этот подход к случаю перемешивания полидисперсной суспензии многоярусной мешалкой. Для этого разделим состав твердой фазы суспензии на m фракций. Объемную концентрацию каждой фракции обозначим φ_i, где $i = 1\ldots$ m. Для описания распределения по высоте аппарата каждой из фракций воспользуемся уравнением массопереноса. При одномерной постановке задачи это уравнение имеет вид

$$\frac{\partial\varphi_i}{\partial t} + u_i\frac{\partial\varphi_i}{\partial z} = D\frac{\partial^2\varphi_i}{\partial z^2}, \qquad (3)$$

где u_i – истинная скорость движения частиц i-й фракции, z – координата по вертикали, ось z направлена вверх, начало координат находится на дне аппарата, t – время, D – коэффициент эффективной диффузии (коэффициент продольного перемешивания), учитывающий как турбулентный, так и конвективный перенос твердой фазы циркулирующим потоком суспензии.

Для расчета D в [5] предложено уравнение:

$$D = K * n * R_M{}^2 k_N{}^{0.36}\,\mathrm{Re}^{0.1}, \qquad (4)$$

где K – коэффициент пропорциональности, величина которого постоянна при числах Рейнольдса Re > 1500, R_M – радиус мешалки,

$$\mathrm{Re} = \frac{n * d_M{}^2}{\nu}, \text{ – критерий Рейнольдса;} \qquad (5)$$

d_m – диаметр мешалки, n – число оборотов мешалки.

Для расчета скоростей стесненного осаждения частиц полидисперсной суспензии нами применялась методика, базирующаяся на модели взаимопроникающих континуумов, предложенной В. И. Нигматуллиным [6, 7].

При равномерном осаждении твердой фазы полидисперсной системы в покоящейся жидкости для расчета скорости относительного движения w_i частиц i-й фракции и жидкости можно воспользоваться ранее полученной нами [8] зависимостью:

$$\frac{3\mu}{w_i\delta_i\rho} + \frac{2\mu S_{уд}}{w_i\varphi_{ж}\rho} + 0.45\left(\frac{w_i\delta_i\rho}{\mu}\right)^{-4/9} + 0.042 = \frac{\Delta\rho g\varphi_{ж}\delta_i}{6\zeta^3\rho w^2}, \qquad (6)$$

где ρ – плотность жидкости, кг/м^3, $\Delta\rho = \rho_т - \rho$, $\rho_т$ – плотность материала твердой фазы, кг/м^3, $\varphi_ж$– объемная концентрация жидкости в суспензии,

ζ – коэффициент извилистости каналов, величина которого для частиц сферической формы равна 1,57, кубической формы – 2,0, $S_{уд}$ – удельная межфазная поверхность раздела фаз

$$S_{уд} = \sum\frac{6\varphi_i}{\delta_i}.$$

Поскольку осаждающиеся частицы вытесняют вверх равный им объем жидкости, то скорость движения частиц относительно стенок сосуда при отсутствии протока жидкости в аппарате можно вычислить по формуле:

$$u_i = w_i - \sum_{i=1}^{m} w_i \varphi_i. \quad (7)$$

Для математического описания поля концентраций в модельном аппарате необходимо уточнить применимость и вид зависимости (4) для расчета коэффициента эффективной диффузии.

Поскольку нас интересуют решения при таких режимах, когда распределение твердой фазы по высоте перемешиваемой суспензии практически равномерно, то и скорости стесненного осаждения частиц по высоте аппарата тоже отличаются незначительно. Кроме того, т.к. время становления установившегося режима также не является задачей исследования, то способ численного решения задачи можно существенно упростить.

Приняв, что на небольшом по высоте участке аппарата h скорость движения частиц i-й фракции постоянна и при отсутствии протока суспензии через аппарат диффузионная составляющая перемещения твердой фазы равна конвективному потоку вдоль оси z, при установившемся режиме работы аппарата уравнение (3) примет вид:

$$u_i \varphi_i = D \frac{\partial \varphi_i}{\partial z}. \quad (8)$$

Интегрирование этого уравнения позволяет найти характер распределения i-той фракции на расчетном участке h

$$\varphi_{i+1} = \varphi_i \exp(-\frac{u_i h}{D}).$$

Поскольку модельный аппарат не проточный, то граничное условие следует записать в виде:

$$\sum_i \varphi_i = \varphi_{0i} n,$$

где φ_{0i} – среднее значение концентрации i-й фракции, $n = H/h$ – число разделений аппарата по высоте.

Обработка опытных данных по программе позволяет найти оптимальное значение коэффициента диффузии в каждом опыте, а также с использованием метода наименьших суммарных квадратичных отклонений найти коэффициенты расчетного уравнения. В результате получена следующая зависимость

$$\frac{D}{n \cdot d_M^{\,2}} = 2.22 \cdot 10^{-3} k_N^{\,0.36} \mathrm{Re}^{0.1}. \quad (9)$$

Общая корреляция опытных и расчетных данных представлена на рис. 3

Промышленный аппарат (∅9×30 м) отличается от лабораторной геометрически подобной модели не только размерами, но и режимом работы, а именно постоянным вводом суспензии в верхнюю зону аппарата и выводом ее из нижней части.

На участке высотой h при наличии протока суспензии дифференциальное уравнение (8) примет вид:

$$u_i \varphi_i - D \frac{\partial \varphi_i}{\partial z} = w_s \cdot \varphi_s, \quad (10)$$

интегрирование которого на участке высотой h имеет вид

$$u_i \varphi_{i+1} = \varphi_i \exp(-\frac{u_i h}{D}) + \frac{w_s}{u_i} \varphi_s (1 - \exp(-\frac{u_i h}{D})), \quad (11)$$

где W_s – приведенная скорость нисходящего движения суспензии; φ_s – концентрация i-той фракции в суспензии.

Решение системы m уравнений типа (11), записанной для каждой фракции, и уравнений (6), (9), позволяет вычислить разность концентраций вверху и в низу аппарата при известной частоте вращения мешалки и концентрации вводимой суспензии. Граничное условие, которое необходимо выполнить при решении этой задачи – равенство концентраций в вводимом и выводимом потоках суспензии для всех фракций.

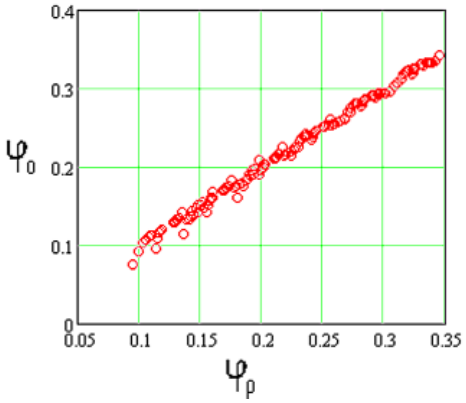


Рис. 3 Общая корреляция опытных и расчетных данных

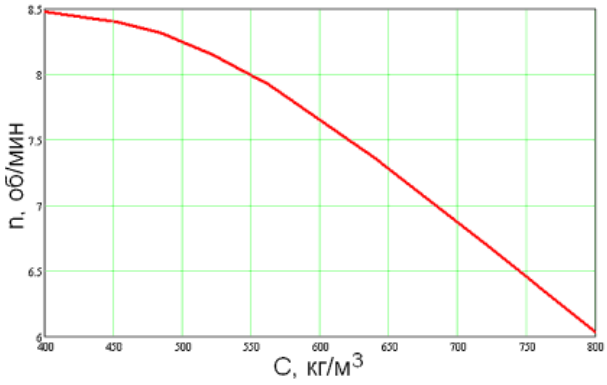


Рис. 4. Зависимость оптимальной частоты вращения перемешивающего устройства от концентрации твердой фазы в бокситовой суспензии, поступающей на обесркмнивание в реактор ∅9×30 м

Расчеты выполнены при следующих исходных данных:

– диаметр аппарата – 9 м;
– диаметр мешалки – 5,2 м;
– высота слоя перемешиваемой суспензии – 30 м;
– количество рядов перемешивающего устройства – 7;
– коэффициент мощности перемешивающего устройства – 2,9;
– плотность жидкости – 1300 кг/м^3;
– плотность твердой фазы – 2900 кг/м^3;
– динамическая вязкость жидкости – 2,5 мПа·с;
– Интегральный дисперсный состав твердой фазы

диаметр частиц, мкм	63	315	630
объемная доля, %	56	82	96;

Расчеты проведены в диапазоне массовых концентраций 300–800 кг/м^3.

Поскольку дисперсный состав задан лишь тремя точками, то сделано допущение о применимости закона нормального логарифмического закона распределения.

Применив метод наименьших квадратов, были найдены значения коэффициента этого закона. Результаты расчетов по разработанной программе позволили определить частоту вращения мешалки, необходимую для поддержания заданной степени неравномерности (разности концентраций в верху и в низу аппарата), от концентрации суспензии, вводимой в аппарат (рис. 4). При выполнении расчетов было принято, что расход твердой фазы остается постоянным, концентрация суспензии изменяется только за счет изменения расхода жидкости.

Таким образом, если на практике возникает технологическая необходимость на определенное время изменить концентрацию твердой фазы суспензии, поступающей на переработку в реакторы с механическим перемешивающим устройством, то, пользуясь результатами данных исследований, можно в зависимости от концентрации твердого и его дисперсного состава с помощью теристорного преобразователя частоты тока изменить число оборотов мешалки и тем самым минимизировать энергетические затраты на осуществление процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник металлурга по цветным металлам. Производство глинозема. М.: Металлургия, 1970. С. 280.

2. Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А., Певзнер И.З. Производство глинозема. М.: Металлургия, 1978. С. 143.

3. Доманский И.В., Мильченко А.И. Сдвиговая модель суспендирования для аппаратов с мешалкой» // Химическая промышленность, т. 80, № 12, 2003. С. 18–24.

4. Давыдов И.В. и др. Перемешивающее устройство. Патент РФ № 2106188.

5. Братинский Л. Н., Бегачев В. И., Барабаш В. М. Перемешивание в жидких средах. Л.: Химия, 1984.

6. Нигматуллин В. И. Динамика многофазных сред. М.: Наука, 1987 г.;

7. Островский Г. М. Прикладная механика неоднородных сред. СПб.: Наука, 2000. С. 340.

8. Доманский И. В., Давыдов И. В., Боровинский В. П., Михеев Е. В., Оленин А. Г. Современные тенденции в развитии металлургии легких металлов: труды ВАМИ. СПб, 2001. С. 55–63.

ОПЫТ ВНЕДРЕНИЯ ИНДУКЦИОННОЙ УСТАНОВКИ ПОДОГРЕВА МАЗУТА В ЦЕХЕ КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ ОАО «РУСАЛ-АЧИНСК»

Д. В. Финин [2], С. Н. Горбачев [2], М. А. Кравченя [1], Л. Г. Барбакадзе [1]

[1] ОП ООО «РУСАЛ ИТЦ» в г. Санкт-Петербурге, Россия

[2] ОП ООО «РУСАЛ ИТЦ» в г. Ачинске, Россия

В цехе кальцинированной соды ОАО «РУСАЛ-Ачинск» сушку безводной, моногидратной соды ведут в барабанных сушилках.

В связи с низкими значениями параметров пара пароспутника и особенностью топологии линии транспортировки мазута, подаваемого на барабанные сушилки соды цеха кальцинированной соды ОАО «РУСАЛ-Ачинск», температура мазута ниже предусмотренной нормативной документацией. Это ведет к нарушению технологического режима и, как следствие, к увеличению удельного расхода топлива и выбросов вредных веществ через газоочистку. Кроме того, понижение температуры может привести к снижению качества готовой продукции (превышение влаги и ППП), загрязнению высушиваемых продуктов, забиванию бункеров и пневмокамер влажным продуктом. Для сушки используют топочные газы, получаемые при сжигании мазута в топке.

Жидкое топливо в зону горения подается форсунками, назначением которых является дробление топлива на возможно мелкие капли [1]. Топливный факел, выдаваемый форсунками, полидисперсен. С целью создания благоприятных условий для дробления пленки вязкого топлива и получения качественного распыления необходимо уменьшить вязкость топлива. Для жидкого топлива уровень вязкости, также как и уровень рабочего давления, определяется применяемыми способами распыления, конструкциями и особенностями форсунок, а также требованиями, предъявляемыми к качеству сжигания.

Вязкость как техническая характеристика относится к числу важнейших показателей качества мазута. Вязкостью определяются длительность и способы сливных/наливных операций, условия транспортирования топлива, а также эффективность работы форсунок. От вязкости топлива зависит скорость осаждения примесей и способность отстаивания воды.

Вязкость положена в основу маркировки мазутов: марка мазута численно равняется его вязкости при 50 °С, выраженной в градусах условной вязкости – °ВУ. Условной вязкостью называют отношение времени истечения 200 мл топлива при заданной температуре ко времени истечения равного объема дистиллированной воды при 20 °С.

Для достижения хорошей жидкотекучести и хорошего распыления в форсунках требуется условная вязкость порядка ВУ50 = 5–10°. Недогрев жидкого топлива ухудшает его транспортирование и качество распыления, перегрев может вызвать интенсивное испарение, вспенивание и пульсацию факела. Практически целесообразно иметь температуру нагрева, обеспечивающую условную вязкость топлива ВУ50 = 6–8 [2, 3].

Для пересчета условной вязкости в динамическую или кинематическую используются формулы [4, 5]

$$\mu = \rho\left(0{,}0073 \cdot ВУ_t - \frac{0.0063}{ВУ_t}\right) \text{кг} \cdot \text{сек}/\text{м}^2;$$

$$\nu = \left(0{,}073 \cdot ВУ_t - \frac{0.063}{ВУ_t}\right) \text{м}^2/\text{сек};$$

$$\nu = \mu/\rho.$$

Вязкость мазута в значительной степени зависит от температуры и хорошо подчиняется уравнению Вальтера для нефтепродуктов

$\lg\lg(\nu \cdot 10^6 + 0{,}8) = A - B\lg(t + 0{,}8)$, где А и В – константы

Для мазута марки 40: А = 10,1254; В = 3,8766; для мазута марки 100: А = 9,0159; В = 3,4199.

Топлива, имеющие при температуре 20 °С вязкость более 2,0 °ВУ, до процесса распыления должны быть подогреты до температуры, не нарушающей их первоначальный состав и обеспечивающей вязкость, необходимую для оптимальных условий сжигания.

Из соображений достижения качественного распыления топлива, длительности работы подогревателей без их закоксовывания и требований пожарной безопасности рекомендуется температура подогрева, обеспечивающая вязкость мазута перед форсунками 2–3,5 °ВУ. Это соответствует температуре не ниже 100–110 °С для мазута марки 40 и 120–130 °С для мазута марки 100. При низких рабочих параметрах пара (давление 0,4–0,5 МПа, температура 150–160 °С) температура мазута, подаваемого на форсунку, из-за потерь в окружающую среду часто не превышает 90 °С, особенно в зимнее время, что приводит к ухудшению распыления и сжигания мазута и, соответственно, его перерасходу.

Низкие значения параметров пара пароспутника и особенности топологии линии транспортировки мазута делают неэффективной установку индивидуальных дополнительных подогревателей мазута (типа «труба в трубе», секционного и др.) непосредственно перед топливопотребляющим аппаратом.

Для увеличения температуры мазута, подаваемого на горелочные устройства барабанных сушилок соды, до нормативных показателей на мазутной линии смонтирована высокочастотная индукционная установка предварительного нагрева ООО «ЭКОМ» (г. Красноярск, Россия).

Высокочастотная индукционная установка (УИН) врезана в существующую схему трубопроводов байпасом. Схема врезки высокочастотной установки в существующее расположение трубопроводов приведена на рис. 1.

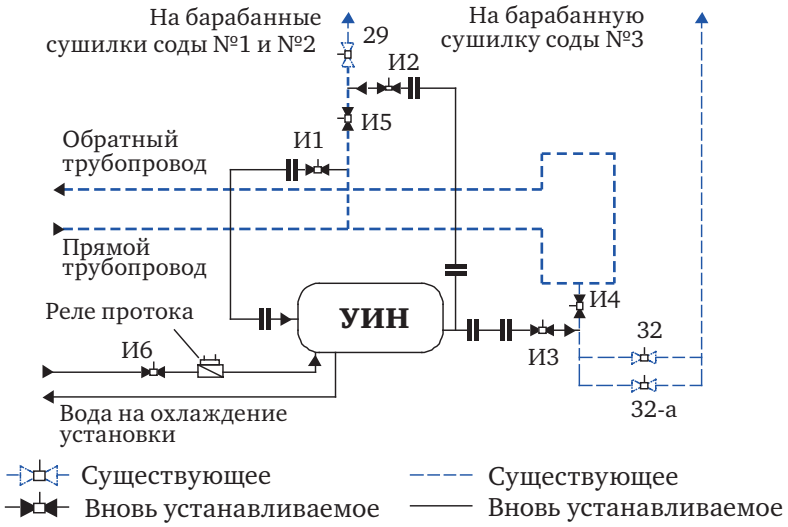


Рис. 1. Схема врезки индукционной установки в существующий мазутопровод

Подогретый до необходимой температуры мазут после УИН по линии с установленной задвижкой И2 направляют на горелки барабанных сушилок соды № 1 и № 2.

Питание барабанной сушилки № 3 осуществляют отдельной линией с задвижкой И3. Далее используют существующую линию подачи мазута. Для предотвращения поступления подогретого мазута в прямой трубопровод установлен вентиль И4. Далее мазут подают по существующей схеме.

Для организации байпаса на существующей линии подачи устанавливают вентиль И5. При штатной работе УИН вентили И1-И3 открыты. В случае аварийной остановки УИН или для проведения регламентных работ вентили И1-И3 закрывают, а вентили И4 и И5 открывают. Тем самым УИН отключается от мазутопровода, и снабжение мазутом ведут по ранее существующей схеме.

Конструктивно установка УИН-48 выполнена в виде двух отдельных блоков. Первый блок – это собственно установка (рис. 2), которая выполнена в виде стойки с металлическим каркасом и находится непосредственно на линии подачи мазута. Второй – это Блок управления и индикации.

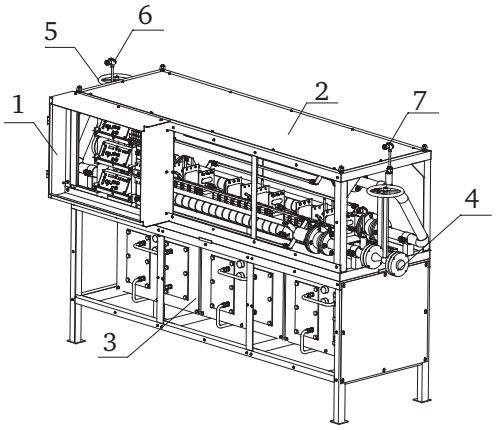


Рис. 2. Стойка установка УИН-48
1 – пульт управления; 2 – секция индукторов; 3 – секция генераторов; 4, 5 – запорная арматура на входе и выходе установки; 6, 7 – термопары мазута на входе и выходе из установки

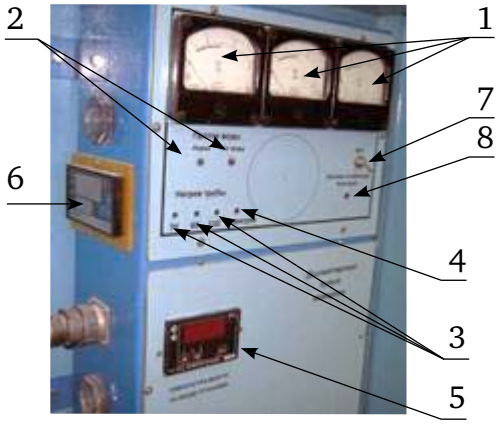


Рис. 3. Блок управления и индикации (диспетчерский пульт)

Стойка установки УИН-48 выполнена в виде трех секций (рис. 2). В одной секции смонтирован щит управления 1, в котором установлены пульты управления генераторов и автоматические выключатели. В секции индукторов 2 смонтированы три индукционных нагревателя. В секции генераторов 3 находятся три генератора и согласующие устройства.

Блок управления и индикации предназначен для дистанционной установки и контроля температуры мазута на входе и выходе с установки (рис. 3).

На диспетчерском пульте установлены индикаторы нагрузки генераторов 1, охлаждающей воды 2, режимов нагрева 3 и аварийный индикатор перегрева 4. Для контроля за температурой установлены приборы «ОВЕН» 5 и ИРТ5920 6. Также на пульте установлен выключатель 7 и индикатор звуковой сигнализации 8.

В период с 13 по 19 ноября 2011 г. в отделении барабанных сушилок цеха кальцинированной соды были проведены промышленные испытания установки индукционного нагрева. Испытания проводили на барабанных сушилках соды № 2 и 3. В период испытаний осуществлялись замеры технологических показателей на барабанных сушилках без предварительного индукционного подогрева мазута, затем осуществлялась проверка работы высокочастотной индукционной установки на разных параметрах и в автоматическом режиме.

Как видно из данных, представленных на рис. 4, температура мазута на входе в барабанную сушилку № 2 колебалась от 73,0 до 93,0 °С и в среднем составила 81,6 °С. При проведении испытаний температура мазута на входе в установку несколько снизилась и при колебаниях 74,0–83,0 °С в среднем составила 78,5 °С. Температура мазута после установки составила 93,0–13,7 °С. В среднем мазут подогревался до 103,4 °С.

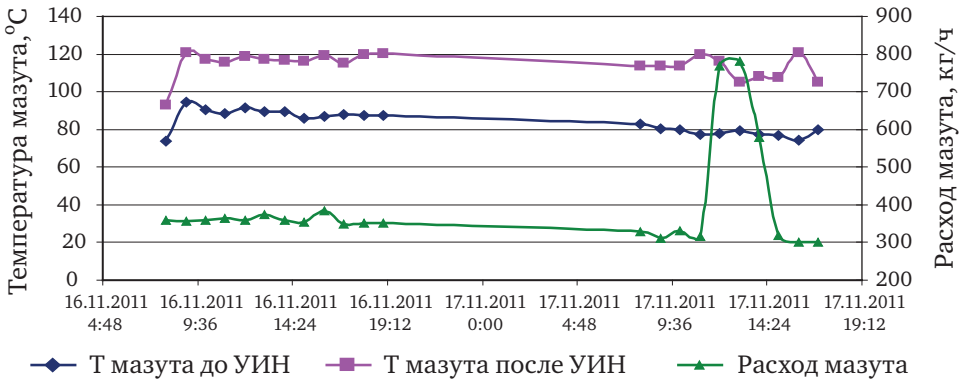


Рис. 4. Показатели работы барабанной сушилки соды № 2

Среднее увеличение температуры мазута, подаваемого на сжигание в барабанную сушилку № 2, составило 21,8 °С.

Расход мазута до проведения испытаний изменялся от 315,0 до 819 кг/ч. и в среднем составил 401,5 кг/ч. После включения индуктора расход мазута колебался от 300 до 780 кг/ч. и в среднем составил 393,6 кг/ч. Резкое увеличение расхода мазута, отмеченное 17.12.11, вызвано остановкой и последующим запуском барабанной сушилки. Необходимо отметить, что среднее значение расхода мазута рассчитывалось не как среднее значение часовых расходов мазута, а как интегральное значение за весь период смены. Расчет интегральных значений расхода мазута вели в системе DeltaV.

Значения величин удельного расхода мазута и среднесменных значений температуры мазута до проведения испытаний и во время испытаний представлены на рис. 5.

Как видно из представленных на рис. 5 данных, удельный расход мазута до включения УИН изменялся от 15,5 до 19,56 кг/т. Среднее значение удельного расхода топлива составило 16,7 кг/т. При работе УИН удельный расход топлива колебался в пределах 14,55–14,57 кг/т и в среднем составил 14,56 кг/т.

Таким образом, из полученных данных видно, что удельный расход мазута за сравниваемые аналогичные рабочие смены с применением индукционной установки для БС № 2 снижается за сутки 16.11 с 15,42 до 14,55 кг/т, или на 5,6 %, за сутки 17.11 соответственно снижается с 16,78 до 14,57 кг/т, или на 13,1 %. В среднем за контролируемые рабочие смены снижение удельного расхода мазута при использовании индукционного подогрева для БС № 2 составило 9,35 %.

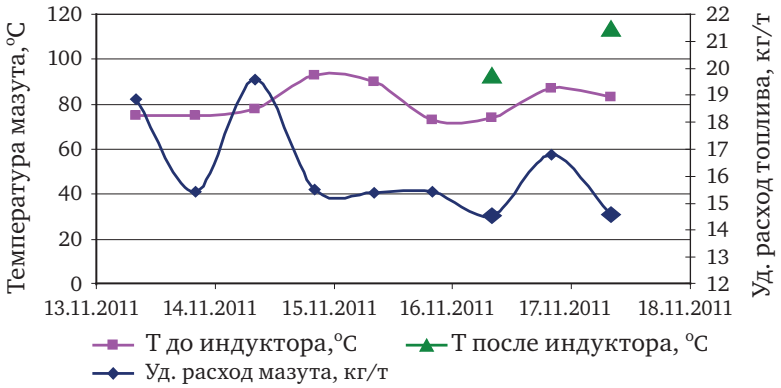


Рис. 5. Изменения удельного расхода топлива и температуры мазута барабанной сушилки соды № 2 при работе с включенной УИН и без нее

Необходимо отметить, что влажность исходной соды за время испытаний находилась примерно на одном уровне в интервале значений 16,54–17,95 %. Причем если до включения УИН влажность колебалась от 16,54 до 17,38 %, то при работе УИН этот показатель составил 16,81–17,95 %. Следовательно, снижение удельного расхода не может быть объяснено изменением влажности исходной соды и полностью обусловлено работой УИН.

Для барабанной сушилки № 3 результаты почасовых замеров температуры мазута до и после установки предварительного нагрева и расхода мазута представлены на рис. 6. Среднесменные показатели температуры и влажности соды, выхода соды, температуры и расхода мазута за рабочую контролируемую смену приведены на рис. 7.

Из данных, представленных на рис. 6, видно, что до запуска УИН температура мазута на входе в барабанную сушилку колебалась от 73 до 90,0 °С и в среднем составила 79,7 °С.

Температура мазута после запуска УИН составила 93,0–119,0 °С. В среднем мазут подогревался до 108,6 °С. Среднее увеличение температуры мазута, подаваемого на сжигание в барабанную сушилку № 3, составило 28,9 °С.

Для барабанной сушилки № 3 расход мазута до проведения испытаний изменялся от 900,0 до 1368,0 кг/ч. и в среднем составил 1155,6 кг/ч. После включения индуктора расход мазута колебался от 1027,0 до 1268,0 кг/ч. и в среднем составил 1176,0 кг/ч.

Удельный расход мазута до включения УИН (рис. 7) изменялся от 29,70 до 31,21 кг/т. Среднее значение удельного расхода топлива составило 30,22 кг/т.

Рис. 6. Показатели работы барабанной сушилки соды № 3

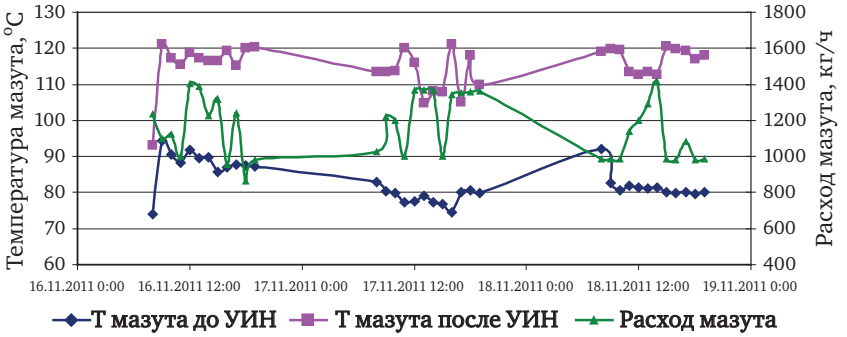


Рис. 7. Изменения удельного расхода топлива и температуры мазута барабанной сушилки соды № 3 при работе с включенной УИН и без нее

При работе УИН удельный расход топлива колебался в пределах 26,39–28,37 кг/т и в среднем составил 27,09 кг/т.

Для БС № 3 удельный расход мазута при использовании дополнительного индукционного нагрева за контролируемые сутки 16.11 снизился с 31,21 до 28,37 кг/т (или на 9,1 %), за сутки 17.11 – с 30,19 до 27,37 кг/т (на 9,3 %), за сутки 18.11 – с 29,87 до 26,39 кг/т (на 11,5 %). В среднем за трое суток контролируемых рабочих смен снижение удельного расхода мазута при использовании индукционного его подогрева для БС № 3 составило 9,9 %.

Влажность исходной соды до включения УИН колебалась от 16,54 до 16,94 % и в среднем составило 16,74 %. При работе УИН среднее значение влажности исходной соды составило 17,4 %.

В среднем за трое первых контролируемых суток снижение удельного расхода мазута при использовании индукционного подогрева для БС № 3 составило 9,9 %, для БС № 2 – 9,5 %.

Во время проведения промышленных испытаний проводили замеры газовых выбросов от барабанных сушилок соды. Замеры показали значительное снижение количества выброшенных в атмосферу газообразных веществ. Снижение количества угарного газа при использовании индукционного нагрева составило 41–91 %.

Для более точной оценки эффективности работы высокочастотной индукционной установки рекомендовался опытный пробег индукционной установки в зимний период 2011–2012 гг.

Данные по удельному расходу мазута и выпуску продукции до и во время проведения опытного пробега приведены в таблице 1.

Из данных, представленных в табл. 1, видно снижение удельного расхода мазута во время эксплуатации высокочастотной индукционной установки для сушилки № 3, что в среднем составило 1,93 кг/т, или 5,97 %. Для барабанной сушилки № 2 наблюдалось снижение удельного расхода на 0,43 кг/т, или 3,42 %.

В период эксплуатации установки индукционного нагрева изменения качественных характеристик мазута и влаги в соде от партий не отмечено. Таким образом, снижение удельного расхода мазута в ЦКС достигнуто за счет подогрева мазута при работе индукционной установки.

Таблица 1

Данные по удельному расходу мазута и выпуску продукции до и во время проведения опытного пробега

Период	Суммарный расход мазута на БС (1,3), кг	Выпуск моногидратной соды в натуральном исчислении, т	Удельный расход мазута, кг/т моног. соды	Расход мазута на БС 2, кг	Выпуск безводной соды в натуральном исчислении, т	Удельный расход мазута, кг/т безводной соды
2011 г.	До ввода установки в эксплуатацию					
Октябрь	679425	19735	34,43	302180	26715	11,31
Ноябрь	789234	25010	31,60	296205	22650	13,08
Декабрь	501600	16200	30,96	203304	15479	13,13
Среднее			32,33			12,51
	Период работы УИН					
С 22 дек. 2011 г.	238915	7726	30,92	93611	7371	12,7
2012 г.						
Январь	715500	22710	31,51	267842	24650	10,87
Февраль	566650	19250	29,44	261625	20850	12,55
Март до ост.	173620	5850	29,68	75663	6200	12,20
Среднее			30,39			12,08
Снижение			1,93			0,43

Во время опытно-промышленных испытаний 13.11–19.11.2011 г. и с декабря 2011 г. по 15 марта 2012 г. зафиксировано снижение удельного расхода топлива на барабанных сушилках цеха кальцинированной соды на 1,16 кг/$т_{соды}$ (5,23 %).

Опытно-промышленные испытания на барабанных сушилках соды № 2 и 3 показали, что при использовании предварительного подогрева мазута наблюдается снижение удельного расхода топлива на 5,6–13,1 %. Кроме того, содержание угарного газа в отходящих газах барабанных сушилок также снизилось на 41–91 %.

Минимальный ожидаемый годовой эффект при эксплуатации высокочастотной индукционной установки в зимнее время составит 1 709 175 руб.

ЛИТЕРАТУРА

1. Геллер З. И. Мазут как топливо. М.: Недра»,1965. 258 с.

2. Семирикин И. Д., Аверин С. И., Радченко И. И. Топливо и топливное хозяйство металлургических заводов. М: Металлургия, 1965. 391 с.

3. Карабин А. И. Сжигание жидкого топлива в промышленных установках. М.: Государственное научно-техническое издательство, 1957. 17–18 с.

4. Адамов В. А. Сжигание мазута в топках котлов. Л.: Недра, 1989. 10–11 с.

5. Копелиович В. М., Авраменко О. И., Здоров А. И. Топливо цементной промышленности. М.: Стройиздат, 1984. 75–76 с.

ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАБОТЫ КОЛОСНИКОВОГО ХОЛОДИЛЬНИКА ОАО «РУСАЛ-АЧИНСК»

Д. В. Финин [1], С. Н. Горбачев [2], М. А. Кравченя [1], Л. Г. Барбакадзе [1]

[1] ОП ООО «РУСАЛ ИТЦ» в г. Санкт-Петербурге, Россия

[2] ОП ООО «РУСАЛ ИТЦ» в г. Ачинске, Россия

Для охлаждения глиноземного спека после вращающихся печей на ОАО «РУСАЛ-Ачинск» установлены колосниковые холодильники «Волга-125С». Охлаждение спека является заключительной в технологической цепочке его получения и оказывает существенное влияние на работу последующих переделов получения глинозема.

Кроме того, интенсификация теплопередачи в слое спека на колосниковой решетке ведет к повышению теплосодержания воздуха, поступающего в печь, и нормализации процесса горения. В свою очередь, нормализация процесса горения позволяет снизить удельный расход топлива на передел спекания, являющийся одним из самых энергоемких в процессе получения глинозема [1]. Особую актуальность интенсификация охлаждения спека приобретает в случае планируемого перехода передела спекания на бурые угли КАБ. По опыту цементной промышленности повышение КПД холодильника ~1 % ведет к снижению удельного расхода тепла всей печи на 4–5 ккал/кг$_{клинкера}$.

Колосниковые холодильники «Волга-125С» разработаны для охлаждения цементного клинкера. При освоении был выявлен ряд существенных недостатков в их работе, связанных как с конструктивными характеристиками холодильников, так и со спецификой глиноземного спека, отличающегося от клинкера повышенным содержанием мелких фракций, большей полидисперсностью, меньшей прочностью, поступлением крупных кусков гарниссажа.

Разработка и внедрение комплекса технических решений, выполненных в процессе освоения, позволили улучшить охлаждение, повысить степень утилизации тепла и обеспечить приемлемую температуру выходящего спека.

В настоящее время в связи с увеличившейся производительностью печей спекания установленные колосниковые холодильники не в полной мере обеспечивают требуемые показатели как по охлаждению спека, так и по параметрам вторичного воздуха.

Кардинальным решением является замена существующих колосниковых холодильников на современные. Известны современные высокоэффективные колосниковые холодильники на различную производительность. Например, PYROFLOOR (KHD Humboldt Wedag) [2, 3], POLYTRAK (Polysius) [4, 5], ETA (Claudius Peters Ltd) [6, 7], Cross Bar TM Cooler (FLSmidth) [8].

Однако замена существующих колосниковых холодильников на современные требует значительных капитальных затрат и с экономической точки зрения оправдана только при строительстве новых глиноземных заводов.

Таким образом, усовершенствование существующих, работающих с низкой эффективностью холодильников, в направлении повышения их теплового коэффициента полезного действия и снижения температуры выходящего спека является актуальной задачей.

На показатели эффективности работы колосникового холодильника оказывает существенное влияние организация дутьевого режима, равномерность распределения и высота слоя спека на колосниковой решетке.

Для правильной реализации процесса охлаждения необходимо обеспечить равномерное распределение слоя клинкера по ширине решетки и дутья воздуха на отдельных участках длины решетки в требуемых количествах. Неравномерное распределение спека приводит к локальным прорывам холодного воздуха через участки с наименьшим гидравлическим сопротивлением и обусловливает неравномерность охлаждения спека и перегревы отдельных элементов конструкции холодильника.

Толщина слоя клинкера оказывает влияние на условия теплообмена и на сопротивление течению охлаждающего воздуха через решетку. С увеличением высоты слоя клинкера увеличивается время нахождения в нем охлаждающего воздуха и, соответственно, отъем тепла от клинкера, но при этом возрастает сопротивление слоя и уменьшается температурный перепад между охлаждаемым материалом и охлаждающим воздухом, что снижает эффективность теплообмена. Исследованиями [9] показано, что при увеличении высоты слоя до значения в 2 раза больше высоты колосника происходит расслоение клинкера: мелкие фракции опускаются вниз, а крупные вытесняются наверх. При этом скорость движения верхнего слоя существенно ниже, чем нижнего и, следовательно, увеличивается время охлаждения крупного клинкера или спека.

Дутьевой режим также оказывает существенное влияние на эффективность работы колосникового холодильника. Повышение скорости воздуха в слое клинкера значительно интенсифицирует процесс теплообмена. С другой стороны, слой клинкера не должен достигать псевдоожиженного состояния, так как это может привести к известной проблеме так называемого «скользящего воздуха» («air sliding») и «красной реки» («red river») [10]. Исследованиями [11] было установлено, что при скорости воздуха выше 2,0 м/сек. независимо от распределения размеров частиц и других физических свойств происходит псевдоожижение клинкера.

Для определения пути дальнейшей модернизации колосниковых холодильников ОАО «РУСАЛ-Ачинск» и оценки влияния высоты слоя спека и количества подаваемого по камерам воздуха на показатели работы колосникового холодильника были выполнены теплотехнические расчеты.

Теория теплового расчета аппаратов с плотным слоем представлена в ряде работ [12–15]. Для оценки влияния ряда факторов на показатели работы колосникового холодильника выполнен теплотехнический анализ с использованием методики теплового расчета холодильников, основанной на совместном решении уравнений теплового баланса и теплообмена [16].

Уравнение теплового баланса можно записать в следующем виде:

$$\Delta Q_м = v_в (c_в'' t_в'' - c_в' t_в') = c_i'' t_i'' - c_i' t_i'. \quad (1)$$

Уравнение теплообмена:

$$\Delta Q_м = k_F f_м \tau_м \Pi \Delta t, \quad (2)$$

где $\Delta Q_м$ – количество тепла, отдаваемое спеком охлаждающему воздуху, ккал/кг$_{спека}$;
$v_в$ – удельный расход охлаждающего воздуха при нормальных условиях, м^3/кг$_{спека}$;
$t_м'$, $t_в'$ – начальные температуры спека и воздуха, °С;
$t_м''$, $t_в''$ – искомые температуры спека и воздуха, °С;
k_F – поверхностный коэффициент теплопередачи, учитывающий внутреннюю теплопроводность спека, ккал/(м^2·час·К);
$f_м$ – удельная поверхность спека, м^2/кг;
$t_м$ – длительность пребывания спека на решетке, час.;
П – степень использования поверхности спека в теплообмене, зависящая от равномерности распределения воздуха по слою;
Δt – температурный напор при перекрестном токе, К.

Опытные критериальные зависимости, определяющие конвективный теплообмен в неподвижном плотном слое кускового материала, имеют вид $Nu = f(Re)$ [17].

С учетом снижения интенсивности теплообмена в движущемся слое вследствие неравномерности распределения воздуха и материала формулы для определения поверхностных коэффициентов теплоотдачи (α_F) и теплопередачи (k_F) имеют вид [18]:

$$\frac{\alpha_F d_м}{\lambda_в} = 0{,}056 \left(\frac{w_в d_м}{\nu_в} \right)^{0{,}87} \cdot Pr^{0{,}33}, \quad (3)$$

$$\frac{1}{k_F} = \frac{1}{\alpha_F} + \frac{d}{10\lambda_м}, \quad (4)$$

где α_F – поверхностный коэффициент теплоотдачи, ккал/(м^2·час·К);
$d_м$ – средний размер спека, м;
$\lambda_м$ – коэффициент теплопроводности спека, ккал/(м·час·К);
$\lambda_в$ – коэффициент теплопроводности воздуха, ккал/(м·час·К);
$\nu_в$ – коэффициент кинематической вязкости воздуха, м^2/сек.;

В соответствии с данной методикой расчета можно определить температуры спека (среднюю по массе) и воздуха в отдельных зонах холодильника в зависимости от условий охлаждения.

Расчетный анализ произведен при следующих исходных данных, полученных при испытаниях колосникового холодильника:

производительность – $G_м$, т/час 102
плотность спека – $\gamma_м$, кг/м^3 2600
насыпная масса спека – $\gamma_н$, кг/м^3 1300
средний диаметр кусков спека – $d_м$, м 0,01
удельная поверхность спека – $f_м$, м^2/кг 0,231
температура спека на выходе из печи – $t'_{м0}$ °С 1100
начальная температура воздуха – $t'_{в0}$, °С 10
средняя скорость движения спека – $w_м$, м/ч 84
расход воздуха острого дутья – $V_{вод}$, тыс. нм^3/ч 30–45
расход воздуха общего дутья – $V_{вобщ}$, тыс. нм^3/ч 186–259
расход воздуха в 1 камеру – $V_{в1}$, тыс. нм^3/ч 95–130
расход воздуха в 2 камеру – $V_{в2}$, тыс. нм^3/ч 62–90
потери тепла корпусом холодильника $q_{пот}$, ккал/кг$_{сп}$ 6

Расчеты выполнены для отдельных зон и для холодильника в целом. В качестве примера приведены результаты расчетов зависимости температуры спека от удельного расхода воздуха при различной ширине решетки и гранулометрических характеристик спека. На рис. 1 представлены результаты расчета температуры спека на выходе в зависимости от от удельного расхода воздуха на охлаждение.

Расчеты выполнены для существующей колосниковой решетки и при уменьшении ее ширины на один колосник. Как видно из представленных данных, при существующих характеристиках колосниковой решетки и удельном расходе 1,765 нм^3/кг$_{сп}$ температура спека на выходе из холодильника составляет 310 °С. При увеличении величины удельного расхода до 2,353 нм^3/кг$_{СП}$ – 195 °С. При граничном значении удельного расхода воздуха составляющего 2,549 нм^3/кг$_{сп}$, температура спека снизилась до 170 °С.

В случае уменьшении ширины колосниковой решетки и, соответственно, увеличении толщины слоя спека на решетке на ~9% при том же значении удельного расхода, равном 1,765 нм^3/кг$_{сп}$, температура спека составит 278 °С. При вышеуказанных значениях удельного расхода воздуха температура спека будет ниже и составит 170 °С и 150 °С соответственно.

Расчетное изменение температуры спека различного гранулометрического состава от удельного расхода воздуха представлено на рис. 2.

Так, если при удельном расходе воздуха 1,765 нм^3/кг$_{сп}$ для спека с $d_м$, равным 0,005 м, температура составила 143 °С, то в случае $d_м$ 0,01 м температура составит 310 °С. При размере частицы 0,04 м температура спека составит 702 °С.

В случае увеличения удельного расхода воздуха до 2,059 нм^3/кг$_{сп}$ температура спека с $d_м$ 0,005 м составит 100 °С. С увеличением значения $d_м$ до 0,01 и 0,04 м температура спека составит 245 и 264 °С соответственно.

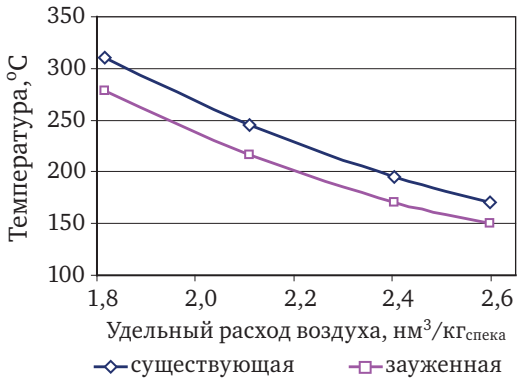


Рис. 1. Зависимость средней температуры спека, выходящего из холодильника, от удельного расхода воздуха на охлаждение

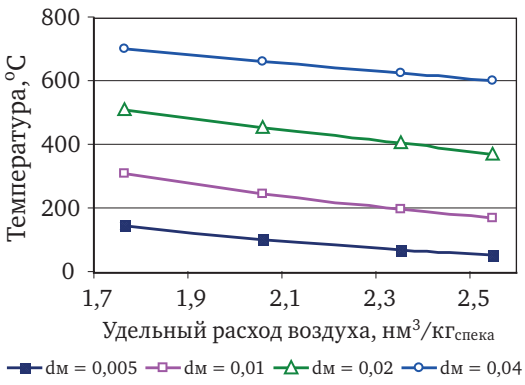


Рис. 2. Зависимость конечной температуры различных фракций спека от удельного расхода воздуха

При удельном расходе воздуха 2,549 нм^3/кг$_{сп}$ для частиц с $d_м$ 0,005 м температура снизится до 54 °С. Для частиц с $d_м$ 0,01 м температура снизится до 170 °С. Для более крупных частиц с $d_м$ 0,04 м температура после холодильника будет значительно выше и составит 600 °С.

Выполненные расчеты показывают, что температура спека снижается при повышении высоты слоя и скорости воздуха. Температура воздуха над решеткой повышается при повышении высоты слоя и снижается при увеличении скорости воздуха, но при этом повышается его теплосодержание. Для достижения достаточно полной степени завершенности теплообмена в слое глиноземного спека среднего грансостава в горячей зоне колосниковой решетки высота слоя должна быть ~500 мм. По мере продвижения к разгрузочному концу оптимальная по условиям теплообмена высота слоя уменьшается.

Так увеличение высоты слоя в первой камере до 0,4–0,5 м обеспечивает охлаждение спека до ~500–530 °С при скорости воздуха в слое 1,2 м/с, что соответствует расходу воздуха в первую камеру в количестве ~80 тыс. нм^3/час. В этом режиме температура воздуха составит ~540–590 °С, а его теплосодержание 136–149 ккал/кг$_{спека}$.

Необходимо отметить, что охлаждение спека на решетках II и III определяется не только высотой слоя и расходом охлаждающего воздуха, но и температурой спека, поступающего с предыдущей решетки. В зависимости от параметров охлаждения и начальной температуры конечная температура спека после решетки II может колебаться от 260 до 460 °С, а после решетки III – от 90 до 180 °С. Температура воздуха решетки II находится в диапазоне 220–400 °С, а после решетки III – 170–300 °С.

Для получения рациональной высоты слоя в загрузочной зоне решетки при существующей конструкции холодильника потребуется снижение скорости решетки до уровня, возможного по условиям эксплуатации. Расчетная оценка выявила, что целесообразно заужение в загрузочной зоне решетки до 9 колосников (11 в настоящее время). Заужение I решетки (с 11 до 9 колосников) дает снижение температуры спека на 30–50 °С с соответствующим повышением температуры нагретого воздуха, поступающего в печь.

Анализируя результаты теплового расчета охлаждения спека в I камере и сопоставляя их с разовыми замерами температур спека и воздуха можно, сделать вывод, что из общего количества воздуха, поступающего в подрешеточное пространство, проходит через колосники 80–100 тыс. нм^3/ч. А остальной воздух через неплотности в перегородках поступает во вторую и последующие секции.

То же самое можно сказать и о распределении воздухе во второй камере. О наличии перетоков воздуха в «холодную» секцию холодильника свидетельствуют замеры давления.

Также надо учитывать, что увеличение высоты слоя спека приведет к росту аэродинамического сопротивления. При неэффективном уплотнении межкамерных перегородок воздух будет перераспределятся по камерам с наименьшим сопротивлением. Это приведет к нарушению аэродинамического режима работы колсникового холодильника и, как следствие, к перегреву и выходу из строя колосников, повышению температуры спека.

Из ~220 000 нм^3/ч. охлаждающего воздуха в камеру I поступает 80 000–100 000 нм^3/ч., в камеру II – 70 000–90 000 нм^3/ч. и 30 000–50 000 нм^3/ч. – в камеру III.

Это обеспечивает среднюю расчетную температуру спека при существующих параметрах охлаждения (удельный расход воздуха, высота слоя, начальная температура спека и др.) на уровне 200–250 °С.

По результатам выполненных расчетов и проведенного обследования режимов колосникового холодильника представляется целесообразным следующий дутьевой режим работы колосникового холодильника:

- острое дутье: заужение решетки до 9 колосников, расход воздуха до 15 тыс. нм^3/час;
- первая камера: заужение решетки до 9 колосников, расход воздуха ~80 тыс. нм^3/час, подача воздуха отдельным вентилятором; высота слоя ~0,5 м, статический напор под решеткой ~ 450 кгс/м^2;
- вторая камера: высота слоя 0,4 м, расход воздуха ~60 тыс. нм^3/час, статический напор под решеткой ~360 кгс/м^2;

- третья камера: высота слоя ~0,3 м, расход воздуха ~85 тыс. нм^3/час, статический напор под решеткой ~200 кгс/м^2.

Для интенсификации общего дутья по камерам I и II предложена схема с индивидуальной подачей воздуха в каждую камеру.

Предварительная экономическая оценка предлагаемых технических решений показала, что чистый дисконтированный доход (NPV) составил 41 120,0 тыс. руб., внутренняя норма доходности (IRR) 147,6%, номинальный срок окупаемости от начала строительства (PP) 1,01 лет, дисконтированный (DPP) 1,12 лет.

ЛИТЕРАТУРА

1. Finin D.V., Barbakadze L.G., Nurgaliev R.F., Teliatnikov G.V., Panov A.P. Operational Efficiency Evaluation of Rotary Sintering Kilns and Calciners at JSC RUSAL Refineries, 17th International symposium of ICSOBA, Montreal, Canada, 2006. P. 302–311.

2. Дианов А.В. Новая цементная технологическая линия ЮУГПК в Новотроицке // Цемент и его применение, № 1 2012. С. 146–151

3. Дороганич С.К. Работы института Гипроцемент по модернизации цементной промышленности России // Цемент и его применение, № 2 2011. С. 84–89.

4. Дарчук С.И., Мелентьева В.С. // Цемент и его применение, № 1 2012. С. 112–114.

5. Цемент и его применение, № 2 2011. С. 9–10.

6. Ялчынская Г. Цемент и его применение, № 1 2012. С. 85.

7. Цемент и его применение, № 1 2012. С. 37.

8. Цемент и его применение, № 2 2011. С. 1.

9. Классен В.К.,. Новоселов А.Г, Степанов В.В. // Цемент и его применение. Май-июнь 2008.

10. Zement Kark Gips INTERNATIONAL,1995, № 3. P. 125–136.

11. Moles, F.D., and Jenkins, B.G.: A Study of the aerodynamics and heat transfer characteristics of the Fuller grate coolers at Northfleet works. Report CERD-23, University of Surrey, Guildford (1973).

12. Тимофеев В.Н. Изв. ВТИ, 1949, № 2;

13. Китаев Б.И. и др. Теплообмен в доменной печи. М.: Металлургия,1966.

14. Горбис Э.Р. . Теплообмен дисперсных сквозных потоков. Энергия, 1964.

15. Аксельруд Г.А. ИФЖ, 1966, т. XI, № 1.

16. Ходоров Е.И., Барбакадзе Л.Г. Труды ВАМИ, № 70, 1970. С. 172–81.

17. Горбис З.Р., Календарян В.А. Теплообменники с проточными дисперсными теплоносителями. М.: Энергия, 1975. 295 с.

18. Горбис З.Р. // Тепло- и массоперенос. Т. V. М.: Энергия, 1966. С. 232–242.

ОРГАНИЗАЦИЯ «ИКСОБА» И ЕЕ МИССИЯ

М. Брувер [1], Ф. Фере [2]

[1] Alcor Technology, Нидерланды

[2] Feret Analitical Consulting, Канада

Аннотация

Международный комитет по исследованию бокситов, глинозема и алюминия «ИКСОБА» (www.icsoba.info) объединяет специалистов в сфере алюминиевой промышленности и предлагает площадку для сотрудничества и обмена идеями среди членов организации. На протяжении последних 49 лет организация провела более 30 различных конференций на площадках 16 различных стран. Материалы по результатам конференций печатаются в изданиях «Траво». В 2012 году конференция пройдет в октябре в Белене (Бразилия). В 2013 году ожидается совместный конгресс двух конференций – «ИКСОБА» и «Алюминий Сибири» в Красноярске.

Введение

Международный комитет по исследованию бокситов, глинозема и алюминия «ИКСОБА» (www.icsoba.info) – независимая некоммерческая ассоциация, объединяющая специалистов, представляющих крупные компании-производители бокситов, глинозема и алюминия, поставщиков технологии, исследователей и консультантов по всему миру.

Организация «ИКСОБА» была основана в 1963 г. в Загребе (Югославия) и за 49 лет получила признание и стала по-настоящему международной организацией. С декабря 2011 г. головной офис «ИКСОБА» был перенесен из Индии в Канаду, где официально зарегистрирован в реестрах корпораций Канады в Онтарио и Квебеке. Хотя шесть текущих членов правления находятся в Канаде, Голландии, Китае и России, административным центром является исполнительный офис в Индии.

Основная цель «ИКСОБА» – содействовать международному сотрудничеству среди своих членов и поддерживать обмен идеями и результатами исследований в областях, касающихся разведки и добычи бокситов, производства глинозема и алюминия. Дополнительная цель – сбор и публикация трудов с целью просвещения членов организации. С 1963 г. силами организации было проведено около 30 мероприятий – симпозиумы, конгрессы и семинары – в разных частях света, а результаты конференций печатались в изданиях «Траво» до 2010 г., после – в электронном виде. Для членов организации каждые полгода «ИКСОБА» также выпускает информационный бюллетень, в который помещаются технические статьи, новости и календарь мероприятий организации.

Мероприятия «ИКСОБА»

Исторически сложилось так, что большинство международных мероприятий «ИКСОБА» проходит в Европе (Греция, Италия, Франция, Болгария, Россия, Германия и т. д.), но также в Азии (Иран, Индия, Китай), Северной и Южной Америке (Канада, Бразилия, Ямайка). Мероприятия объединяют производителей алюминия, исследователей, поставщиков технологии и компании по обслуживанию. Последняя и единственная конференция «ИКСОБА» в России была проведена в 2004 г. в Санкт-Петербурге.

Последним из мероприятий «ИКСОБА» стал семинар по красному шламу, проведенный в октябре 2011 г. в Гоа (Индия). В семинаре приняли участие более 130 посетителей из 26 стран, были представлены 36 докладов по таким темам, как 1) определение характеристик красного шлама, 2) технология переработки красного шлама, шламохранилища и восстановление территорий бывших шламохранилищ, 3) красный шлам как сырье. Выводы и заключение по семинару были представлены

в информационном бюллетене «ИКСОБА» от декабря 2011 г. Экскурсия к восстановленной территории бывшего хранилища завода компании «Хиндалко» в Белгауме (рис. 1) подтвердила гипотезу о том, что территории хранения красного шлама могут быть успешно восстановлены.

Последний полноценный симпозиум «ИКСОБА» был проведен в Чжэнчжоу (Китай) в ноябре 2010 г. в содружестве с центром исследований и разработок компании «Чалко». Тема симпозиума: «Общий взгляд на бокситы. Алюминиевая и глиноземная промышленность в мире и в Китае». На симпозиуме собралось почти 300 делегатов, более половины составили делегаты из Китая. На трех параллельных сессиях по бокситам, глинозему, алюминию и углероду были представлены доклады. Участники симпозиума посетили заводы «Чалко» по обогащению бокситов, глиноземный и алюминиевый заводы.

Важное мероприятие этого года – «ИКСОБА-2012», 19-й международный симпозиум в Бразилии, организованный в содружестве с «Гидро» и при поддержке Бразильской ассоциации металлургии и сырья (ABM) и Бразильской алюминиевой ассоциации (ABAL). В оргкомитет симпозиума в Белене вошли: общая координация: д-р Франк Фере, Маря Брувер и проф. Артур Чавес; лекционная программа: Рольф ден Хонд, Дэвид Сагден, Вагнер Бранкалони, к. т. н. Виктор Юрьевич Бузунов и к. т. н. Андрей Владимирович Панов.

Симпозиум «ИКСОБА-2012» пройдет в октябре 2012 г. в Белене (рис. 2), столице штата Пара, в знак признания достижений страны. Бразилия – одна из стран, показывающих новое усиленное экономическое развитие – вносит важный вклад в мировую алюминиевую промышленность. В настоящее время Бразилия ответственна за 14% мировой добычи бокситов, 10% мирового производства глинозема и 4% алюминия.

Выбор Бразилии также соотносится с политикой «ИКСОБА» по выбору площадок для проведения международных конференций среди стран, имеющих большое значение для мировой алюминиевой промышленности.

Среди целей симпозиума в Бразилии:

- обзор состояния бокситной, глиноземной и алюминиевой промышленности в мире и в Бразилии;
- обсуждение перспективных исследований, направленных на производство, повышение производительности и снижение затрат;
- уделение особого внимания новым и существующим проектам в алюминиевой промышленности;
- обсуждение рыночных аспектов бокситной, глиноземной и алюминиевой промышленности и ее продукции;
- обеспечение возможности общения с экспертами, учеными, инженерами, поставщиками технологии, производителями оборудования и представителями алюминиевых компаний со всего мира.

Рис. 1. Экскурсия к восстановленному бывшему хранилищу красного шлама в Белгауме

Рис. 2. 19-й международный симпозиум организации «ИКСОБА» в отеле «Хилтон» в Белеме

Согласно программе лекций, «Гидро» проводит экскурсии 1 ноября на завод «Алунорте» (рис. 3) и завод «Альбрас», оба находятся в Баркарене, недалеко от Белена.

Рис. 3. Завод «Алунорте»

Рис. 4. Завод «Альбрас»

Во время двухдневной экскурсии – 1 и 2 ноября с остановкой на ночь в городе Парагоминас и посещением бокситового рудника (и обогатительной фабрики). В год на руднике добывается 10 млн тонн бокситов, а оттуда доставляется по 250-километровому трубопроводу на самый большой в мире глиноземный завод «Алунорте». Данная технология будет использована при разработке новых рудников, находящихся во все более и более отдаленных территориях.

Рис. 5. Бокситовый рудник Парагоминас

Рис. 6. Трубопровод

Помимо конференции будет организована выставка, на которой спонсоры могут представить свою продукцию, образцы и брошюры. Каждый участник или спонсор симпозиума несомненно выиграет: узнает последние новости, повысит престиж компании и приобретет неоценимые контакты в виде ключевых фигур в алюминиевой промышленности.

В конце симпозиума в Белене состоится совещание генассамблеи «ИКСОБА». На совещании будет одобрена программа будущего развития, одобрены или поставлены на голосование кандидатуры членов исполнительного комитета.

Объединенный конгресс организаций «ИКСОБА» и «Алюминий Сибири» в Красноярске

В 2013 году в планы организаций «ИКСОБА» и «Алюминий Сибири» входит проведение объединенного конгресса в Красноярске. Конгресс ознаменован празднованием 50-летия организации «ИКСОБА», что будет способствовать сближению двух организаций.

«ИКСОБА» усилит международный аспект конгресса. Со своей стороны, «Алюминий Сибири» может организовать уникальные экскурсии на Ачинский глиноземный комбинат и к строящемуся Богучанскому алюминиевому заводу.

Конгресс – отличная возможность для обмена опытом между российскими и зарубежными специалистами, а для поставщиков и производителей – рекламы продукции потенциальным клиентам.

Объединенный конгресс «ИКСОБА» и «Алюминий Сибири» осветит многолетний вклад Красноярского края в развитие алюминиевой промышленности.

ОПЫТ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ НА АЧИНСКОМ ГЛИНОЗЕМНОМ КОМБИНАТЕ ПРИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ АЛЮМИНИЕВОГО СЫРЬЯ

И. И. Шепелев[1], *А. Г. Пихтовников*[2], *И. И. Ребрик*[3], *Н. В. Головных*[4], *С. Н. Горбачев*[5], *Р. Я. Дашкевич*[6], *Н. П. Мухин*[2], *А. Ю. Сахачев*[2]

[1] НИО ООО «ЭКО-Инжиниринг», г. Ачинск, Россия

[2] ОАО «РУСАЛ-Ачинск», г. Ачинск, Россия

[3] ОК «РУСАЛ», г. Москва, Россия

[4] Институт геохимии СО РАН, г. Иркутск, Россия

[5] ОП ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Ачинск, Россия

[6] АФ СФУ, г. Ачинск, Россия

Переработка сырья с разным соотношением компонентов и содержанием примесей выдвигает проблемы разработки и внедрения безотходных технологий на основе комплексного использования минеральных ресурсов в разряд первостепенных задач экологической безопасности. При существующих масштабах и темпах роста производства, когда в переработку могут вовлекаться разнообразные по составу и примесям алюминиевые руды, количество отходов, а также их негативное воздействие на окружающую среду будет постоянно возрастать.

Нефелиновый шлам. Ежегодно при производстве глинозема и содопродуктов на Ачинском глиноземном комбинате образуется 6,5–6,8 млн тонн нефелинового шлама. Существующая экологическая ситуация в районе производственной деятельности комбината осложняется еще и тем, что шламовые карты № 1 и № 2 практически заполнены, и требуется площадь под строительство новой шламовой карты для размещения нефелинового шлама и золошлаковых отходов ОАО «РУСАЛ-Ачинск». Использование образуемого на комбинате нефелинового шлама в настоящее время ведется очень ограниченными объемами (в пределах 450 тыс. тонн/год) и требует разработки и реализации технических предложений по максимальной утилизации нефелинового шлама с обоснованием затрат на их внедрение. Вместе с тем нефелиновый шлам является отходом 5-го кл. опасности, не токсичен, не радиоактивен и обладает выраженными вяжущими свойствами. В настоящее время ОАО «РУСАЛ-Ачинск» практически не имеет возможности масштабной отгрузки шлама потребителям и является заложником создавшейся ситуации. Высокие ж.д. тарифы на отгрузку нефелинового шлама не позволяют его отгружать на дальние расстояния, а заполненная шламовая карта № 2 не может обеспечить потребителей ввиду отсутствия подъездных путей для автотранспорта.

Компанией РУСАЛ с привлечением научных и производственных организаций разрабатываются и испытываются новые технологии использования нефелинового шлама в производстве цемента сухим способом (совместно с ООО «СибНИИЦемент»), в дорожном строительстве, в том числе для строительства бетонных дорог (совместно с ООО «ДПМК «Ачинская» и НИО ООО «ЭКО-Инжиниринг»), для закладочных работ отработанных шахтных выработок с созданием новых рецептур закладочных смесей с применением шлама и местных инертных материалов (совместно с НИО ООО «ЭКО-Инжиниринг» и СФУ), для использования шлама в земледелии при раскислении почв (НТЦ «Горняк») и при рекультивации отработанных угольных разрезов (Компания СУЭК, НТЦ «Горняк», НИО ООО «ЭКО-Инжиниринг»). В перспективе промышленная реализация данных технологий сможет обеспечить масштабное использование нефелинового шлама АГК до 4 млн тонн/год в регионах СФО.

В качестве других техногенных добавок, используемых в производстве глинозема, рассматривались шлаки ферро-титанового производства, отходы шамотной футеровки, золо-шлаковые отходы (ЗШО). Данные отходы являются низко-щелочным видом сырья и требуют корректировки модульных соотношений в шихте. Установлено,

что при добавках отходов в шихту до 10% от массы сырья извлечение глинозема при выщелачивании полученных спеков остается на необходимом высоком уровне (рис. 1), что позволяет экономить основное сырье. При добавках свыше 20% от массы сырья в шихте извлечение глинозема начинает заметно снижаться, что происходит на фоне увеличения степени извлечения щелочных катионов в алюминатные растворы, что особенно заметно при добавках свыше 50% от массы сырья. С помощью компьютерного физико-химического моделирования [6] установлено: при повышенных добавках низко-щелочного сырья в спеках образуются в больших количествах высоко-кальциевые алюминаты и алюмосиликаты (геленит и анортит) и меньше – алюминаты натрия. Это существенно снижает уровень извлечения глинозема при выщелачивании спеков в оборотный раствор и степень декомпозиции гидроксоалюминатов натрия $NaAl(OH)_4 \cdot nNaOH$ при карбонизации полученных щелочно-алюминатных растворов, при этом каустический модуль $\alpha_к$ в результате повышенной декаустификации пульпы превышает требуемые технологические нормы – $\alpha_к > 1{,}55–1{,}65$.

В дальнейшем были проведены экспериментальные исследования по вводу в шихту ряда техногенных отходов, результаты которых проанализированы и скорректированы в ходе опытно-промышленных испытаний на АГК.

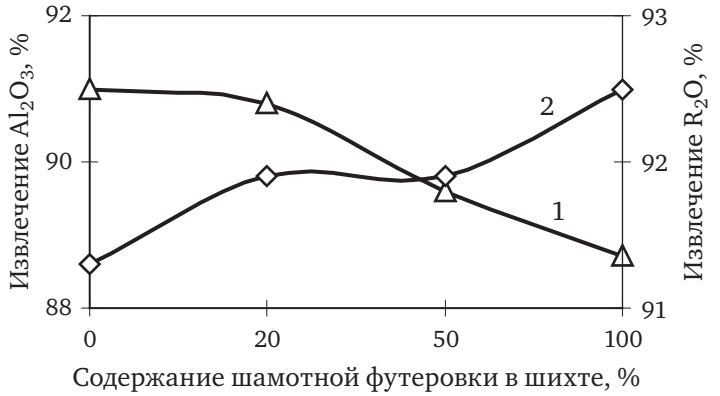


Рис. 1. Извлечение Al_2O_3 (1) и R2O (2) при выщелачивании спеков с добавками техногенного отхода (температура спекания шихты 1250 °С)

Шлаки ферротитанового производства. При получении глинозема значительный интерес представляют шлаки ферротитанового производства, отличающиеся наиболее высоким содержанием оксида алюминия. По химико-минералогической структуре шлак представляет собой сложную шпинель – $[CaAl(FeTiCr)]AlO_2$. Данные шлаки практически не перерабатываются и складируются на территории металлургических предприятий.

В ходе промышленных испытаний, которые проводились на АГК, был выделен период работы без ввода (период № 1) и с вводом шлака (период № 2) в шихту глиноземного производства. Доставляемый на комбинат шлак подвергался среднему и мелкому дроблению. Дробленый шлак смешивался с исходной нефелиновой рудой, которая поступала в мельницу, где осуществлялся совместный размол шлака с нефелиновой рудой на оборотном содовом растворе. Измельченная пульпа подавалась в мешалку, и затем направлялась на переработку в спекательный передел. Установлено, что ввод шлака в количестве 2,1% масс. в состав сухой рудной смеси увеличивает содержание Al_2O_3 в спеке на 0,4% масс. Отрицательного влияния шлака на качество спека не отмечено. В период № 2 величина стандартного извлечения Al_2O_3 из спека осталась на высоком уровне, чем при большем содержании в сырьевой смеси по сравнению с периодом № 1 обеспечивался дополнительный выпуск глинозема. Это подтверждается фактическим увеличением выпуска глинозема в период испытаний на 2,6%.

В связи с тем, что отходы ферротитанового производства содержат наряду с алюминием примеси железа, титана и хрома, был проведен анализ поведения этих соединений по всей технологической цепочке. Установлено, что при вводе 2–3% шлака содержание примесей несколько увеличивается в шихте, спеках, а также в алюминатных, маточных и оборотных растворах, передаваемых в содовый цех. Однако в термохимических

процессах не установлено заметного отделения данных элементов в газовую фазу, не происходило и ощутимого загрязнения товарных продуктов. Вместе с тем, по мере накопления в растворах глиноземного и содового производства ионов железа, титана и хрома отмечается их поступление в отходы производства. Следовательно, при повышенных добавках шлака в шихту (более 3–4 %) должны быть предусмотрены меры по выводу соединений вредных примесей из технологических растворов.

Отходы шамотного огнеупорного кирпича. Отходы огнеупорного шамотного кирпича, используемого для футеровки вращающихся печей и других тепловых агрегатов, складируются на территории промышленной площадки АГК и в последнее время практически полностью вовлекаются во вторичную переработку. По данным химико-минералогического анализа, основными фазами, присутствующими в шамотных огнеупорах, являются: муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, кремнезем SiO_2, (тридимит, α-кварц). Отслужившие эксплуатационный срок огнеупоры могут включать примеси сырьевых компонентов и продуктов производства.

В ходе промышленного внедрения данной ресурсосберегающей технологии шамотный кирпич, отслуживший свой срок, доставляется на площадку узла приема и загрузки материала, затем через питательный бункер подается на совместное дробление с рудой. В процесс приготовления шихты за последние годы было направлено более 40 тыс. тонн отходов огнеупорного шамотного кирпича. При этом сэкономлено 50 тыс. тонн нефелиновой руды, за счет сокращения транспортных расходов и расхода основного сырья себестоимость выпуска глинозема снижена. Результаты внедрения данной технологии показали, что при спекании шихты с добавками шамотного кирпича извлечение глинозема находится на повышенном уровне технологического регламента (90,5–92,5 %). Удельный расход руды снижается с 3,6 до 2,8 тонн на одну тонну выпускаемого глинозема, объемы данных отходов сокращены на 0,5–0,6 т /т Al_2O_3. Вместе с тем следует отметить, что отходы шамотного кирпича могут быть доставлены с других металлургических предприятий и эффективно переработаны на АГК с извлечением из них ценных компонентов.

Гипсоангидритовые отходы (ГАО). Данные отходы являются отработанным материалом завода фтористого алюминия, ранее входящего в состав АГК. В настоящее время эти отходы в объеме до 120 тыс. тонн складированы на промплощадке комбината и оказывают вредное воздействие на окружающую среду, при этом существует проблема их утилизации. Вместе с тем, эти отходы могут быть дополнительным сырьевым резервом Мазульского известнякового рудника, и нами было предложено использовать данный вид отходов в качестве одновременно кальциевой и сульфатной добавок в глиноземную шихту. Ввод гипсоангидритовых отходов осуществлялся в период недостаточного содержания серы в известняке. Для этого предварительно разрыхленную добавку ГАО смешивали и измельчали в различных соотношениях с известняком и затем нефелиновой рудой. Продукты спекания опытных шихт с ГАО подвергались дроблению и выщелачиванию. После отделения от шлама технологические растворы направлялись в цех гидрохимии. Содово-сульфатные растворы, полученные в результате карбонизации алюминатных растворов, поступали на переработку в цех кальцинированной соды. Поскольку сульфат кальция вступает в обменные реакции, в составе обжиговых минералов увеличивается содержание K_2SO_4, Na_2SO_4. Отмечено, что если ввод ГАО в шихту не превышает 0,5 % масс., выпуск сульфата калия остается на низком уровне. Вместе с тем, увеличение добавки ГАО более 2–3 % масс. приводит к образованию двойных соединений, препятствующих синтезу растворимых щелочных сульфатов. В целом было показано, что за счет использования добавок ГАО в определенных соотношениях в производство глинозема и содопродуктов может вовлекаться не менее 11 тыс. тонн отходов завода фтористого алюминия в год. При этом расход известняка снижается до 5–7 %, а выпуск сульфата калия возрастает с 14–16 до 19–23 тыс. тонн в год.

Перспективным направлением вторичного использования гипсоангидритовых отходов может стать их вовлечение в комплексное нефелиновое вяжущее. При этом добавки ГАО при определенных соотношениях могут выступать в роли активатора вяжущих свойств нефелинового шлама.

Заслуживает внимание опыт других предприятий по использованию внутреннего резервного сырья – золошлаковых отходов, которые постоянно образуются

на предприятиях теплоэнергетики. У золошлаковых отходов имеется хорошая перспектива, поскольку в отличие от рудных месторождений ЗШО не требуют затрат на разработку, и в основной массе представляют собой измельченное и практически готовое для переработки сырье. На территории Восточных регионов России ежегодно образуется свыше 10 млн тонн ЗШО, а запасы накопленного в отвалах региональной теплоэнергетики техногенного сырья исчисляются сотнями миллионов тонн (только по данным ОАО «ИркутскЭнерго», 80 млн тонн) [4].

Наиболее высокая степень извлечения глинозема и других попутных продуктов может быть достигнута при совместной дозировке техногенных материалов и отходов в исходную шихту в количестве до 8% масс. Ожидаемое повышение основных производственных показателей составит: снижение удельного расхода нефелиновой руды на 0,5–1,0 т/т Al_2O_3; сокращение расхода известняки на 4–6%; увеличение выпуска глинозема на 3–5%; повышение выпуска сульфата калия на 5–7 тыс. тонн в год.

Таким образом, реальная перспектива расширения минерально-сырьевой базы глиноземного производства возможна за счет вовлечения в технологический процесс новых видов природного и техногенного сырья. Использование и утилизация отработанных и складированных материалов приводит к уменьшению экологического ущерба и снижению вредного воздействия отходов на окружающую среду.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шепелев И. И., Дашкевич Р. Я., Головных Н. В., Пихтовников А. Г., Горбачев С. Н., Мухин Н. П. Вовлечение в переработку некондиционного нефелинового сырья с применением глиноземсодержащих добавок: Сборник докладов Третьего Международного Конгресса «Цветные металлы-2011». – Красноярск: Цветные металлы, 2011. – С. 88–91.

2. Абрамов В. Я., Стельмакова Г. Д., Николаев И. В. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья. – М.: Металлургия, 1985. – 288 с.

3. Абрамов В. Я., Алексеев А. И., Бадальянц Х. А. Комплексная переработка нефелиново-апатитового сырья. М.: Металлургия, 1990. – 392 с.

4. Головных Н. В., Швец А. А., Полонский С. Б. Перспективы использования минеральных отходов теплоэнергетики в производстве глинозема. //Цветная металлургия, 2008, № 6. – С. 16–23.

5. Головных Н. В. Физико-химическое обоснование экологически безопасных технологий в производстве глинозема и алюминия // Экологические проблемы северных территорий и пути их решения. Материалы III-й Всероссийской конференции с международным участием.– Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2010. – С. 185–189.

6. Головных Н. В., Бычинский В. А., Шепелев И. И., Тупицын А. А. Физико-химическое обоснование экологически безопасных технологий производства глинозема при переработке алюминиевого сырья по способу спекания. // Цветная металлургия, 2005, № 8. – С. 15–24.

ПЕРСПЕКТИВЫ КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО И СИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ ВЕРХНЕГО И СРЕДНЕГО ПРИАМУРЬЯ

В. С. Римкевич[1], *А. П. Сорокин*[1, 2], *А. А. Пушкин*[1], *И. В. Гиренко*[1]

[1] ФГБУН Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск, Россия

[2] ФГБУН Амурский научный центр ДВО РАН, г. Благовещенск, Россия

Развитие производительных сил Верхнего и Среднего Приамурья во многом определяется эффективным промышленным использованием минерально-сырьевой базы профилирующих для этого региона месторождений железа, титана, бурых и каменных углей, россыпного и рудного золота, различного нерудного сырья и других видов полезных ископаемых [1]. Основу добывающей промышленности составляют золото, бурые угли и строительные материалы. В дальнейшем развитие горнопромышленных комплексов может быть обеспечено за счет использования железных и титановых руд, углей, различных неметаллических полезных ископаемых, агроруд и других. В настоящее время промышленное производство должно быть не только экономически рентабельным, но и экологически безопасным для окружающей среды.

В Амурской области действуют Зейская (1330 мВт) и Бурейская (2000 мВт) гидроэлектростанции, Благовещенская теплоэлектростанция (289 мВт) и Райчихинская ГРЭС (227 мВт). Начато сооружение Нижнебурейской ГЭС, и в перспективе намечается строительство каскада низконапорных гидроэлектростанций на р. Зея ниже Зейской ГЭС. Таким образом, регион будет обеспечен в большом объеме дешевой электроэнергией, что создаст благоприятные условия для работы высокотехнологичных горнопромышленных комплексов и металлургических предприятий.

Основной целью наших исследований являлась разработка эффективных инновационных технологий обогащения и комплексного извлечения полезных компонентов из неметаллических полезных ископаемых, при которых осуществляется максимальная экономия материало- и энергозатрат и минимальное загрязнение и выбросы от промышленного производства.

Минерально-сырьевая база алюмосиликатного и силикатного сырья

Среди неметаллических полезных ископаемых наибольшее значение, по-нашему мнению, имеют анортозиты Каларского массива, высокоглиноземистые породы и каолиновые и огнеупорные глины [2, 3]. Вышеуказанные алюмосиликатные и силикатные породы являются перспективным небокситовым сырьем для алюминиевой промышленности России, которая ежегодно импортирует до 60 % высококачественных бокситов и глинозема.

На северо-западе Амурской области находится Каларский габбро-анортозитовый массив, который расположен в юго-западной части Алданского щита. Площадь массива около 3000 км^2, что ставит его в ряд крупнейших анортозитовых массивов мира. Средний состав анортозитов Каларского массива, мас.%: 26,0 Al_2O_3, 54,5 SiO_2, 1,1 Fe_2O_3, 11,5 CaO и 5,1 Na_2O. Центральную часть Каларского массива слагают лабрадориты, занимающие около 22 % его площади. Содержание глинозема в них до 28 мас. %, что выше среднего по массиву. Андезиниты и олигоклазиты слагают 55 % площади массива. Андезиниты развиты преимущественно в северной части массива, вдоль контакта с вмещающими породами. Общие запасы лабрадоритов Каларского массива составляют 34 млрд т.

Высокоглиноземистые андалузит-кианит-силлиманитовые сланцы и гнейсы широко распространены среди метаморфических комплексов складчатой области Становика-Джугжура. Наиболее насыщены высокоглиноземистыми породами

иликанская и купуринская серии, мощность горизонтов высокоглиноземистых образований достигает первых сотен метров при протяженности более 5 км.

В бассейне р. Сугджар выявлены линзообразные залежи гнейсов мощностью до 16 м с содержанием кианита от 15–20 до 30–40%. В бассейне р. Луча развиты слои сланцев мощностью до 7 м с содержанием силлиманита до 80%. Ряд рудопроявлений и Чимчанское месторождение кианитов находятся в среднем течении р. Гилюй. Горизонты высокоглиноземистых пород с содержанием силлиманита до 80–90% известны на Алданском щите в Ханинском железорудном районе, расположенном на границе Амурской области и Якутии.

Общие прогнозные ресурсы андалузит-кианит-силлиманитовых руд в Верхнем и Среднем Приамурье составляют 1686,11 млн т. Интерес к проявлениям этих руд возрастает в связи с тем, что они локализованы в полосе, примыкающей к трассе БАМа. Это резко улучшает экономические условия районов распространения высокоглиноземистых пород и позволяет рассматривать их как базу небокситового сырья для промышленного освоения.

На территории Верхнего и Среднего Приамурья выделяются районы с крупными прогнозными ресурсами кварц-полевошпатовых каолинсодержащих песков: Уруша-Ольдойский, Урканский, Верхнезейский, Среднезейский, Ушмынский, Амуро-Тыгдинский, Зейско-Буреинский, а также площади с меньшей ресурсной базой: Костюковская, Призейская и Райчихинская [3]. В пределах их общее количество прогнозных ресурсов для каолинов по категории P_1 составляет (тыс. т) 513919, P_2 – 420100, P_3 – 122025, всего 1056,04 млн т. Общие балансовые запасы каолинов, утвержденных в ГКЗ, ТКЗ на 01.01.2001 г по категориям А + В + C_1 равны (тыс. т) 35519, C_2 – 33664, всего 69,183 млн т.

Чистых разновидностей каолинов на территории Верхнего и Среднего Приамурья не установлено. На разрабатываемых (Чалганское, Антоновское) и на других разведанных месторождениях (Святогоровское, Тюканское, Бузулинское и др.) сырьем являются кварц-полевошпатовые каолинсодержащие пески, слагающие сазанковскую свиту позднемиоценового возраста. Среднее содержание полезных компонентов в песках по известным месторождениям и проявлениям составляет, мас. %: кварца – 50, полевого шпата – 10, каолина – 30. Мощность продуктивных горизонтов песков изменяется от первых десятков до первых сотен метров.

Добыча и переработка кварц-полевошпатовых каолинсодержащих песков

На базе ряда вышеприведенных месторождений в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и природопользования Дальневосточного отделения Российской Академии наук (ИГиП ДВО РАН) и Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Амурском научном центре Дальневосточного отделения Российской Академии наук (АмурНЦ ДВО РАН) разработаны и запатентованы экономически эффективные и экологически безопасные инновационные технологии получения алюминия, кремния, их соединений и муллитокремнистых огнеупорных материалов из различного алюмосиликатного и силикатного сырья. Наиболее перспективным из изученных объектов считается Чалганское месторождение кварц-полевошпатовых каолинсодержащих песков, расположенное в одноименном поселке Магдагачинского района Амурской области. Месторождение находится на Транссибирской железнодорожной магистрали, в непосредственной близости от автомагистрали Москва–Владивосток. Запасы каолинов составляют 65,5 млн т, прогнозные ресурсы оцениваются в 190 млн т.

До середины 1980 годов на месторождении функционировал Чалгановский каолиновый комбинат по производству каолинов и кварцевых песков. В 1986 г комбинат был передан АмурНЦ ДВО РАН, и на его базе был образован Экспериментально-технологический филиал (ЭТФ), проектная промышленная мощность которого была определена в следующих объемах: 50 тыс. т каолинов, 85,5 тыс. т кварцевых песков и 12,4 тыс. т полевошпатовых концентратов в год. Следует отметить, что среднемировая стоимость каолинов составляет 50 $/т, кварцевых песков – 10 $/т и полевошпатовых концентратов – 70 $/т.

Добыча исходного каолинового сырья производилась в карьере, откуда оно доставлялось автосамосвалами на промежуточный склад, а затем поступало в переработку. Обогащение кварц-полевошпатовых каолинсодержащих песков было основано на разделе минеральных компонентов сырья по их крупности, при котором тонкодисперсные зерна каолинита отделяются от крупных зерен других минералов в горизонтальном потоке воды. В результате обогащения образуется каолиновый концентрат и кварц-полевошпатовые хвосты, которые используются для получения кварцевых песков и полевошпатовых концентратов.

Аппаратурно-технологическая схема производства каолиновых концентратов (рис. 1) включает в себя следующие операции: грохочение каолинового сырья ((1)–(2)), дезинтеграция в скруббере ((3)–(4)), классификация в спиральном классификаторе 1КСП-1,2 № 3 (5) и гидроциклонах (6), сгущение (7) и обезвоживание каолиновой суспензии (8), сушка каолина (9) до необходимых кондиционных требований. Производство кварцевых формовочных песков включает: грохочение (10), измельчение (11), классификация (12) и обезвоживание песков (13) до получения кондиционного продукта. Полевошпатовый концентрат извлекается по технологии, предусматривающей выделение железистых и титановых минералов в процессе комплексной переработки минерального сырья и дальнейшее отделение остатков кварца флотацией (14) с применением катионных собирателей в кислой среде, создаваемой раствором плавиковой кислоты. В процессе извлечения полевого шпата выделяются стекольные и керамические кварцевые пески (13).

Конечным результатом переработки являются кондиционные товарные продукты – каолины, кварцевые пески и полевошпатовый концентрат. Каолины могут быть использованы в качестве наполнителя в бумажной и резинотехнической про-

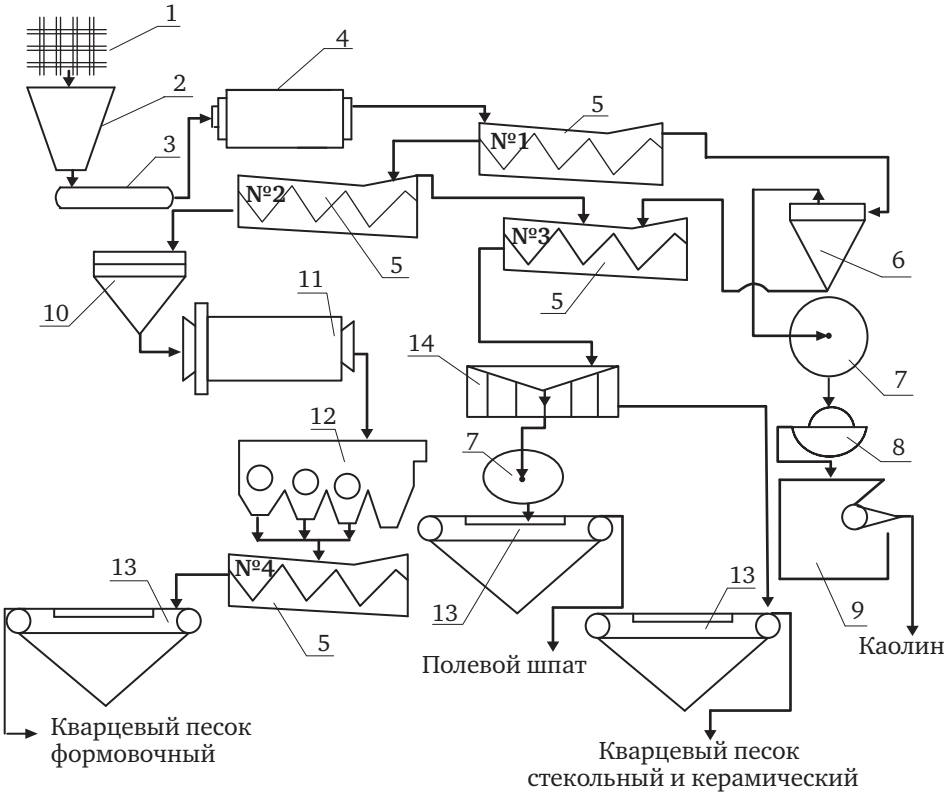


Рис. 1. Аппаратурно-технологическая схема обогащения кварц-полевошпатовых каолинсодержащих песков Чалганского месторождения: 1 – колосниковый грохот; 2 – приемный бункер; 3 – питатель-дозатор ПЛ-12; 4 – скруббер СВ-12; 5 – спиральные классификаторы 1КСП-1,2; 6 – гидроциклоны ГЦ-350, ГЦ-150, ГЦ-75; 7 – сгуститель Ц-6; 8 – барабанный вакуумный фильтр БОУ-10-2,6; 9 – формовочно-сушильные вальцы СВ 800/1200, СВ 1000/2000; 10 – грохот инерционный ГИЛ-30; 11 – мельница стержневая МСЦ-2130; 12 – гидравлический классификатор КГ-4С; 13 – ленточный вакуумный фильтр Л-2,5-0,5-4,8-1; 14 – флотомашина ФМК-1

мышленности, для производства строительных и бытовых фаянсовых и полуфарфоровых изделий, изоляторного фарфора и в производстве огнеупорных керамических изделий. Содержание глинозема в каолинах достигает 37 мас. %, и они являются перспективным небокситовым сырьем для получения алюминия [4, 5].

Кварцевый формовочный песок применяется для изготовления форм при отливке изделий в металлургической промышленности. Стекольный песок является основным компонентом большинства видов стекла (тарное, оконное, оптическое или иначе – бытовое, строительное, техническое). Крупнозернистые кварцевые пески (фракция +0,4–2 мм) находят применение в процессе водоочистки на различных промышленных предприятиях.

Полевошпатовый концентрат используется в керамической, стекольной и электрокерамической промышленности. Содержащийся в концентрате полевой шпат обладает уникальными свойствами – его калиевый модуль порядка 10–12 (обычно 3–5), что позволяет применять его для создания высоковольтного фарфора с высокими электроизоляционными характеристиками.

С середины 90-х годов прошлого века и до настоящего времени в связи со сложившейся экономической обстановкой в стране продукция ЭТФ АмурНЦ ДВО РАН: каолины, кварцевые пески для стекольной промышленности, кварцевые пески для водоочистки, полевошпатовый концентрат – не пользуется спросом. Находят небольшое применение кварцевые формовочные пески на предприятиях металлургической промышленности (г. Комсомольск-на-Амуре). Поэтому встала задача нахождения способов получения широко используемой наукоемкой продукции (глинозема, аморфного кремнезема, алюминия, кремния и др.) высокой степени химической чистоты с использованием дешевого и доступного минерального сырья Чалганского месторождения.

Учеными ИГиП ДВО РАН и АмурНЦ ДВО РАН на базе Чалганского месторождения разработаны следующие инновационные технологии: 1. Фторидной переработки каолиновых концентратов. 2. Получения муллитокремнистых огнеупорных материалов. На первом этапе проведены теоретические и экспериментальные исследования под руководством академика РАН А. А. Маракушева и технологические исследования, возглавляемые чл.-корр. РАН А. П. Сорокиным [6]. За последние пять лет на втором этапе научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы позволили создать новую аппаратно-технологическую базу, обеспечивающую непрерывное прохождение безотходных процессов комплексной переработки различного алюмосиликатного и силикатного сырья.

Фторидная переработка каолиновых концентратов

Известные способы получения глинозема и алюминия из небокситового сырья связаны с использованием сложных многоступенчатых процессов, требуют применения дорогостоящих реагентов, специфического исходного сырья и технологического оборудования, и не применяются широко в алюминиевой промышленности Российской Федерации. Поэтому было разработано новое, лишенное этих недостатков аппаратурное оформление фторидного способа получения глинозема, алюминия, аморфного кремнезема и других полезных компонентов из каолиновых концентратов с использованием доступного фторирующего реагента – гидродифторида аммония (NH_4HF_2). В нормальных условиях NH_4HF_2 не представляет существенной экологической опасности, а при нагревании становится мощным фторирующим реагентом, и при температуре выше его температуры плавления (126,8^{0}C) превосходит по действию газообразный фтор.

Каолиновые концентраты с фторирующим реагентом (рис. 2) через загрузочный бункер (1) поступают в реактор (2), где происходит их термическая обработка при температурах 170–200^{0}C. Затем образовавшийся порошкообразный спек загружается в бункер разгрузки (3), откуда с помощью шнекового питателя подается в рабочую зону барабанно-вращающегося реактора (4), где под действием температуры (300–550°C) и водяного пара происходит химическая реакция с образованием летучего гексафторосиликата аммония ($(NH_4)_2SiF_6$) и нелетучего осадка – глинозема. Глинозем через обогреваемую выгрузную головку поступает во второй бункер разгрузки (5). После заполнения бункера глинозем очищают от примесных компонентов

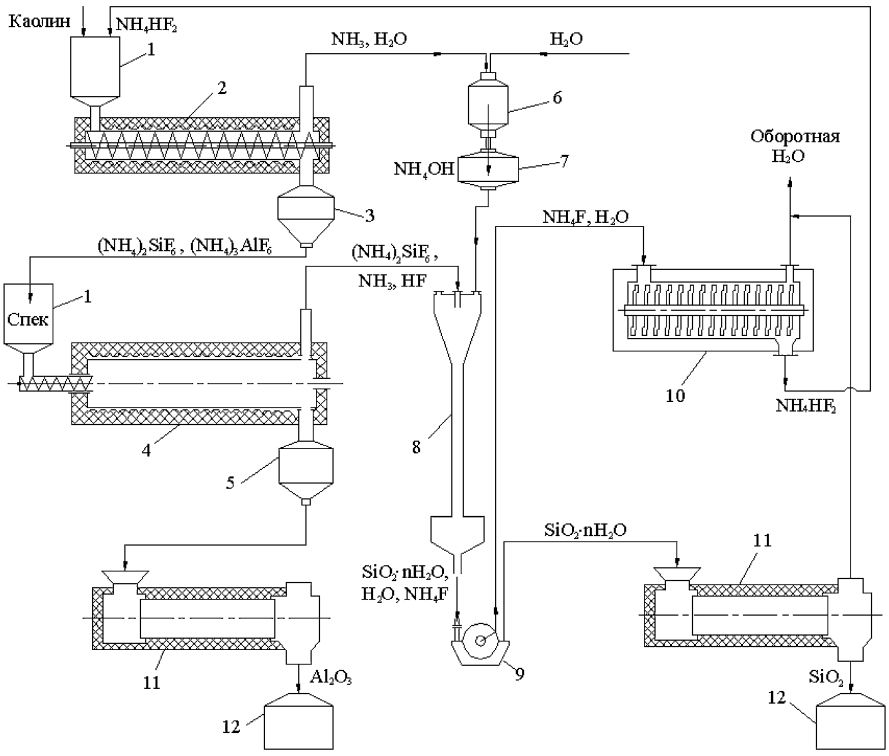


Рис. 2. Аппаратурно-технологическая схема переработки каолиновых концентратов способом фторидной металлургии. 1 –загрузочный бункер; 2 – реактор термический для спекания (РТС); 3 – бункер приема порошкообразного спека; 4 – реактор вращающийся термический (РВТ); 5 – бункер приема глинозема или фторида алюминия; 6 – установка для регенерации аммиачной воды (NH_4OH); 7 – бак хранения NH_4OH; 8 – абсорбционный аппарат; 9 – вакуумный нутч-фильтр; 10 – выпариватель-кристаллизатор; 11 – электропечи для кальцинации Al_2O_3 и прокаливания аморфного SiO_2; 12 – бункер приема Al_2O_3 или аморфного SiO_2

и направляют на дальнейшую кальцинацию при температурах выше 1000 °С (11). Выделяющиеся пары воды и газообразный аммиак поступают в установку регенерации аммиачной воды (6), которая из бака хранения (7) направляется на стадию гидролизации $(NH_4)_2SiF_6$ (8).

По данным рентгенофазового анализа, извлеченный из реактора (4) и очищенный продукт представляет собой белый кристаллический порошок, состоящий из α и γ модификаций, который, по данным химического анализа, содержит 99,8 мас. % Al_2O_3 и следующие примеси, мас. %: SiO_2 – 0,03; Fe_2O_3 – 0,04; TiO_2 – следы; CaO – не обн.; Na_2O – не обн.; K_2O – следы. Процент извлечения глинозема равен 98,7 %.

Полученный глинозем соответствует маркам ГО и Г1, и из него в результате электролитического восстановления извлекается первичный технический алюминий марок А5–А85, среднемировая стоимость которого в настоящее время составляет 2,8 $/кг. Производимый глинозем также может применяться при получении специальных видов керамики и электрокерамики.

Смесь газов удаляется из барабанно-вращающегося реактора (4) через трубу отвода и поступает на абсорбционный аппарат (8), где происходит образование геля аморфного кремнезема при взаимодействии осажденного гексафторосиликата аммония с аммиачной водой. Полученная в результате реакции пульпа из куба абсорбционной колонны направляется на разделение твердой и жидкой фазы в вакуумный нутч-фильтр (9), где отделяется твердый осадок аморфного кремнезема, а раствор фторида аммония (NH_4F) профильтровывается в нижнюю часть фильтра и поступает на регенерацию в выпариватель-кристаллизатор (10).

После термической обработки (рис. 2) летучий продукт представляет собой гексафторосиликат аммония высокой химической чистоты, обладающий сильными бактерицидными и огнестойкими свойствами, который широко применяется

в мебельной промышленности, при фторировании питьевой воды, для получения аморфного кремнезема и других целей. Электролитическим методом из водных растворов гексафторосиликата аммония получен аморфный кремний (среднемировая стоимость 200 $/кг) [7], который применяется в электронной, радиотехнической, космической и других отраслях промышленности.

В результате прокаливания в электропечи (12) образуется нанодисперсный аморфный кремнезем высокой химической чистоты [8], который широко используется в качестве наполнителя при производстве резины, текстиля, бумаги, при изготовлении косметической продукции и лекарственных средств, в качестве основы при производстве оптоволоконного кабеля дальней связи и в других отраслях промышленности. Из высокочистого аморфного кремнезема (более 99,999 мас. % SiO_2) с применением химически чистых восстановителей извлекается полупроводниковый кремний [9].

При термической обработке каолинов в восстановительных или инертных условиях в нелетучем остатке образуется фторид алюминия (AlF_3), используемый как компонент электролитического расплава, для получения криолита, флюсов, эмалей и других целей.

В настоящее время разработана конструкция в виде проектных чертежей и начат монтаж блоков опытно-промышленной установки по комплексной переработке каолиновых концентратов под действием фторирующего реагента. Запланированная производительность опытно-промышленной установки достигает 100 кг каолиновых концентратов в сутки.

Среднемировая стоимость каолиновых концентратов составляет 0,05 $/кг, фторирующего реагента – 2 $/кг, глинозема – 0,45 $/кг, фторида алюминия – 1,8 $/кг, гексафторосиликата аммония – 4 $/кг. За сутки из 100 кг каолинового концентрата марки КМ-1 планируется извлекать 36,5 кг глинозема или 61 кг фторида алюминия и 137 кг гексафторсиликата аммония, из которого можно получить 46 кг аморфного кремнезема (среднемировая стоимость 5 $/кг) с практически полным восстановлением исходного фторирующего реагента.

Применяемые дополнительные компоненты (NH_4HF_2, NH_4OH) легко восстанавливаются с отсутствием твердых, жидких и газообразных отходов, что обеспечивает их многократное использование в замкнутых технологических процессах и гарантирует полную экологическую безопасность окружающей среды.

Способ фторидной переработки апробирован на чистых разновидностях каолинов (не требующих обогащения) Положского месторождения Запорожской области (Украина) сотрудниками из Запорожской государственной инженерной академии (г. Запорожье, Украина), и планируется его опытно-промышленное освоение по разработанной аппаратурно-технологической схеме [10].

Успешная отработка технологических режимов получения глинозема, фторида алюминия, гексафторосиликата аммония и аморфного кремнезема в опытно-промышленном варианте позволит приступить к созданию промышленных установок, обеспечивающих крупнотоннажную переработку алюминиевых руд различного типа.

При комплексной переработке каолиновых концентратов предлагаемый фторидный способ может конкурировать с широко применяемым извлечением глинозема из высококачественных бокситовых руд способом Байера. Разработанный способ можно применять для извлечения глинозема из низкокачественных высококремнистых бокситов, концентратов из андалузит-кианит-силлиманитовых сланцев и гнейсов и из различных алюмосиликатных пород и техногенных отходов: анортозитов, нефелиновых сиенитов, сынныритов, золы углей и других видов сырья.

Получение муллитокремнистых огнеупорных материалов

Основным сырьем для получения муллитокремнистых керамических волокон и изделий из них является смесь кремнезема (SiO_2) в виде кварцевого песка и глинозема (Al_2O_3). Недостатком этого способа [11] являются недостаточно высокие теплоизоляционные свойства получаемого огнеупорного волокнистого материала. Для улучшения качества муллитокремнистых огнеупоров, расширения их минерально-сырьевой базы и снижения себестоимости производства использовались каолиновые концентраты Чалганского месторождения и разработано эффективное аппаратурно-технологическое оформление производства огнеупорного волокнистого материала.

Каолиновый концентрат поступает со склада сырья (1) и обжигается при температуре 400 °С в электропечи (2) типа ПВ (рис. 3). Затем шамот каолина и глинозем отвешивают на весовых дозаторах, перемешивают в роторном смесителе, смесь просеивают на ситах с отверстием 3 мм и шнековым питателем (3) подают в руднотермическую электродуговую печь РКЗ-2 5К-И1 (4). Из печи расплав выпускают двумя струями диаметром 10 мм и на выходе дополнительно подогревают двумя электродами. В волокнообразующем устройстве (5) распыление расплава на волокна осуществляют перегретым водяным паром (Т = 170 °С, Р = 0,7–1,2 Па) с добавлением очищенного от механических примесей и подогретого до 60 °С эмульсола (кремнеорганическая жидкость). Формирование муллитокремнистого ковра осуществляется на сетчатом конвейере в камере волокноосаждения (6). Полученный материал подпрессовывают роликами (7) при удельном давлении 0,01 МПа, режут на продольные полосы и сворачивают в рулоны.

В результате выполнения дополнительных операций (подогрев выпускаемых струй, введение в перегретый пар очищенного эмульсола и ускорения охлаждения на сетчатом конвейере) сечение муллитокремнистых волокон уменьшается до 3,0 мкм, что не только существенно повышает теплоизоляционные свойства материала, но и снижает ломкость муллитокремнистых волокон, что повышает безопасность применения материала.

Конечными товарными продуктами являются огнеупорные волокнистые материалы и изделия из муллитокремнистых волокон, которые обладают повышенной стойкостью к повышенным температурам и агрессивным средам. Муллитокремнистое волокно и изделия из него легки, эластичны, упруги, имеют низкую теплопроводность, низкое аккумулирование тепла, исключительную термостойкость, обладают хорошими акустическими свойствами, прекрасной химической стойкостью и не подвержены воздействию масел, пара и воды. Муллитокремнистые волокна и изделия из них являются высокоэффективными видами керамических огнеупоров, позволяющим получить экономию материальных ресурсов как при сооружении, так и при эксплуатации тепловых агрегатов в различных отраслях промышленности: черная металлургия, машиностроение, нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность, производство строительных материалов и другие.

Объем внутреннего рынка Российской Федерации по использованию муллитокремнистых огнеупоров составляет 100 тыс. т в год, из них на долю Дальневосточного Федерального округа приходится 22 тыс. т. В настоящее время годовой объем производства муллитокремнистых огнеупоров на предприятиях России составляет 22 тыс. т. Расчетная себестоимость 1 т муллитокремнистых огнеупоров, производимых по новой технологии, составляет 800 $ при средней себестоимости 1100 $/т на аналогичных предприятиях России. Производимые муллитокремнистые огнеупоры и изделия из них по своим основным показателям свойств (массовая доля Al_2O_3 на прокаленное

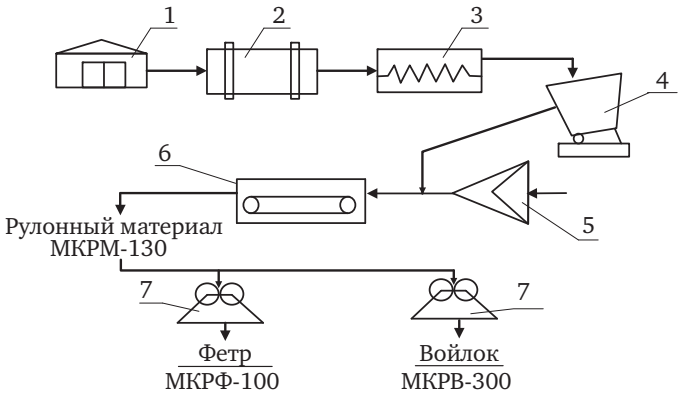


Рис. 3. Аппаратурно-технологическая схема производства муллитокремнистых огнеупоров из каолинов Чалганского месторождения: 1 – склад сырья; 2 – печь обжига типа ПВ; 3 – шнековый питатель СБ-146; 4 – руднотермическая электродуговая печь РКЗ-2 5К-И1; 5 – волокнообразующее устройство; 6 – камера волокноосаждения; 7 – пресс СНТ-228

вещество, изменение массы при прокаливании, кажущаяся плотность и другие) отвечают мировым стандартам [6].

В заключении следует отметить, что на основе месторождений алюмосиликатного и силикатного сырья в Верхнем и Среднем Приамурье существуют благоприятные перспективы для освоения эффективных технологий комплексного извлечения алюминия, кремния и их соединений, муллитокремнистых огнеупорных материалов и других полезных компонентов с созданием высокотехнологичных горнопромышленных комплексов и металлургических предприятий новых инновационных направлений, базирующихся в основном на научных разработках ученых ИГИП ДВО РАН и АмурНЦ ДВО РАН. Местная сырьевая база и огромные энергетические ресурсы позволят извлекать конечную товарную продукцию, конкурентноспособную с производимой в центральных районах России, странах ближнего и дальнего зарубежья. Полученные теоретические, экспериментальные и технологические характеристики процессов комплексной переработки алюмосиликатного и силикатного сырья являются фундаментом для дальнейших исследований по извлечению рудных металлов из различных горных пород и отходов промышленного производства.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ДВО РАН (проект 09–3А-02041) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 11–05–00357а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев И. А., Капанин В. П., Ковтонюк Г. П. и др. Минерально-сырьевая база Амурской области на рубеже веков. – Благовещенск: Зея, 2000. – 168 с.

2. Оценка перспектив алюминиевого сырья Дальнего Востока. Отчет НИР. – Хабаровск: ДВИМС, 1979. – 528 с.

3. Оценка прогнозных ресурсов Амурской области каолинового, полевошпат-кварцевого сырья и огнеупорных глин. Отчет НИР.– Свободный, 1993.– 56 с.

4. Римкевич В. С., Пушкин А. А., Маловицкий Ю. Н. и др. Комплексная переработка каолиновых концентратов методом фторидной металлургии // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2010. № 2. С. 29–36.

5. Римкевич В. С., Пушкин А. А., Маловицкий Ю. Н. и др. Физико-химические процессы фторидной переработки алюминиевых руд // Теоретические основы химической технологии. 2010. Т. 44. № 6. С. 626–634.

6. Сорокин А. П., Римкевич В. С., Савченко И. Ф., Артеменко Т. В. Перспективы комплексного использования неметаллических и горючих полезных ископаемых Верхнего и Среднего Приамурья // Горный журнал. 2007. № 11. С. 52–55.

7. Маракушев А. А., Зубенко И. А., Маловицкий Ю. Н. и др. Экспериментальные исследования несмесимости галогенидно-силикатных расплавов и получение кремния электролизом водного раствора ($(NH_4)_2SiF_6$ // Бюл. МОИП. Отд. геол. 2005. Т. 80. Вып. 5. С. 47–51.

8. Римкевич В. С., Пушкин А. А., Гиренко И. В. Синтез и свойства наночастиц аморфного SiO_2 // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 4. С. 423–428.

9. Немчинова Н.В., Бычинский В. А., Бельский С. С., Клец В. Э. Базовая физико-химическая модель карботермической плавки кремния // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2008. № 4. С. 55–63.

1. Насекан Ю. П., Коляда В. П., Мезенцева Е. В. и др. Перспективы использования фторидной технологии для переработки небокситового сырья // Металлургия: Научное издание Запорожской государственной инженерной академии. 2010. Вып. 22. С. 31–39.

2. Бакалкин Л. П. и др. Теплоизоляционные стекловолокнистые огнеупорные материалы и изделия // Огнеупоры. 1984. № 1. С. 37–43.

РАБОТА ВЫПАРНЫХ БАТАРЕЙ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ В УСЛОВИЯХ ПОДАЧИ СГУЩЕННОЙ СОДОВОЙ ПУЛЬПЫ

Б. А. Кальченко[1], В. М. Ронкин[1], С. И. Фролов[1], Е. В. Пустынных[2], О. Г. Жарков[2], И. Е. Третьяков[2], А. В. Пересторонин[3], А. В. Панов[3]

[1] ЗАО НПП «МАШПРОМ», г. Екатеринбург, Россия

[2] Филиал «УАЗ-СУАЛ» ОАО «СУАЛ», г. Каменск-Уральский, Россия

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

При получении глинозема, являющегося сырьем для производства алюминия, важную роль играет процесс выпаривания. Выпариванию подвергают алюминатные растворы, полученные в результате выделения гидроокиси алюминия из алюминатно-щелочных растворов, образующихся при выщелачивании оборотным раствором бокситов. При выпаривании алюминатных растворов из них удаляют воду, введенную в процесс для разбавления алюминатных растворов, а также при многочисленных промывках, концентрируют содержащуюся в растворе каустическую щелочь и выделяют кристаллическую карбонатную соду, также находящуюся в растворе. Образующуюся твердую фазу отделяют от раствора на фильтрах и подают на стадию получения глинозема методом спекания, а раствор, называемый оборотным, отводят на узел выщелачивания бокситов [1].

В настоящее время в глиноземных производствах для упаривания алюминатных растворов используются многокорпусные выпарные батареи, оснащенные аппаратами с естественной циркуляцией и пленочного типа с падающей пленкой. При этом в качестве продукционных корпусов, в которых происходит конечное концентрирование раствора и выделение кристаллической соды, применяются выпарные аппараты с естественной циркуляцией. Как показывает практика эксплуатации этих батарей, продукционные выпарные аппараты имеют ряд существенных недостатков, связанных с тем, что кипение раствора в них происходит в греющих трубках. В процессе работы в этих аппаратах происходит интенсивное зарастание солью греющих трубок и производительность всей батареи падает. Это приводит к тому, что межпромывочный период работы батареи не превышает 20 часов, после чего ее необходимо промывать. При этом в ходе промывки потребляется пар и электроэнергия, а продукция – оборотный раствор – не выпускается. Кроме того, зарастание греющих трубок содой снижает интенсивность теплообмена в них, что еще более уменьшает производительность батареи. Недостатки конструкций применяемых выпарных аппаратов не дают возможность также получить достаточно крупные кристаллы соды, хорошо отделяемые от упаренного алюминатного раствора. Основной причиной перечисленных недостатков является несовершенство конструкций применяемых выпарных аппаратов, которое и приводит к кипению раствора в трубках, что обусловливает забивку трубок солями [2].

При выпаривании алюминатных растворов на Богословском и Уральском алюминиевых заводах начальная концентрация каустической щелочи в растворе составляет обычно 140–160 г/л, а конечная – 295–300 г/л [3]. Это вызвано наличием большого количества соды в перерабатываемых бокситах и тем, что при отмеченной концентрации сода с достаточной полнотой выводится из Байеровского цикла на последней стадии выпаривания.

В настоящее время в рассматриваемых производствах на технологическом переделе выпаривания верхний предел концентрации упаренного раствора по каустической щелочи снижен с 300 до 285 г/л по $Na_2O_{КУ}$. Целью данного мероприятия является уменьшение затрат пара при получении глинозема. Однако это привело к повышению содержания карбонатной соды в оборотном растворе с 7,4–7,5 до 8,3–8,5 %.

В результате имеет место преждевременная забивка выпарных батарей, что приводит к снижению их производительности на 20–25 % и более, а также к уменьшению межпромывочного периода их работы. Итогом является нестабильная работа выпарных батарей, которая приводит к нарушению ритмичности функционирования последующих технологических переделов получения глинозема.

Снижение конечной концентрации упаренного раствора при выпаривании ведет к уменьшению количества кристаллической карбонатной соды, выделяющейся из растворов. В связи с этим условия процесса кристаллизации соды значительно ухудшились, что проявляется в уменьшении размеров кристаллов. Вследствие этого происходит ухудшение отделения соды от упаренного раствора на содоотстойниках и унос ее со сливным раствором, что осложняет его дальнейшее применение.

Как известно из теории кристаллизации, улучшить условия выделения кристаллов из раствора, которые ведут к их укрупнению, можно за счет наличия в растворе дополнительной твердой фазы, которая играет роль затравки [4]. На ней происходит выделение вновь образующейся твердой фазы, за счет чего происходит увеличение размеров кристаллов, а также снижение забивки теплообменных трубок содой, ведущее к удлинению межпромывочного периода работы выпарных аппаратов. Кроме того, наличие затравки в упариваемом растворе даст возможность значительно снизить остаточное пересыщение оборотного раствора по соде, вследствие которого постоянно происходит зарастание трубопроводов [5].

Для выполнения отмеченных намерений в выпарной аппарат требуется подать пульпу с высоким содержанием твердой фазы. В глиноземном производстве такая пульпа имеется на узле отделения соды от упаренного раствора в виде сгущенной пульпы после содоотстойника, которую необходимо подать на выпаривание. Подобные решения с использованием затравки испытывались ранее [6] и показали положительный результат.

Однако практическая реализация мероприятий, связанных с бесперебойной подачей высококонцентрированной пульпы из отстойника соды на выпарную батарею, сопряжена со значительными трудностями. В первую очередь, они связаны с постоянными забивками трубопроводов, а также со сложностью регулирования необходимого расхода пульпы. Одна из основных причин этого состоит в особых свойствах кристаллической соды, проявляющихся в ее способности к налипанию, причиной чего является наличие в ней органических соединений [7]. Забивка тракта подачи часто вызывается его исполнением, неверной прокладкой трубопроводов и подбором регулирующей арматуры, а также неудачными гидравлическими режимами течения пульпы.

С целью укрупнения кристаллов соды и улучшения их отделения от упаренного раствора, а также удлинения межпромывочного периода работы выпарной батареи на Уральском алюминиевом заводе было решено подать на одну из действующих батарей содовую пульпу. Для этого был создан узел подачи сгущенной содовой пульпы из содоотстойника на выпарную батарею. При этом с учетом того, что батарея работает по противоточной схеме, пульпа подавалась в первый корпус, являющийся продукционным.

Указанные работы были намечены как опытно-промышленные испытания, в ходе которых отрабатывались различные режимы выпаривания растворов с высоким содержанием твердой фазы. Целью испытаний являлось определение возможных режимов концентрирования (и их границ) указанных растворов на действующем выпарном оборудовании и условий надежной подачи в него сгущенной пульпы после содоотстойника.

Реализация намеченных мероприятий осложнялась размещением существующего ранее оборудования в цехе. Так, содоотстойники, в которых получается сгущенная пульпа, располагались в помещении участка отделения соды. Выпарная батарея размещена в помещении участка выпаривания. При этом расстояние по прямой между отстойником и выпарным аппаратом достигает 70 м, однако прокладке пульпопровода по кратчайшему пути мешало уже имеющееся в цехе оборудование. Поэтому общую длину трубопровода пришлось значительно увеличить.

В состав узла подачи содовой пульпы входил бак с мешалкой, перекачивающие насосы и трубопроводы с регулирующей и запорной арматурой. Основной задачей создания данного узла являлось обеспечение бесперебойной подачи заданного количества сгущенной содовой пульпы в продукционный корпус выпарной батареи.

При этом основная проблема состояла в прокладке пульпового трубопровода таким образом, чтобы исключить или в максимальной степени снизить его забивку густой пульпой. Кроме того, в узле подачи пульпы на выпарную батарею были предусмотрены приборы для контроля и стабилизации необходимого расхода пульпы, подаваемой в выпарной аппарат, и других параметров работы узла.

При разработке и монтаже оборудования узла подачи содовой пульпы на выпарную батарею основное внимание было уделено достижению его надежной работы. Для этого пульповые коммуникации и установленная на них арматура, а также контрольно-измерительные приборы были выбраны, исходя из имеющегося у нас опыта проектирования оборудования для переработки пульп, а также на основании рекомендаций в литературе [8, 9]. На основании этих же данных были выбраны и гидравлические условия работы узла подачи пульпы.

Узел подачи содовой пульпы работал следующим образом. Сгущенная содовая пульпа отбиралась из содоотстойника в бак с мешалкой. При этом пульпу можно было отбирать из нескольких отстойников. Пульпа из бака откачивалась насосом и прокачивалась по замкнутому контуру с возвратом в бак. Часть потока пульпы отбиралась из контура и подавалась в первый (продукционный) корпус выпарной батареи. Необходимый расход пульпы устанавливался с помощью регулирующего клапана с дистанционным управлением в зависимости от заданной концентрации твердой фазы и измерялся при помощи расходомера.

В продукционном корпусе выпарной батареи происходило окончательное концентрирование алюминатного раствора. В ходе выпаривания в этом аппарате кристаллическая сода выделяется из раствора, осаждаясь на присутствующей в растворе твердой фазе как на затравке. При этом в аппарате поддерживалась заданная концентрация твердой фазы. Упаренная пульпа с повышенной концентрацией твердой фазы отводилась из аппарата в самоиспаритель раствора, после которого насосом откачивалась на содоотстойник.

При работе батареи совместно с узлом подачи пульпы постоянно осуществлялся отбор проб перерабатываемых растворов и пульп. Контроль за действием оборудования узла подачи пульпы проводился по показаниям контрольно-измерительных приборов. Технологический режим работы выпарной батареи измерялся при помощи штатных средств контроля, установленных на оборудовании. С целью оценки концентрации упаренного раствора аппаратчиками регулярно отбирались пробы для измерения плотности.

Опытно-промышленные испытания выпарной батареи и узла подачи содовой пульпы состояли из нескольких этапов. На каждом из них в продукционном корпусе поддерживался заданный режим, путем подачи в него такого расхода пульпы, который позволял иметь в аппарате требуемую концентрацию твердой фазы.

Перед проведением испытаний выпарной батареи было проведено обследование ее работы в обычном режиме – без подачи пульпы. В период подачи пульпы также проводились измерения технологических параметров работы батареи. После проведения испытаний был выполнен сравнительный анализ технологических показателей работы батареи, а также данных химических анализов перерабатываемых растворов и пульп.

Главным итогом проведенных испытаний является увеличение межпромывочного периода работы выпарной батареи вследствие подачи на нее содовой пульпы. Причем, чем выше содержание твердой фазы в продукционном корпусе, тем больше продолжительность межпромывочного периода работы. При этом начальная производительность батареи в ходе различных этапов испытаний, а также при работе без подачи содовой пульпы находилась на одном и том же уровне. Степень снижения производительности при работе без подачи пульпы больше, чем в случае подачи затравки в продукционный корпус.

Для увеличения межпромывочного периода работы выпарной батареи при проведении испытаний предусматривалась подача на нее содовой пульпы с различным расходом. Предварительные испытания с подачей на батарею такого количества пульпы, чтобы содержание твердой фазы в упаренном растворе составляло около 100 г/л вместо 80 г/л, которые были в упаренном растворе при работе без подачи затравки, не привели к ощутимому изменению межпромывочного периода работы.

Заметного увеличения межпромывочного периода работы удалось достигнуть при подаче на батарею такого количества содовой пульпы, чтобы концентрация твердой фазы в упаренном растворе составляла около 120 г/л. Это в 1,5 раза больше, чем при работе батареи без подачи затравки. В этом случае продолжительность работы без промывки увеличивается до 24–27 ч., что почти на 40 % больше чем в обычном режиме.

При поддержании в упаренном растворе содержания твердой фазы 140–160 г/л межпромывочный период выпарной батареи возрастает до 42–46 ч. Это в 2,5 раза больше, чем при работе без подачи затравки. Если в упаренном растворе содержится около 200 г/л твердой фазы, продолжительность работы батареи до промывки возрастает еще больше – до 47 ч., что в 2,7 раза больше, чем в обычном режиме. Однако при этом плотность упаренного раствора составляла 1440–1445 кг/м^3, что вызывает опасение забивки циркуляционного контура выпарного аппарата вследствие оседания в нем твердой фазы из пульпы [10].

Для иллюстрации на рис. 1 приведены графики изменения производительности батареи по исходному раствору в течение межпромывочного периода в двух случаях: без подачи затравки (когда межпромывочный период был 17 ч. 30 мин.) и при работе батареи с подачей пульпы (при межпромывочном периоде 47 ч.). На рисунке видно, что оба графика начинаются при производительности 210 м^3/ч. Закачивается же работа батареи в обычном режиме через 17,5 ч., имея производительность 122–127 м^3/ч. При работе с затравкой продолжительность работы достигает 47 ч., а минимальная производительность по исходному раствору – 145 м^3/ч. На рис. 2 показан график изменения расхода пара на выпарную батарею в рассмотренных режимах. Видно, что расход пара меняется почти пропорционально изменению производительности батареи.

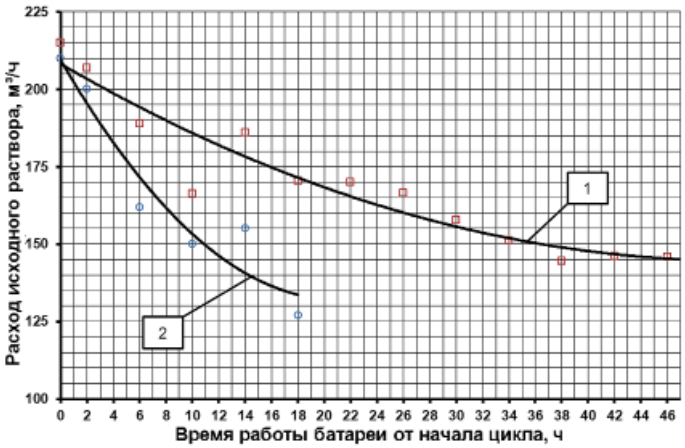


Рис. 1. Расход исходного раствора на выпарную батарею при работе с подачей (1) и без подачи (2) содовой затравки

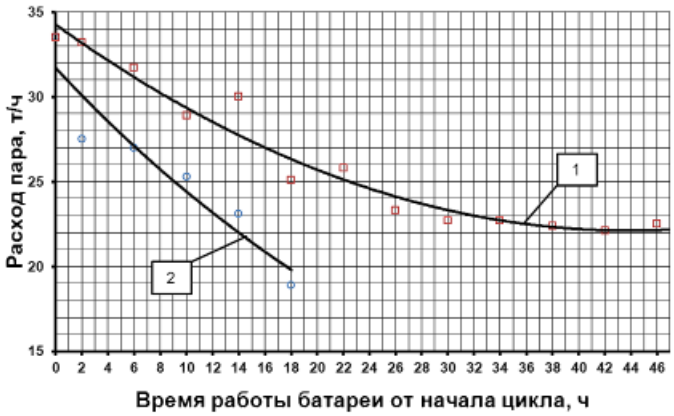


Рис. 2. Расход пара на выпарную батарею при работе с подачей (1) и без подачи (2) содовой затравки

Для сравнения и оценки показателей работы выпарной батареи при различных режимах составлена таблица 1. В ней приведены усредненные данные и показатели в различных условиях как за один цикл, так и за год работы. В состав одного цикла входит работа батареи в течение межпромывочного периода, промывка и закрепление. В таблице указаны удельные расходы пара как на тонну выпаренной воды, так и на тонну упаренного раствора. Приведены также годовая выработка этого раствора и годовое потребление пара.

Эффективность действия выпарных установок обычно оценивают по удельному расходу пара на тонну выпаренной воды. Однако, вследствие того, что количество выпаренной батареей воды меняется в довольно большом интервале из-за колебаний состава исходного раствора, этот показатель в данном случае не является объективным. Правильнее, по-нашему мнению, судить о затратах тепла при работе батареи с различным содержанием твердой фазы по удельному расходу пара на тонну упаренного раствора. Получение упаренного (оборотного) раствора с заданной концентрацией каустической щелочи является основной целью использования технологической операции выпаривания при получении глинозема, а указанный раствор – основной продукт выпарной батареи. Поэтому именно удельный расход пара на тонну упаренного раствора наиболее точно характеризует необходимые затраты пара на получение готового продукта. При этом расход упаренного раствора мало зависит от его конечной концентрации.

Таблица 1

Основные показатели выпарной батареи за цикл и за год работы при различных условиях

Условия работы	Конц. тв. фазы в упар. раств., г/л	Расход пара, т			Расх. упар. раств. за цикл, т	Уд. расх. пара на 1 т вып. воды., т/т	Уд. расх. пара на 1 т упар. раств., т/т	МПП, ч.	Годовое кол-во рабоч. циклов	Общ. кол-во упар. раств., получ. в теч. года, млн т	Общ. кол-во затрач. пара, млн т
		При получ. упар. раств.	При промыв. и закрепл.	За цикл							
Без ввода затравки	80	393	73	466	2127	0,32	0,184	17,5	368,4	783,5	171,5
С вводом затравки	120–140	696	80	776	3544	0,34	0,201	24,3	282,0	992,0	218,2
	140–160	1089	80	1169	5539	0,31	0,200	44,3	164,4	909,7	191,7
	160–200	1304	80	1384	6025	0,33	0,225	47	155,3	935,6	214,9

Рассмотрим удельные расходы пара на тонну упаренного раствора при различных условиях работы выпарной батареи. Условия работы отличаются содержанием твердой фазы в упаренном растворе. По данным таблицы 1 видно, что с увеличением концентрации твердой фазы удельный расход пара на тонну упаренного раствора возрастает. То есть, удлинение межпромывочного периода работы батареи вследствие повышения содержания соды в упаренном растворе приводит к увеличению удельных затрат пара. Это происходит вследствие того, что для повышения содержания твердой фазы в продукционный корпус приходится подавать большое количество содовой пульпы, которое может доходить до 30–40 % от расхода упаренного раствора. При этом температура содовой пульпы, равная 100–105 °С, намного ниже, чем температура раствора в выпарном аппарате (128–130 °С), и ее приходится дополнительно подогревать до температуры кипения, на что требуется дополнительно тратить пар. Поэтому происходит увеличение удельного расхода пара.

С целью оценки фактической производительности выпарной батареи по готовой продукции – упаренному раствору, а также необходимых затрат пара, в таблице 1 приведены общая выработка упаренного раствора и потребление пара за рабочий цикл. Для большинства выпарных батарей, действующих в обычном режиме, рабочий цикл составляет примерно сутки или чуть меньше, из которых 4 ч. занимает промывка и закрепление. Отметим, что при удлинении межпромывочного периода работы батареи время на промывку и закрепление не меняется. В таблице приведены данные

по работе батареи при различном содержании твердой фазы в продукционном корпусе (как с подачей, так и без подачи содовой пульпы) и годовой выработке упаренного раствора и требуемых для этого затратах пара. При этом общий годовой ресурс рабочего времени использования батареи принят равным 330 суток.

Из таблицы 1 видно, что при увеличении продолжительности межпромывочного периода до 47 ч. (при содержании твердой соды в продукционном корпусе около 200 г/л) производительность батареи за цикл работы возрастает до 6025 т. Это почти в три раза больше, чем при эксплуатации батареи без подачи затравки. Также видно, что в случае работы батареи без промывок более 40 ч., ее годовая производительность по упаренному раствору возрастает на 15–20 %. При этом общее годовое потребление пара (в случае работы с подачей затравки) возрастает пропорционально увеличению производительности. То есть, рост производительности по продукционному раствору сопровождается практически таким же ростом затрат пара. Это объясняется тем, что, несмотря на снижение количества рабочих циклов с увеличенным межпромывочным периодом за год, удельные затраты пара на тонну упаренного раствора увеличиваются. То есть, в результате работы выпарной батареи с повышенным содержанием твердой фазы происходит повышение ее годовой выработки по упаренному раствору с соответствующим увеличением потребления пара.

Представляет интерес изменение коэффициента теплопередачи продукционного выпарного аппарата по времени при различных режимах работы батареи как без подачи, так и с подачей затравки. Для этого по данным испытаний в различных режимах были просчитаны показатели батареи и коэффициентов теплопередачи. График их изменения приведен на рис. 3.

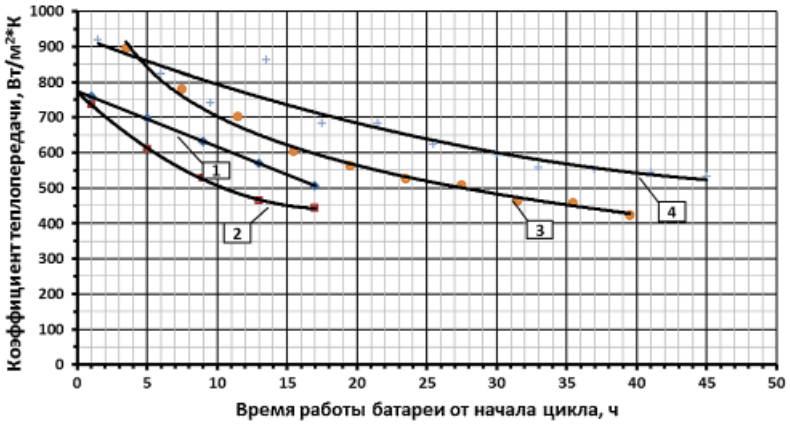


Рис. 3. Изменение коэффициента теплопередачи продукционного корпуса выпарной батареи при различных режимах в течение цикла работы. 1 и 2 – испытания без подачи затравки; 3 – испытания с 140–160 г. тв./л; 4 – испытания с 160–200 г. тв./л

На графике видно, что при работе батареи без подачи затравки коэффициент теплопередачи продукционного корпуса в начале цикла составляет около 770 Вт/м^2·К, а в конце цикла, через 17 ч. 30 мин – 450–500 Вт/м^2·К. В условиях подачи содовой затравки в начале цикла коэффициент теплопередачи аппарата возрастает до 900–1000 Вт/м^2·К и даже выше. В конце цикла после длительной работы с высоким содержанием твердой фазы коэффициент теплопередачи снижается примерно до таких же значений, что и при работе батареи без затравки. Причина отмеченного факта состоит в том, что наличие затравки значительно снижает инкрустации внутренней поверхности теплообменных трубок. Причем, чем больше концентрация кристаллов, тем меньше происходит снижение коэффициента теплопередачи. При окончании рабочего цикла трубки аппарата, вследствие кипения раствора в них, зарастают содой, и коэффициенты теплопередачи снижаются до одних и тех же значений как в режимах без подачи, так и с подачей содовой пульпы.

Заслуживает внимание также оценка размеров кристаллов соды выделяющихся из упариваемого алюминатного раствора при подаче в аппарат содовой пульпы.

Для этого были проведены гранулометрические анализы кристаллической соды. Результаты анализов показали, что при подаче содовой затравки в продукционный корпус, в котором происходит выделение кристаллической соды из раствора, наблюдается увеличение размеров кристаллов более чем в два раза.

Таким образом видно, что проведенные испытания промышленной выпарной батареи в условиях работы с подачей в продукционный выпарной аппарат содовой пульпы показали положительный эффект. Благодаря этому улучшается работа выпарного аппарата, удлиняется его межпромывочный период работы батареи. При этом, чем выше концентрация твердой фазы в выпарном аппарате, тем больше длительность межпромывочного периода. В результате увеличивается годовая производительность выпарной батареи по упаренному раствору.

Одно из ограничений при подаче содовой пульпы в выпарной аппарат с естественной циркуляцией, какими являются продукционные корпуса батарей, является поддержание в нем такого содержания твердой фазы, чтобы плотность упаренной пульпы в нем не превышала 1440–1450 кг/м^3. При превышении этих значений в аппарате будут происходить заносы и осаждение твердой фазы в циркуляционном контуре [10]. Это приведет к прекращению циркуляции и нарушению нормальной работы аппарата.

Главным ограничивающим фактором при организации мероприятий по подаче содовой пульпы на существующие выпарные установки являются трудности с подачей высококонцентрированной пульпы. Эта пульпа имеется только на узлах содоотделения и представляет собой сгущенную суспензию из отстойников соды. Как правило, узлы содоотделения находятся достаточно далеко от выпарных батарей. Поэтому сгущенную содовую пульпу необходимо транспортировать на большое расстояние. Основная трудность при этом состоит в прокладке пульпопровода, который должен быть проведен таким образом и иметь такую конфигурацию, чтобы в нем были исключены застойные зоны, места заносов и осаждения твердой фазы. Кроме того, данный трубопровод должен быть оснащен такой запорно-регулирующей трубопроводной арматурой, которая в наименьшей степени подвержена забивке твердой фазой. Как показывает имеющийся у нас опыт, именно прокладка пульпового трубопровода и обеспечение его надежной и безостановочной работы представляют главную проблему при перекачивании густых пульп на большие расстояния.

Следует отметить, что мероприятия, касающиеся узла подачи содовой пульпы с участка отделения соды на промышленную выпарную батарею глиноземного производства, были проведены по проекту, выполненному ЗАО НПП «Машпром». Узел подачи пульпы на выпарную батарею был проложен в цехе и оснащен такой арматурой, которая обеспечила его надежную и безостановочную работу в течение всего периода испытаний и во всех режимах. При этом не было отмечено никаких перебоев в действии входящего в данный узел оборудования. Таким образом, проведенные испытания показали работоспособность и надежность примененного оборудования, подтвердили высокое качество проектных и монтажных работ, правильность заложенных в проекте технических решений и расчетов узла подачи содовой пульпы.

Вместе с тем, при рассмотрении возможности подачи содовой пульпы на имеющиеся в производстве выпарные батареи следует учитывать особенности конструкции применяемых продукционных выпарных аппаратов. Так как в глиноземном производстве используются продукционные аппараты различных типов, в основном с естественной циркуляцией, то при оценке возможности подачи на них затравки следует учитывать способность этих конструкций работать с повышенной концентрацией твердой фазы.

При проведении испытаний схемы подачи содовой пульпы на выпарную батарею, особенно в условиях работы с повышенным содержанием твердой фазы, для ведения процесса необходимо знать концентрацию каустической щелочи в упаренном растворе. По ней ведется процесс выпаривания и устанавливается режим батареи. Однако, на действующих выпарных батареях оперативный контроль за содержанием каустика ведется только путем периодического отбора проб и измерения их плотности. Причем, если для установившихся режимов работы батарей без подачи затравочной пульпы подобный метод может быть допустим, то при подаче затравки плотность пульпы возрастает и не позволит определенно судить о содержании щелочи в растворе. Поэтому, в случае подачи затравки на выпарную батарею, необходим

более точный метод измерения концентрации каустика, такой, например, как измерение температурной депрессии раствора.

Кроме того, при работе выпарной батареи с подачей на нее содовой пульпы, значительно возрастает нагрузка на отстойник соды. Поэтому, при проработке возможности работы других выпарных батарей с затравкой, необходимо учитывать способность действующих содоотстойников переработать дополнительное количество твердой фазы.

В заключение следует отметить, что результаты испытаний выпарной батареи с узлом подачи содовой пульпы могут быть использованы при создании нового промышленного выпарного оборудования, а также при модернизации существующих батарей с целью повышения их эффективности и производительности на различных глиноземных заводах.

ЛИТЕРАТУРА

1.Лайнер А. И., Еремин Н. И. и др. Производство глинозема. – М: Металлургия, 1978. – 344 с.

2.Ронкин В. М., Ковзель В. М. Применение выпарных аппаратов различных типов для концентрирования алюминатных растворов в производстве глинозема // Химическая промышленность сегодня, № 3, 2011. – С. 47–56.

3.Никольская М. П., Кузнецова Е. В. Технология получения глинозема из бокситов. – Каменск-Уральский, 2007. – 184 с.

4.Матусевич Л. Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. – М.: Химия, 1968. – 304 с.

5.Линников О. Д., Родина И. В., Ковзель В. М., Ронкин В. М. К вопросу использования затравочных кристаллов при контроле за пересыщением карбонатной соды при выпаривании алюминатных растворов // Цветные металлы, 2011, № 4. – С. 92–97.

6.Болотов А. А., Величутина В. П., Картовский Ю. В. и др. Осаждение соды из оборотных растворов после двухстадийной схемы выпаривания // Труды ВАМИ. Вып. 94.– Л.: ВАМИ, 1976. – С. 28–31.

7.Кузнецов С. И., Деревянкин В. А. Физическая химия производства глинозема по способу Байера. – М.: Металлургиздат, 1964. –352 с.

8.Бэмфорт А. В. Промышленная кристаллизация. – М.: Химия, 1969. –240 с.

9.Беляев И. И. Контроль и автоматизация производства глинозема и алюминия. – М.: Металлургия, 1967. –256 с.

10.Вайсблат М. Б. Выпарные аппараты циркуляционного типа. Методика теплового и гидравлического расчета: Обзор. – Свердловск: СвердНИИхиммаш, 1983. – 39 с.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЛЛИЯ ИЗ АЛЮМИНАТНО-ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА АО «АЛЮМИНИЙ КАЗАХСТАНА»

С. А. Твердохлебов, В. И. Антонников, М. Н. Печенкин, Д. В. Кибартас

АО «Алюминий Казахстана», г. Павлодар, Казахстан

Основным источником получения галлия в настоящее время остаются алюминиевые руды, в том числе бокситы [1]. Окись галлия, изоморфно замещающая в боксите окись алюминия, при выщелачивании, подвергаясь воздействию щелочи, переходит в раствор благодаря образованию растворимого галлата натрия по реакции:

$$Ga_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O \leftrightarrow 2Na\,[Ga(OH)_4]. \quad (1)$$

Галлий и алюминий принадлежат к числу трудно разделяемых элементов. Раствор алюмината натрия разлагается с выделением гидроксида при pH – 10,4, галлат натрия образует устойчивые щелочные растворы и продолжает удерживаться в них до pH – 9,1. Это отставание в осаждении гидроксида галлия от гидроксида алюминия создает предпосылки к их разделению. При разложении алюминатного раствора галлат натрия, как более устойчивое соединение, концентрация которого не достигла предела растворимости, удерживается в циркулирующих оборотных алюминатно-щелочных растворах и концентрируется [2].

Балансовое распределения галлия по полупродуктам, продуктам и отходам глиноземного производства АО «Алюминий Казахстана» представлено на рисунке 1.

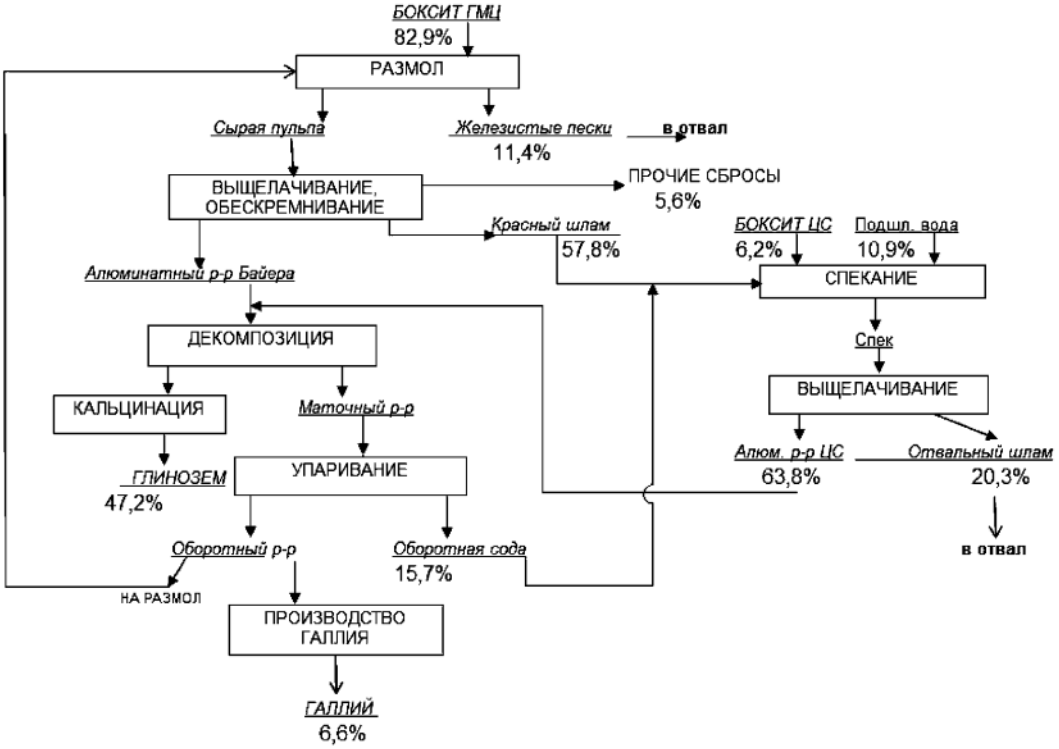


Рис. 1. Схема балансового распределения галлия

Источниками поступления галлия являются бокситы, подаваемые в процесс на переделах Байера и спекания (82,9 и 6,2 % соответственно), а также подшламовая вода, поступающая на узел промывки отвального шлама (10,9 %). Наибольшее количество галлия выводится из процесса с товарным глиноземом (47,2 %), вследствие его соосаждения с гидрооксидом алюминия. Источниками потерь галлия являются

также отходы производства: отвальный шлам передела спекания (20,3%), железистые пески передела Байера (11,4%) – продукт обогащения боксита, и прочие технологические сбросы (5,6%). На производство чернового галлия приходится 6,6%.

В таблице 1 представлено содержание галлия по полупродуктам, продуктам и отходам глиноземного производства.

Таблица 1

Содержание галлия

№ п/п	Наименование	Единица измерения	Содержание галлия
1	Боксит	%	0,0053
2	Железистые пески	%	0,0068
3	Красный шлам	%	0,0071
4	Глинозем	%	0,0071
5	Оборотная сода	%	0,011
6	Отвальный шлам передела спекания	%	0,0021
7	Алюминатный раствор передела Байера	г/дм^3	0,18
8	Алюминатный раствор передела спекания	г/дм^3	0,08
9	Маточный раствор	г/дм^3	0,19
10	Оборотный раствор	г/дм^3	0,32
11	Подшламовая вода	г/дм^3	0,0082

Наибольшее количество галлия сосредоточено в технологических растворах процесса Байера: в алюминатном растворе – 0,18 г/дм^3, в маточном растворе – 0,19 г/дм^3 и в оборотном растворе – 0,32 г/дм^3. Поэтому оборотные растворы являются сырьевым источником для организации промышленного производства металлического галлия.

На АО «Алюминий Казахстана» при переработке бокситов Торгайского месторождения для получения галлия использовалась технологическая схема, разработанная ИМО АН КазССР. Технологический цикл состоял из процессов предварительной многократной очистки оборотных растворов от примесей, последующей длительной экспозиции и цементации галлия галламой алюминия.

По этой схеме производилась постадийная очистка оборотного раствора от примесей. Первоначально оборотный раствор очищался от примесей карбонатов и сульфатов натрия за счет концентрирования раствора на вакуумных испарителях при резком охлаждении от 100 до 70–75 °С. При концентрировании раствора происходило его пересыщение по содержанию примесей. При выдержке в кристаллизаторах в течение 6–8 часов при непрерывном перемешивании в режиме политермического охлаждения происходил рост кристаллов. После выдержки оборотный раствор с концентрацией 225–235 по г/дм^3 по $Na_2O_{ку}$ отфильтровывался, разбавлялся горячей водой до содержания $Na_2O_{ку}$ 180–210 г/дм^3 и подавался на вторую стадию очистки от солей ванадия, фтора и фосфатов путем глубокого охлаждения.

Производилось первоначальное охлаждение смешанного раствора до 60–65 °С в кожухотрубчатых теплообменниках. Для кристаллизации пятиокиси ванадия далее раствор каскадно охлаждался в кристаллизаторах до температуры 15–20 °С в течение 15–20 часов и отфильтровывался. Кек с фильтров смывался циркулирующей водой и использовался как концентрат для производства V_2O_5.

Отфильтрованный раствор проходил выдержку в течение 7–12 суток, отфильтровывался и подогретым поступал для проведения процесса цементации – вытеснения галлия из раствора жидким сплавом – галламой алюминия как более электроотрицательного металла. Длительная экспозиция способствовала возрастанию степени цементации Ga вследствие изменения строения ионов алюминия и галлия в щелочном растворе. Уменьшение степени полимеризации алюминатных ионов и образование мономерных структур способствовало увеличению скорости цементации.

После проведения отстоя и контрольной фильтрации раствор нагревался до 72–76 °С и подавался на цементацию, которая проводилась в непрерывно-периодическом режиме в нитках, составленных из трех цементаторов, при температуре 64–67 °С. Способ основан на разности потенциалов галлия (-) 1,22 В и алюминия (-) 2,35 В.

Схематично процесс восстановления галлат-аниона алюминием, растворенным в галлии, представлен реакциями 2, 3 и сопровождается выделением водорода:

$$mNa[Ga(OH)_4] + mAl = mNa[Al(OH)_4] + mGa, \quad (2)$$

$$nNaOH + nAl + 3nH_2O = nNa[Al(OH)] + 3/2\,mH_2. \quad (3)$$

По мере обеднения галламы по металлу в цементаторы производится автоматическая подпитка гранулированного алюминия по изменению потенциала, измеряемого инертным по отношению к галлию электродом. При использовании галламы процесс нетоксичен, но требуются особые условия перемешивания в цементататорах, исключающие диспергирование в растворе цементирующей основы галлия.

Разгрузка галлия из цементаторов производится через 10–12 суток работы в непрерывном потоке раствора. Остаточное содержание галлия в отработанном растворе составляло ~0,20–0,24 г/дм^3. Отработанный раствор, обедненный по содержанию галлия, собирается в зумпфы и откачивается в щелочную растворную систему завода.

При цементации галлий получается в виде чернового металла и шлама. При фильтрации на гидравлических фильтр-прессах шлам отделяется от металла, растворяется в каустическом растворе с концентрацией 160–180 г/дм^3 по $Na_2O_{ку}$ и с содержанием галлия 60–70 г/дм^3 подается на вторичную цементацию. Выделенный черновой галлий направляется на глубокую очистку с целью получения галлия высокой чистоты.

С переводом глиноземного производства на переработку бокситов Краснооктябрьского месторождения в алюминатно-щелочных растворах повысилось содержание соединений серы, органики, снизилось поступление галлия с бокситом, появилась новая расходная статья – вывод галлия с железистыми песками (рис. 1).

Главной сложностью при производстве галлия по проектной схеме являлось негативное влияние соединений сульфидной и тиосульфатной серы (S^{2-} и $S_2O_3^{2-}$), количество которой увеличилось в растворах с внедрением технологии переработки шламовой шихты на переделе спекания с использованием восстановителя. Для снижения попадания соединений серы низших валентностей с раствором спекательной ветви для производства чернового галлия использовался оборотный раствор, полученный из растворов байеровской ветви глиноземного производства. Это значительно осложнило технологические схемы декомпозиции и выпарки маточного раствора.

С целью сохранения производства была разработана и внедрена технологическая схема получения галлия цементацией из раствора хлор-галлатного концентрата (ХГК), которая исключила влияние на технологию растворных примесей.

В основу технологии заложена способность галлия выпадать в осадок в виде ХГК при кристаллизации из концентрированных высокомодульных растворов в условиях накопления хлоридов в производственных растворах [3].

Для выделения ХГК каустический модуль алюминатно-щелочных растворов повышается до 8–10 единиц выделением гидроалюмината натрия (ГАН) из оборотного раствора после двухстадийного упаривания до 400 г/дм^3 по $Na_2O_{ку}$. На первой стадии упаривания раствор очищается от примесей с получением хлоридной затравки. После второй стадии упаривания при охлаждении из растворов кристаллизуется ГАН. Из фильтрата ГАНа с содержанием галлия 0,7–0,8 г/дм^3 кристаллизуется ХГК, при этом галлий выпадает в составе хлорид-гидрогаллата натрия совместно с хлорид- гидроалюминатом натрия. Из полученного концентрата путем растворения его в щелочном растворе готовится «богатый» раствор с содержанием галлия ~ 0,9–1,0 г/дм^3, который после очистки от солей ванадия и соединений железа направляется на цементацию.

Технологическая схема производства галлия в настоящее время представлена переделами:

- Двухстадийное упаривание осветленного оборотного раствора.
- Получение высокомодульного алюминатно-щелочного раствора кристаллизацией гидроалюмината натрия (ГАНа).
- Кристаллизация и фильтрация хлор-галлатного концентрата (ХГК).
- Приготовление «богатого» раствора растворением хлор-галлатного концентрата.
- Кристаллизация и фильтрация солей ванадия.
- Отстой и фильтрация богатого раствора.
- Первичная цементация галлия из «богатого» раствора.
- Вторичная цементация галлия из растворов, полученных от растворения шлама первичной цементации.

При упаривании оборотного раствора в интервале концентраций от 240 до 400 г/дм^3 по $Na_2O_{ку}$ происходит выделение хлоридов. После первой стадии упаривания вместе с хлоридами отделяются карбонаты и сульфаты натрия, а также органические соединения. Растворы, упаренные на второй стадии пересыщены по содержанию алюминат-иона, и при охлаждении в кристаллизаторах из раствора выделяется ГАН ($Na_2O \cdot 2{,}5Al_2O_3 \cdot H_2O$), который отфильтровывается и после растворения в горячей воде как алюминатный раствор используется для получения глинозема. Процесс кристаллизации проводится в присутствии затравки в течение 12–15 часов при охлаждении до температуры 80–85°С.

Фильтрат ГАНа подвергается кристаллизации в присутствии хлорид-содержащей затравки при весовом соотношении Cl/Al_2O_3 = 0,7 единиц с получением хлоргаллатного концентрата (ХГК) в виде соединения с общей формулой: $Na_2Me(OH)_4Cl$, где Me – алюминий или галлий. После центрифугирования кек ХГК с содержанием галлия 0,14–0,22 % репульпируется циркулирующими промывными водами центрифуг с получением «богатого» раствора с каустическим модулем 1,8–2,2 единиц. Раствор является не стойким и корректируется крепким каустиком до каустического модуля 2,7–2,8 единиц и концентрации по $Na_2O_{ку}$ – 180÷185 г/дм^3.

Откорректированный раствор содержит до 1 г/дм^3 V_2O_5 и 0,15 г/дм^3 Fe_2O_3. При таком содержании примесей соединений трехвалентного железа при цементации увеличивается шламообразование и расход металлического алюминия. Это явление характеризуется образованием самостоятельных галлийсодержащих фаз, отличающихся по своим физико-химическим свойствам от металлического галлия или его жидкотекучих сплавов – галлам.

В процессе цементации при повышенной концентрации соединений ванадия происходит не восстановление галлия, а наоборот: галлий растворяется из основы цементирующего сплава. Поэтому производится кристаллизационная очистка раствора от солей ванадия до их остаточного содержания 0,12–0,17 г/дм^3 в кристаллизаторах в течение 24–30 часов при охлаждении от 65 до 20 °С с последующей фильтрацией. Использование целлюлозы при фильтрации позволяет также снизить содержание примесей трехвалентного железа в растворе до 0,010–0,015 г/дм^3.

Очищенный «богатый» раствор после отстоя в течение 7–10 суток подогревается до температуры 60–70 °С и направляется на цементацию. Цементация проводится при температуре 59–62 °С. Остаточное содержание галлия в отработанном растворе составляет 0,14–0,19 г/дм^3.

По сравнению с проектной схемой получения галлия исключалось негативное влияние на цементацию бокситовых примесей, сократились потоки растворов по переделам, снизился расход гранулированного алюминия. Главным недостатком схемы является наличие высококонцентрированных растворов, способствующих повышенному износу технологического оборудования, частым ремонтам и увеличению себестоимости готовой продукции.

По мере выработки Краснооктябрьского месторождения поступление хлоридов с бокситами в растворную систему сократилось, снизилось их содержание в производственных растворах, наметились значительные осложнения в технологии производства галлия, основанной на повышенном уровне хлоридов в растворах, появилась необходимость разработки альтернативного способа получения галлиевого концентрата.

Таковым является способ получения галлиевого концентрата из бикарбонатных растворов, полученных после двойной карбонизации оборотных растворов глиноземного производства. Процесс карбонизации заключается в насыщении алюминатно-щелочного раствора газами, содержащими CO_2. При этом выделяется гидроксид алюминия, а галлий удерживается в растворе и далее концентрируется в последних фракциях осадка [4].

На АО «Алюминий Казахстана» были проведены лабораторные исследования по двухстадийной карбонизации содовых и маточных растворов с целью выделения галлиевого концентрата.

Непосредственное взаимодействие алюмината натрия с углекислым газом или, точнее, растворенной углекислотой, приводит к образованию гидроксида алюминия:

$$2NaOH + H_2CO_3 = Na_2CO_3 + 2H_2O \quad (4)$$

$$2Na[Al(OH)_4] + H_2CO_3 = Na_2CO_3 + 2Al(OH)_3 + 2H_2O \quad (5)$$

На рисунке 2 представлена кинетика изменения концентрации маточного раствора по $Na_2O_{ку}$, $Na_2O_{кб}$ и Al_2O_3 в течение времени карбонизации.

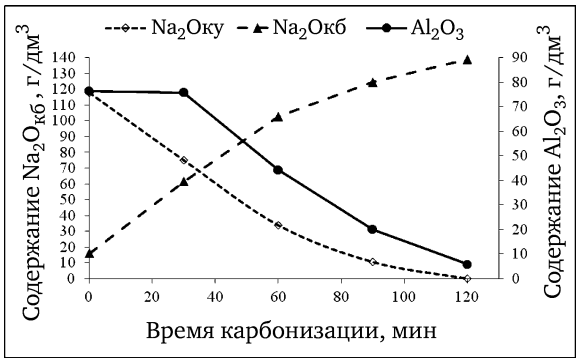


Рис. 2. Изменение концентрации маточного раствора по $Na_2O_{ку}$, $Na_2O_{кб}$ и Al_2O_3 на первой стадии карбонизации

Для достижения минимального соосаждения галлия с первой фракцией осадка при прочих равных условиях до начала процесса карбонизации вводится затравка. В процессе карбонизации удается достичь глубокого разложения алюминатного раствора, что исключено при декомпозиции, и вместе с тем на 1-й стадии процесса произвести разделение галлия и алюминия, а на 2-й стадии – их совместное осаждение и получение концентрата галлия.

В самом начале и в конце процесса карбонизации происходит наибольшее соосаждение галлия образующимся осадком. Поглощение углекислоты сопровождается пересыщением раствора, которое способствует самопроизвольному зарождению множества центров кристаллизации и приводит к значительному выделению галлия в первые мелкодисперсные фракции осадка.

С течением времени в результате селективного растворения галлия концентрация его в гидроксиде алюминия уменьшается до тех пор, пока процесс растворения преобладает над процессом соосаждения. В процессе карбонизации наряду с повышением каустического модуля раствора наблюдается снижение концентрации гидроксидных ионов, в связи с чем к концу процесса селективное растворение галлия уступает свое преобладающее значение процессу соосаждения, и галлий выделяется с последними фракциями осадка, но не полностью, поскольку он реагирует с избытком осадителя, образуя растворимые соединения [4].

В таблице 2 представлены составы жидких фаз при карбонизации содового раствора.

Таблица 2

Составы жидких фаз при карбонизации содового раствора

Наименование	Содержание, г/дм^3					Модуль кауст., ед.
	Al_2O_3	$Na_2O_{титр}$	$Na_2O_{кб}$	$Na_2O_{ку}$	Ga	
Исходный содовый р-р	21,4	163,7	125,3	38,4	0,03	2,95
Отфильтр. р-р 1-й ст. карб.	7,1	161,5	162,3	0,0	0,05	–
Отфильтр. р-р 2-й ст. карб.	0,0	156,6	156,6	0,0	0,0	–

После промывки осадка от второй стадии карбонизации был получен концентрат, который далее был использован для приготовления «богатого» раствора. Однако количество галлия в содовом растворе зависит от объемов вывода оборотной соды и не может обеспечить плановый выпуск галлия. Поэтому содовый раствор может рассматриваться как резервный источник извлечения металла.

Были проведены опыты по карбонизации маточного раствора. Анализ поведения галлия позволил получить представление о режиме первой стадии карбонизации маточного раствора с целью разделения галлия и алюминия.

Температура на первой стадии процесса, при котором достигалось достаточно низкое соосаждение галлия с выделяемым гидратом, составляла от 60 до 90 °С. Для условий производственного процесса эта температура должна составлять ~ 80 °С и более,

так как при меньших температурах карбонизации выделяется мелкий гидрат с содержанием фракции менее 10 мкм (до 30%). Это осложнит условия фильтрации гидроксида алюминия на используемых барабанных фильтрах. В таблице 3 представлены составы жидких фаз при карбонизации маточного раствора.

Таблица 3

Составы жидких фаз при карбонизации маточного раствора

Наименование	Содержание, г/дм					Модуль кауст., ед.
	Al_2O_3	$Na_2O_{титр}$	$Na_2O_{кб}$	$Na_2O_{ку}$	Ga	
Исходный маточный р-р	75,8	146,8	15,8	130,9	0,127	2,8
Отфильтр. р-р 1-й ст. карб.	8,5	146,9	144,0	2,9	0,104	0,5
Отфильтр. р-р 2-й ст. карб.	0,0	141,2	141,2	0,0	0,013	-

При проведении опытов на первой стадии карбонизации использовалась затравка гидроксида алюминия с затравочным отношением, равным 1,0 единицы. Также было соблюдено, что лучшие условия для снижения соосаждения галлия достигаются при карбонизации с выкручиванием. Температура на второй стадии карбонизации составила ~70°С. После промывки осадка от 2-й стадии карбонизации был получен концентрат, который далее был использован для приготовления «богатого» раствора.

При получении концентрата на второй стадии карбонизации галлий необходимо осадить из раствора такого состава, в котором растворимость его соединений довольно значительная. Наиболее надежные результаты в этом случае получаются при использовании адсорбционного захвата галлия осадком, выделяющимся при карбонизации пересыщенного раствора. Это достигается при определенном режиме процесса карбонизации. Осадок при карбонизации образуется не одновременно, а по мере подачи углекислоты, так что в любой отрезок времени он не только полидисперсный, благодаря чему частицы его имеют разную растворимость, но и неоднородный по составу.

Различие растворимости приводит к тому, что среда оказывается более пересыщенной относительно крупных частиц, и в процессе осаждения наступает момент, когда концентрация раствора становится равной растворимости мельчайших кристалликов осадка. С этого момента начинается перекристаллизация твердой фазы, при которой одна часть осадка растворяется, а другая часть растет. Поскольку процесс перекристаллизации происходит через раствор, то мелкодисперсный осадок, выделившийся в виде алюмокарбоната натрия, частично или полностью превращается в гидрат оксида алюминия, а галлий, перешедший при этом через границу раздела фаз, может преимущественно остаться в растворе. Чтобы этого не случилось, процесс нейтрализации раствора углекислотой следует вести в таком темпе, который подавлял бы перекристаллизацию выпавшего осадка [4].

Почти полное осаждение галлия подтверждено экспериментально при проведении второй стадии карбонизации раствора на пилотной карбонизационной установке, что представлено на рисунке 3.

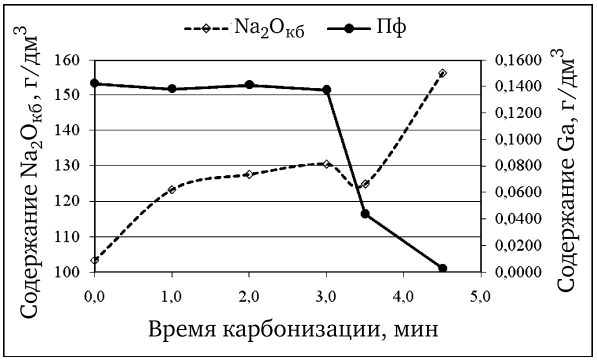


Рис. 3. Изменение концентрации раствора по $Na_2O_{кб}$ и Ga на второй карбонизации

Концентрат, полученный в процессе полной карбонизации, состоит из двух соединений: гидрата оксида алюминия – $Al(OH)_3$ и алюмокарбоната натрия –

$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot nH_2O$. В таком осадке галлий находится в составе сложных анионов: $[Al(OOH)HCO_3]^-$ и $[Ga(OOH)HCO_3]^-$.

В начале процесса остаточный гидрат оксида алюминия выпадает в виде мелких кристаллов и с бикарбонатом натрия образует алюмокарбонат натрия. Оксид галлия имеет большую растворимость как в содовом, так и в содобикарбонатном растворе. Поэтому осаждение галлокарбоната начинается позднее в результате взаимодействия растворимых соединений галлия с бикарбонатом натрия по уравнению:

$$NaGa(OH)_4 + 2NaHCO_3 = [NaGa(OH)_2CO_3] \cdot H_2O + Na_2CO_3 + H_2O \quad (6)$$

Состав полученного соединения галлия отвечает общей формуле:

$$(0{,}97–1{,}6)\ Na_2O \cdot Ga_2O_3 \cdot (1{,}86–2{,}09)\ CO_2 \cdot H_2O\ [4].$$

Было определено, что для извлечения галлия ~ 80 % первая стадия карбонизации должна проводиться до остаточного содержания Al_2O_3 в растворах ~ 8–11 г/дм^3, а вторая стадия – до полной карбонизации раствора (по $Na_2O_{кб}$).

Кек – галлиевый концентрат – растворялся в каустическом растворе с концентрацией $Na_2O_{ку}$ ~250 г/дм^3 в течение двух часов при температуре 90°С, при этом достигается содержание галлия в «богатом» растворе для цементации ~0,35–0,5 г/дм^3. Гидролитическое разложение галлиевого концентрата можно описать уравнениями 7 и 8:

$$Na[Al(Ga)(OOH)HCO_3] + H_2O = NaHCO_3 + Al(Ga)(OH)_3 \quad (7)$$

$$Al(Ga)(OH)_3 + NaOH \leftrightarrow Na[Al(Ga)(OH)_4] \quad (8)$$

При всех прочих преимуществах карбонизационного способа концентрирования галлия «богатый» раствор не отягощен «вредным» примесным составом (таблица 4), что позволит проводить процесс цементации без технологических осложнений.

Таблица 4

Составы «богатых» растворов для цементации

Способ получения концетрата галлия	Содержание, г/дм							Модуль кауст., ед.
	Al_2O_3	$Na_2O_{титр}$	$Na_2O_{кб}$	$Na_2O_{ку}$	Ga	V_2O_5	Fe_2O_3	
Нагретый раствор по проектной схеме	100,0	190,0	10,0	180,0	0,30	0,18	0,015	2,96
Хлоргаллатный	112,0	201,7	15,3	186,4	0,50	0,12	0,011	2,97
Карбонизационный	28,1	152,7	37,8	114,6	0,35–0,5	0,0105	0,005	6,73

При фильтрации галлиевого концентрата в лабораторных условиях на вакуумной воронке влажность кека – мелкодисперсного осадка – составила ~70–75 %. Для определения параметров фильтрации галлиевого концентрата на пресс-фильтре была проверена фильтрация осадков всех стадий процесса на пилотной установке, предоставленной ООО «ПрогрессКазИнжиниринг». При фильтрации пульпы второй стадии карбонизации был получен галлиевый концентрат с влажностью 49,7 %. После репульпации горячей водой и последующей фильтрации влажность осадка составила 56,3 %. Влажность осадка при промывке увеличивается как следствие замены в жидкой фазе осадка содобикарбонатного раствора водой.

Способ получения галлиевого концентрата двойной карбонизацией маточного раствора глиноземного производства после получения устойчивых положительных результатов был рекомендован к промышленному внедрению. Для процесса карбонизации возможно использовать отходящие газы печей кальцинации с содержанием CO_2 (двуокиси углерода) ~12 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шалавина Е. Л., Романов Г. А., Евсеев Ю. Н. и др. Получение галлия из алюминатных растворов. Алма-Ата: Наука, 1990. 204 с.

2. Зеликман А. Н., Коршунов Б. Г. Металлургия редких металлов. Учебник для вузов. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Металлургия, 1991. 432 с.

3. Ибрагимов А. Т., Будон С. В. Развитие технологии производства глинозема из бокситов Казахстана. Павлодар: Дом печати, 2010. С. 237.

4. Иванова Р. В. Химия и металлургия галлия. М.: Металлургия, 1973. 392 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ГИДРАТА ПРИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФЕЛИНОВ

В. М. Сизяков

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»,
г. Санкт-Петербург, Россия

Выпуск спецмарок оксидов-гидроксидов алюминия в мире непрерывно растет и в настоящее время их номенклатура составляет более 60 наименований. Россия существенно отстает по этим показателям, что сдерживает развитие ряда современных производств [1].

Опыт зарубежных глиноземных заводов показывает, что частичная или полная модернизация производства с переходом на выпуск продукции неметаллургического назначения позволяет решить комплекс производственных проблем и значительно повысить экономическую эффективность предприятий. Более того, с учетом возрастающей потребности в спецмарках оксида и гидроксида алюминия в химической, нефтехимической, газоперерабатывающей, строительной и др. отраслей промышленности выпуск такой продукции становится высокорентабельным.

Высокие требования к качеству спецмарок оксида-гидроксида алюминия существенно затрудняют организацию их независимого производства или производства на предприятиях, перерабатывающих бокситы по способу Байера; в то же время в выпуске отечественного глинозема значительную долю (до 40 %) составляет продукция комплексной переработки щелочных алюмосиликатов с применением технологий глубокой очистки алюминатных растворов от соединений Si (IV), что создает предпосылки для разработки эффективных технологических решений производства спецмарок оксидов-гидроксидов высокого качества [2–5].

Толчком к выявлению возможностей получения тонкодисперсного гидрата методом карбонизации послужили наши работы по получению монодисперсного $Al(OH)_3$ среднего класса 20–25 мкм для выращивания монокристаллов Al_2O_3 без примесей SiO_2 и Fe_2O_3. Такие кристаллы были получены в масштабах пилотной установки (20 кг/час) [2]. Что было удивительным, мы получили мелкие однородные кристаллы «песочного» типа при весьма невысокой температуре.

В диссертационной работе Цыбизова А. В., выполненной под руководством автора настоящей статьи [6], развито представление о роли неравновесных форм кристаллов в приложении к химическим осадкам глиноземного производства и разработан последовательно-параллельных механизм массопереноса при возникновении и росте гиббсита-байерита в условиях карбонизации алюминатных растворов, кинетически ограниченный скоростью двухмерного зародышеобразования. Экспериментально установлено и теоретически обосновано, что снижение температуры карбонизации алюминатных растворов вызывает структурно-фазовые изменения образующегося осадка. Дано математическое описание карбонизации алюминатных растворов. Выполнен термодинамический и кинетический анализ перекристаллизации химических осадков в равновесных и неравновесных условиях.

Полученные данные по ограничению скорости карбонизации скоростью образования двухмерного зародыша оставляют для регулирования размера начальных мелких кристаллов только один главный параметр – температуру; в качестве вспомогательного параметра выступает экспозиция вызревания кристаллов, причем таких кристаллов, которые были бы удобны для дальнейшей обработки.

В первой серии опытов проводилась полная карбонизация алюминатных растворов, полученных в результате выщелачивания нефелиновых спеков, при различных температурах: 25, 15 и 10 °С. Экспозиция находилась в пределах 4,5–6,5 час.

Осадки после опытов промывались и анализировались рентгеноструктурным методом на приборе ДРОН-3. Все они надежно идентифицированы как чистый байерит, нм: 0,478; 0,468; 0,434; 0,319; 0,2218.

Дисперсный состав осадков анализировали на лазерном анализаторе частиц «Micro Sizer 201»; относительную прочность кристаллов определяли на специальной ультразвуковой установке института ВАМИ.

Дифференциальные кривые распределения весовой доли частиц % гидроксида алюминия указаны на рисунках 1–3.

При температурах карбонизации 15–25 °С выход фракции –5 мкм, по данным дисперсионного анализа, составлял после ультразвуковой обработки 4,5–2,6 %; причем ультразвук практически не разрушал кристаллы $Al(OH)_3$.

При 10 °С выход заданной фракции –5 мкм, по данным дисперсионного анализа, составил б/узв. 57 %, после ультразвуковой обработки 54,1 %. Дифференциальные кривые распределения частиц $Al(OH)_3$ по крупности распадаются на 2 участка, причем I участок отвечает экспозиции ~2 час., здесь мы наблюдаем выход фракции –5 мкм 100 %.

Этот результат послужил основой для разработок по получению нужного класса крупности –5 мкм при более технологичной температуре 25 °С за короткое время – примерно час спустя после индукционного периода.

Одновременно возникли сомнения в точности лазерного дисперсионного анализа. Мы безусловно ожидали при температуре 10 °С выхода класса –5 мкм за весь период полной карбонизации 6,5 час на уровне 100 %. Поэтому при разработке технологии получения тонкодисперсного гидроксида алюминия при 25 °С «экспресс-методом» для анализа крупности кристаллов мы привлекли кристаллооптический метод, где внешнее наблюдение под микроскопом сопряжено с компьютерной обработкой данных по дисперсному составу по специально разработанной программе ВАМИ – «Анализ изображения «IMAGE ANALYSIS».

Данные по кристаллооптическому анализу осадков $Al(OH)_3$, полученных в результате карбонизации при 25 °С, экспозиции 2,0 час (в том числе индукционный период 1 час, технологическое время 1 час) алюминатного раствора, состава, г/л: Al_2O_3 – 98,0; $Na_2O_к$ – 88,3; $\alpha_к$ – 1,49 при степени разложения раствора 50 %, представлены на рисунке 4.

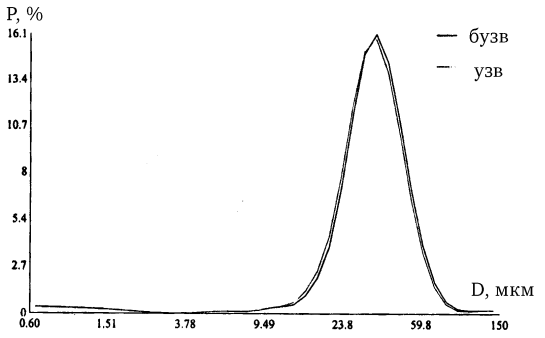


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения частиц (%) гидроксида алюминия (карбонизация при 25 °С, τ = 5 час. 35 мин.)

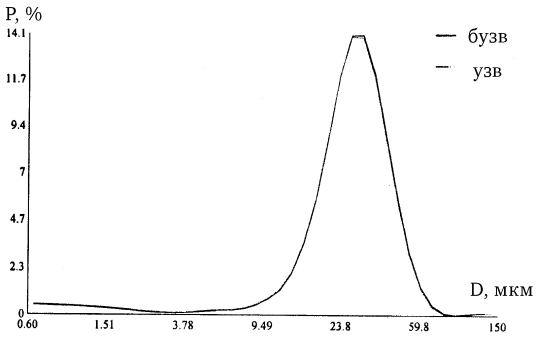


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения частиц (%) гидроксида алюминия (карбонизация при 15 °С, τ = 6 час. 30 мин.)

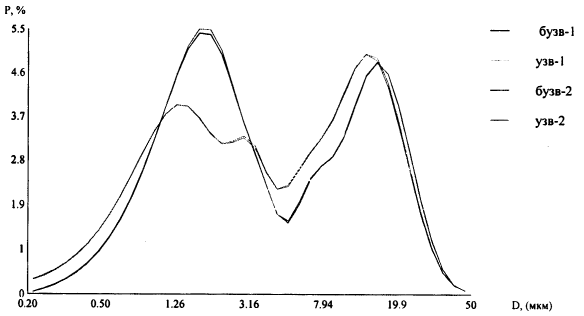


Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения частиц (%) гидроксида алюминия (карбонизация при 10 °С, τ = 4 час. 40 мин.)

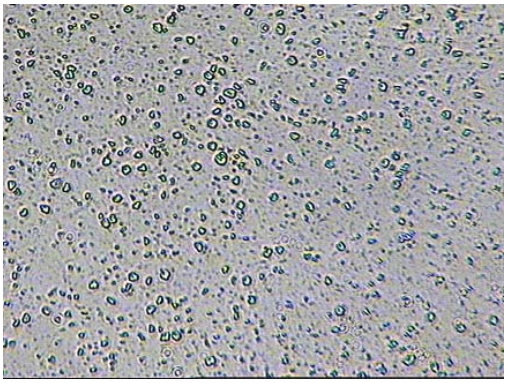


Рис. 4. Микроструктура $Al(OH)_3$
25 °C, τ = 2 час. (1 час – индукционный период, 1 час – экспозиция)

Среднее	1.13594
Количество классов	10
Минимум	0.403924
Максимум	4.59362
Количество	12153
Удельная поверхность	3.38522

Гистограмма

N	от	до	num.	%	% объема
1	0	1	6106	50.2	6.62
2	1	2	4991	41.1	43.3
3	2	3	875	7.2	25.6
4	3	5	181	1.49	24.5
5	5	7	0	0	0
6	7	10	0	0	0
7	10	15	0	0	0
8	15	20	0	0	0
9	20	30	0	0	0
10	30	50	0	0	0

Среднее по объему 1.44

Рис. 5. Гранулометрия образца $Al(OH)_3$ (по рис. 4)

На рисунке 5. приведена гранулометрия образца рисунка 4.

Максимальный размер зерна 4,59362 мкм, минимальный 0,405924 мкм, удельная поверхность 3,385 $м^2/г$.

Проведя кристаллооптические наблюдения, мы снова вернулись к оценке лазерного дисперсионного метода. Тот же самый образец, который методом «IMAGE ANALYSIS» дает 100% минус 5 мкм, в системе MICRO SIZER-201 показывает выход фракции 5 мкм не более 50%. По-видимому, в процессе осаждения частичек они все-таки подвергаются коагуляции.

Для оценки конечных результатов технологии получения высокодисперсного гидроксида алюминия в режиме «экспресс» (25 °C) были выполнены исследования морфологии кристаллов $Al(OH)_3$ с помощью электронного микроскопа Cam Scan с системой энергодисперсионного анализа (фирма Jest, Япония). Образец в виде порошка помещается на столик, которым являлся диск диаметром 25 мм и высотой 35 мм, изготовленный из алюминия. Частицы порошка прикреплялись к столику с помощью серебряной краски. Нанесение объекта на столик осуществлялось с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-1 при частоте 35 кГц. На подготовленный препарат наносился проводящий слой путем термического испарения золота в вакуумной установке ВУП-2К. После этого образец исследовался при различных увеличениях. Электронно-микроскопические исследования показывают, что кристаллы $Al(OH)_3$ имеют правильную шарообразную форму с активной (чешуйчатой) поверхностью; размер частиц 5 мкм и менее, рисунки 6 и 7.

Одновременно были исследованы образцы $Al(OH)_3$ после полной карбонизации, полученные при 10 °C, рисунок 8. Здесь кристаллическая масса представляет собой смесь пластинок (с наслоениями) с размером 10×30 мкм и агрегированных частиц 5 мкм и менее.

После легкого механического воздействия (турбинная мешалка, 120 об./мин., 60 мин.) вся масса $Al(OH)_3$ имеет размер $\leq$ 5 мкм. Грансостав показан на рисунке 9, максимальное зерно 3,8 мкм, минимальное – 0,404 мкм.

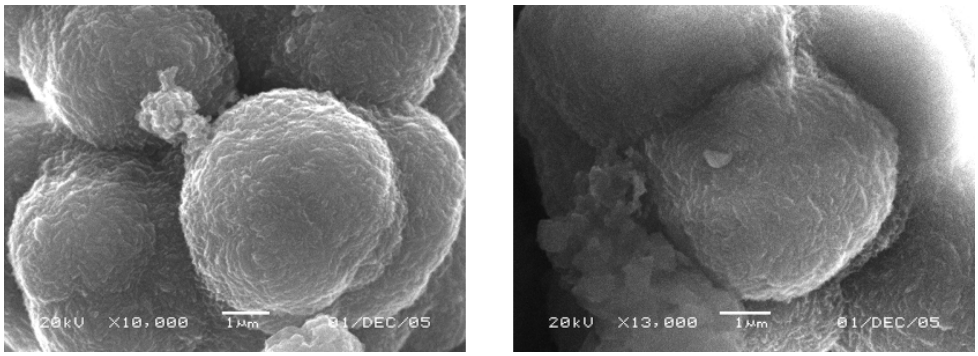


Рис. 6. Образцы $Al(OH)_3$, полученные в результате «экспресс»-карбонизации 25 °С, индукционный период 60 мин., экспозиция 60 мин.

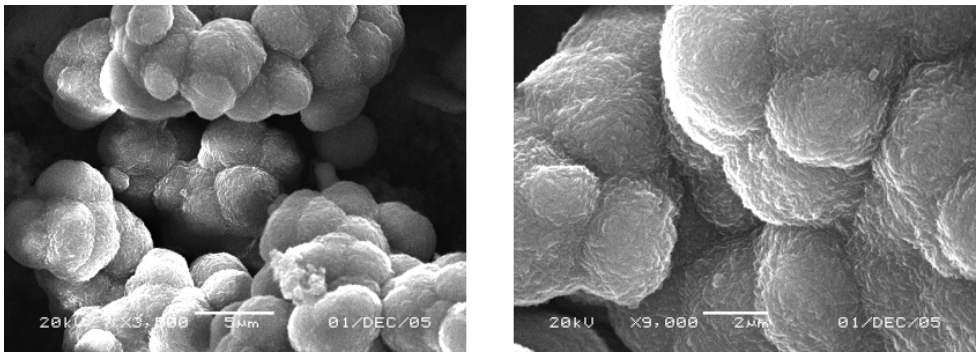


Рис. 7. Масса частицAl(OH)$_3$. Условия – см. рис. 5

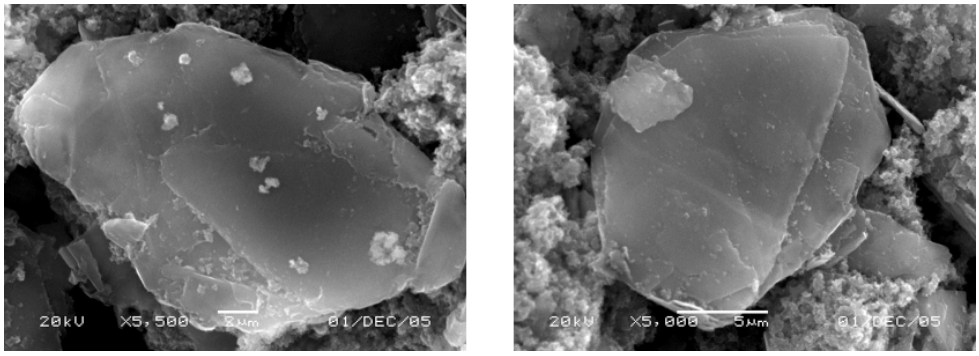


Рис. 8. Пластинчатая форма частиц $Al(OH)_3$ 10 °С, τ = 6,5 час.

Среднее	0.969097
Количество классов	10
Минимум	0.403924
Максимум	3.81774
Количество	8408
Удельная поверхность	4.00368

Гистограмма

N	от	до	num.	%	% объема
1	0	1	5058	60.2	14
2	1	2	3124	37.2	68.9
3	2	3	225	2.68	16.8
4	3	5	1	0.0119	0.345
5	5	7	0	0	0
6	7	10	0	0	0
7	10	15	0	0	0
8	15	20	0	0	0
9	20	30	0	0	0
10	30	50	0	0	0

Среднее по объему 1.16

Рис. 9. Пластинчатая форма частиц $Al(OH)_3$ 10 °С, τ = 6,5 час.

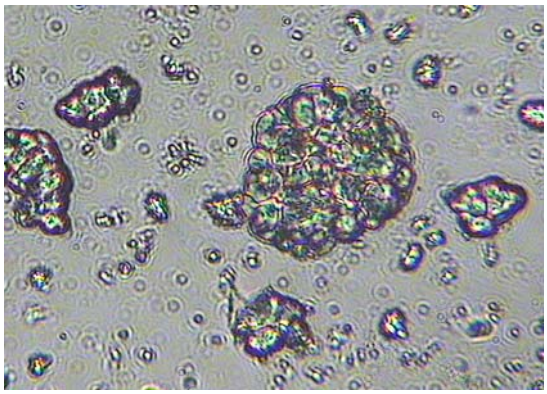


Рис. 10. Микроструктура $Al(OH)_3$
25 °С, τ = 5,5 час. после легкого механического воздействия; ×625

Механическому разрушению поддаются также и агрегированные частицы $Al(OH)_3$, полученные в результате полной карбонизации при 25 °С. Микроструктура такого образца представлена на рисунке 10, размер частиц ≥ 5мкм.

На основании полученных данных составлен технологический регламент. Результаты исследований позволяют по-новому взглянуть на возможность выделения кристаллов $Al(OH)_3$ путем карбонизации практически любой заданной дисперсности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сизяков В. М. Проблемы развития производства глинозема в России // Сб. докладов I Международного Конгресса «Цветные металлы Сибири–2009». Красноярск, 8–10 сентября 2009 г. С. 120–134.

2. Сизяков В. М. Модернизация технологии комплексной переработки кольских нефелиновых концентратов на Пикалевском глиноземном комбинате // Сб. докладов II Международного Конгресса «Цветные металлы–2010» Красноярск, 2–4 сентября, 2010. С. 367–378.

3. Синтез гидрокарбоалюминатов кальция в системе $CaCO_3$–$NaAl(OH)_4$–$NaOH \cdot H_2O$ // Сб. докладов II Международного Конгресса «Цветные металлы–2010» Красноярск, 2–4 сентября, 2010. С. 379–383.

4. Сизяков В. М. Проблемы получения песочного глинозема при комплексной переработке нефелинов // Сб. докладов III Международного конгресса «Цветные металлы–2011». г. Красноярск: Версо. – С. 100–107.

5. Сизякова Е. В., Кононенко Е. С. Интенсификация карбоалюминатного обескремнивания алюминатных растворов // Сб. докладов III Международного конгресса «Цветные металлы–2011». Красноярск: Версо. – С. 108–110.

6. Цыбизов А. В. Технология получения высокодисперсного гидроксида алюминия карбонизационным методом. Дисс. на соиск. уч.степ. к. т. н. СПб., 2007.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРАХ

В. М. Сизяков

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»,
г. Санкт-Петербург, Россия

Исследования физико-химических свойств алюминатных растворов, взаимодействия гидроксокомплексов Al (III), Si (IV) с катионами щелочных и щелочно-земельных металлов играют ключевую роль в научном обосновании технологии особо чистых гидроксидов и оксидов алюминия, а также синтеза сложных соединений типа гидро-карбо-сульфоалюминатов щелочно-земельных металлов, находящих в последнее время эффективное применение в различных отраслях новой техники [1–5].

Вместе с тем эти исследования представляют также большой теоретический интерес, так как позволяют углубить наши познания природы концентрированных растворов электролитов многокомпонентных систем с проявлением амфотерных свойств алюминия. В исследованиях применяли сочетание вискозиметрического метода с методом молекулярной спектроскопии (спектры КР).

Работа включает 4 части.

Часть I. Вискозиметрическое исследование систем Na_2O (K_2O)-Al_2O_3-SiO_2-H_2O выполнено при t = 25, 50°С, каустическом модуле (молярном отношении Na_2O_k/Al_2O_3) $\alpha_к$ = 1,4–1,5, $C_{Al^{3+}}$: 6,5–1 м/л, C_{SiO_2}: 0–1,25 м/л. Определены значения относительной динамической вязкости как f ($C_{Al^{3+}}$, C_{SiO_2}) (рис. 1). Из полученных зависимостей следует:

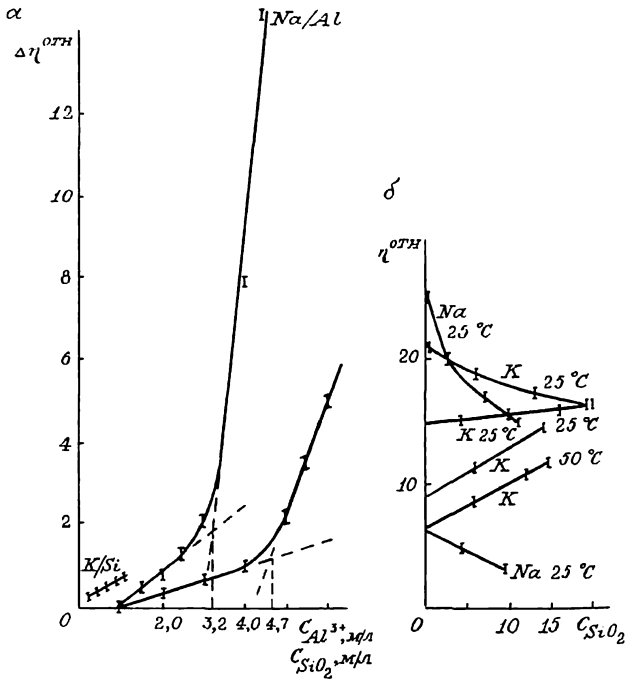


Рис. 1. Зависимость $\Delta\eta = \eta^{25C} - \eta^{50C}$ от концентрации Al^{3+}, SiO_2 для систем Na_2O-Al_2O_3-H_2O (Na/Al), K_2O-Al_2O_3-H_2O (K/Al), K_2O-SiO_2-H_2O (K/Si) (а) и зависимость относительной динамической вязкости алюмосиликатных растворов (η) от содержания SiO_2 для Na и K систем при 25 и 50°С (б)

1. В силикатной (K^+) системе ($\alpha_к$ = 1,3) разность относительных динамических вязкостей при 25°С и 50°С ($\Delta\eta = \eta^{25C} - \eta^{50C}$) линейно зависит от C_{SiO_2} с коэффициентом К = 0,055 ед. вязк. л/м в интервале концентраций 0,25–1,25 м/л Si_2O. В растворах с C_{SiO_2} < 0,25 м/л влияние t незначительно.

2. В алюминатной калиевой системе зависимость $\Delta\eta$ от концентрации Al^{3+} распадается на две области, в каждой из которых $\Delta\eta$ линейно зависит от $C_{Al^{3+}}$, но с различными коэффициентами в интервалах 1–4,7 м/л Al^{3+} К = 0,4 ед. вязк. л/м, а в 4,7–6,22 м/л К = 2,8 ед. вязк. л/м.

Изовязкостные составы для 25 и 50 °С в системе K_2O-Al_2O_3-H_2O связаны линейно с коэффициентом пропорциональности К = 1,15±0,02.

3. В алюминатной натриевой системе аналогичные значения $\Delta\eta$ также, как и в калиевой, дают две линейные зависимости от $C_{Al^{3+}}$ (рис. 1): в интервалах 1–3,2 м/л К = 0,8 ед. вязк. л/м, в 3,2–4,5 м/л К = 10,0 ед. вязк. л/м. Кроме того, изовязкостные составы для натриевой системы при 25 °С и 50 °С связаны линейно с коэффициентом К = 1,22±0,02. Обобщая эти данные (для Na^+ и K^+ систем), отмечаем, что изовязкостные составы при 25 °С для Na^+- и K^+-содержащих алюминатных растворов связаны линейно с К = 1,52±0,02, а при 50 °С – с К = 1,31–1,38.

4. Алюмосиликатные системы. В Na^+-содержащих алюмосиликатных системах наблюдается уменьшение (при постоянстве $C_{Al^{3+}}$ относительной динамической вязкости при добавлении SiO_2 (рис. 1), в K^+-содержащих в зависимости от $C_{Al^{3+}}$ с ростом с C_{SiO_2} наблюдается увеличение η ($C_{Al^{3+}} \sim$ 3–4 м/л, t = 25, 50 °С), уменьшение η ($C_{Al^{3+}}$ = 6,5 м/л, t = 25 °С) и приблизительное постоянство ($C_{Al^{3+}}$ = 6 м/л).

О сложном влиянии температуры на вязкость алюминатных растворов можно сделать следующий вывод: наибольшее влияние температуры наблюдается в системе Na_2O-Al_2O_3-H_2O, причем в области С>5 м/л Al^{3+}; незначительное во всех трех системах до 1 м/л Al^{3+} или SiO_2; различное для систем с разными внешнесферными катионами; наиболее разнообразное по характеру в калиевой алюмосиликатной системе.

Часть II. Обработка данных относительных динамических вязкостей на ЭВМ с целью интерполяции зависимостей $\eta = f(C_{Al^{3+}})$ в виде полиномов привела к следующим результатам:

1. Вязкости силикатных (K^+) растворов в области C_{SiO_2}< 0,25 м/л описываются квадратичной, а в 0,25–1,25 м/л – линейной формами.

2. Для Na^+- и K^+-содержащих алюминатных растворов при 25 и 50 °С лучшие результаты (меньшую погрешность интерполяции) дают полиномы с третьей и четвертой степенями $C_{Al^{3+}}$.

3. Полиномы кубической формы для систем $Na_2O(K_2O)$-Al_2O_3-H_2O, хорошо описывая зависимость $\eta = f(C_{Al^{3+}})$, содержат отрицательные коэффициенты, что наводит на мысль о том, что отдельные участки кривой описываются разными уравнениями.

4. Представление данных вязкости в виде зависимостей первых и вторых производных (η' и η'') от концентрации, определенных графически из экспериментальных кривых $\eta = f(C)$, даст области концентраций, где следует использовать различные уравнения $\eta = f(C)$ (рис. 2). Таким образом, становится ясно, что при анализе кривых вязкости мы имеем те же интервалы концентраций, которые получены при изучении спектров комбинационного рассеяния света, а именно участки концентраций, где происходит смена доминирующих видов взаимодействий и структуры раствора. Например, по нашим данным, с $C_{Al^{3+}}$> 2,4 м/л в K_2O-Al_2O_3-H_2O-системе возникают и существуют димеры $Al_2O(OH)_6^{2-}$ (рис. 3).

Такое взаимодействие должно приводить в уравнении вязкости к возникновению высоких порядков концентраций. Из рис. 2 видно, что в этой области концентраций включается кубический член в уравнении вязкости. Отсюда следует, что разложение экспериментальной кривой $\eta = f(C_{Al^{3+}})$ на несколько зависимостей, разного вида для разных участков $C_{Al^{3+}}$, дает преимущества для молекулярной трактовки такого макроскопического свойства, как вязкость, а коэффициенты в уравнениях этих «кусочных» зависимостей несут физический смысл – меры «интенсивности» приписываемых им взаимодействий. Сравнивая коэффициенты для однотипных участков для разных t °С и природы внешнесферного катиона, мы не только получаем согласующуюся с данными КР-спектроскопии картину влияния t° или природы M^+ на димеризацию, внешнесферную ассоциацию, но и некоторые новые данные о поведении раствора в целом и отражении его в текучести жидкостей, например, в очень интересной концентрационной зоне, в которой должна формироваться твердая фаза диалюмината натрия или калия ($C_{Al^{3+}}$ > 4,8–5 м/л).

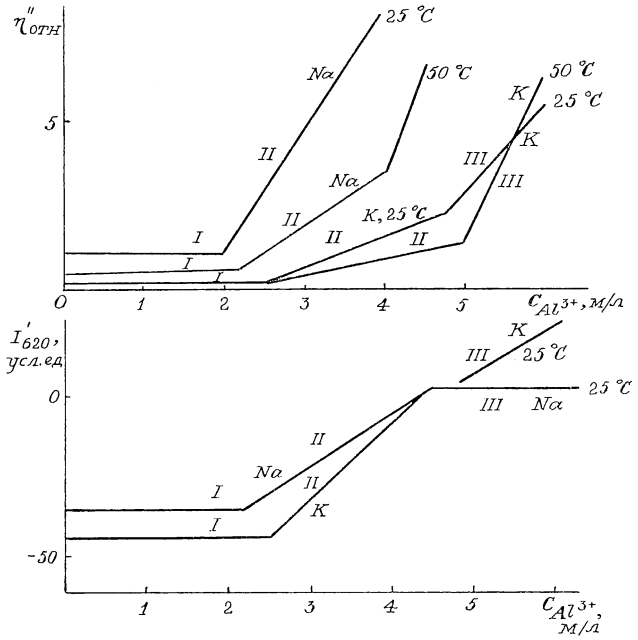


Рис. 2. Сопоставление зависимостей вторых производных относительной вязкости ($\eta''_{отн}$) и производной интенсивности полосы $\nu_{Al\text{-}O}$ 620 см$^{-1}$ (I'_{620}) в натриевых (Na) и калиевых (К) алюминатных растворах при 25 °С (η'', КР) и 50 °С (η) от $C_{Al^{3+}}$

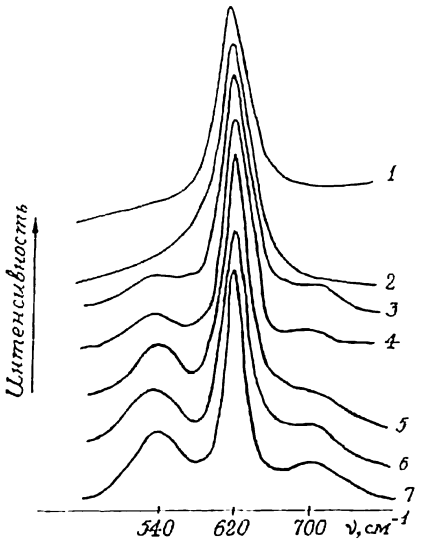


Рис. 3. Спектры КР водных растворов K_2O-Al_2O_3-H_2O, $[K^+]/[Al^{3+}]$ = 1,6 $C_{Al^{3+}}$: 3,3 (1); 3,6 (2); 4,1 (3); 4,5 (4); 5,0 (5); 5,4 (6); 6,8 (7)

Часть III. Общий вид спектра КР алюминатных растворов представлен на рис. 3. При небольших концентрациях алюминия наблюдается одна довольно сильная полоса с максимумом 620 см$^{-1}$. Она принадлежит валентному полносимметричному колебанию мономерного иона, который представляет собой правильный тетраэдр ($Al(OH)_4^-$). По мере роста концентрации алюминия намечаются полосы 540 и 700 см$^{-1}$. При концентрации алюминия 4,5 м/л они уже отчетливо видны (рис. 3). Появление полосы 540 см$^{-1}$ свидетельствует о полимеризации, происходящей в растворе. За нее отвечает димер – $Al_2O(OH)_6^{2-}$ ($\nu^S_{Al\text{-}O\text{-}Al}$). Полоса с максимумом 700 см$^{-1}$ является сложной и состоит из нескольких составляющих: в области 705 см$^{-1}$ имеется $\nu^s_{Al\text{-}O}$ колебание концевых групп димера, 720 см$^{-1}$ – $\nu^{as}_{Al\text{-}O}$ мономера.

Часть IV. О состоянии Al^{3+} в высокощелочных растворах. Изучались спектры КР растворов Na_2O-Al_2O_3-H_2O, с $C_{Al^{3+}}$ до 0,95 м/л, C_{NaOH} ~15–20 м/л, $\alpha_к$ = 20–24. Данные представлены на рис. 4a. Там же сопоставлены спектры КР алюминатных растворов с $\alpha_к$ = 1,5 и такой же $C_{Al^{3+}}$ (рис. 4b). Видно, что большая разница спектров обусловлена дополнительным рассеянием в области частот 400–580 см$^{-1}$. Наблюдаются новые полосы, которые отличаются и от спектров мостиковых Al-O колебаний димеров $Al_2O(OH)_6^{2-}$ (рис. 4c). На рис. 4d представлен ^{27}Al ЯМР-спектр такового раствора, в котором обнаружен сигнал при δ = 0 p. pm, соответствующий октаэдрической координации Al^{3+}. Используя спектральную идентичность F^- и OH^- ионов, набор полос $Al(OH)_6^{3-}$, мы получим из спектра AlF_6^{3-}: 541, 568, 400, 322 см$^{-1}$. Таким образом, данные (рис. 4a) следует интерпретировать как октаэдрическую координацию алюминия, по-видимому, молекулами NaOH, учитывая состояние щелочи в растворах с С > 15 м/л.

Сопоставляя данные по вязкости и интенсивности (рис. 2), видно, что концентрационные интервалы алюминия, на которые разбиваются графики второй производной $\eta''_{отн}$ и первой производной интенсивности I', совпадают с небольшой погрешностью. В случае калия, до 2,5 м/л (по алюминию) производная интенсивности полосы 620 см$^{-1}$ остается постоянной, сама интенсивность прямолинейно возрастает. Если оценить вторую производную по вязкости (рис. 2), то она также не изменяется, т.е. это говорит о том, что до 2,5 м/л в алюминатном растворе калия существует только мономер $Al(OH)_4^-$ и $\eta^{отн}$ подчиняется квадратичному закону зависимости

от CAl^{3+}. Это растворы со структурой, доминантной формой которых являются мономерные тетрагидроксокомплексы алюминия, а доминирующей структурой – структура растворителя. Для натрийсодержащих растворов эта область простирается до 2 м/л по алюминию (рис. 2).

Начиная с 2,5 м/л (по алюминию), для калийных растворов интенсивность полосы 620 $см^{-1}$ начинает отклоняться от прямолинейного возрастания, производная интенсивности начинает уменьшаться (рис. 2). В спектре алюминатного раствора в этой области концентрации (II) появляется полоса 540 $см^{-1}$, за которую отвечает димер, т.е. интенсивность полосы 620 $см^{-1}$ «переходит» в 540 $см^{-1}$. Вторая производная $\eta''_{отн}$ также меняет свой характер (рис. 2), она начинает возрастать, что свидетельствует о включении в закономерность $\eta^{отн} = f(C_{Al^{3+}})$ кубического члена, связанного с переходом структуры раствора (I), где доминантной формой являются мономерные тетрагидроксокомплексы алюминия, в структуру (II), в которой наряду с мономером будет существовать димерный гидроксокомплекс $Al_2(OH)_6^{2-}$. Таким образом в растворе происходит смена доминирующих форм и связанных с ними структурных доминант раствора. Причем на данном интервале уже наблюдается влияние температуры на полимеризацию, в отличие от предыдущего участка.

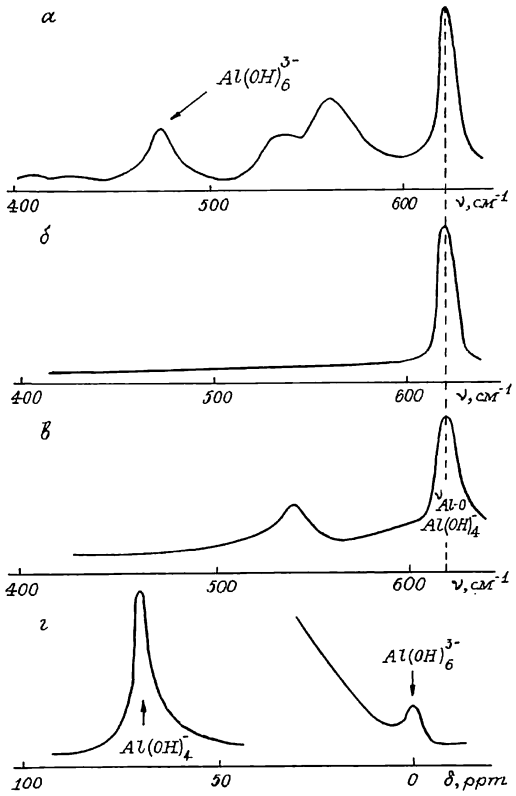


Рис. 4. Спектры КР натриевых алюминатных растворов:
$C_{Al^{3+}} = 0{,}95$ м/л, $\alpha = 22$–24 (a), $C_{Al^{3+}} = 1$ м/л, $\alpha = 1{,}5$ (b),
$C_{Al^{3+}} = 4{,}7$ м/л, $\alpha = 1{,}5$ (c), ^{27}Al ЯМР-спектр раствора $C_{Al^{3+}} = 0{,}95$ м/л, $\alpha = 24$ (d)

Из рис. 2 видно, что при 50 °С η'' растет гораздо медленнее, чем при 25 °С, т.е. рост температуры препятствует образованию димера. Этот интервал (II) для калия простирается приблизительно до 4,8 м/л (по алюминию). Для натрия он является последним, и в области концентраций приблизительно 4,4 м/л (по алюминию) содержание мономера постоянно. В уравнениях $\eta^{отн}$ на данном интервале (II) появляется и сохраняется коэффициент при C^3, величина которого, по-видимому, при таком подходе количественно характеризует полимеризацию в растворе.

С 4,8 м/л (по алюминию) наблюдается дальнейшее уменьшение производной интенсивности и еще больший рост второй производной по вязкости для калийной системы (рис. 2). Это говорило бы о том, что происходит дальнейшая полимеризация с увеличением числа звеньев, если можно было бы в $\eta^{отн} = f(C_{Al^{3+}})$ включить член

с четвертой степенью по «С». Однако, как видно из рис. 2, в этом нет необходимости. Скорее всего, это еще один фазовый переход в растворе к структуре раствора, подготавливающей выпадение твердой фазы диалюмината калия. Диалюминат калия, согласно рентгеноструктурным данным, представляет собой правильное распределение анионов $Al_2O(OH)_6^{2-}$, стабилизированных положительными катионами щелочного металла. В спектрах КР высококонцентрированных растворов алюминатов калия (рис. 3) мы наблюдаем уширение полосы $\nu_{Al\text{-}O\text{-}Al.}$ Это свидетельствует скорее о внешнесферном комплексообразовании димерного аниона с катионами K^+ и формировании структуры твердого диалюмината, что должно приводить к дополнительному росту вязкости при сохранении кубической формы зависимости $\eta = f(C)$ в области концентраций Al > 4,5–5 м/л.

Подтверждает эту точку зрения и влияние температуры на коэффициент при C^3 на этом интервале (III) (рис. 2). Он растет при увеличении $C_{Al^{3+}}$ в противоположность тому, что наблюдается в области 2,5–4,8 м/л.

Разница между Na^+- и K^+-содержащими алюминатными растворами заключается в смещении концентрационных областей в меньшие значения для натриевых растворов и отсутствии в Na^+-растворах трех концентрационных областей, а также в различном количественном поведении спектроскопических и вязкостных свойств на каждом отрезке.

Для того чтобы понять эти различия, следует искать причину, по-видимому, в разнице состояний K^+- и Na^+-ионов в водных растворах. Na^+ – положительно гидратирован, имеет гидратную оболочку, хотя и слабо связанную электростатически, а K^+ – отрицательно гидратированный ион, который скорее разрушает структуру воды и не имеет гидратной оболочки в том смысле, что время пребывания молекул воды около K^+ меньше, чем в чистой воде. Это позволяет объяснить, почему:

1) Na^+ способствует димеризации, а K^+, наоборот, ей препятствует;

2) в Na^+ алюминатных растворах образуется больше кристаллогидратов алюминатов – с 1, 2, 3 молекулами воды, чем в калиевых (с 3 молекулами воды), в растворах с $Na^+/Al^{3+} = 24$ возможна смена координации Al^{3+} от 4 до 6 по ОН-группам, чего нет в калиевых системах.

Выводы

1. Выявлено влияние природы щелочного металла на процессы внешнесферной ассоциации и димеризации в алюминатных растворах.

2. Получены новые данные о взаимосвязи микросостава алюминатных растворов с его макроструктурными характеристиками, о фазовых переходах, об образовании в области высоких концентраций надмолекулярных структур – предтечи твердой фазы (гидроалюмината натрия), кристаллизующейся из раствора.

3. Впервые установлена возможность в высокомодульных натриевых алюминатных растворах ($Na^+/Al^{3+} = 24$) смены координации Al^{3+} от 4 до 6 по OH^--группам (переход от тетраэдрических гидроксокомплексов к октаэдрическим).

ЛИТЕРАТУРА

1. Алюминатные растворы при различной температуре / Л. А. Мюнд, В. М. Сизяков, К. А. Бурков и др. // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68, вып. 2. С. 1964–1968.

2. Патент 1556525 РФ. Твердый раствор ангидрида угольной и/или серной кислот в четырехкальциевом гидроалюминате / В. М. Сизяков, Х. А. Бадальянц, Е. И. Исаков. Опубл. 21.04.1993.

3. Патент 2079535 РФ. Герметик / В. М. Сизяков, В. И. Корнеев, В. Н. Александров, Ю. А. Филонов. Опубл. 20.05. 1997.

4. Природа концентрированных алюминатных растворов / Л. А. Мюнд, В. М. Сизяков, М. К. Хрипун, А. А. Макаров // Журн. общей химии. 1995. Т. 65, вып. 6. С. 911–916.

5. Сизяков В. М., Мюнд Л А., Захаржевская В. О. Изучение состояния ионов алюминия и цинка в щелочных растворах // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65, вып. 1. С. 23–28.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННОГО КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ГЛИНОЗЕМА И ПОПУТНОЙ ПРОДУКЦИИ

В. Н. Бричкин, В. М. Сизяков, Н. В. Николаева, В. В. Васильев

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»,
г. Санкт-Петербург, Россия

Синтез продуктов широкого хозяйственного назначения на основе гидрокарбоалюминатов кальция (сокращенно ГКАК) и соединений аналогов представляет собой инновационную технологию, разработанную профессором Сизяковым В.М. и его учениками [1]. Это позволяет производить большую группу специальных вяжущих материалов и реагентов, обладающих уникальными свойствами [2]. В настоящее время такая технология внедрена на производственном комплексе в городе Пикалево, что обеспечило получение глинозема высшего качества, соответствующего марке Г-000 по действующему ГОСТу. Ведущие положения этой технологии связаны с условиями синтеза химически активных соединений – карбоалюминатов кальция, что обеспечивается применением высокодисперсного известкового реагента (известкового молока) в сочетании с температурным, временным и концентрационным режимом синтеза. Залогом активности полученного ГКАК является его метастабильность и высокая удельная поверхность, которая отражает условия получения реагента. При этом встает ключевой вопрос данной технологии, связанный с повышением активности ГКАК в сочетании с ресурсосберегающим режимом его получения. Научная проработка этого направления была выполнена в последние десятилетия, показав реалистичность синтеза ГКАК на основе прямого использования карбонатных материалов, что исключает применение известкового молока и соответственно необходимость в обжиге известняка [2, 3]. В то же время значительный круг вопросов теоретического и прикладного характера, связанных с использованием карбонатных материалов, нуждается в дальнейшей проработке.

В отличие от синтеза ГКАК с использование известкового молока по суммарной реакции

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

взаимодействие карбоната кальция с алюминатным раствором в условиях образования ГКАК должно включать ряд дополнительных стадий. Предполагаемая последовательность протекания такого процесса при условии реализации элементарных стадий не выше второго порядка может быть представлена следующей схемой:

$$CaCO_3 + 2NaOH = Ca(OH)_{2aq} + Na_2CO_3; \quad (1)$$
$$Ca(OH)_{2aq} = Ca(OH)_{2тв}; \quad (2)$$
$$Ca(OH)_{2aq} = CaOH^+ + OH^-; \quad (3)$$
$$CaOH^+ = Ca^{2+} + OH^-; \quad (4)$$
$$Ca(OH)_2 + Al(OH)_4^- = CaAl(OH)_5 + OH^-; \quad (5)$$
$$CaAl(OH)_5 + Ca(OH)_2 = Ca_2Al(OH)_7; \quad (6)$$
$$Ca_2Al(OH)_7 + nH_2O = Ca_2Al(OH)_7 \cdot nH_2O; \quad (7)$$
$$Ca_2Al(OH)_7 \cdot nH_2O + mCO_3^{2-} + 2mNa^+ =$$
$$= Ca_2Al(OH)_4 \cdot (3–2m)OH \cdot mCO_3 + 2mOH^- + 2mNa^+. \quad (8)$$

При условии известных начальных значений концентрации NaOH, $NaAl(OH)_4$ и Na_2CO_3 равновесие приведенных реакций определяется системой уравнений для констант равновесия, дополненной уравнениями баланса заряда и массы вещества.

Равновесие гидрокарбоалюмината кальция, образующегося в соответствии с предполагаемым механизмом по реакциям (5)–(8), может быть описано произведением растворимости, величина которого устанавливается на основе расчета по данным о термодинамических потенциалах структурных единиц соединения [4, 5]. Тогда для соответствующей схемы растворения получаем выражение произведения растворимости ГКАК в водном растворе:

$$Ca_2Al(OH)_4 \cdot (3–2m)OH \cdot mCO_3 = 2Ca^+ + Al(OH)_4^- + (3–2m)OH^- + mCO_3^{2-};$$

$$ПР_{ГКАК} = \gamma^2_{Ca^{2+}} \cdot \gamma_{Al(OH)_4^-} \cdot \gamma^{(3-2m)}_{OH^-} \cdot \gamma_{CO_3^{2-}} \cdot [Ca^{2+}]^2 \cdot [Al(OH)_4^-] \cdot [OH^-]^{3-2m} \cdot [CO_3^{2-}]^m, \quad (9)$$

где концентрация Ca^{2+} представляет собой эквивалентную концентрацию кальция с учетом всех его форм в растворе; γ_{An} и γ_K – коэффициенты активности соответствующих анионов и катионов.

Знание начального и равновесного состава алюминатного раствора позволяет определить степень разложения карбоната кальция и его конверсию в ГКАК по уравнениям (10) и (11), т. е. ведущие технологические показатели процесса:

$$\eta_{CaCO_3} = \frac{m_{CaCO_3} - m'_{CaCO_3}}{m_{CaCO_3}} = \frac{V([CO_3^{2-}] - C_{CO_3^{2-}} + m(C_{Al(OH)_4^-} - [Al(OH)_4^-]))}{m_{CaCO_3}}, \quad (10)$$

$$\eta_{ГКАК} = \frac{2V(C_{Al(OH)_4^-} - [Al(OH)_4^-])}{m_{CaCO_3}}, \quad (11)$$

где m_{CaCO_3} и m'_{CaCO_3} – соответственно количество молей введенного в процесс карбоната кальция и оставшегося без изменения в результате процесса; V – объем жидкой фазы; C_{An} – начальные концентрации соответствующих анионов в алюминатном растворе.

Отсутствие достоверных термодинамических данных для проведения расчетов по уравнениям (9)–(11) приводит к необходимости экспериментального определения равновесных составов.

Синтез ГКАК осуществлялся в лабораторном масштабе с использованием искусственного алюминатного раствора и препаратов карбоната кальция, отличающихся способом получения и физико-химическими свойствами. В задачу исследования входило определение установившихся составов щелочных растворов при синтезе ГКАК и кинетических параметров этого процесса в зависимости от природы и свойств карбонатных материалов. При этом была использована проба измельченного природного известняка Пикалевского месторождения, проба реактивного карбоната кальция марки ЧДА, а также пробы карбоната кальция, синтезированные в лабораторных условиях на основе характерных химических взаимодействий по реакциям:

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = NaCl + CaCO_3\downarrow, \quad (12)$$

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2NaOH + CaCO_3\downarrow. \quad (13)$$

Особый интерес вызывают результаты лазерного микроанализа, так как позволяют выстроить все пробы в порядке изменения средневзвешенного размера частиц. Он уменьшается в ряду от $CaCO_3$ марки ЧДА (средний диаметр частиц 89,7 мкм) до $CaCO_3$, полученного по реакции каустификации соды (средний диаметр частиц 2,3 мкм). При этом все пробы за исключением природного известняка обладают узким фракционным составом, рис. 1. При синтезе ГКАК карбонат кальция вводился в количестве 50 % от стехиометрии на образование $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 11H_2O$ с учетом связывания всего количества алюминия, содержащегося в алюминатном растворе. Анализ проб на содержание щелочей и Al_2O_3 выполнялся по известным отраслевым методикам. Типичные кинетические кривые взаимодействия карбоната кальция с алюминатным раствором приведены на рис. 2. На рис. 3 представлена степень конверсии исходных материалов в ГКАК в зависимости от среднего диаметра частиц карбонатного материала. Расчет показателей процесса выполнялся по уравнению (10) и (11) на момент окончания процесса, т.е. для времени взаимодействия 2 часа. Это позволяет связать активность использованных карбонатных материалов с их происхождением и крупностью частиц твердой фазы. На рис. 4 приведены кинетические кривые конверсии карбоната кальция в составе исходных материалов различной природы, для которых степень взаимодействия рассчитывалась по уравнению (11).

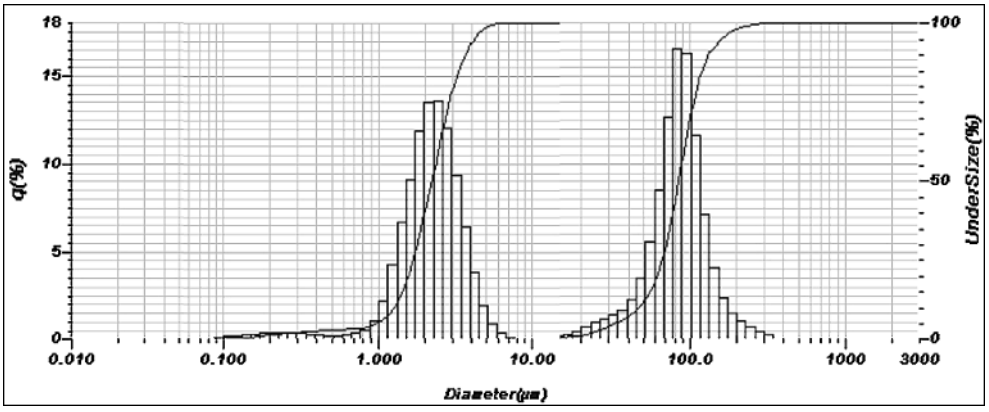


Рис. 1. Результаты лазерного микроанализа химически осажденного карбоната кальция по реакции каустификации (слева) и реактивного карбоната кальция марки ЧДА (справа)

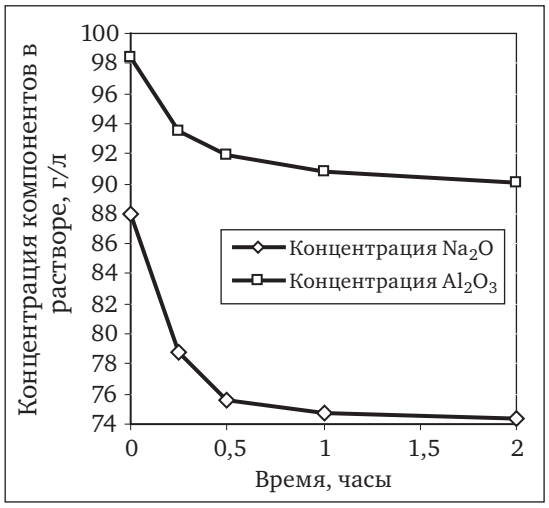


Рис. 2. Изменение состава щелочного алюминатного раствора в процессе синтеза ГКАК с использованием карбоната кальция, осажденного по реакции каустификации соды

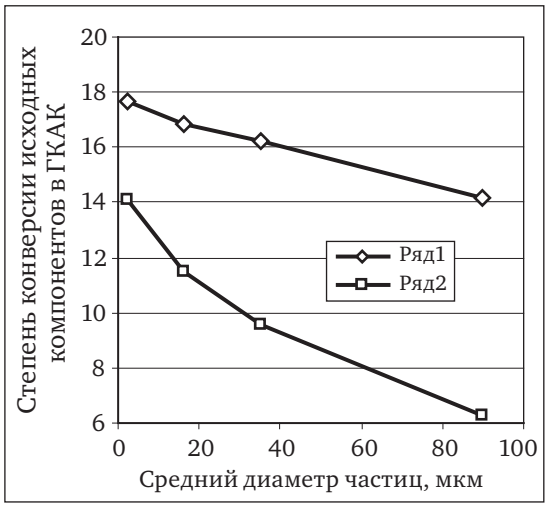


Рис. 3. Зависимость степени конверсии от среднего диаметра частиц карбоната кальция: ряд 1 – расчетные показатели по уравнению (11); ряд 2 – расчетные показатели по уравнению (10)

Линеаризация кинетических кривых (рис. 4), выполненная для лимитирующей стадии химического взаимодействия первого и второго порядка, не дала желаемого результата. Поэтому было высказано предположение о возможном ограничении процесса скоростью внутренней диффузии, что в полной мере соответствует механизму синтеза ГКАК, представленного уравнениями (1)–(8). В этом случае осадок ГКАК может создавать дополнительное сопротивление массопереносу как реагентов, так и продуктов взаимодействия при выполнении условия пассивации исходной фазы осадком в соответствии с критерием Пиллинга–Бэдвордса. Тогда удельная скорость взаимодействия уменьшается во времени, вследствие роста диффузионного сопротивления, по уравнению [6]:

$$j = D \cdot C_0/\delta \sim 1/\tau^{0,5}, \qquad (14)$$

где j – поток кристаллизации; D – коэффициент диффузии реагента через слой твердого продукта; C_0 – концентрация реагента в объеме раствора; δ – толщина диффузионного слоя; τ – продолжительность взаимодействия.

В качестве параметра, пропорционального левой части уравнения (14), может быть принята степень конверсии карбоната кальция, рассчитанная по уравнению (11),

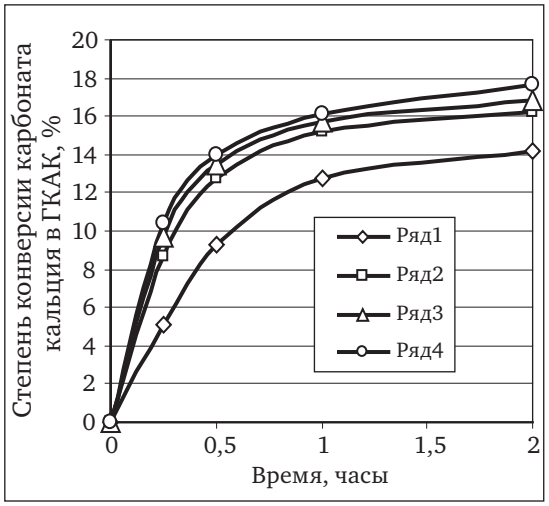


Рис. 4. Кинетика конверсии карбоната кальция в ГКАК:
ряд 1 – синтез с использованием $CaCO_3$ марки ЧДА;
ряд 2 – синтез с природным известняком;
ряд 3 – синтез с $CaCO_3$, осажденным из раствора $CaCl_2$;
ряд 4 – синтез с $CaCO_3$, осажденным по реакции каустификации соды

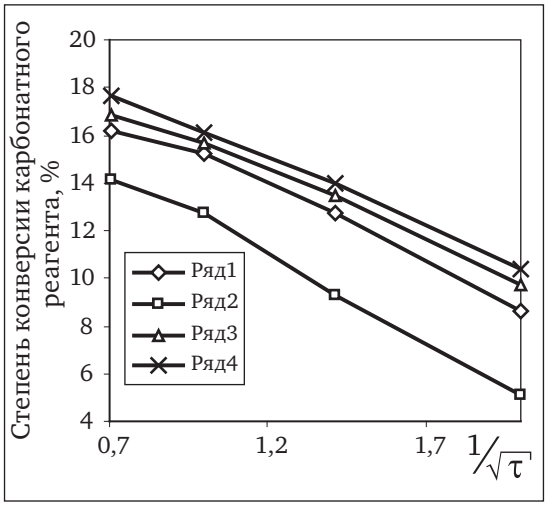


Рис. 5. Линеаризованные кинетические кривые конверсии карбоната кальция в соответствии с рис. 4:
ряд 1 – синтез на основе $CaCO_3$, осажденного по реакции каустификации соды;
ряд 2 – синтез с $CaCO_3$, осажденным из раствора $CaCl_2$;
ряд 3 – синтез с природным известняком;
ряд 4 – синтез с использованием $CaCO_3$ марки ЧДА

так как данное выражение определяется концентрацией алюминатного иона в растворе. Выполненное нами построение в координатах $\eta_{ГКАК} = f(1/\tau^{0,5})$ приведено на рис. 5. Полученные результаты позволяют с достаточной убедительностью говорить об ограничении суммарной скорости процесса диффузией реагента. Еще один интересный вывод можно сделать по материалам оценки результатов представленных на рис. 4. Приведенная здесь зависимость устанавливает заметное влияние среднего размера частиц на выход ГКАК, который пропорционален степени конверсии карбонатного материала. Это влияние размера частиц вполне объяснимо кинетикой гетерогенного процесса, зависящей от величины поверхности раздела фаз. Таким образом, при выборе карбонатного материала для синтеза ГКАК необходимо учитывать его фракционный состав, обеспечивающий возможность достижения высоких показателей процесса. Более сложным для объяснения является заметное расхождение в показателях конверсии, рассчитанных различными способами. С нашей точки зрения, это может быть объяснено сложностью и многостадийностью механизма образования ГКАК, включающего образование соединений отличающихся по стехиометрии от состава конечного продукта, например, метастабильной фазы $CaAl(OH)_5$, образующейся по уравнению (5). В этом случае уравнение (10) будет давать заниженное значение по сравнению с уравнением (11), что и наблюдается по материалам расчетов. В то же время эти результаты позволяют говорить о кинетической природе данного явления и сближении показателей по мере подхода к состоянию равновесия.

Дополнительным источником карбоната кальция высокой активности в недалеком будущем может стать технология конверсионной переработки фосфогипса. Химической основой этого технологического процесса служит реакция:

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

Она обеспечивает достижение степени конверсии фосфогипса более 90% и получение химически осажденного мела с содержанием основного компонента не менее 80% в зависимости от содержания примесей в исходном фосфогипсе, степени разложения сырья и эффективности промывки осадка от примесей сульфата и карбоната аммония. По материалам укрупнено-лабораторной отработки процесса жидкостной конверсии фосфогипса были определены его оптимальные режимные параметры. При этом получена партия карбоната кальция, что позволило разработать проект

технических условий на его производство из отходов химической промышленности. В последующих опытно-промышленных испытаниях должна быть произведена аттестация производимой продукции. Характерной особенностью конверсионного мела оказалась стабильная крупность продукта с размером частиц в диапазоне от 6 до 15 мкм. Таким образом, в соответствии с ранее полученными результатами можно говорить о перспективности использования химически осажденного карбоната кальция как материала высокой активности для получения продуктов и реагентов в рамках процессов глиноземного производства.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Государственный контракт № 16.525.11.5004 от 20 мая 2011 года).

ЛИТЕРАТУРА

1. 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. С 117–118.

2. Сизяков В. М. Модернизация технологии комплексной переработки кольских нефелиновых концентратов на Пикалевском глиноземном комбинате // Цветные металлы – 2010. Красноярск: Версо, 2010. С. 367–378.

3. Сизякова Е. В. Применение сульфо- и карбоалюминатов щелочноземельных металлов в металлургии и химической технологии / Е. В. Сизякова, В. Н. Бричкин, В. М. Сизяков // Научные основы химии и технологии комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2008. Ч.1. С. 164–167.

4. Алексеев А. И. Гидроалюминаты и гидрогранаты кальция. Л.: Издательство ленинградского университета, 1985. 184 с.

5. Румянцев П. Ф. Гидратация алюминатов кальция / П. Ф. Румянцев, В. С. Хотимченко, В. М. Никущенко. Л.: Наука, 1974. 80 с.

6. Зеликман А. Н. Теория гидрометаллургических процессов / А. Н. Зеликман, Г. М. Вольдман, Л. В. Беляевская. М.: Металлургия, 1975. 504 с.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА НЕСТАБИЛЬНОСТЬ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРОДУКЦИОННОГО ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

В. Н. Бричкин, Н. В. Николаева, В. В. Васильев, Е. Е. Гордюшенков

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»,
г. Санкт-Петербург, Россия

Нестабильность гранулометрического состава продукционного гидроксида алюминия и периодичность изменения его среднего медианного диаметра представляет собой хорошо известный факт, характерный для предприятий, работающих по технологии способа Байера. Возможность получения более точных данных об этом явлении стала реальной благодаря широкомасштабному использованию лазерного микроанализа в связи с контролем гранулометрического состава гидроксида алюминия и глинозема, как существенного фактора качества этих продуктов. На сегодняшний день имеется большая база данных о периодическом изменении гранулометрического состава гидроксида алюминия применительно к производству глинозема по технологии параллельного способа «Байер-спекание» [1–4]. В то же время природа этого явления остается невыясненной, что создает значительные сложности для разработки технических решений, устраняющих нестабильность гранулометрического состава осажденного гидроксида алюминия и обеспечивающих соответствие качества глинозема современным требованиям электролитического производства алюминия.

Похожие по своему проявлению колебательные химические реакции относятся к широко обсуждаемому виду химических взаимодействий, термодинамическую возможность существования которых дал лауреат Нобелевской премии 1977 года Илья Романович Пригожин. Он показал, что в открытой системе химические колебания возможны около стационарного состояния, достаточно удаленного от термодинамического равновесия. При этом колеблется только величина скорости производства энтропии, а ее знак всегда остается положительным [5]. В настоящее время, предложено следующее определение колебательных реакций – это периодические процессы, характеризующиеся колебаниями концентраций некоторых промежуточных соединений и соответственно скоростей превращений [6, 7]. Чаще всего такие процессы наблюдаются на границе раздела жидкостей и газов с твердой фазой, как в хорошо известном примере с кольцами Лизеганга и других случаях ритмической кристаллизации [6–9]. В наиболее общем смысле причина возникновения колебательных явлений заключается в наличии обратных связей (положительных и отрицательных) между отдельными стадиями сложного процесса. По мнению ряда исследователей, отличительной особенностью колебательного режима является его высокая чувствительность к малейшим внешним возмущениям и в частности концентрации микропримесей, что отмечается для хорошо изученной реакции Белоусова-Жаботинского [6–8]. Таким образом, колебательные явления характерны не только для химических реакций, но и других процессов, протекающих в открытых системах.

С этих позиций процесс декомпозиции практически полностью удовлетворяет заявленным признакам, являясь открытым и удаленным от состояния равновесия, по крайней мере, в начальный момент, сложным с точки зрения его механизма и протекающим при участии значительного количества примесей. Обязательным условием колебательного процесса является наличие особых точек, характеризующих область устойчивого или стационарного состояния системы [8]. Применительно к осаждению гидроксида алюминия такой особой точкой является состав среды кристаллизации, удовлетворяющий величине предельного относительного пересыщения для обеспечения послойного роста затравки:

$$(C - C_0)\ /S < [(C - C_0)/S]_{пред}, \qquad (1)$$

где величина $[(C - C_0)\ /S]_{пред}$ относится к предельному значению относительного пересыщения системы и является ее особой точкой.

При условии $\{[(C - C_0)/S]_{пред} - (C - C_0)/S\} > 0$ наблюдается послойный рост затравки и увеличение геометрического размера частиц, а при условии $\{[(C - C_0)/S]_{пред} - (C - C_0)/S\} < 0$ рост затравки сопровождается перекристаллизацией с измельчением. С учетом сказанного можно отметить, что разница относительных пересыщений системы по кристаллизующемуся компоненту представляет собой движущую силу, имеющую термодинамическую природу и определяющую скорость роста или измельчения затравочного материала. Тогда перемещение растущей или разрушающейся грани, выраженное через определяющий геометрический размер, под действием приложенной силы можно записать в соответствии со вторым законом Ньютона:

$$m_з \frac{d^2R}{d\tau^2} = K_n \left| \left(\frac{\Delta C}{S}\right)_{пред} - \left(\frac{\Delta C}{S}\right) \right|, \quad (2)$$

где: R – определяющая геометрическая характеристика кристаллической частицы, например, ее средний медианный радиус; τ – время; ΔC – абсолютное пересыщение системы, $\Delta C = C - C_0$; S – поверхность затравки; $m_з$ – масса затравки, являющаяся мерой инерции системы; $К_n$ – коэффициент пропорциональности.

Масса затравки, строго говоря, не является постоянной величиной по сравнению с размером частиц и их количеством, но обладает существенно большей инерционностью. Выразим поверхность затравки через ее массу и введем коэффициент активности, учитывающий отличие геометрической поверхности от активной в отношении процесса кристаллизации:

$$S = \frac{K_a m_з}{\frac{4}{3}\pi R^3 \rho} 2\pi R^2, \quad (3)$$

где: ρ – плотность затравки; $К_а$ – коэффициент активности.

Тогда после подстановки (3) в уравнение (2) получаем:

$$\frac{d^2R}{d\tau^2} = \frac{K_n}{m_з}\left(\frac{\Delta C}{S}\right)_{пред} - \frac{K_n \frac{3}{2}\Delta C \rho}{K_a m_з^2} R. \quad (4)$$

Все величины в правой части этого уравнения – постоянные за исключением R. То есть, полученное уравнение приводится к виду линейного дифференциального уравнения второго порядка:

$$\frac{d^2R}{d\tau^2} + \frac{K_n \frac{3}{2}\Delta C \rho}{K_a m_з^2} R = \frac{K_n}{m_з}\left(\frac{\Delta C}{S}\right)_{пред}. \quad (5)$$

Его решением является функция, представляющая собой простое гармоническое колебание с произвольной амплитудой C и фазой b, а также частотой, равной подкоренному выражению, умноженному на $1/2\pi$:

$$R = C\cos\left(\sqrt{\frac{K_n \Delta C}{K_a m_з S_{пред}}\left(1 - \frac{\frac{3}{2}S_{пред}}{V_з}\right)}\tau + b\right), \quad (6)$$

где $S_{пред}$ – предельная величина поверхности затравки при данной величине пересыщения; $V_з$ – объем затравки.

Из уравнения (6) следует существенное влияние массы затравки на частоту колебательного процесса. С ее увеличением как меры инерции процесса частота изменения крупности продукционного гидрата должна неизбежно уменьшаться. Этот вывод хорошо совпадает с результатами исследований и рекомендациями, направленными на дальнейшее наращивание концентрации затравки при декомпозиции алюминатных растворов до 900 г/л и более [10]. Понятно, что эффективность этого решения не очень высока, так как влияние затравки не является прямым в соответствии с (6) и, кроме того, связано с естественным возрастанием степени незавершенности производства и ростом цеховых расходов. Необходимо отметить еще одну особенность подкоренного выражения в уравнении (6) благодаря вхождению в него коэффициента активности. Важным является то, что коэффициент активности и, следовательно, активная затравочная поверхность не остаются постоянными в результате ростовых

процессов и взаимодействия материала со средой кристаллизации. В настоящее время у нас отсутствуют достоверные сведения, характеризующие зависимость этой величины от времени и условий кристаллизации, что представляет интерес для последующих исследований. В то же время можно полагать уменьшение этой величины в пределах значительного временного интервала, которое должно приводить к нарушению гармонического колебания размера частиц гидроксида алюминия. Это хорошо согласуется с имеющимися производственными данными, устанавливающими нарушение симметрии пиков в пределах одного полупериода изменения крупности продукционного гидроксида алюминия [1–4]. Из уравнения (6) следует, что коэффициент активности представляет собой величину, которая не зависимо от массы затравки может обеспечить стабилизацию гранулометрического состава, по крайней мере, до тех пор, пока вся поверхность затравки не станет активной в отношении процесса кристаллизации. Такому состоянию системы должно отвечать минимальное количество адсорбционно активных примесей, а возникающее при этом периодическое изменение крупности продукта будет происходить с минимальной частотой исключительно за счет механического изменения затравочной поверхности.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Государственный контракт № 16.525.11.5004 от 20 мая 2011 года).

ЛИТЕРАТУРА

1. Устич Е. П. Интенсификация процесса сгущения гидроксида алюминия с использованием флокулянта фирмы «Налко Кэмикал» / Е. П. Устич, Л. П. Луцкая, Д. Н. Еремеев // Цветные металлы. 1998. № 6. С. 28–30.

2. Луцкая Л. П. Проблемы освоения производства укрупненного глинозема на Богословском алюминиевом заводе / Л. П. Луцкая, Е. А. Рубан, О. Ю. Васильева // Цветные металлы. 2006. № 5. С. 17–19.

3. Чернабук Ю.Н. О направлениях развития передела декомпозиции и получении крупнозернистого гидроксида алюминия на ОАО БАЗ / Ю. Н. Чернабук, Л. П. Луцкая, Б. Л. Ковалев, Д. Н. Еремеев // Цветные металлы. 1998. № 6. С. 26–28.

4. Васильева О. Ю. Управление зародышеобразованием с использованием системы автоматического анализа изображения «Видеотест» / Цветные металлы. 2005. № 6. С. 53–55.

5. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Иностранная литература, 1960. 127 с.

6. Муштакова С. П. Колебательные реакции в химии // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 7. С. 31–36.

7. Филатова А. Е. Образование структур в открытых системах: Учебно-методическое пособие / А. Е. Филатова, А. Е. Храмов, А. В. Стародубов. Саратов: Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского. 2008. 42 с.

8. Гарел Д. Колебательные химические реакции / Д. Гарел, О. Гарел. М.: Мир, 1986. 148 с.

9. Шубников А. В. Зарождение и рост кристаллов / А. В. Шубников, В. Ф. Парвов. М.: Наука, 1969. 73 с.

10. Кузнецов И. А. Пути получения крупнокристаллического гидроксида алюминия на Уральском алюминиевом заводе / И. А. Кузнецов, В. С. Черноскутов, М. А. Пересторонина и др. // Цветные металлы. 2007. № 1. С. 57–62.

ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ВЫСОКОКРЕМНИСТЫХ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СЕВЕРООНЕЖСКИХ БОКСИТОВ

В. М. Сизяков, О. А. Дубовиков, Е. В. Сизякова, Н. В. Николаева

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»,
г. Санкт-Петербург, Россия

По прогнозам, к 2015 году мировое производство алюминия достигнет более 55 млн тонн, на что потребуется 124 млн тонн глинозема или 342 млн тонн боксита [1].

Отечественная глиноземная промышленность должна ориентироваться на собственные источники сырья, существенно отличающиеся от тех, на которых развивалась и развивается мировая глиноземная промышленность [2]. Поэтому важнейшей задачей рационального природопользования является совершенствование процессов переработки низкокачественных высококремнистых бокситов с целью создания безотходных технологий, исключающих выбросы в атмосферу, воду и хвостохранилища.

Окисление хрома в процессе спекания при переработке бокситов Северной Онеги загрязняет его водорастворимыми соединениями технологические растворы, воздух и красный шлам. Это закономерно, так как и при переработке хромита реализуется окислительный обжиг при 1100–1200 °С с содой и доломитом. Соединения Cr (VI) обладают местным и общетоксичным действием, вызывая поражения органов дыхания, кожного покрова, слизистых оболочек, желудочно-кишечного тракта [3, 4].

Для исследования возможных путей переработки высококремнистых, хромсодержащих бокситов Северной Онеги были выбраны бемит-каолинитовые бокситы Иксинского месторождения (табл. 1). Кристаллооптический анализ бокситов дал следующий минералогический состав в порядке убывания: бемит, каолинит, гиббсит, цеолит, кварц, слюда, кальцит, полевой шпат, турмалин, органические остатки. Из рудных непрозрачных минералов – минералы группы хромшпинелидов и железосодержащие минералы.

Таблица 1

Вещественный состав североонежских бокситов

Проба	Содержание, % (масс.)								Кремниевый модуль μ_{Si}
	П.П.П.	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Cr_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	
Боксит	17,94	51,16	18,00	4,71	0,40	3,00	1,06	0,74	2,84

Рентгенофазовый анализ (рис. 1) позволил установить следующий минералогический состав: бемит, гиббсит, каолинит, гидрослюда, хлорит или монтмориллонит, анатаз, сильно дисперсный хромит. Минералы перечислены в порядке уменьшения их содержания.

Из хромсодержащих минералов присутствует хромшпинелид с отражением $d =$ 2,06 Å, других хромсодержащих минералов при этом не наблюдается. Можно предположить, что в результате гипергенеза и метаморфических изменений сформировался рентгеноаморфный хромсодержащий продукт. Нельзя отрицать и образование твердых псевдорастворов [5], когда в виде механической тонкодисперсной примеси хромшпинелиды входят в состав ряда минералов.

На основании микрозондового анализа [6] были получены результаты содержания оксида хрома в минералах:

Минерал	Бемит	Гиббсит	Каолинит	Гетит	Гематит	Магнетит	Хромит
Содержание Cr_2O_3, % (масс.)	0,259–0,676	0,108–0,212	до 0,483	0,608–1,02	0,444–3,42	0,389–0,985	59,4–63,2

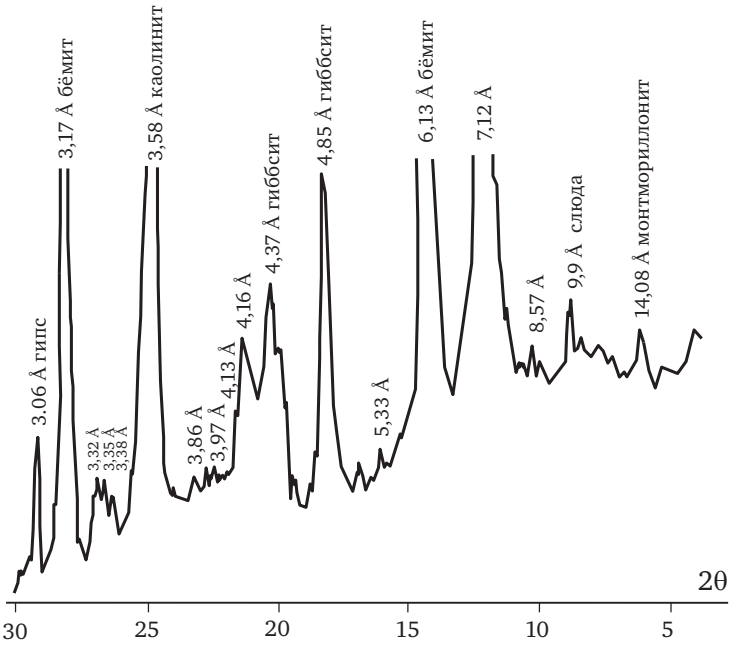


Рис. 1. Дифрактограмма североонежского боксита Иксинского месторождения

Составленный баланс распределения хрома по минералам-носителям показал, что 48% приходится на долю алюмохромита. Порядка 10% Cr_2O_3 изоморфно входит в состав каолинита, до 25% связано с бемитом и гиббситом, а 15–17% сконцентрировано в минералах железа. Также в руде кроме алюмохромита были обнаружены хромпикотит, хромсодержащие алюмогетит и магнетит [7].

В основной массе хромшпинелиды немагнитны, лишь иногда слабомагнитны. Значительная степень магнитности наблюдается редко у разновидностей наиболее обогащенных Fe_2O_3. Магнетит, который в нашем случае содержит Cr_2O_3, напротив, сильномагнитен [8]. На основании этого нами было проведено исследование снижения содержания хрома в североонежских бокситах с использованием магнитной сепарации.

Боксит измельчался, после чего на воде при отношении Ж : Т=3 : 1 готовилась пульпа для сепарации. Через рабочую ячейку полиградиентного магнитного сепаратора пропускали пульпу, магнитный продукт промывался водой и после размагничивания смывался. Немагнитная фракция подвергалась перечистке. Пульпу полученных продуктов фильтровали, сушили, определяли выход и подвергали химическому анализу.

Основная масса железосодержащих минералов обладает слабыми магнитными свойствами. У гетита эта величина крайне низкая, несколько выше магнитная восприимчивость у гематита. Быстрее притягиваются частицы более крупных размеров, а скорость извлечения зависит от напряженности магнитного поля [9].

При сепарации фракции минус 2,00 мм с увеличением тока сепаратора увеличивается и выход магнитного продукта без существенного повышения содержания Cr_2O_3 и Fe_2O_3. Это происходит потому, что при увеличении магнитного поля сепаратора наряду с крупными зернами на рабочей ячейке успевают закрепиться и более мелкие зерна, содержание железа и хрома, в который хоть и превышает, но незначительно содержание их в исходном боксите. Это указывает на недостаточное раскрытие хром и железосодержащих агрегатов. При увлечении напряженности магнитного поля, за счет извлечения мелких раскрытых зерен увеличивается содержание хрома и железа в магнитном продукте, аналогичное действие оказывает и более тонкое измельчение.

При измельчении боксита менее 0,05 мм хромсодержащие минералы раскрыты почти полностью и при выходе магнитного продукта 6,1–6,2% извлечение оксида хрома в него составляет 25,2–32,0%, а снижение содержания оксида хрома в немагнитном продукте составило 23,3–28,3% (табл. 2).

Способ Байера с предварительным термохимическим кондиционированием – второй из возможных путей переработки на глинозем низкокачественных бокситов Северной Онеги.

Таблица 2

Магнитная сепарация боксита Северной Онеги

Фракция, мм	Операция	Ток анализатора, А	Продукт	Выход продукта,%	Содержание, %		Извлечение, %		Снижение содержания Cr_2O_3,%
					Fe_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	Cr_2O_3	
-0,05	сепарация	6	магнитный	6,10	13,50	2,50	19,61	25,41	
	сепарация	6	немагнитный	93,90	3,50	0,46	78,25	71,99	23,33
	сепарация	9	магнитный	6,16	13,10	2,46	19,21	25,25	
	сепарация	9	немагнитный	94,84	3,60	0,46	80,43	71,94	23,33
	сепарация	12	магнитный	6,20	15,43	3,10	22,78	32,03	
	сепарация	12	немагнитный	93,80	3,60	0,43	80,40	67,22	28,33

Подготовка бокситов заключалась в сушке при температуре 105 °С для удаления конституционной влаги, дроблении, измельчении и рассеве на сите 0,147 мм. Боксит крупностью плюс 0,147 мм подвергался дополнительному измельчению с получением 100 % фракции минус 0,147 мм.

Для обжига навеска боксита, помещенная в алундовый тигель, загружалась в печь, в которой и производился обжиг с определенной скоростью нагрева. При достижении необходимой температуры обжигаемого материала далее следовало охлаждение материала в печи по заданной программе. Результаты обжига по данным рентгеноструктурного и кристаллооптического анализов:

Температура обжига боксита	Характеристика обожженного продукта
950 °С	Каолинит разложился и присутствует в виде аморфных фаз, γ- и θ-формы глинозем с преобладанием γ, следы образующегося муллита, кремнезем представлен кварцем, образующимся при разложении алюмосиликатов
1000 °С	γ-, δ- и θ- глинозем с укрупнением кристаллов γ-модификации, увеличение содержания муллита, наряду с кварцем кремнезем представлен α-кристобалитом
1050 °С	преобразование γ-, δ- и θ- форм глинозема в корунд при увеличении содержания муллита
1100 °С	глинозем представлен α-модификацией, резко возрастает количество и совершенство кристаллов кристобалита и муллита
1200 °С	α- Al_2O_3, муллит, β-кристобалит

Таким образом, обжиг бокситов, содержащих гиббсит, бемит, каолинит, шамозит, приводит к структурным изменениям кремнеземсодержащих и глиноземсодержащих минералов. Эти изменения способствуют более рациональному вскрытию боксита на стадии химического обогащения. Однако при температурах выше 1000 °С наблюдается образование корунда, который не вскрывается даже при повышенной температуре. Для проверки этого боксит подвергался выщелачиванию в автоклавных условиях (табл. 3).

Таблица 3

Вскрываемость при температуре 245 °С исходного и обожженного боксита

Обжиг, °С	Содержание в красном шламе, % (масс.)					Извлечение Al_2O_3, %		
	П.П.П.	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	теория	практика	% от теории
нет	9,7	29,6	22,5	6,4	15,8	64,8 (μ_{Si}=2,84)	62,7	96,8
950	11,4	27,4	24,9	5,3	15,8		60,3	93,1
1000	7,7	33,2	25,3	6,4	17,8		62,3	96,1
1050	10,9	35,2	22,4	5,5	19,8		51,1	78,9

Таким образом, оптимальной для данного боксита является температура обжига 1000 °С.

Обожженный материал подвергался исследованию. Определялся химический состав и качество обожженного боксита, которое оценивалось химическим методом по степени перехода в щелочной раствор диоксида кремния и оксида алюминия.

Выщелачивание материала проводилось в реторте с фторопластовым протекторным слоем, исключающим влияние материала реторты на процесс выщелачивания. Стабилизация температуры осуществлялась погружением реторты в водяной термостат. Контакт реакционной массы с атмосферой через обратный холодильник исключал испарение жидкой фазы и, следовательно, изменение концентрации щелочного раствора. Перемешивание осуществлялось пропеллерной мешалкой. Кинетика протекания реакции контролировалась периодическим отбором проб через водоохлаждаемый, для закалки, пробоотборник в полиэтиленовые кюветы центрифуги. Пульпа в кюветах разделялась центрифугированием на жидкую анализируемую фазу и твердую фазу, которая после промывки декантацией подвергалась полному силикатному анализу.

Исследования были направлены на изучение процесса обескремнивания обожженного боксита при соотношении Ж : Т=20 : 1. Такое соотношение выбрано из технологической целесообразности. Снижение этого соотношения приводит к увеличению содержания в растворе диоксида кремния и оксида алюминия, что не позволяет повысить кремниевый модуль концентрата из-за метастабильности кремне-щелочного раствора, содержащего более 10 г·дм$^{-3}$ SiO_2 в присутствии 3–4 г·дм$^{-3}$ Al_2O_3. Предварительный технико-экономический расчет по предлагаемому варианту показал, что увеличение Ж: Т незначительно повышает затраты на проведение процесса разделения фаз, а увеличение кремниевого модуля концентрата повышает экономичность всего технологического процесса.

Задачей исследования было определение возможности снижения концентрации щелочного раствора. На рис. 2 приведены зависимости изменения кремниевого модуля концентрата, извлечения из обожженного боксита в концентрат и раствор соответственно Al_2O_3 и SiO_2.

Бокситовый концентрат, полученный из обожженного при 1000 °С боксита, подвергался автоклавному выщелачиванию. Из полученных результатов (табл. 4) следует, что при температурах 265–280 °С достигается теоретически возможное извлечение глинозема из бокситового концентрата в раствор. Превышение извлечения свыше 100 % объясняется незавершенностью процесса обескремнивания алюминатного раствора, который в промышленных условиях завершается при сгущении красного шлама.

Таблица 4

Выщелачивание бокситового концентрата

Выщелачивание, °С	Содержание в красном шламе, % (масс.)					Состав алюминатного раствора, г·л$^{-1}$				% от теоретич.
	П.П.П.	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	$Na_2O_к$	Al_2O_3	SiO_2	$\alpha_к$	
245	8,3	25,1	19,6	14,8	10,0	290,6	251,2	7,63	1,90	80,0
245	11,4	22,9	21,1	14,4	11,4	286,7	251,2	6,08	1,88	83,0
265	11,3	21,8	19,2	7,3	12,6	282,2	216,4	3,53	2,10	99,1
265	12,3	22,1	19,2	7,1	13,8	265,6	193,1	3,47	2,20	100,9
280	12,3	22,2	13,6	7,1	13,8	271,2	224,1	3,52	1,99	98,3
280	12,0	20,7	14,0	8,0	13,0	293,3	232,3	3,64	2,08	102,3

Боксит, % $_{(масс.)}$: 15,9 – П.П.П.; 52,5 – Al_2O_3; 18,9 – SiO_2; 6,3 – Fe_2O_3; 0,7 – Cr_2O_3; 5,7 – прочие, поступивший на площадку опытного завода крупностью 300 мм, предварительно дробился и усреднялся:

Фракция	+10	-10+6	-6+3	-3+1	-1+0,5	-0,5
%	17,2	17,8	12,8	29,1	14,6	8,5

Процесс обжига осуществлялся на установке (рис. 3), состоящей из вращающейся трубчатой печи (3) и холодильника (4). Была апробирована и разгрузка обожженного материала, минуя холодильник непосредственно в кюбель (5). Медленное охлаждение в кюбеле, как было показано, приводило к процессам перекристаллизации

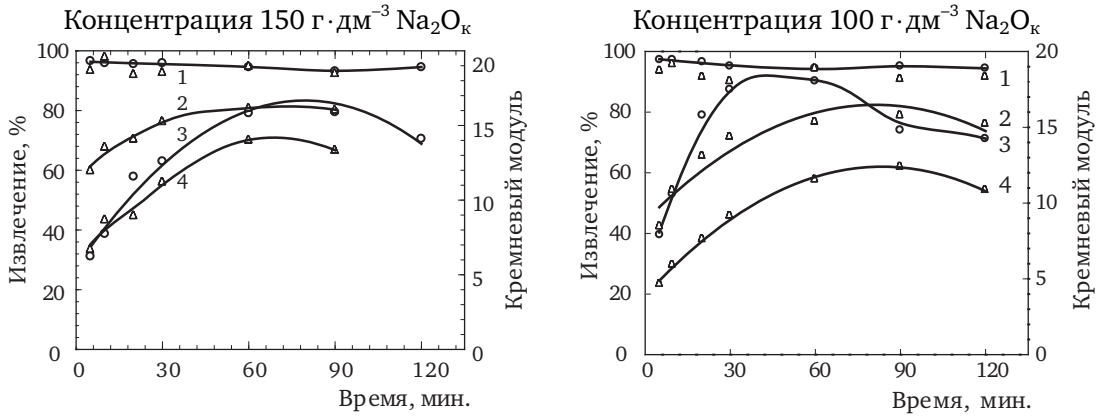


Рис. 2. Извлечение в концентрат Al_2O_3 – 1 и в раствор SiO_2 – 2, 3; μ_{Si} концентрата – 4. Расчет по жидкой – ○ и по твердой – △ фазам

основных составляющих обожженного боксита и снижению значения кремниевого модуля, получаемого концентрата на 1–2 единицы.

Обожженный боксит измельчался в стержневой мельнице (8) на горячей воде, пульпа подавалась на обескремнивание в каскад репульпаторов (9), куда через дозатор поступал горячий щелочной раствор (10). Репульпаторы представляли собой быстроходные пропеллеры мешалки, объемом 1,6 м^3, где интенсивно проходило обескремнивание измельченного огарка. Из каскада репульпаторов пульпа качалась на разделение в сгуститель (11) объемом 5,6 м^3, диаметром 2,0 м и высотой 1,8 м. Скорость вращение гребкового устройства составляла 0,15 об./мин. Слив сгустителя, пройдя контрольную фильтрацию на фильтре ФПАКМ-5, поступал на регенерацию. Сгущенный продукт из конуса сгустителя (11) разгружался в мешалку и подавался для фильтрации и промывки на барабанный вакуумфильтр БОХ-3 (12). Фильтрат совместно со сливом сгустителя разгружался в мешалку (13) для регенерации кремнещелочного раствора. Кек с фильтра, являющийся концентратом, подавался для домола на оборотном алюминатном растворе в двухкамерную шаровую мельницу (15), откуда следовал на переработку способом Байера.

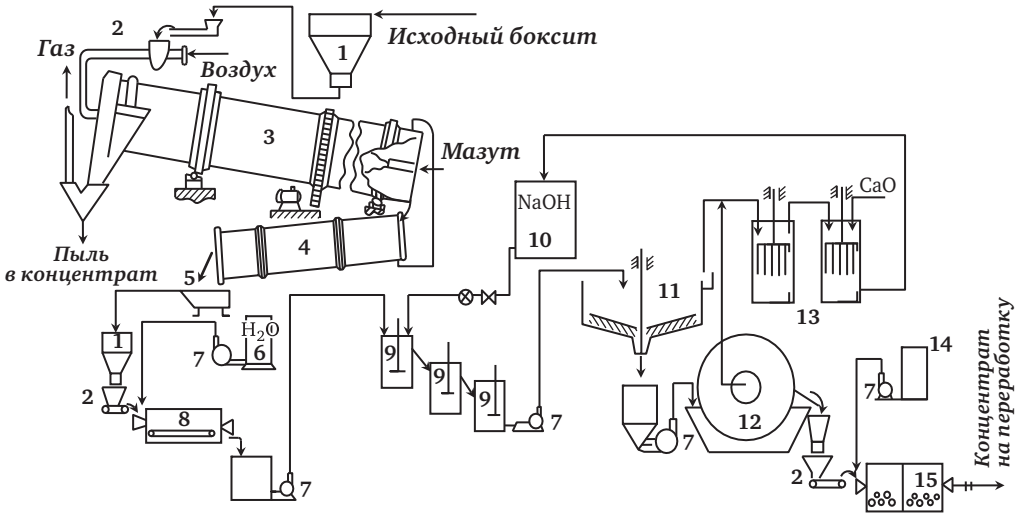


Рис. 3. Аппаратурно-технологическая схема переработки моногидратных североонежских бокситов

Основные результаты по химическому обогащению обожженного боксита и выщелачиванию концентрата по способу Байера сведены в таблицу 5, где приведены результаты, усредненные по каждой серии, которые получены, в свою очередь, из среднесменных результатов каждого режима.

Таблица 5

Результаты обогащения обожженного боксита и автоклавного выщелачивания концентрата по способу Байера

Температура, °С	Материал	Химический состав, % (масс.)				Извлечение, % от теор.
		П.П.П.	Al_2O_3	SiO_2	μ_{si}	
950	концетрат	2,2	74,5	7,5	9,9	–
	кр.шлам	9,0	28,4	25,5	–	97,6
	концетрат	2,1	75,7	8,0	9,5	–
	кр.шлам	8,9	22,8	24,0	–	98,4
	концетрат	4,9	70,8	6,6	10,7	–
	кр.шлам	9,5	27,8	26,9	–	98,3
1000	концетрат	3,3	75,9	6,0	12,6	–
	кр.шлам	8,3	28,4	16,6	–	95,4
	концетрат	3,5	73,3	5,6	13,1	–
	кр.шлам	8,5	18,5	13,5	–	97,2
	концетрат	2,5	75,0	6,1	12,3	–
	кр.шлам	8,5	19,1	14,4	–	97,8
1050	концетрат	3,3	75,0	5,5	13,6	–
	кр.шлам	8,1	22,2	12,2	–	95,4
	концетрат	2,0	76,5	6,1	12,6	–
	кр.шлам	8,6	23,8	20,0	–	97,2
	концетрат	3,1	76,1	5,2	14,6	–
	кр.шлам	8,7	23,3	12,0	–	94,8

Выводы

Спекание трехкомпонентной шихты на основе хромсодержащих бокситов Северной Онеги, даже в присутствии восстановителя, не может полностью устранить окисление хрома до шестивалентной, водорастворимой формы, что неизбежно влечет за собой загрязнение окружающей среды.

Предварительная магнитная сепарация позволяет удалить до 32 % Cr_2O_3 при относительно низком – 6,1–6,2 % – выходе магнитного продукта, но и это полностью не решает проблемы.

Наиболее рационально можно организовать переработку такого типа боксита по способу Байера с предварительным термо-химическим кондиционированием. При этом решается не только экологическая проблема токсического воздействия соединений хрома на окружающую среду, но и возможность из боксита с кремниевым модулем 2,84 получить концентрат с модулем 14, успешно перерабатываемый по способу Байера.

В опытно-промышленной печи при температурах было обожжено 30 тонн боксита. Обескремниванием обожженного боксита щелочным раствором был получен бокситовый концентрат с кремниевым модулем от 9,5 до 14,6. При автоклавном выщелачивании концентрата извлечение глинозема в алюминатный раствор варьировалось от 94,8 до 98,4 % от теоретически возможного.

ЛИТЕРАТУРА

1. Russian reform rears an aluminium gigant / Volynets Artem. Mining J. – 2008. № 19 Sept. Pp. 16–18.

2. Научные исследования и опыт проектирования в металлургии легких металлов / Н. А. Калужский // М.: Металлургия, 1981. – 160 с.

3. Химическая энциклопедия / под ред. Н. С. Зефирова. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. – Т. 5. – С. 610–611.

4. Экологические аспекты изобретений / Н. Г. Рыбальский // М.: ВНИИПИ, 1989. – Ч. 1. – 450 с.

5. Бетехтин А. Г. Курс минералогии // М.: Госгеолтехиздат, 1961. – 539 с.

6. Синьков Л. С. Минералого-технологические исследования североонежских бокситов с целью повышения комплексности их использования: Автореф. дисс. на со-

искание степени к. т. н. СПб.: СПГГИ, 1997. 20 с.

7. Еремин Н.И, Климентенок Г. Н., Вайнштенкер И. А. Разработка технологии комплексной переработки бокситов // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. –1982. – № 5. – С. 34–36.

8. Курс минералогии / А. К. Болдырев – Л.– М.: Главная редакция геолого-разведочной и геодезической литературы, 1936.– 1052 с.

9. Карамзин В.И., Карамзин В. В. Магнитные методы обогащения // М.: Недра, 1978. – 255 с.

СИДЕРИТИЗИРОВАННЫЕ БОКСИТЫ КАЗАХСТАНА И ПУТИ ПЕРЕРАБОТКИ ИХ НА ГЛИНОЗЕМ

В. М. Сизяков, О. А. Дубовиков, Н. В. Николаева, Е. В. Сизякова

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»,
г. Санкт-Петербург, Россия

В отдельных случаях термохимическим кондиционированием удается поднять кремневый модуль низкокачественного сырья в несколько раз и получить бокситовый концентрат, пригодный для переработки по способу Байера [1–3]. Однако технология осложняется тем, что выщелачивание диоксида кремния и частичное растворение оксида алюминия в щелочном растворе сопровождается вторичным процессом – образованием гидроалюмосиликатом натрия (ГАСН), осаждающимся на частицах твердой фазы. Он создает преграду для непосредственного контакта термоактивированных минералов с раствором. Аналогичное тормозящее действие оказывает слой пористых остатков выщелачивания. Соответственно нарастанию слоя и изменению его пористости растет влияние диффузионной составляющей скорости процесса, которая становится соизмеримой со скоростью химического взаимодействия. Затем с увеличением глубины взаимодействия твердой фазы со щелочным раствором скорость начинает лимитироваться скоростью диффузии.

Для описания представленной модели химического кондиционирования бокситов были приняты следующие допущения и обозначения:

1. Реагирующие со щелочным раствором компоненты равномерно распределены в общей массе боксита.
2. Взаимодействие компонентов боксита с раствором происходит в толще твердой фазы, не нарушая ее структуры.
3. Поверхность взаимодействия остается постоянной.
4. α – количество компонента в растворе; α_1 – прореагировавшего с раствором и α_2 – в образовавшемся ГАСН (в долях единицы от содержания в исходном боксите).
5. τ – время взаимодействия, часы.
6. М и β – суммарная скорость реакции и коэффициент торможения в уравнении Дроздова-Ротиняна [4, 5].
7. *A, B* и *C* – коэффициенты полинома.

Растворение оксидов алюминия и кремния бокситов только в начальной стадии определяется скоростью химической реакции. Затем оно тормозится обволакивающим частицы слоем и, как показали проведенные исследования, с достаточной степенью точности описывается уравнением Дроздова – Ротиняна

$$\frac{1}{\tau}\ln\frac{1}{1-\alpha_1} - \beta\frac{\alpha_1}{\tau} = \text{М}. \qquad (1)$$

Кинетические кривые процесса кристаллизации ГАСН имеют характерную S-образную форму, следовательно, процесс характеризуется автоускорением. Причиной автоускорения может быть, как отмечалось в работе [6], протекание процесса в несколько последовательных стадий и автокатализ продуктом. При этом нельзя повести четкую границу между окончанием процесса зародышеобразования и началом процесса роста кристаллов, как это делается по флюктуационной теории. Поэтому по экспериментальным данным было подобрано уравнение в виде полинома, описывающее процесс кристаллизации ГАСН

$$\alpha_2 = A(-C)^{1/3} - B. \qquad (2)$$

В общем виде обескремнивание бокситов относится к последовательным реакциям. Изменение количества компонента в щелочном растворе имеет экстремальный характер и равно

$$\alpha = \alpha_1 - \alpha_2. \qquad (3)$$

Максимальная концентрация компонента в растворе будет отвечать условию

$$\frac{d_1}{d} = \frac{d_2}{d}.$$

Поскольку прикладной интерес представляет извлечение диоксида кремния и оксида алюминия из боксита в раствор, то для определения оптимальной продолжительности обескремнивания и нахождения соответствующего ей извлечения компонента в раствор были проведены следующие преобразования. Из уравнений (1) и (2) следует

$$\frac{d\alpha_1}{d\tau} = \frac{\mathrm{M}}{\frac{1}{1-\alpha_1} - \beta} \quad \text{и} \quad \frac{d\alpha_2}{d\tau} = \frac{\mathrm{M}}{(\tau - C)^{2/3}}.$$

Приравняем первые производные и решим относительно α_1

$$\alpha_1 = 1 - \frac{A}{3\mathrm{M}(\tau_{\max} - C)^{2/3} + A\beta}, \tag{4}$$

тогда максимальное извлечение компонента из боксита определится как

$$\alpha_{\max} = 1 - \frac{A}{3\mathrm{M}(\tau_{\max} - C)^{2/3} + A\beta} - A(\tau_{\max} - C)^{1/3} - B, \tag{5}$$

где $\tau_{\max}$ соответствует моменту равенства скоростей

$$\frac{\mathrm{d}\alpha_1}{\mathrm{d}\tau} = \frac{\mathrm{d}\alpha_2}{\mathrm{d}\tau}.$$

Для численного определения $\tau_{\max}$ выражение (4) подставим в уравнение (1) и, преобразовав, получим

$$\tau_{\max} = \frac{1}{\mathrm{M}}\left\{\beta\left[\frac{A}{3\mathrm{M}(\tau_{\max} - C)^{2/3} + A\beta} - 1\right] - \ln\frac{A}{3\mathrm{M}(\tau_{\max} - C)^{2/3} + A\beta}\right\}. \tag{6}$$

Для идентификации математического описания модели были проведены технологические опыты. В каждом отдельном случае изучали распределение во времени диоксида кремния и оксида алюминия и определяли входящие в уравнения (5) и (6) коэффициенты.

По уравнению (6) определяли момент максимального извлечения компонента из боксита в раствор, а по уравнениям (2–4) – соответствующее этому моменту времени распределение компонента. Расчетные данные для диоксида кремния изображены на рисунке 1. Зависимости для оксида алюминия носят аналогичный характер.

Сопоставляя полученные результаты, можно сделать следующее заключение. Характерной чертой процесса обескремнивания обожженного боксита является постепенное затормаживание растворения диоксида кремния и оксида алюминия за счет образования экранирующего слоя. Увеличение температур выщелачивания, обжига и кремневого модуля исходного боксита приводит к возрастанию коэффициента торможения, при этом наблюдается различное влияние образующейся пленки ГАСН и слоя остатков от выщелачивания.

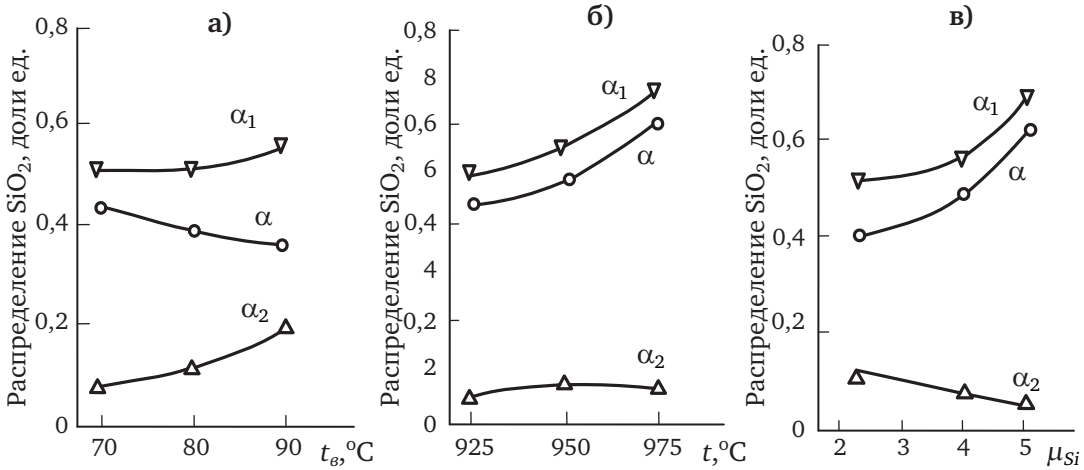


Рис. 1. Распределение диоксида кремния в зависимости от температур выщелачивания $t_в$ (а), обжига t (б) и кремниевого модуля боксита μ_{Si} (в)

Так, увеличение температуры выщелачивания интенсифицирует кристаллизацию ГАСН, степень же растворения и связанный с ней слой остатков выщелачивания остаются практически постоянными. С возрастанием температуры обжига за счет термоактивации алюмосиликатов происходит более глубокое обескремнивание боксита, а вместе с ним уменьшающееся ядро взаимодействия твердой фазы экранируется более толстым слоем остатков. Если повышение температуры обжига вызывает качественные изменения в боксите, то с кремневым модулем связаны количественные изменения. Более качественный боксит содержит меньше диоксида кремния и активного оксида алюминия, представленных алюмосиликатами. Концентрация их в растворе, влияющая на образование ГАСН, уменьшается и, как в предыдущем случае, торможение растворения связано с остатками выщелачивания.

Поскольку в бокситах Казахстана содержание сидерита достигает значительной величины, было исследовано влияние обжига как необходимой операции в процессе термохимического обогащения на поведение высокосидеритизированного боксита следующего состава, % (масс.):

Компонент	П.П.П.	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	FeO	TiO_2	CaO	CO_2	μ_{Si}
Содержание	12,60	46,75	3,32	20,13	15,80	3,36	2,48	13,01	14,08

Измельченный до крупности минус 0,147 мм боксит подвергался обжигу, при этом фиксировалось изменение веса и скорость изменения веса навески, а пробы, отобранные через каждые 100 °С, подвергались кристаллооптическому анализу (табл. 1) и анализу на содержание CO_2, FeO (рис. 2).

Таблица 1

Результаты кристаллооптического анализа

Условия обжига	Характеристика
Исходный боксит	Проба, в основном, состоит из бемита ~60 % и сидерита ~30 %. Агрегаты бемита имеют $N_{ср}$~1,661, а сидерит $N_{ср}$ = 1,663; N_q > 1,780.
400 °С	Проба характеризуется широким разветвлением процесса окисления. Почти все зерна сидерита и бемита приобрели красновато-бурый цвет. Зерна бемита окрашены целиком или частично, некоторые становятся как бы «ватными» и содержат крупные и мелкие включения красновато-бурого цвета. В сидерите процессы окисления начинаются по трещинам в зернах и по краям, захватывая все зерно окрашивая его, в зависимости от степени окисления, от желтоватого до темно-красного цвета. Присутствие сидерита в отдельных зернах определяется по двупреломлению. Часть зерен имеет в центре черное ядро, непрозрачного рудного минерала
500 °С	Наблюдается увеличение количества рудных зерен до 20–25 %. Зерна изометричные, черные, непрозрачные. Мелкие частицы и крупные по краям просвечивают кроваво-красным цветом. Одновременно происходит уменьшение сидерита до 3–5 %. Чистых прозрачных зерен сидерита не более 1 %, остальная часть представлена мутными зернами, у которых участками просвечивается сильное двупреломление. Бемит претерпевает ряд изменений. В скрещенных николях он становится как бы «ватными». Зерна его содержат включения: 1) довольно крупные до 7 мкм красновато-бурого цвета; 2) прозрачные, призматические, со средним двупреломлением, до 1 мкм; 3) прозрачные, изометрические, от низкого до среднего двупреломления. Редкие зерна бемита остались без изменений
600 °С	Содержание черного, непрозрачного рудного минерала до 50 %. Наблюдаются отдельные, мелкие зерна сидерита. Остальную часть пробы составляет бемит. Неизменившихся зерен его становится несколько меньше

Обжиг сидеритизированного боксита способствует существенному улучшению и сгущаемости красного шлама. Однако учитывая, что операция обжига связана со значительными энергозатратами, была проверена технологическая схема переработки низкокачественных гиббситовых бокситов Казахстана. Она включала измельчение

исходной руды на маточном растворе, сепарацию пульпы мельниц в сильном магнитном поле и переработку немагнитной фракции по последовательному способу Байер-спекание.

Переработку магнитной фракции рекомендовано вести либо в отдельной ветви, либо спеканием совместно с красным шламом.

Исследование проводилось на пробе боксита Аятского месторождения, состоящего в основном из гиббсита со значительной примесью сильно разрушенного мелкозернистого каолинита и очень небольшой примесью бемита. Из железосодержащих минералов много гематита и сидерита. В небольших количествах присутствует гетит. Наблюдаются кварц и анатаз.

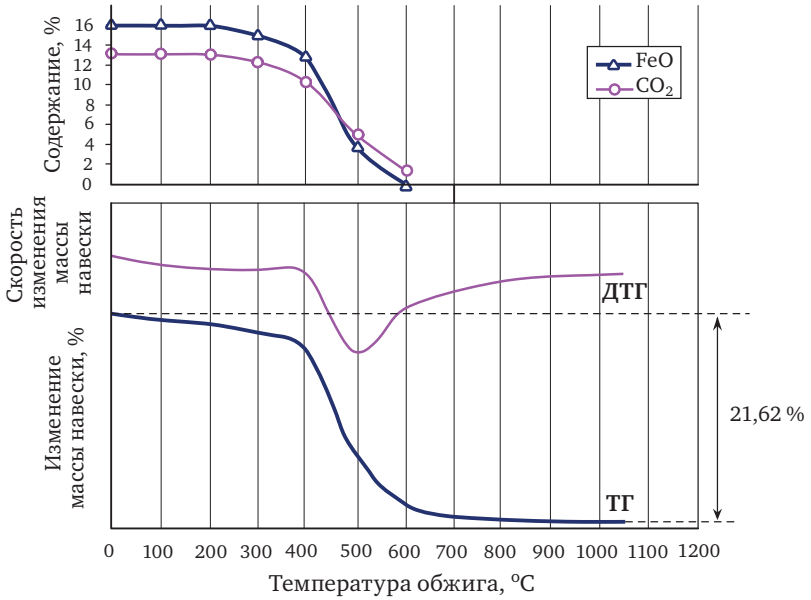


Рис. 2. Влияние температуры обжига на изменение веса боксита и содержания в нем FeO; CO_2

Для моделирования заводских условий измельчения боксита на маточном растворе поступали следующим образом. Вначале сухой боксит измельчали до требуемой крупности, затем его перемешивали в течение 20 минут с маточным раствором ($Na_2O_к$ = 140 г/л и $\alpha_к$ = 3,5) при температуре 45 °С и весовом соотношении Ж:Т = 1,5. Далее пульпу сепарировали на полиградиентном сепараторе СЭ-208. Магнитный продукт предварительно обжигался в температурном интервале 500–600 °С и с временной экспозицией от 2 до 60 минут, а затем выщелачивался при температуре 260 °С алюминатным раствором состава: $Na_2O_к$ – 260г/л; $Na_2O_{уг}$ – 10г/л; $\alpha_к$ – 3,5. Немагнитный продукт выщелачивался алюминатным раствором того же состава при температуре 105 °С. Далее следовало разбавление пульпы, обескремнивание длительностью 4–8 часов при температуре 105 °С и сгущение в присутствии коагулянта.

Полученные результаты показали, что оптимальной крупностью помола следует считать крупность 0,5 мм, а силу тока в катушках магнитного сепаратора ~0,8 А. При этих условиях из боксита, репульпированного на маточном растворе при соотношении Ж:Т = 1,5:1, в магнитную фракцию можно перевести не менее 65–70 % диоксида углерода, содержащегося в исходном боксите. Выход магнитной фракции не превышал 20 %, при содержании в немагнитной фракции,% (масс.): 0,53 CO_2; 42,83 Al_2O_3 и извлечении его 88,0 %.

При обжиге высокосидеритизированных бокситов карбонаты достаточно быстро и практически полностью разлагаются. Ориентируясь на ранее полученные результаты, обжиг магнитной фракции проводился в интервале температур 500–600 °С и продолжительностью от 2 до 60 минут.

Исследованиями были определены оптимальные условия обжига: температура 550–600 °С при продолжительности 15–20 минут. При этом содержание диоксида углерода снижается до 0,5 %, что соответствует ~ 80 % перехода CO_2 в газовую фазу. Оставшееся количество диоксида углерода связано с кальцитом.

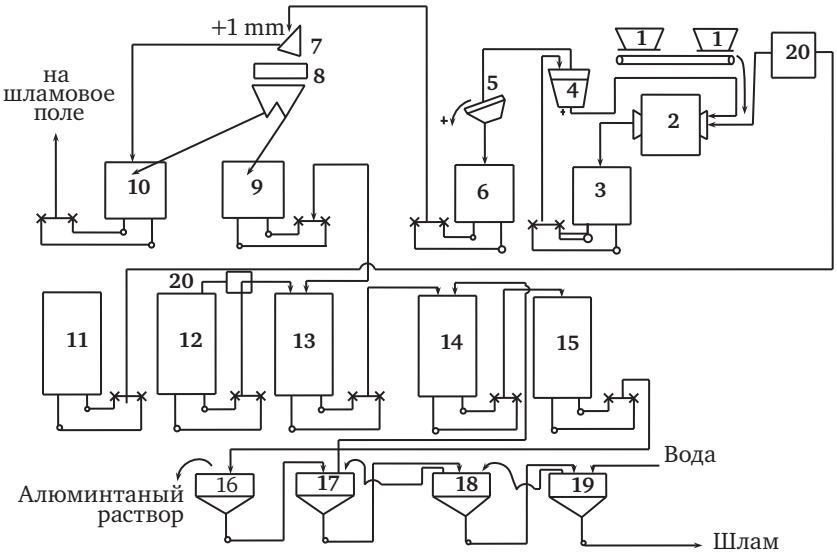


Рис. 3.

Последующее выщелачивание огарка оборотным раствором позволяет извлечь в раствор 79,5–84,8 % оксида алюминия, содержащегося в магнитной фракции, хотя кремниевый модуль огарка 4,5–5,0. Причина столь высокого извлечения Al_2O_3 кроется в физико-химических превращениях алюмосиликатов во время обжига.

Технологическая схема полупромышленных испытаний предусматривала следующие операции: измельчение боксита; магнитную сепарацию; вещелачивание немагнитной фракции оборонным раствором; разбавление и обескремнивание алюминатного раствора; сгущение и трехкратную промывку красного шлама.

Схема цепи аппаратов представлена на рисунке 3.

Дробленый боксит со склада конвейером подавался в бункера (1), из которых тарельчатым питателем дозировался в мельницу (2). Расход руды контролировался конвейерным весоизмерителем. Маточный раствор основного производства периодически закачивался в емкость опытного цеха (мешалка 11), из которой дозировался поплавковым дозатором на измельчение руды. Раствор разделяли на две части: меньшую часть подавали в течку для транспорта руды в мельницу, а основную массу – в мешалку (3) для транспорта измельченной руды по цепи аппаратов. Пульпа, прошедшая мельницу, классифицировалась в бутаре, закрепленной на разгрузочной горловине мельницы. Галька крупнее 20 мм по специальной течке собиралась в кюбель, а материал, прошедший через отверстия барабана бутары, собирался в мешалке (3) и прокачивался через гидроциклон (4). Пески гидроциклона поступали на измельчение, а слив на контрольную очистку от крупных частиц. Очистка пульпы от «крупняка» делалась с целью защиты ячеек магнитного сепаратора от забивания. Она включала две фильтрации пульпы через неподвижные щелевые сита (5 и 7). Первое сито имело щель 2 мм, второе – 1 мм. Слив гидроциклонов самотеком поступал на первое сито со щелью 2 мм. Крупняк вручную убирался с сита, а отфильтрованная пульпа собиралась в мешалке (6) и насосом перекачивалась на вторую фильтрацию перед магнитной сепарацией. Второй взвешенный продукт объединялся с магнитным продуктом, собирался в мешалке и объединялся с отвальными продуктами основного производства.

Пульпу, прошедшую две стадии очистки, сепарировали в сильном магнитном поле на фильтр-сепараторе барабанного типа СЭ-248.

Из-за нежелательного разбавления немагнитной фракции в рабочую зону жидкость не подавали. Отмытый магнитный продукт собирали в мешалке (10) и вместе с отвальными продуктами основного производства направляли на шламовое поле. Немагнитный продукт собирали в мешалке (9) и перекачивали на выщелачивание глинозема в мешалку (13).

Для выщелачивания глинозема немагнитный продукт смешивали с крепким оборотным раствором основного производства и выдерживали при температуре 105 °С в течение четырех часов.

Таблица 2

Результаты магнитной сепарации боксита на маточном растворе

Продукт	Выход, %	Содержание в продукте, % (масс) (Извлечение в продукт, %)						μ_{Si}
		Al_2O_3	TiO_2	SiO_2	Fe_2O_3	CO_2*	CaO	
Магнитный	22,5	29,1 (15,3)	6,25 (—-)	—- (16,7)	32,7 (43,5)	8,78 (60,8/40,2) **	2,47 38,3	4,66
Немагнитный	77,5	46.7 (84,7)	9,06 (—-)	—- (83,3)	12,3 (56,5)	1,64 (39,2/25,9) **	1,16 (61,7)	5,13
Питание сепаратора	100,0	42,7 (100)	8,43 (—-)	—- (100)	16,9 (100)	3,25 (100/69,9) **	1,45 (100)	5,06

*Содержание CO_2 исходном боксите 4,92%. ** Извлечение от операции/исходного боксита.

Таблица 3

Средний химический состав продуктов магнитной сепарации

Продукт	Содержание в твердой фазе, % (масс)							
	П.П.П.	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	CaO	Fe_2O_3	FeO	CO_2
Боксит	26,79	42,75	9,75	1,89	1,30	15,46	7,75	4,64
Магнитный	25,69	29,18	6,13	1,50	2,49	32,35	16,16	8,74
Немагнитный	27,21	47,00	8,89	2,00	1,05	4,51	3,34	1,61

Продукт	Концентрация жидкой фазы, г/дм$^{-3}$					
	Al_2O_3	$Na_2O_{общ}$	$Na_2O_к$	$Na_2O_{уг}$	$\alpha_{общ}$	$\alpha_к$
Немагнитный	61,0	131,2	105,2	26,0	3,54	2,84
Маточный р-р	66,5	146,8	126,1	20,7	3,63	3,12

Из гидрометаллургического цеха оборотный раствор без выделения оборотной соды периодически закачивался в мешалку (12), из которой через дозатор (20а) подавался в мешалку выщелачивания (13).

Вареную пульпу смешивали с крепкой промводой и выдерживали в мешалке (14) при температуре 100°С в течение трех часов для обескремнивания алюминатного раствора. После чего пульпу через мешалку (15) перекачивали в сгуститель (16), для отделения алюминтаного раствора. Осветленный алюминатный раствор передавали в гидрометаллургический цех, а красный шлам после трехкратной противоточной промывки отправляли на шламовое поле. Показатели обогащения представлены в табл. 2 и 3.

Выводы

Исследование технологии переработки высокосидеритизированных бокситов с использованием приемов обжига и магнитной сепарации показало принципиальную возможность улучшения качества боксита путем удаления из него одной из наиболее вредных примесей – сидерита.

В лабораторных условиях изучено влияние различных факторов, определяющих процесс выделения минералов, обладающих магнитными свойствами, прежде всего, сидерита. Полученные результаты свидетельствуют об эффективности использования предварительной магнитной сепарации.

В результате испытаний показана осуществимость технологической схемы в непрерывном режиме производства и возможность выделения карбонатов железа путем измельчения руды на маточном растворе с последующей магнитной сепарацией.

В условиях опытного цеха Павлодарского алюминиевого завода установлено:

1. Выход обедненного сидеритом концентрата составил 79,5%, при содержании CO_2 в концентрате 1,64% против 4,5–5% в исходном боксите.

2. Степень разложения карбонатов на стадии рудоподготовки (измельчение и магнитная сепарация) составляла 21,9–25,9%.

3. Извлечения глинозема из бокситового концентрата на стадии выщелачивания близко к теоретически возможному.

4. Удовлетворительные показатели по обескремниванию, сгущению, уплотняемости и фильтрации красного шлама:

- кремниевый модуль осветленного алюминатного раствора ~ 250 единиц;
- линейная скорость слива –0,17 м/час. при Ж : Т уплотненного красного шлама 2,5;
- Ж : Т непромытого красного шлама 2,1;
- удельный съем кека при фильтрации – 175,4 кг/ ($м^2$·час.) при влажности 40 %.

5. Анализ материалов испытания указывает на возможность улучшения показателей за счет уменьшения времени прибывания материала на стадии рудоподготовки и уменьшения объема маточного раствора, вводимого с немагнитным продуктом в гидрометаллургический передел.

6. В системе промывки отмечалось пенообразование, чему способствовала подача в технологический процесс оборотного раствора, не очищенного от оборотной соды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дубовиков О. А. О переработке некондиционных бокситов Казахстана / О. А. Дубовиков, А. Н. Наумчик, Н. И. Еремин // Записки Ленинградского горного института: Процессы и оборудование цветной металлургии. Л., 1978. Т. 78. С. 42–44.

2. Федосеев В. И. Выщелачивание гидраргиллитовых бокситов с повышенным содержанием каолинита алюминатными растворами с различным каустическим отношением / В. И. Федосеев, Ф. Ф. Федяев, С. И. Кузнецов // Известия вузов. Цветная металлургия. 1977. № 4. С. 74–78.

3. Дубовиков О. А. Кинетика обескремнивания обожженного боксита щелочными растворами / О. А. Дубовиков, А. Н. Наумчик, Н. И. Еремин // Цветная металлургия. 1980. № 10. С. 41–43.

4. Ротинян А. Л. Кинетика процесса обжига, выщелачивания, промывки и цементации / А. Л. Ротинян, Б. В. Дроздов // Журнал органической химии, 1949. Т. 19. Вып. 10. С. 1843–1852.

5. Дроздов Б. В. Кинетика процесса цементации // Тр. 2 Всесоюзной конференции по теоретической и прикладной химии. Киев. 1949. С. 106–107.

6. К вопросу математического описания процесса обескремнивания алюминатных растворов / Н. Ф. Печерская, Л. П. Ни, Л. В. Береза // Комплексное использование минерального сырья. 1980, № 5. С. 54–57.

ПЕРЕРАБОТКА НА ГЛИНОЗЕМ ШАМОТИЗИРОВАННЫХ БОКСИТОВ СРЕДНЕГО ТИМАНА С УТИЛИЗАЦИЕЙ ШЛАМОВ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

В. М. Сизяков, О. А. Дубовиков, Н. В. Николаева, Е. В. Сизякова

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»,
г. Санкт-Петербург, Россия

Для производства 38 млн тонн первичного алюминия в мире перерабатывают ежегодно 210 млн. тонн бокситов, но при этом образуется 85 млн тонн отходов [1].

Отечественная глиноземная промышленность, ориентированная на переработку собственных низкокачественных бокситов, кремниевый модуль которых в пределах 3–5, должна предусматривать и переработку красного шлама количество, которого превышает объем получаемого глинозема. В тоже время красные шламы представляют собой своеобразный материал для черной металлургии. В спекательных процессах они повышают прочность окатышей и агломератов [2]. В разработанном институтом ВАМИ способе комплексной переработки мокрая шихта из красного шлама, известняка и угля обжигается и одновременно окусковывается в трубчатой вращающейся печи при 900–1000 °С с получением гомогенного, частично восстановленного клинкера. Горячий спек из вращающейся печи поступает непосредственно в электропечь, которая используется для завершения процесса восстановления оксидов железа и разделения чугуна и стали. Саморассыпающийся шлак выщелачивают с получением щелочного алюминатного раствора, направляемого на производство глинозема и белитового шлама для получения цемента [3]. В отличие от бокситов красные шламы содержат больше оксидов железа, щелочей и обладают поэтому большей реакционной способностью [4], однако степень восстановления железа снижается при повышении в них содержания шамозитов [5]. Отрицательное влияние оказывают шамозиты и на извлечение глинозема при выщелачивании бокситовых спеков [6].

Исследованию поведения шамозита в процессе Байера посвящено много работ [7–14]. Авторами [7] установлено, что шамозиты в шамозит-бемитовых бокситах являются более стойкими, чем чистые шамозиты. Более окисленные шамозиты, также как и моноклинная форма шамозитов, являются менее стойкими, а процесс разложения сопровождается образованием не только гидроалюмосиликатом натрия (ГАСН), но и магнетита с выделением водорода. Степень разложения шамозитов уменьшается при снижении температуры выщелачивания и с понижением каустического модуля алюминатных растворов, так, если в алюминатном растворе она составляет 50–60 %, то в чисто щелочном уже 80–100 %.

Автор [8] считает, что шамозит при автоклавном выщелачивании полностью разлагается с образованием ГАСН и безводного магнетита. Водород выделяется в эквивалентном количестве к содержанию двухвалентного железа по реакции:

$$3FeO + H_2O = FeO\,Fe_2O_3 + H_2\uparrow$$

Причина низкой вскрываемости бокситов Вьетнама по сравнению с бокситами Северного Урала кроется, считают авторы, в большом количестве шамозитов. Кристаллооптические и рентгеноструктурные исследования показали наличие в красных шламах отдельных зерен диаспора с полупродуктами разложения шамозита [9].

Сравнительно низкое извлечение глинозема и малое содержание щелочи в красных шламах при выщелачивании бокситов беленихинского участка курской магнитной аномалии (КМА) авторы [10, 11] объясняют наличием в бокситах железистых хлоритов, которые не разлагаются при автоклавном выщелачивании.

С помощью мессбауэровской спектроскопии были изучены структурные особенности разложения шамозитов, определено наличие и степень изоморфного замещения $Al^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$ в гидрогранатах [12]. Шамозиты чистые или находящиеся в природной смеси с каолинитом, полностью разлагаются в процессе щелочной обработки при 240 °С,

в то время как шамозиты, находящиеся в природной смеси с бемитом, разрушаются либо частично, либо совсем не разрушаются. Начинается разложение чистых шамозитов с образованием железосодержащих соединений уже при 200 °С.

К сожалению, сведения по взаимодействию шамозитов со щелочными и алюминатными растворами отрывочны и часто противоречивы.

Для исследования нами были выбраны шамозиты белгородского участка КМА (табл. 1).

Таблица 1

Вещественный состав шамозитов

Проба №	Содержание, %							Степень окисленности*	Отношение модификаций (О/М) **
	П.П.П.	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	FeO	R_2O	TiO_2		
1	9,10	37,74	20,20	30,46	24,01	1,05	1,86	0,21	3/1
2	15,58	31,75	26,00	21,40	8,43	0,25	1,96	0,61	2/1

*Степень окисленности – (Fe_2O_3 – FeO) /Fe_2O_3.
** (О/М) – ортогональная/моноклинная.

Порошковые рентгенограммы шамозитов [14] весьма разнообразны, что объясняется наличием в структуре как ортогональной, так и моноклинной формы наложения слоев.

В связи с тем, что истинная симметрия структуры неясна, термин «ортогональный» здесь более приемлем, чем термин «ромбический» или «гексагональный» [7], хотя последний не так часто употребляется. Моноклинная форма шамозита может быть распознана по средне-сильному рефлексу d = 2,4 Å, ортогональная форма не дает рефлексов вблизи этого положения. Другие рефлексы, соответствующие моноклинной модификации, можно заметить лишь при достаточной чистоте образца.

Для количественной оценки соотношения ортогональной и моноклинной модификаций шамозита обычно используется отношение интенсивностей рефлексов соответственно d = 2,5 Å и d = 2,4 Å, а отсутствие первого базального отражения d = 14 Å убедительно доказывает, что взятые нами для исследования шамозиты следует отнести не к ортохлоритам, а к лептохлоритам.

Таблица 2

Состав продуктов выщелачивания проб шамозитов

Условия выщелачивания: темп. °С, $Na_2O_к$ г/л и $\alpha_к$	Содержание в остатке от выщелачивания, %					$\frac{Na_2O}{SiO_2}$ (моль)
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	FeO	Na_2O	
проба № 1						
180 °С, 260г/л	23,86	20,30	34,04	21,55	5,52	0,260
180 °С, 260г/л и 3,5	36,55	20,00	36,55	24,79	4,50	0,220
210 °С, 260г/л	18,80	20,10	34,39	14,10	11,90	0,570
210 °С, 260г/л и 3,5	20,30	20,10	35,60	19,49	4,7	0,226
240 °С, 260г/л	19,27	20,10	34,04	13,21	12,00	0,580
240 °С, 260г/л и 3,5	24,64	20,70	34,30	22,10	4,5	0,210
проба № 2						
95 °С, 150г/л	27,56	26,20	21,58	14,36	6,30	0,230
180 °С, 150г/л	25,20	26,01	21,84	12,40	10,80	0,402
180 °С, 150г/л и 3,5	27,44	25,90	22,01	10,80	12,00	0,448
210 °С, 150г/л	27,60	27,00	20,87	13,66	12,10	0,434
210 °С, 150г/л и 3,5	24,51	26,50	20,87	13,50	12,20	0,446
240 °С, 150г/л	24,20	26,00	21,68	10,78	12,90	0,446
240 °С, 150г/л и 3,5	27,74	26,00	20,87	13,66	12,8	0,476
проба № 2 обжженная при 400 °С						
95 °С, 150г/л	27,75	26,00	21,70	7,90	6,30	0,230
проба № 2 обжженная при 600 °С						
95 °С, 150г/л	21,93	24,40	20,58	2,88	12,00	0,480

В таблице 2 и на рисунках 1 и 2 представлены результаты выщелачивания шамозитов в течение часа. Разложение шамозита – $(Fe^{2+}, Fe^{3+})_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2 \cdot \{(Fe, Mg)_3 (O, OH)_6\}$ сопровождается переходом в щелочной раствор диоксида кремния и оксида алюминия, которые взаимодействуют в щелочном растворе и образуют гидроалюмосиликат натрия (ГАСН) состава $[Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2] \cdot qNaAlO_2 \cdot pH_2O$, поэтому степень разложения рассчитывалась по диоксиду кремния, перешедшего в раствор и частично выделившегося вновь в твердую фазу.

Состав ГАСН определялся по данным кристаллооптического и рентгеноструктурного методов анализов, а с учетом содержания в остатке выщелачивания оксида натрия, рассчитывалось количество диоксида кремния, перешедшего из раствора в ГАСН.

При 180 °С более окисленная проба № 2 разложилась щелочными и алюминатными растворами соответственно на 86,13 и 93,00 %, а проба № 1 – только на 55,84 и 48,22 %, в шламах которой, полученных после выщелачивания, остается шамозит, но с измененной решеткой. Появляется ГАСН в виде мелких зерен с показателем преломления $N_{пр.}$ = 1,505 и молекулярным отношением $Na_2O : Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 1 : 2$. В шламах пробы № 2 остается незначительное количество шамозита и образуется в большом количестве ГАСН. Он формируется в виде агрегатов с $N_{пр.}$=1,510, одновременно наблюдается увеличение зерен магнетита. В чисто щелочном растворе формируется фаза d=3,24 Å, возможно, ГАСН состава $Na_2O \cdot 4{,}5Al_2O_3 \cdot (3–3{,}5)\ SiO_2 \cdot H_2O$. Сопоставляя пробы № 1 и № 2, можно предположить, что более высокая степень разложения

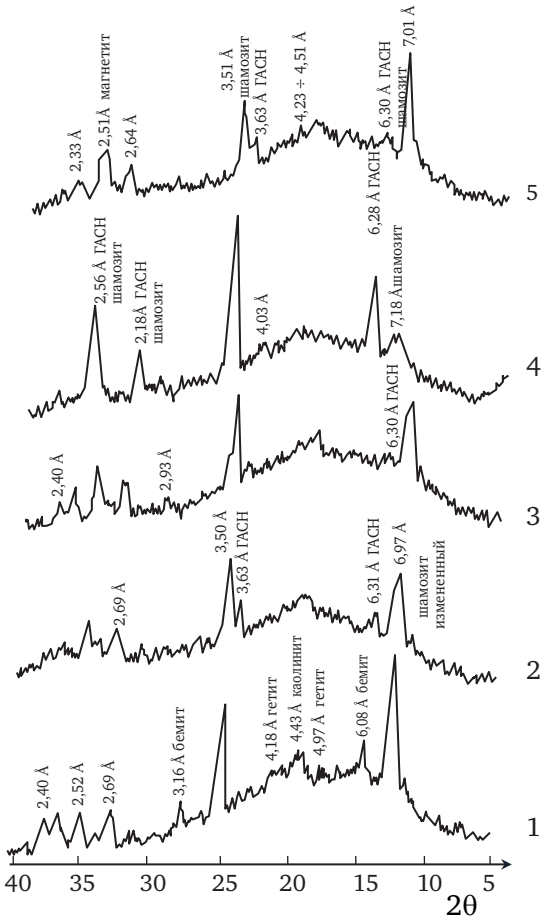


Рис. 1. Дифрактограммы пробы № 1 шамозита: 1 – исходный и шламы от выщелачивания щелочным – 2, 4, алюминатным – 3, 5 растворами. Температура выщелачивания: 180 °С – 2, 3 и 240 °С – 4, 5

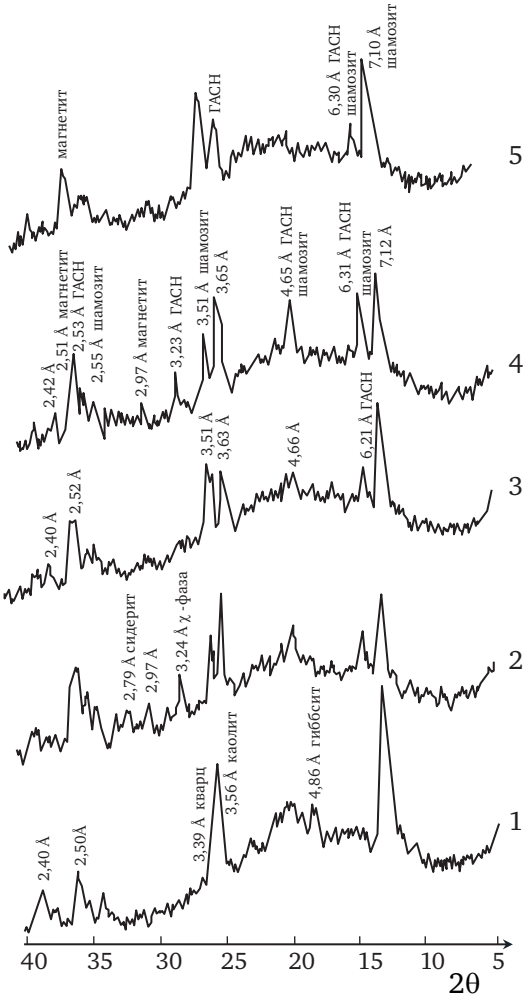


Рис. 2. Дифрактограммы пробы № 2 шамозита: 1 – исходный и шламы от выщелачивания щелочным – 2, 4; алюминатным – 3, 5 растворами. Температура выщелачивания: 180 °С – 2, 3 и 240 °С – 4, 5

свойственна шамозитам более высокой степени окисленности и с меньшим соотношением ортогональной и моноклинной модификаций.

Дальнейшее повышение температуры автоклавного выщелачивания (210 и 240 °С) для пробы № 2 не приводит к повышению степени разложения шамозита. В щелочном растворе при этих температурах степень разложения соответственно составляет 84,97–87,30 % и для алюминатного 86,66–90,63 %.

Рентгеноструктурный анализ указывает на остаточные зерна шамозита и большое количество ГАСН (d=6,30 Å; 4,66 Å; 3,23 Å) $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O$, магнетит ($d$ = 2,51 Å; 29,7 Å) и в случае обработки чисто щелочным раствором ГАСН типа $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (3{,}3–3{,}5)\ SiO_2 \cdot (4{,}5–5)\ H_2O$.

В шламах пробы № 1 наблюдается заметное уменьшение моноклинной модификации шамозита (2,40–2,38 Å). Полоса (4,28–4,5 Å) сильно размыта, что говорит о разупорядочности ортогональной модификации, много ГАСН и магнетита. Степень разложения щелочными растворами значительно возросла. Для температур 210–240 °С она составила 92,28–94,28 %. В алюминатных растворах она осталась на прежнем уровне и для температур 180; 210; 240 °С степень разложения составила соответственно 45,38; 42,55 ; 43,09 %. Таким образом, выщелачивание шамозитов в автоклавных условиях, особенно алюминатными растворами, не позволяет полностью их разложить.

Положительная роль обжига проверялась на пробах, обожженных при 400 и 600 °С с последующей обработкой их щелочным раствором при 95 °С.

Данные кристаллооптического и рентгеноструктурного анализов огарков (табл. 3) показали, что предварительный обжиг способствует разложению шамозитов.

Таблица 3

Характеристика шамозита и продуктов его обжига

Обжиг	По данным анализа	
	кристаллооптического	рентгеноструктурного
Исходная проба	Изотропные мелкозернистые агрегаты зеленовато-бурого цвета с Nпр~1,610. Присутствует немного турмалина, единичные зерна каолинита и бемита	Основа 7 Å шамозит с примесью каолинита, немного гиббсита и гематита. Кварца < 1 %. О : М = 2 : 1
400 °С	Основная часть зерна бурого, темно-бурого до черного. В скрещенных николях просвечивает красноватым оттенком	Шамозит сильно разрушен. Большое количество аморфной фазы
600 °С	Аналогична характеристике шамозита, обожженного при 400 °С	Аморфная фаза с примесью гематита

И если в огарках, обожженных при 400 °С, еще наблюдается шамозит, то обжиг при 600 °С приводит к полному их разложению, а основными продуктами выщелачивания являются ГАСН с отражениями d = 6,38; 3,67; 2,86; 2,63; 2,12 Å и железосодержащие минералы. Химический состав ГАСН соответствует молекулярному отношению: $Na_2O : Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 1 : 2{,}4$. Кроме этого, в шламе от выщелачивания шамозита, обожженной при 600 °С, содержится ГАСН с межплоскостным расстоянием 12,3 Å, соответствующий составу $(NaAlSiO_4)_{12} \cdot 27H_2O$ и характеризующийся молекулярным отношением Na_2O: Al_2O_3: SiO_2=1:1:2.

Аппаратурно-технологическая схема термохимического кондиционирования, представленная на рисунке 3, была проверена в опытно-заводском масштабе.

Обожженный в трубчатой печи (2) при температуре 925–950 °С материал из холодильника (3) кюбелями (9) подавался в бункер над трубчатым выщелачивателем (8), откуда он поступал на противоточное выщелачивание горячим щелочным раствором. Слив трубчатого аппарата откачивался и после отделения твердой фазы поступал в мешалку обескремнивания (13) оборотного щелочного раствора. Пески подавались в стержневую мельницу (12), работающую в замкнутом цикле с классификатором (14).

Слив классификатора откачивался на ленточный фильтр (16). Фильтрат откачивался на обескремнивание, кек подавался в бункер над двухкамерной шаровой мельницей (20) на вторую стадию измельчения с целью дополнительного обескремнивания. Пульпа мельницы отжималась на фильтре (16); фильтрат поступал на регенерацию растворов, а кек в мешалку сырой пульпы (22), где она готовилась на оборотном

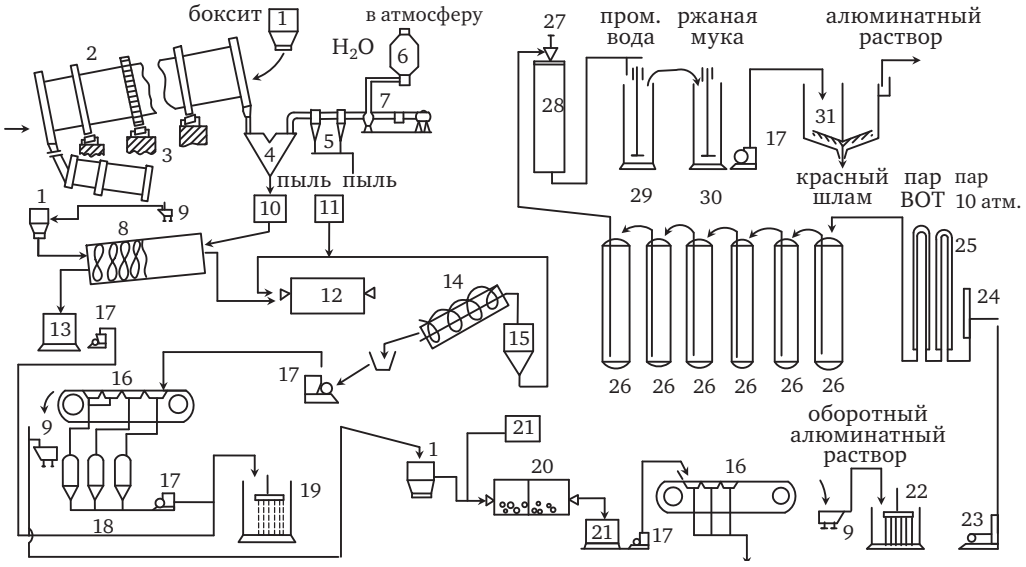


Рис. 3. Аппаратурно-технологическая схема термохимического кондиционирования бокситов Среднего Тимана

растворе исходя из получения $\alpha_к$ после выщелачивания 1,6–1,7. Подготовленная пульпа поршневым насосом высокого давления через компенсатор нагнеталась в подогреватели (25), где грелась водяным паром (10 атм.) до 173 °С, затем высокоорганическим теплоносителем (ВОТ) до 304 °С и выщелачивалась в батарее автоклавов (26) в течение 170 мин. Из последнего автоклава пульпа поступала через игольчатый регулятор в сепаратор (28), откуда подавалась в мешалку вареной пульпы (29), где разбавлялась промывной водой. В разбавленную пульпу дозировался флоокулянт и пульпа поступала в сгуститель (31).

Выводы

Поведение шамозитов при взаимодействии со щелочными и алюминатными растворами зависит и от соотношения модификаций, и от степени окисленности. Окисление увеличивает неупорядочность структуры шамозита, а ортогональная модификация проявляет большую стойкость по отношению к щелочным растворам. Однако предварительный обжиг в слабоокислительной среде, начиная с температуры 600 °С, эти различия сглаживает за счет практически полного разложения шамозитов с образованием аморфных оксидов алюминия и кремния, хорошо растворимых в растворах щелочи даже при атмосферном давлении.

Проверка в опытно-заводском масштабе схемы термохимического кондиционирования показала:

Температура обожженного материала ~ 930 °С позволяет обеспечить достаточно полное обескремнивание боксита на стадии химического обогащения и позволяет извлечь оксид алюминия при выщелачивании концентрата по способу Байера. Недоизвлечение не превышает 2–3 % от теоретически возможного.

Замечено, что пыль печи обжига обогащается по содержанию оксида алюминия и имеет кремниевый модуль μ_{Si} ~ 6, в то время как кремниевый модуль основной массы обожженного боксита 4,6. Количество обогащенной пыли ~ 15 %, и ее целесообразно направлять на дальнейшую переработку совместно с полученным с фильтра концентратом.

Оптимальной температурой обескремнивания обожженного боксита следует считать 90–95 °С. Уменьшение температуры до 75–80 °С влечет снижению перехода диоксида кремния в раствор и к снижению кремниевого модуля (μ_{Si} = 7,5), однако, в твердой фазе слива был получен кремниевый модуль 11–12.

Помол концентрата в мельнице на щелочном растворе позволяет повысить кремниевый модуль до 10, однако, при длительном контакте раствора с концентратом происходит выделение из раствора ГАСН, что снижает модуль до 8,2–8,5.

Полученный концентрат отличается хорошей сгущаемостью и фильтруемостью, так, на ленточном фильтре получена производительность по пульпе 0,85 $м^3/(м^2 \cdot час)$.

Автоклавное выщелачивание концентрата позволяет получить извлечение оксида алюминия в пределах 97,0–98,2 % от теоретически возможного, что следует считать удовлетворительным результатом.

Процесс сгущения красного шлама характеризуется хорошими показателями, скорость слива не менее 0,38 м/час и уплотнение шлама Ж : Т = 2,5 : 1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Den Hond R. Mud-to-money: minimize bauxite residue, maximize profits // Alum. Int. Today. – 2007. – 19. – № 6. P.p. 16–18.

2. Утков В.А., Леонтьев Л. И. Повышение прочности агломератов и окатышей при помощи бокситового красного шлама / В. А. Утков, Л. И. Леонтьев // Сталь. –2005. –№ 9. С. 2–4.

3. Разработка технологии комплексной переработки бокситов / Н. И. Еремин и др. // Известия вузов. Цветная металлургия. –1975. – № 6. – С. 166–167.

4. Исследование выщелачивания и кинетики восстановления Висловских бокситов и красных шламов / А. И. Иванов и др. // Днепровский металлургический ин-т (Запорожский филиал) и Ин-т металлургии УНЦ АН СССР. Свердловск, 1976. 11с. Рукопись деп. в ВИИНТИ 14 июля 1976 года. № 1427–76 Деп.

5. К вопросу о комплексном использовании бокситов / А. И. Иванов и др. // Днепровский металлургический ин-т (Запорожский филиал) и Ин-т металлургии УНЦ АН СССР. Свердловск, 1974. 11с. Рукопись деп. в ВИИНТИ 6 ноября 1974 года. № 2815–74 Деп.

6. Влияние шамозита на извлечение Al_2O_3 из получаемых спеков / А. А. Майер и др. // Научные и теоретические исследования в металлургии легких металлов: Сборник научных трудов Всероссийского алюминиево-магниевого ин-та. СПб.: Изд-во ВАМИ 2000. С. 32–39.

7. Симакова А.Г., Гончаров Г. Г., Паукер В. И. О поведении шамозита в процессе Байера. / А. Г. Симакова, Г. Г. Гончаров, В. И. Паукер. // Цветные металлы. – 1975. – № 12. С. 36–39.

10. Компаниец М. Ф. Влияние минералогического состава и структурных особенностей боксита на его поведение в процессе Байера / М. Ф. Компаниец. // Цветные металлы, 1958. № 8. С. 50–52.

11. Фам Данг Дик, Еремин Н. И., Чистякова А. А. Исследование основных технологических свойств бокситов СРВ / Фам Данг Дик, Н. И. Еремин, А. А. Чистякова. // Известия вузов. Цветная металлургия. –1976. – № 6. – С. 33–36.

12. Лайнер А. И., Гольцева Р. Г., Николаев И. В. Особенности процесса выщелачивания бокситов КМА / А. И. Лайнер, Р. Г. Гольцева, И. В. Николаев // Известия вузов. Цветная металлургия. 1975. – № 3. С. 48–50.

13. О поведении хлоритов в бокситах КМА при автоклавной щелочной обработке / А. И. Лайнер и др. // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1975. – № 2. – С. 38–44.

14. Ткачева Т. В., Симакова Л. Г., Паукер В. И. О применении мессбауэровской спектроскопии для изучения шамозитсодержащих бокситов / Т. В. Ткачева, Л. Г. Симакова, В. И. Паукер. // Цветные металлы. – 1977. – № 12. С. 27–30.

15 Ткачева Л. В., Еремин Н. И., Макаренков В. Н. Исследование кинетики разложения шамозита в щелочных и алюминатных растворах / Л. В. Ткачева, Н. И. Еремин, В. Н. Макаренков. // Журнал прикладной химии. 1978. Вып. 36, – № 9. – С. 1937–1940

16. Бриндли Г. В. Рентгеновские методы изучения структуры глинистых минералов / Г. В. Бриндли. – М.: Мир. 1965. – 599с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ДОЛОМИТА К ОКРАШЕННОЙ ОРГАНИКЕ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ

В. М. Сизяков, Ю. А. Зайцев, Е. В. Тихонова

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»,
г. Санкт-Петербург, Россия

Исследование возможности использования распространенного природного сырья – доломита, для очистки алюминатных растворов от органики связано с присутствием в нем соединений магния, которые, как следует из результатов наших предыдущих исследований, являются основным действующим веществом при сорбционной очистке от окрашенных органических веществ (ООВ). Соединения кальция «специфической» чувствительности к окрашенной органике не проявляют. Так, сорбция ООВ на известняке, по нашим экспериментам, не превышала 10–15 %, очевидно, за счет обычной физической сорбции мелкодисперсным веществом. Такая же величина сорбции наблюдалась и для доломита крупностью < 0,315 мм.

«Освободить» оксид магния из его соединения с кальцием в доломите $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ можно в процессе его обжига (прокаливания), которое широко используется в технологии производства оксидов кальция и магния. Это разделение, как известно, основывается на большей термической устойчивости кальцита $CaCO_3$ по сравнению с магнезитом $MgCO_3$.

Теоретическая величина потерь при прокаливании (п.п.п.) чистого доломита, которая характерна для разложения только магнезиальной составляющей доломита, составляет 23,9 %. Соответственно, при обжиге доломита для более полного образования оксида магния нужно стремиться к получению этого значения п.п.п. Увеличение ее способствует образованию свободного оксида кальция, который, как известно, может взаимодействовать с алюминатным раствором, образуя $Ca(OH)_2$ и далее нерастворимые гидроалюминаты кальция. Этот фактор является нежелательным из-за потери Al_2O_3 из раствора с осадком от сорбции. Хотя доломит и является одним из наиболее дешевых природных соединений магния, целесообразным является разработка метода регенерации использованного для сорбции доломита для восстановления его сорбционных свойств и направление его на обработку следующих порций алюминатного раствора.

Исходные материалы и методика эксперимента

В работе использовался некондиционный доломит, измельченный до крупности менее 1,25 мм с содержанием фракций <0,315 мм – 99,92 %, <0,071 мм – 84,44 %. Химический состав доломита (%) представлен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав доломита, %

CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	H_2O	SO_3	TiO_2	Na_2O	K_2O	P_2O_5	MnO	SiO_2	п.п.п.
28,47	20,43	0,69	0,42	0,33	0,14	0,03	0,11	0,30	0,03	0,02	3,68	45,23

Такой состав удовлетворяет требованиям ГОСТ 23671–79 по всем показателям, кроме содержания оксидов кремния и железа (превышены в 2,5 и 10 раз соответственно).

Термическая подготовка доломита к сорбции проводилась путем прокаливания его навесок, помещенных в фарфоровую чашку, которая ставилась в холодную печь (муфельная лабораторная электропечь с автоматическим поддержанием температуры «Тулячка 10 У»), и после достижения заданной температуры и выдержки при этой температуре в течение 2 часов чашка с прокаленным доломитом охлаждалась в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивалась для определения п.п.п.

В качестве очищаемого раствора использовался производственный упаренный раствор способа Байера, полученный при переработке бокситов Гвинеи и Ямайки.

Для контроля за поведением окрашенной (цветной) органики алюминатных растворов наилучшим образом подходят методы фотометрии, основанные на определении

оптической плотности естественной окраски этих растворов. Для исследуемого раствора были найдены условия прямолинейной зависимости между оптической плотностью раствора и содержанием в нем ООВ по отношению к исходному раствору, где содержание ООВ принималось за 100% [1, 2]. В ряде опытов для большей детализации применялся экстракционно-гравиметрический метод определения фракций органических веществ [3].

Характерно, что оптическая плотность подобных производственных растворов весьма стабильна и практически не изменяется в течение года. Это свидетельствует о большой стойкости, прочности и равновесном состоянии ООВ в этих растворах.

Сорбция проводилась в фарфоровом стакане при перемешивании стеклянной мешалкой на установке, позволяющей поддерживать необходимое число оборотов (600–650 в мин.) и температуру раствора 80 °С. Продолжительность сорбции 30 мин. После сорбции осадок отфильтровывался на вакуумной установке, взвешивался, высушивался при температуре 100 °С и анализировался трилонометрически на содержание Al_2O_3 и MgO. Содержание ООВ в исходном растворе и в фильтрате определялось по величине оптической плотности растворов на фотоколориметре КФК-3 при длине волны 440 нм. Раствор сравнения – вода.

Изучение степени разложения доломита при прокаливании и его сорбционной способности

Из данных, полученных при различной температуре, следует, что разложение использованного доломита начинается при температуре более 600 °С, и до температуры 750 °С происходит в основном разложение «магнезиальной» части доломита (табл. 2).

Таблица 2

Степень разложения доломита при различной температуре

Температура, °С	400	500	550	600	650	700	750	800
п.п.п., %	0,34	0,66	1,10	1,40	8,00	14,10	26,24	34,20

Исходя из полученных результатов, был выбран диапазон температуры прокаливания доломита перед проведением сорбции ООВ (600–800 °С)

Результаты исследования сорбционной способности прокаленного доломита представлены в таблице 3.

Таблица 3

Сорбционные свойства прокаленного доломита

Температура прокаливания, °С	600	650	700	750	800
Концентрация MgO, г/дм^3	26,9	28,9	30,9	36,0	36,0
Сорбция ООВ, %	20,9	27,2	29,9	47,6	52,1

Исходя из полученных результатов, можно констатировать, что обжиг доломита способствует увеличению его сорбционной активности по ООВ. Величина ее, однако, несколько меньше, чем для чистого оксида магния. С учетом разницы в стоимости этих сорбентов можно предположить, что величина сорбции для доломита на уровне 30% уже может быть достаточной для его применения при разработке метода регенерации его сорбционных свойств. Результаты соответствующих исследований надеемся доложить на следующей конференции.

По результатам работы можно сделать следующие **выводы**:

1. Величина сорбции ООВ прокаленным доломитом вполне обеспечивает возможность его применения для очистки алюминатных растворов от ООВ.

2. Сорбционная активность доломита возрастает при повышении температуры обжига в диапазоне 600–800 °С. Оптимальная температура лежит в диапазоне 750–800 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайцев Ю. А., Липин В. А. и др. Некоторые особенности использования магнийсодержащих сорбентов для очистки алюминатных растворов от органических примесей // Сборник научных докладов научно-технической конференции, г. Николаев, 2000. С. 27–35.

2. Зайцев Ю. А., Никитина Е. В., Липин В. А. Исследование поведения окрашенных органических веществ при кристаллизации соды из алюминатных растворов // Сб-к докл. Всерос. научно-техн. конф. Апатиты. 2008. С. 73–76.

3. Стандарт Николаевского глиноземного завода СТП № 21–107–88 (1988).

РЕГУЛИРОВАНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПРИ ДЕКОМПОЗИЦИИ

П. В. Жмурков [1], *Ю. П. Насекан* [1], *В. В. Жмурков* [2]

[1] Запорожская государственная инженерная академия, г. Запорожье, Украина

[2] Николаевский глиноземный завод, г. Николаев, Украина

При производстве глинозема по способу Байера переделом, определяющим качественные показатели продукции, является декомпозиция. Это обусловлено тем, что физико-химические свойства глинозема напрямую зависят от качества гидроксида алюминия, выделяемого при разложении алюминатных растворов. Фракционный состав и морфология гидроксида алюминия, в свою очередь, зависят от принятой технологии декомпозиции, затравочного отношения, температуры и концентрации раствора.

На зарубежных предприятиях широко используют специальные технологические приемы, например, активирование затравки, промежуточную классификацию, введение различных добавок с целью получения крупнодисперсного или «песчаного» глинозема, в котором содержание фракции менее 45 мкм не превышает 15 % [1].

Для Николаевского глиноземного завода (НГЗ) характерно использование относительно высокого затравочного отношения (более 3,0). В настоящее время основными проблемами декомпозиции являются высокое содержание мелких фракций (минус 45 мкм) в продукционном глиноземе, увеличение содержания примеси оксида кремния (SiO_2) в периоды переработки малокремнистых бокситов, относительно высокий уровень содержания органических веществ ($C_{орг.}$) в алюминатном растворе и, как следствие, относительно высокое содержание неотмывной внутрикристаллической щелочи.

Практика работы декомпозиции на НГЗ показывает, что в условиях переработки малокремнистых бемитсодержащих бокситов и высокого уровня органических примесей в алюминатном растворе для производства глинозема с требуемыми качественными показателями требуется одновременно повышать температуру головных декомпозеров более 70 °С и снижать температуру гидратной пульпы в последних декомпозерах до 50–54 °С. Однако при существующем в настоящее время аппаратурном оформлении передела декомпозиции обеспечение перепада температур более 10 °С в теплые периоды года (весна, лето, осень) весьма затруднительно.

Установлено [2, 3], что при кристаллизации гидроксида алюминия из алюминатных растворов независимо от способа их разложения происходят следующие процессы:

– зародышеобразование;

– агломерация мелких кристаллов;

– линейный рост кристаллов;

– разрушение и истирание части кристаллов.

Известно, что максимальную скорость роста кристаллов гидроксида алюминия при декомпозиции обеспечивает агломерация.

На практике повышенные затравочные отношения обеспечивают высокую глубину и скорость разложения алюминатных растворов. Получаемый гидроксид алюминия характеризуется стабильным дисперсным составом, но с повышенным содержанием фракций с размером частиц менее 45 мкм.

В работах [4, 5] приведены результаты опытов по разложению промышленных алюминатных растворов НГЗ при 73±0,2 °С и затравочных отношениях от 0,1 до 0,5.

Показано, что агломерация преобладает в первые 10 часов декомпозиции, после чего процесс сопровождается периодическим разрушением агломератов, что, по нашему мнению, может объясняться уменьшением количества выделяющегося гидроксида алюминия, который играет роль цементирующей фазы в образовании агломератов, по отношению к количеству твердого в растворе. Также установлено, что с повышением затравочного отношения процесс агломерации становится нестабильным и сопровождается возрастанием содержания мелких фракций и уменьшением среднего размера зерен вследствие разрушения части крупных агломератов.

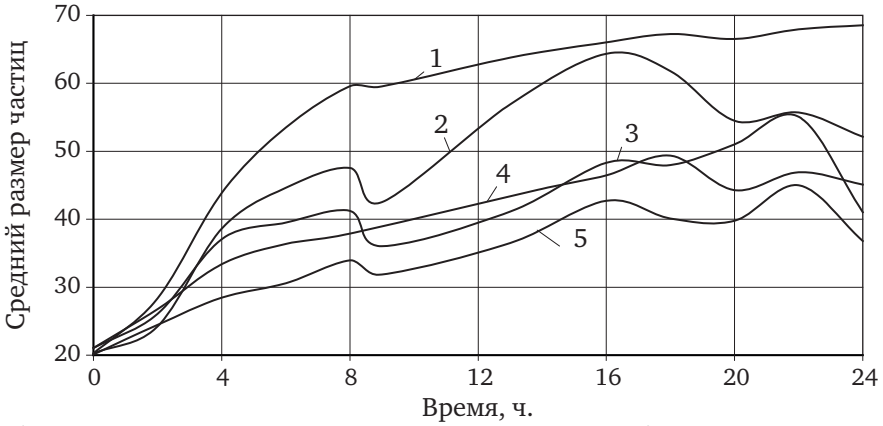


Рис. 1. Изменение среднего размера частиц в первые 24 часа декомпозиции (1 – *ЗО* = 0,1; 2 – *ЗО* = 0,2; 3 – *ЗО* = 0,3; 4 – *ЗО* = 0,4; 5 – *ЗО* = 0,5)

В табл. 1 приведено изменение дисперсного состава твердой фазы при ЗО = 0,2.

Таблица 1

Изменение дисперсного состава твердой фазы при ЗО = 0,2

Время (τ), год.	Ст-нь разл. (η), %	Кол-во $Al(OH)_3$, г/дм^3	Гранулометрический состав, %									
			-5	+5–10	+10–15	+15–30	+30–40	+40–45	+45–60	+60–80	+80–100	+100
			мкм									
нач.	–	23,6	4,4	5,3	11,0	43,9	18,5	5,7	8,5	2,6	0,1	5,3
2	5,5	36,6	2,2	1,3	0,9	27,4	26,8	11,3	20,8	8,3	1,1	1,3
4	9,8	46,7	1,5	1,8	0,2	9,5	18,0	10,7	28,9	21,4	7,3	1,8
6	12,8	53,8	1,3	1,4	0,6	3,8	11,4	7,9	26,4	27,6	14,1	1,4
8	17,0	63,7	1,3	0,8	0,9	1,6	7,6	5,7	22,0	29,3	18,8	0,8
9	18,3	66,7	1,5	1,0	0,8	1,6	7,4	5,8	22,1	29,2	18,7	1,0
13	19,2	68,8	0,0	0,6	1,0	0,7	4,9	4,3	17,8	28,1	21,6	0,6
16	22,0	75,4	0,0	0,4	1,0	0,5	3,6	3,4	15,0	26,0	22,2	0,4
18	22,8	77,3	0,0	0,3	1,0	0,4	2,9	3,0	13,6	24,6	22,3	0,3
20	23,9	79,9	0,0	0,3	1,0	0,5	3,3	3,2	14,4	25,3	22,2	0,3
22	24,3	80,9	0,0	0,3	1,0	0,3	2,5	2,8	12,7	23,7	22,2	0,3
24	25,7	84,2	0,0	0,4	1,0	0,3	0,0	6,2	14,3	25,4	22,3	0,4

Из вышеизложенного следует, что существующая схема декомпозиции с использованием высоких затравочных отношений и постепенного охлаждения пульпы не дает возможности получения крупнокристаллического гидроксида алюминия с минимальным содержанием примесей, так как она способна работать лишь в узком диапазоне параметров.

По нашему мнению, одним из вариантов решения данной проблемы может быть разделение всего процесса декомпозиции на два этапа.

Первый этап декомпозиции, по предлагаемой нами схеме, должен проводиться в течение около 10 часов при повышенных температурах (76–80 °С) и затравочных отношениях не более 0,3, что обеспечит преимущественную агломерацию в процессе разложения алюминатного раствора, а следовательно, получение крупнокристаллического гидроксида алюминия. Гидрат первого этапа предлагается полностью выводить на продукцию.

На втором этапе будет использоваться охлажденный, частично обедненный глиноземом раствор, полученный фильтрацией пульпы после первого этапа. Использование затравочных отношений от 2,5 до 3,5 при температуре второго этапа на уровне 50 °С дает возможность более глубокого разложения алюминатного раствора без осаждения оксида кремния на кристалл гидроксида алюминия. Полученный гидрат после отмывки от органики будет использоваться в качестве затравки для обоих этапов декомпозиции.

Данная схема декомпозиции позволяет установить дифференцированную температуру, продолжительность, а также количество затравки для каждого этапа, что в конечном итоге дает возможность укрупнения кристалла глинозема с минимальным содержанием примесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов А. И. Технология производства глинозема / А. И. Иванов, Ю. П. Насекан, Л. П. Иванова. – Запорожье: Изд-во ЗГИА, 2005.– 262 с.

2. Производство глинозема / А. И. Лайнер, Н. И. Еремин, Ю. А. Лайнер, И. З. Певзнер. – М.: Металлургия. 1978. – 344 с.

3. Романов Л. Г. Разложение алюминатных растворов / Л. Г. Романов – Алма-Ата: Наука, 1981. – 216 с.

4. Особливості декомпозиції з малим затравочним відношенням / Ю. П. Насекан, Є. О. Зайцев, В. М. Очинський, Т. В. Яригіна // Металургія: наукові праці ЗДІА. – Запоріжжя: РВВ ЗДІА, 2009. – Вип. 20. – С. 44–50.

5. Дослідження процесів агломерації у глиноземному виробництві із застосуванням дисперсної затравки / Ю. П. Насекан, Є. О. Зайцев, В. М. Очинський, Т. В. Яригіна // Металургія: наукові праці ЗДІА.– Запоріжжя: РВВ ЗДІА, 2010. – Вип. 21. – С. 25–32.

РАЗДЕЛ V

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМИНИЯ

ОБЗОР ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ДОСТИЖЕНИЙ АЛЮМИНИЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
(ПО МАТЕРИАЛАМ TMS-2012)

С. Г. Шахрай [1], *В. В. Кондратьев* [2]

[1] ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

[2] Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет, г. Иркутск, Россия

Введение

Исследования в области экологии условно можно разделить на следующие направления: сокращение выбросов от электролизеров в период выполнения технологических операций, связанных с разгерметизацией укрытия, а также в межоперационный период; сокращение объемов газоотсоса от электролизера и связанных с этим затрат на сооружение и эксплуатацию громоздких газоочистных установок (ГОУ); совершенствование и создание более мобильных и дешевых систем мониторинга выбросов.

Необходимость сокращения выбросов продиктована ужесточением экологических требований; сокращения объемов газоотсоса и затрат на очистку газов – ростом цен на энергоносители; совершенствования систем мониторинга выбросов – выявлением технологических операций, оказывающих негативное воздействие на персонал и окружающую среду и принятием соответствующих контрмер.

Сокращение выбросов от электролизеров

Компания Rio Tinto Alcan (Канада) взяла курс на создание электролизеров типа APXe и AP60 на силу тока 500–600 кА с удельными расходом электро-энергии 12,0–13,2 кВт·ч/кг Al и выбросами HF 0,2 кг/т Al и ниже [1]. По сути, компания взяла курс на сокращение на 50 % выбросов по отношению к существующей технологии при значительном сокращении объема газоотсоса в межоперационный период (рис. 1).

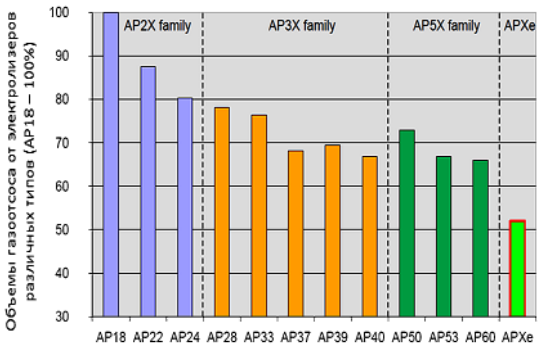


Рис.1. Объемы газоотсоса для различных AP-технологий

Для достижения целей значительное внимание было уделено совершенствованию конструкции укрытия, что позволило сократить количество неплотностей по сравнению с электролизерами предыдущего поколения более чем на 50 % (рис. 2). За счет этого количество выбросов в межоперациоционный период сократилась на такую же величину (порядка 50 %).

Сокращение выбросов в период разгерметизации укрытия обеспечивается увеличением объема газоотсоса от электролизера. Для этого компания разработала и внедрила систему повышенного газоотсоса, индицирующую повышенное разрежение под укрытием инжектором, установленном в газоотводящем патрубке, соединяющем электролизер со сборным коллектором (рис. 3) [2].

Давление инжектируемой струи в пределах 70–90 кПа увеличивает объем газоотсоса на 65–80 %, с 2,5 м^3/с при эксплуатации электролизера в штатном режиме до 4,1–4,5 м^3/с при его разгерметизации.

Система повышенного газоотсоса снабжается сжатым воздухом от дополнительного вентилятора. Удельное потребление электроэнергии вентилятором составляет 6 кВт·ч/т Al.

В результате внедрения системы достигнуто сокращение фонарных выбросов HF на 0,07 кг/т Al, фторидов с учетом твердых на 0,1–0,11 кг/т Al.

Рис. 2. Опытный электролизер типа АРХе

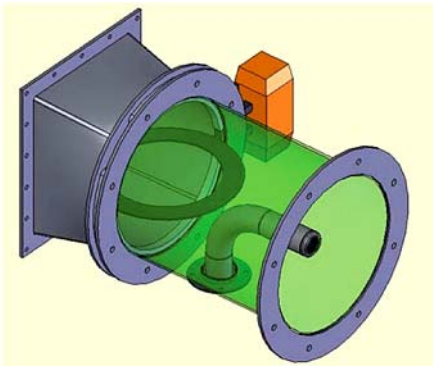


Рис. 3. Принципиальная схема системы повышенного газоотсоса

Эксплуатация усовершенствованных укрытий и системы повышенного газоотсоса подтвердила возможность достижения суммарных выбросов фтористого водорода на уровне 0,2 кг/т Al.

В настоящее время система рассматривается как альтернатива двойному газоотсосу от электролизера и как часть разрабатываемой высокоамперной технологии АР60.

В период январь–июнь 2011 г. компания Dubal (ОАЭ) проводила испытания технических решений, направленных на совершенствование технологии DX на электролизерах силой тока 420 кА [3]. За период испытаний достигнуто значительное снижение выбросов парниковых газов, примерно на 30 % по сравнению с уровнем выбросов перед испытаниями, в период декабрь 2010 – январь 2011. В период испытаний средние выбросы парниковых газов составили 0,033 т/т Al, против 0,045 т/т Al до их проведения. Столь значительные результаты достигнуты за счет изменения высоты установки анода и способа его защиты от окисления. В итоге расход анода в пересчете на чистый углерод составил 0,392 кг/кг Al, а частота анодных эффектов 0,19 сут$^{-1}$. При этом средняя продолжительность анодных эффектов была крайне низкой менее 10 с.

Охлаждение газов, эвакуируемых от электролизеров

В последнее время наблюдается тенденция разработки и внедрения высокоамперных электролизеров силой тока 300 кА и выше, а также смещение производства алюминия из северных стран с умеренным климатом в регион Персидского залива, располагающий достаточными энергетическими ресурсами и запасами углеводородного сырья. Однако, высокая мощность электролизера и жаркий климат создали ряд проблем в эксплуатации газоочистного оборудования. В этих условиях в летнее время года температура газов на входе в газоочистные установки (ГОУ) может достигать 190 °С и более, что существенно выше допустимых температур 140–145 °С для полиэстера, материала рукавных фильтров [4]. Замена полиэстера на более термостойкие ткани, работающие при 200 °С и выше, приведет к значительному, 3–4-кратному удорожанию рукавных фильтров. Кроме этого, с увеличением температуры очищаемых газов снижается эффективность работы ГОУ вследствие интенсивной десорбции уловленного фтористого водорода с глинозема (рис. 4) [5].

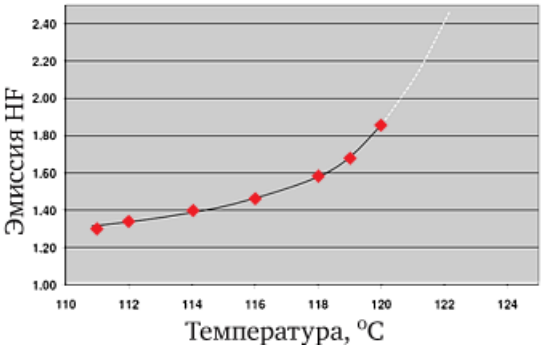


Рис. 4. Взаимосвязь между температурой газов и десорбцией HF

В целом в процессе электролиза примерно половина энергии, около 7 кВт·ч/кг Al, теряется в виде тепла, из них порядка 35 % (2,45 кВт·ч/кг Al) – с удаляемыми от электролизера газами [6].

Отсюда особую актуальность приобретает необходимость охлаждения газов перед их очисткой в ГОУ.

Наиболее простой и распространенный способ охлаждения – разведение газов атмосферным воздухом.

Система разведения газов атмосферным воздухом внедрена на большинстве газоходных сетей за последние 30 лет. Воздух в газоход подсасывается через регулируемые заслонки на расстоянии примерно 20 м от ГОУ с тем, чтобы обеспечить достаточное охлаждение газов. Однако, этот способ более приемлем в регионах с умеренным климатом, когда необходимость охлаждения газов длится несколько дней в году. В условиях жаркого климата, когда необходимо охлаждать анодные газы несколько месяцев, этот способ становится неприемлемым вследствие его высокой дороговизны и энергозатратности, т.к. охлаждение газов на каждые 10 °С эквивалентно увеличению объема газоотсоса на 10%. При больших объемах газоотсоса для поддержания постоянной скорости фильтрации и исключения проскока пыли через фильтровальную ткань возникает потребность в дополнительных площадях фильтров, возрастает расход сжатого воздуха на регенерацию рукавов и затраты на техническое обслуживание ГОУ.

Охлаждение газов впрыском воды в поток обеспечивает их охлаждение на 10–30 °С [7], однако, при этом требует постоянного обслуживания и отслеживания состояния системы распыления воды. Размеры капель должны быть таковы, чтобы их испарение происходило в течение 0,75–1,5 с. на участке длиной всего лишь от 15 до 30 метров, доступном в большинстве газоходных сетей для впрыска воды, а температура охлаждаемых газов должна быть не ниже 135 °С.

Преимущества способа: стабильные газоотсос от электролизера и расход глинозема в ГОУ, уменьшение потребной площади и размеров рукавных фильтров, уменьшение энергопотребления вентилятором и его потребной мощности на 50% от мощности, необходимой при охлаждении газов подсосом воздуха. Однако, для распыления дорогостоящей пресной воды необходим сжатый воздух. Кроме этого, существует риск коррозии оборудования в случае нарушения тонины распыления воды, и увеличение выбросов HF вследствие гидролиза твердых фторидов.

Значительное количество тепла в окружающую среду отводится через стенки газоходов конвекцией по мере движения газов в ГОУ. Протяженность неизолированных газоходных сетей современных корпусов электролиза достигает 1400 м, что обеспечивает охлаждение газов на 15–20 °С.

Достичь более существенного охлаждения газов по мере их движения возможно за счет стержневого охладителя, разработанного и запатентованного фирмой Solios (рис. 5) [3].Охладитель представляет собой вертикальные металлические стержни, установленные внутри U-образного участка газохода, соединяющего электролизеры со сборным газоходом. Потери давления в таком охладителе полностью компенсируются сокращением физического объема эвакуируемых газов за счет их охлаждения в среднем на 10 °С. Систему отличает простота конструкции, а также возможность ее использования для выравнивания объемов газоотсоса от электролизеров. В настоящее время систему планируют внедрить на алюминиевых заводах, расположенных в странах Персидского залива.

На алюминиевом заводе Alba (Бахрейн) проблема охлаждения газов решена с помощью кожухотрубного теплообменника, встроенного в нижнюю часть реактора

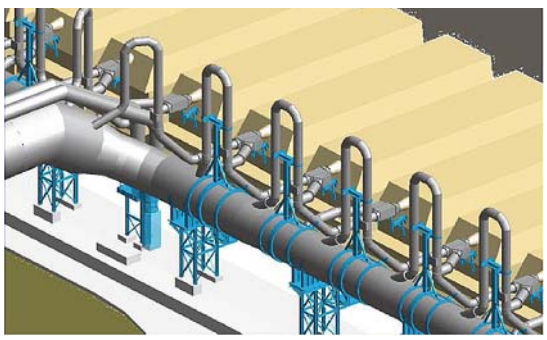


Рис. 5. 3D-модель системы охлаждающих шпилек

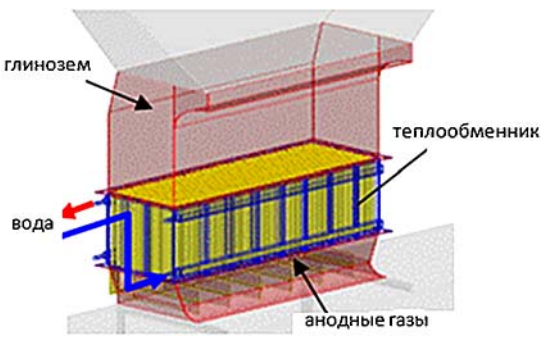


Рис. 6. Кожутрубный теплообменник, встроенный в нижнюю часть реактора очистки газов

очистки газов (рис. 6) [4]. При этом теплообменник играет дополнительную роль газораспределительной решетки, обеспечивающей равномерное распределение газового потока по поперечному сечению реактора. Охлаждающая вода подается в межтрубное пространство, газ – в трубное, охлаждаясь на 50–60 °С, в среднем со 175 °С до 115–120 °С. Оптимальным является охлаждение газов до 115 °С.

Увеличение температуры, согласно данным лабораторных исследований фирмы Alstom, сопровождается 1,5-кратным и более снижением эффективности улавливания HF глиноземом [8]. Система охлаждения позволяет нагреть воду в теплообменнике до 80–110 °С и в дальнейшем использовать это тепло для отопления зданий в районах с умеренным климатом или для получения пресной воды испарением. Согласно данным [9], таким образом возможно снизить энергопотребление современного алюминиевого завода на 2 – 3 %.В целом охлаждение газов – процесс затратный. Его стоимость зависит от степени охлаждения газов. Охлаждение газов на 10….40 °С требует дополнительных капитальных затрат в размере от 3,2 до 16,5 % от стоимости ГОУ; операционных – от 5 до 9 %. Охлаждающие стержни увеличат аэродинамическое сопротивление сети примерно на 0,2 кПа, на преодоление которого необходимо затратить до 4 % мощности, развиваемой дымососом. Охлаждение распылением воды не требует дополнительных затрат мощности дымососа, однако для его реализации необходимы дорогостоящие пресная вода и сжатый воздух. Охлаждение разведением воздухом увеличивает объем газоотсоса и пропорционально этому энергопотерблление дымососом. Теплообменники создают сопротивление от 0,4 до 1 кПа, на преодоление которого затрачивается от 8 до 20 % мощности, развиваемой дымососом. Само оборудование (теплообменник, насос, трубопроводы) при движении по ним воды создают гидравлическое сопротивление, на преодоление которого необходима мощность, эквивалентная 5–10 % мощности, развиваемой дымососом. Следовательно, при выборе способа охлаждения в первую очередь стоит ориентироваться на климатические условия района размещения алюминиевого завода. В зонах с умеренным климатом достаточно организовать подсос воздуха в газоход. С зонах с жарким климатом оптимально использование теплообменников с дальнейшим использованием утилизированного тепла для опреснения воды или производства электроэнергии, обеспечив в т. ч. и снижение выбросов CO_2.

Совершенствование системы мониторинга фонарных выбросов от электролизера

Процесс производства алюминия сопровождается выбросами газообразных и твердых фторидов, оксида и диоксида углерода CO и CO_2, перфторуглеродов CF_4 и C_2F_6 и других побочных продуктов. Воздействие алюминиевых заводов на окружающую среду оценивается, преимущественно, по выбросам фторидов, поэтому мероприятия по оценке уровня их выбросов и предотвращению этих выбросов являются важными компонентами экологической политики алюминиевых заводов.

В процессе электролиза более 95 % образующихся вредностей улавливается системой газоотсоса и направляется на очистку в ГОУ, и лишь порядка 5 % загрязняющих веществ выбрасывается в окружающую среду через аэрационный фонарь (неорганизованные выбросы). Однако, эти 5 % составляют значительную долю суммарных выбросов заводов, значительно превышающих 50 %. Концентрация загрязняющих в неорганизованных выбросах, как правило, низка вследствие значительного их растворения в приточном вентиляционном воздухе. Однако исследования [9, 10, 11] показывают, что воздействие на персонал фтористого водорода HF и диоксида серы SO_2 совместно или по отдельности может стать причиной заболевания органов дыхания.

В настоящее время мониторинг неорганизованных выбросов осуществляется двумя методами: оптическим детектированием анализируемой воздушной среды и отбором проб воздуха с их последующим анализом в лабораторных условиях. Каждый метод имеет свои достоинства и недостатки.

Контроль величины фонарных выбросов методом оптического детектирования анализируемой воздушной среды основан на передаче через воздух луча света от излучателя на отражатель и его возврат обратно на излучатель. Величина поглощенного сигнала используется для расчета средней концентрации HF на оптическом длине

пути. Использование лазера в качестве источника света обеспечивает высокую точность и скорость измерения в режиме реального времени. Однако, метод позволяет получить усредненное значение измеряемых концентраций на всем участке, без определения конкретного источника выбросов.

Второй метод – отбор проб и их анализ в лабораторных условиях – трудоемкий и не позволяет получить результат в режиме реального времени.

Вместе с тем, ужесточение экологических требований заставляет современные алюминиевые заводы разрабатывать и внедрять мероприятия по оперативной оценке выбросов и их уменьшению. Система мониторинга, внедренная на заводах компании Alcoa (США), относительно недорогая, контролирующая величину выбросов HF, SO_2 и пыли в режиме реального времени. Вследствие простоты и компактности система позволяет организовать контроль выбросов на отдельно взятом электролизере при выполнении на нем различных технологических операций, с записью на видеокамеру способа выполнения работ (рис. 7) [12]. Такой подход обеспечивает возможность анализа экологической эффективности методов обработки электролизера и их дальнейшего совершенствования.

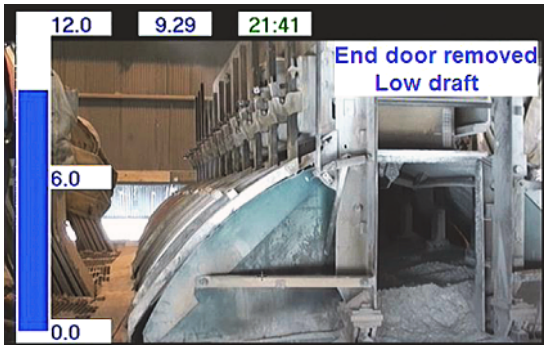


Рис. 7. Пример видеоконтроля выбросов от электролизера (неорганизованные выбросы HF (усл. ед.) представлены на панели в левой части рисунка)

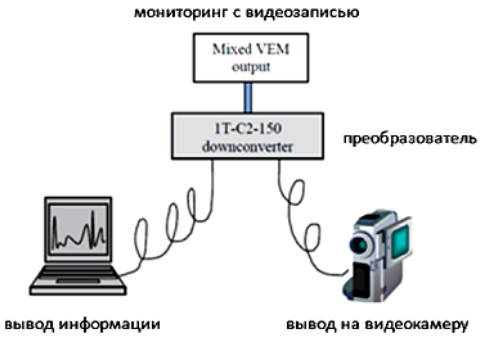


Рис. 8. Принципиальная схема системы мониторинга, разработанной компанией Alcoa

В данной системе (рис. 8) возможно использование видеокамеры «любительского» уровня. В настоящее время компания Alcoa использует разработанную систему мониторинга не только для контроля величины выбросов, но и для экологического обучения технологического персонала. Компактность и мобильность системы позволяют организовать замеры и обеспечить демонстрацию влияния технологических операций, связанных с разгерметизацией боковых и торцевых сторон электролизера (замена анода, выливка металла, пр.) на величину фонарных выбросов; выявить работы, оказывающие наибольшее негативное воздействие на персонал, и принять соответствующие контрмеры; выявить и задукоментировать лучшие, с позиции экологии, технологические операции; организовать экологическое обучение вновь принятых рабочих.

ЛИТЕРАТУРА

1. Martin O., Allano B., Barrioz E., Caratini Y., Escande A., Favel N. Low Energy Cell Development on AP Technology // Light Metals, 2012. P. 569–574.

2. Maltais J.-N., Meyer M., Leduc M., Girault G., Rollant H. Jet induced boosted suction system for roof vent emission control: new developments and outlooks // Light Metals, 2012. P. 551–556.

3. Zarouni A., Zarouni A., Ahli N., Akhmetov S., Baggash I., Mishra L., Jasmi A. DX+, an optimized version of dx technology // Light Metals 2012. P. 697–702.

4. Bouhabila H., Bernard Cloutier B., Malard T., Martineau P., VendetteH. Electrolytic cell gas cooling upstream of treatment center // Light Metals, 2012. P. 545–550.

5. Qassab H. A., Sayed Salah Aqeel Ali Mohd, Wedde G., Sørhuus A. Hex ex retrofit enables smelter capacity expansion // Light Metals, 2012. P. 815–820.

6. Grjotheim K., Welch B. J., Aluminium Smelter Technology. A Pure and Applied Approach, Aluminium Düsseldorf, 1980.

7. Bonnier M., Massambi S., Jolas J-M., Girault G., Demetriou V., Wheaton D. Development of a System Basedon Water Atomization to Decrease, Prior to Treatment, the Temperature of the Gas Emitted from Aluminum Cells // Light Metals, 2007. The Minerals, Metals & Materials Society. Pp. 193–197.

8. Heiberg A. , Wedde G., Bøckman O. K., Strømmen S. O. Pot gas fume as a source of HF emission from aluminium smelters- laboratory and field investigations //Light Metals , 1999.

9. Sørhuus A., Wedde G., Rye K., Nyland G.. Increased energy efficiency and reduced HF emissions with new heat exchanger // Light Metals, 2010.

10. O'Donnell, T.V.: Asthma and Respiratory Problems – a Review. Sci Total Environ, 163 (1–3): 137–45 (1995).

11. Soyseth, V., J. Kongerud, J. Ekstrand and J. Boe: Relation between exposure to fluoride and bronchial responsiveness in aluminium potroom workers with workrelated asthma like symptoms. Thorax, 49 (10): 984–9 (1994).

12. Soyseth, V. and Kongerud J.: Prevalence of Respiratory Disorders among Aluminium Potroom Workers.

13. Gershenzon M., Dando N. R., Westendorf N. W., Lindsay S. J. Development of low-cost video emissions monitoring technique for aluminum smelting applications // Light Metals, 2012. P. 541–544.

ОПЫТ В ПРОЕКТИРОВАНИИ, ЭКСПЛУАТАЦИИ И РАЗВИТИИ ГАЗООЧИСТИТЕЛЬНОГО ЦЕНТРА (ГОЦ)

Э. Дюпон, П. Клут, Э. Энгель

Danieli Corus BV, Нидерланды

Аннотация

За последние десятилетия контроль над выбросами газов неуклонно выступал важной задачей для промышленно развитого мира, где алюминий используется повсеместно. Такие природоохранные установки, как газоочистительные центры, постепенно внедрялись в смесительно-прессовых отделениях и на печах обжига анодов по всему миру. Развивающиеся страны также стали свидетелями значительного роста потреблении алюминия, поэтому использование ГОЦ стало обязательным для всех новостроящихся заводов по производству алюминия. Опыт компании Danieli Corus по внедрению ГОЦ включает в себя как модернизацию существующих объектов, например, в ЕС и Австралии, так и проекты «под ключ» в развивающихся странах, таких как Индия и страны Ближнего Востока. В данной статье описываются эксплуатационные характеристики ГОЦ, находящихся в эксплуатации на протяжении последних десятилетий. Данные характеристики рассматриваются с учетом показателя воздействия на окружающую среду, а также требований по техническому обслуживанию. Что касается последних проектов, статья содержит обсуждения конкретных случаев внедрения системы на новых предприятиях. В дополнение здесь также представлены последние достижения и будущие возможности в сфере технологий ГОЦ.

Вступление

Начиная с 2007 года, компания Danieli Corus получила 8 заказов на газоочистительные центры для печей обжига анодов. Проекты по данным ГОЦ в настоящее время находятся на разных этапах, начиная со стадии базового инжиниринга (для недавно полученных проектов), и заканчивая строительством, вводом в эксплуатацию и обслуживанием. Поскольку эти проекты дают исчерпывающее представление о последних новшествах в области ГОЦ, мы предлагаем их вашему вниманию с целью обозначить текущие и формирующиеся тенденции в проектировании подобных систем.

Опыт в проектировании

Газоочистительный центр для печей обжига анодов представляет собой хорошо известный вид оборудования, о котором уже многое написано. В большинстве проектов спецификация установки во многом определяется параметрами анодных печей, что, в свою очередь, ограничивает возможности поставщика ГОЦ по оптимизации проектирования. Только одна из 8 установок Danieli Corus была спроектирована на основании собственно функциональной спецификации.

Проектирование ГОЦ учитывает два параметра:

1) очистка отработанных газов, к примеру, экологические характеристики; и
2) надежность функционирования установки как таковой, а следовательно, и анодной печи в целом.

Что касается экологических параметров, тут многое зависит от процесса сухой газоочистки, где принцип процесса не менялся на протяжении многих лет.

Для большинства современных печей обжига анодов наиболее распространенной конфигурацией ГОЦ является скруббер, состоящий из 5 модулей, хотя 3- и 6-модульные конфигурации также встречаются.

Газоочистительные центры компании Danieli Corus используют традиционную систему очистки фильтровальных рукавов импульсами высокого давления. Высокая эффективность газоочистки обеспечивается за счет использования запатентованной технологии вертикально-радиального вдувания (VRI). Одна большая градирня, осна-

щенная избыточными средствами управления температурным режимом, обеспечивает оптимальную конденсацию углеводородов, при этом днище градирни постоянно поддерживается в сухом состоянии.

ГОЦ, недавно спроектированный для печи обжига анодов с применением полноуправляемых запальных систем сжигания смолы [1], показал успешные результаты по всем экологическим показателям, за исключением захвата твердых частиц. Оперативно проведенное исследование отвергло все наиболее вероятные причины выбросов твердых частиц, после чего была создана специальная рабочая группа при участии представителей заказчика и сторонних экспертов для обнаружения источников выбросов.

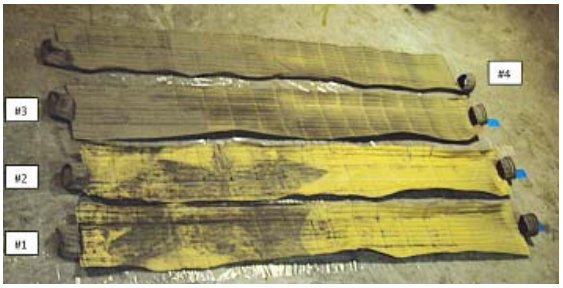


Рис. 1. Исследование по улавливанию твердых частиц

В последующие месяцы сбора информации и проведения испытаний было решено провести серию тестов газа на входе в ГОЦ, чтобы определить состав дымовых газов.

Эта информация наряду с результатами первоначального исследования позволила компании Danieli Corus сформулировать теорию, объясняющую выброс твердых частиц, в основе которой лежат два наблюдения:

1) Полное сжигание смолы приводит к уменьшению углеводородов в дымовых газах. Это, в свою очередь, приводит к образованию постоянного осадка на фильтре.
2) Концентрация твердых частиц в дымовых газах была ниже, чем можно было ожидать, учитывая проектные данные, но размеры твердых частиц также оказались намного меньше ожидаемых.

Вышеизложенная теория подтвердилась. Измерения концентрации общих углеродных соединений, каменноугольной смолы и твердых частиц во входящем газе оказались в пределах 5–10 % от указанных в проекте максимальных значений.

В результате вышеизложенных наблюдений количество как свежего, так и отработанного глинозема, используемого в системе, было значительно уменьшено, чтобы предотвратить ненужную генерацию мелких фракций и высокую пылевую нагрузку.

Показатель запыленности дымовых газов сразу же улучшился и продолжил улучшаться со временем, что, скорее всего, подтверждает теорию об изначально чрезмерном содержании твердых частиц в системе.

После того как был определен технологический режим работы ГОЦ, требовалось пересмотреть применяемый материал рукавного фильтра с учетом новых условий эксплуатации. Было проведено испытание 6 различных рукавных фильтров от различных поставщиков. Каждый из типов рукавных фильтров был установлен в разных местах фильтровальных модулей и наблюдался в течение шести недель. По истечении этого срока фильтры были изъяты и отправлены в независимую лабораторию для проведения анализа. На основании полученных результатов был отобран оптимальный образец, которым оказался фильтр мембранного типа, более сложный в установке и обладающий более низкой проницаемостью (в чистом состоянии), в сравнении с другими рукавными фильтрами. В связи с этим было решено провести тестирование полиакрилонитриловых фильтров на основе микрофибровых материалов. Испытания заняли еще 5 месяцев.

По результатам испытаний выбор пал на полиакрилонитриловые (PAN) рукавные фильтры с микрофиброй, которые и были установлены на ГОЦ. Проверка эксплуатационных параметров после переустановки фильтра показало гарантийное значение показателя выбросов твердых частиц (5 мг/нм^3) [2].

Таким образом, в настоящее время основная задача разработчиков заключается в проектировании такой установки, которая способна обеспечить нормы по выбросам, работая при этом в более широком диапазоне концентрации входящих веществ, характерном для высокоэффективных систем сжигания смолы нового поколения.

Требуется более гибкое, чем ранее, регулирование параметров технологического процесса в привязке к измеренным или ожидаемым входным условиям.

Надежность и работоспособность

В последнее время внимание в отношении газоочистительных центров плавно переходит от производственных характеристик к эксплуатационным, таким как надежность и готовность оборудования.

Вопрос сохранения тяги в печи обжига в любых ситуациях, в том числе критических, приобрел наибольшую важность.

Тяга в печи обжига, как правило, создается тремя вытяжными вентиляторами (2 рабочих + 1 резервный), управление которыми выполняется при помощи регулируемых электроприводов, обеспечивающих точное регулирование тяги при эффективном использовании энергии и низкие эксплуатационные расходы.

В большинстве современных установок требуется сохранять тягу при возникновении внештатных ситуаций во избежание поднятия вытяжных колпаков кольцевого трубопровода печи, а соответственно, и выбросов газа из печи обжига анодов. Это стало причиной внедрения так называемого аварийного вытяжного вентилятора (EDF). EDF, в отличие от основных вытяжных вентиляторов, работает от дизельного двигателя на случай перебоев с подачей электроэнергии, влекущих остановку ГОЦ. Ранее эта проблема решалась за счет аварийного байпаса в обход ГОЦ, т.е. от кольцевого трубопровода напрямую к дымовой трубе. Вопросы проектирования EDF связаны с запуском самого EDF, расположением EDF относительно ГОЦ на кольцевом трубопроводе печи обжига и алгоритмом управления.

Основной вопрос, возникающий при выборе EDF, состоял в том, как запустить вентилятор. Идея EDF была основана на идее пожарного насоса, работающего от дизельного двигателя, обычно используемого в шельфовой нефтедобывающей промышленности. Основная проблема заключается в том, что момент инерции вентилятора отличается от момента инерции насоса, следовательно, расчет размеров двигателя, выбор сцепления и цикла запуска требует времени и внимания. В зависимости от расположения может применяться вентилятор с приводом от электродвигателя, питающегося от дизельного генератора, либо вентилятор с прямым приводом от дизельного двигателя.

Второй момент заключается в расположении EDF относительно ГОЦ на кольцевом трубопроводе. Существует два возможных варианта: на противоположной стороне кольцевого трубопровода или возле ГОЦ. Преимущество первого варианта заключается в том, что система остается полностью независимой от ГОЦ, в то время как во втором случае не требуются отдельная дымовая труба и шиберы.

Вопрос управления EDF вызвал продолжительные дискуссии в ходе фазы проектирования. Нижеприведенная таблица объясняет работу аварийного вентилятора наилучшим образом:

Таблица 1

Причинно-следственная диаграмма работы ГОЦ

Температура газа	**Позиция клапана (О – открыт /С – закрыт)**				**MEF**	**EDF**
	1	2	3	4		
< 185 °C	О	С	С	С	RUN	STOP
185 °C	О	О	С	С	RUN	STOP
220 °C	О	С/О	О	С	RUN	START
250 °C	С	С/О	О	С	STOP	RUN
350 °C	С	С/О	О	С	STOP	STOP
400 °C	С	С	С	О	STOP	STOP
Нет питания	С	С	О	С*	STOP	START
Несрабатывание EDF*	С	С/О	О	О*	STOP	FAIL
* не срабатывание клапана EDF при отключении питания						

MEF – основной вентилятор

Режимы работы: RUN – нормальная работа, STOP – остановка, START – запуск, FAIL – несрабатывание

Обратите внимание, что EDF имеет свою собственную независимую систему управления, которая реагирует на понижение давления в кольцевой магистрали.

Если анодная печь вынуждена в течение длительного времени работать с низкой загрузкой, газоочистительная система также должна справляться с резким снижением

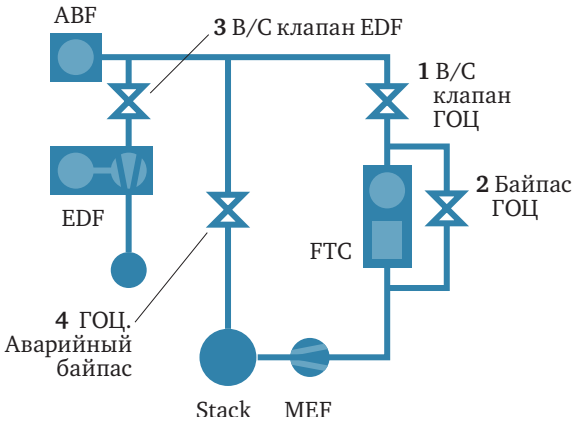


Рис. 2. Схема движения дымовых газов

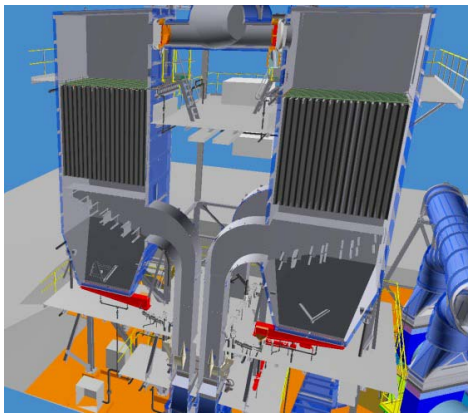


Рис. 3. Камера с полноразмерным входом

объема дымовых газов. Длительные периоды сниженного производства могут привести к тому, что через модули фильтров ГОЦ будет проходить различное количество дымовых газов и, следовательно, система должна «уметь» перенаправлять потоки газа на конкретные модули в зависимости от перепадов давления на них. Различные перепады давления на модулях требуют от системы управления измерения и уравновешивания газового потока сквозь разные фильтры во избежание увеличения скорости фильтрации вследствие того, что газ будет идти по пути наименьшего сопротивления.

Скрубберы Danieli Corus могут быть разработаны с замкнутой системой управления, которая измеряет и направляет поток в каждый отдельный модуль в автоматическом режиме, или с системой управления в ручном режиме с пульта управления оператора.

Конструкция фильтров компании Danieli Corus отличается наличием входа в фильтровальную камеру с дверью высотой в рост человека вместо традиционных люков. Преимущество полноразмерного входа (рис. 3) заключается в том, что поврежденный фильтровальный рукав можно быстро заменить, обычно менее чем через час после обнаружения утечки, без использования мостового крана, специальных приспособлений и т. д. Кроме того, обнаружить, какой именно фильтр протекает, можно визуально через окно во входной двери с чистой стороны трубной решетки. Эта особенность будет играть все более и более важную роль с ужесточением норм выбросов твердых частиц, так как повреждение одного рукава может привести к превышению этих норм.

В соответствии с требованиями по охране труда и технике безопасности, камера с полноразмерным входом относится к замкнутым пространствами, поэтому к ней применяются и все требования, соответствующие такому определению. Поэтому конструкция была доработана посредством установки дополнительной двери на противоположной стороне для обеспечения аварийного выхода, таким образом, проблема замкнутого пространства была решена. Поскольку большинство новых объектов ГОЦ находится в теплых климатических поясах, вторая дверь также обеспечивает дополнительную вентиляцию камеры с полноразмерным входом во время замены фильтра, понижая температуру, при которой работают операторы.

Опыт выполнения проектов/строительства

Реализация проектов ГОЦ осуществляется с учетом качества, времени и стоимости, или, другими словами, это своевременное, экономичное и безопасное строительство объекта, соответствующего экологическим требованиям. Качество газоочистки обеспечивается проверенной технологией Pleno-IV, успешно применяемой в течение 40 лет. Растущие требования по охране труда и технике безопасности привели к переходу на новую концепцию проектирования с использованием современного программного обеспечения, основанного на 3D-моделировании. Такой подход позволяет контролировать соблюдение требований охраны труда и безопасности, простоту строительства установки, легкость в техобслуживании и в эксплуатации. Полноценный проход по всей виртуальной модели системы стал стандартным этапом в проектировании и разработке современных ГОЦ.

В целях снижения стоимости на предприятии производителя осуществляется максимально возможная сборка элементов системы (в пределах, допускающих их транспортировку), и затем собранные модули доставляются на строительную площадку. В таком подходе есть ряд преимуществ: детали или модули системы можно собрать, законсервировать и хранить в кондиционированных помещениях в стране с низким уровнем затрат, а затем доставить на строительную площадку в нужное время.

Благодаря доставке крупных деталей к месту строительства, особенно в случае с проектами по расширению существующего завода, существенно снижается движение транспорта и требуемое количество персонала, таким образом улучшаются условия безопасности при ведении строительных работ в условиях действующего производства. Модульное исполнение в сочетании с разделением зон ответственности между изготовлением стальных модулей и их монтажом на площадке возможно только с применением детального 3D-моделирования во избежание накладок на стройплощадке.

Рис. 4. Предварительно собранная градирня

Рис. 5. Поставка модулей ГОЦ

Использование моделирования с применением вычислительной гидродинамики (ВГД) на этапе проектирования способствовало более глубокому пониманию физики газового потока и, в частности, газового потока, содержащего частицы глинозема. Это привело к усовершенствованию конструкции ГОЦ, в основном в реакторе и в области разгрузочной емкости (рис. 6). В целом, благодаря этому процессу удалось снизить абразивный износ глинозема, что важно для участка электролиза [3], улучшить отделение глинозема от газового потока в нижней части бункера и обеспечить регулирование подачи глинозема в зависимости от производительности системы.

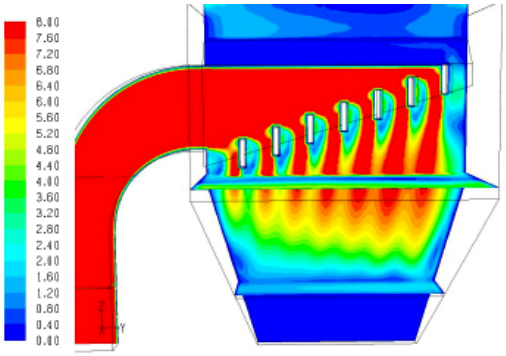


Рис. 6. ВГД, оптимизированное отделение глинозема

Опыт, воплотившийся в новых разработках

Еще одним усовершенствованием ГОЦ является управляемая рециркуляция отработанного глинозема с помощью запатентованного компанией Danieli Corus Объемного дозатора для регулирования потока отработанного глинозема в реактор, что ведет к повышению эффективности процесса сухой газоочистки. Данная технология позволит ГОЦ быть готовым к дальнейшему ужесточению требований по выбросам твердых частиц в атмосферу (до 2 мг/Нм^3).

Вертикально-радиальный инжектор (VRI)

Вертикально-радиальный инжектор (VRI) обеспечивает превосходный контакт частиц глинозема с дымовыми газами, при этом эффективность удаления HF превышает 98 %, а остаток HF удаляется в рукавных фильтрах. Глинозем внутри VRI псевдоожижается при помощи воздуха, приводя к вытеканию глинозема через отверстия

инжектора, как показано на рисунке 7. Благодаря интенсивному контакту частиц глинозема с газом обеспечивается относительно низкая степень рециркуляции глинозема и, как следствие, снижается абразивный износ глинозема и истирание рукавных фильтров. Струю глинозема можно увидеть, открыв смотровое отверстие в вертикальном газоходе. Управляя потоком воздуха псевдоожижения, можно установить оптимальную зону покрытия (шлейф) глинозема в газе, даже если объем газа увеличивается. Эта особенность обеспечивает эффективность удаления вредных веществ из газа при различных нагрузках на систему. Для изучения влияния количества воздуха псевдоожижения и формы струи использовались модели ВГД.

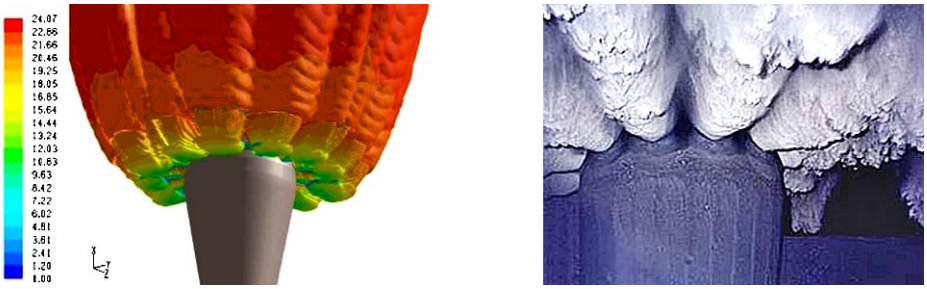


Рис. 7. Работа VRI; сравнение работы реальной установки и модели ВГД

Обнаружение искр

Внедрение технологии полного сжигания пека в анодной печи поменяло свойства каменноугольной смолы, поступающей из печи к ГОЦ. Концентрация жидкого пека или капель смолы, которые попадают в отводящий газоход, постепенно уменьшается. Тем не менее, остатки смолы в этом газоходе были и остаются потенциально опасными с точки зрения возгорания, на случай которых ГОЦ оснащен системами пожаротушения. Наличие так называемых «сухих» искр или тлеющих материалов, витающих в отводящем и вертикальном газоходах, может привести к возгоранию при контакте с отложениями пека. Система обнаружения искр замечает раскаленные вещества на входе газохода и подает туда определенное количество воды, чтобы затушить искру и избежать возможного возгорания [4]. Такая система способствует дальнейшему повышению коэффициента готовности ГОЦ и уменьшению среднего значения концентрации выбросов, позволяя избежать потерь времени в связи с пожарами.

Заключение

Конструкция и процесс строительства ГОЦ с течением времени претерпели изменения. Достижения в области управления полным сжиганием пека значительно изменили состав газов, поступающих в газоочистительную систему, и предоставили новые возможности для соблюдения все более строгих норм выбросов по всему миру. Повышение внимания к вопросам здравоохранения и безопасности повлияло на конструкцию системы и привело к увеличению расходов и усложнению проектирования и эксплуатации. Экономические последствия изменений компенсируются оптимальной конструкцией установки с использованием современных средств проектирования, таких как, в частности, компьютерное 3D-моделирование и вычислительная гидродинамика, а также повышением степени модульности поставляемых компонентов системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Maiwald D., Lisa D., Mnikoleiski H. P. Полное управление сжиганием пека при обжиге: его воздействие на качество анода, безопасность эксплуатации, техническое обслуживание и эксплуатационные расходы // Легкие металлы, 2011. С. 875–880.

2. Klut P., Dupon E. Строительство нового газоочистительного центра для печи обжига анодов в Портланде. Представлена на международной конференции по Достижениям в управлении природопользованием современными алюминиевыми производствами, Angul, Orissa Индия 29/01/2011.

3. Lindsay S. J. Абразивный износ глинозема в системах транспортировки и скруббберных системах алюминиевых заводов // Легкие металлы, 2011. С. 163–168.

4. Barnum B. Безопасность вашего производства. Grecon Company.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СИСТЕМЫ УДАЛЕНИЯ ГАЗОВ НА ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОДЕРБЕРГА

В. К. Фризоргер, В. Г. Шадрин, А. В. Пузин, А. М. Виноградов, В. В. Аникин, А. В. Моренко, К. А. Грибков

ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

Введение

Металлургия – одна из важнейших базовых отраслей российской и мировой промышленности. Особое место в ней занимает металлургия легких металлов и сплавов, без которых сегодня немыслим научно-технический прогресс в освоении космоса, авиа, автомобиле- и судостроении, в различных отраслях машиностроения, химии, строительства, в быту. Ключевую роль среди металлургии легких металлов занимает алюминиевая отрасль.

Алюминиевая промышленность является динамично развивающейся отраслью с непрерывным совершенствованием средств и методов ведения технологического процесса. Однако в отрасли до сих пор остаются нерешенными проблемы обеспечения санитарно-гигиенических условий труда в корпусах электролиза и экологической обстановки в районах размещения алюминиевых заводов вследствие образования значительного количества загрязняющих веществ – газов, пыли, и низкой эффективности их улавливания системой вытяжной вентиляции электролизера.

Зарубежная алюминиевая промышленность, практически, завершила переход на более прогрессивный способ получения алюминия в электролизерах с предварительно обожженными анодами. Среди прочих преимуществ данная технология обеспечивает более высокие показатели по экологической безопасности производства. Это выражается в практическом отсутствии ряда отходов, характерных для технологии самообжигающихся анодов, таких как пыль электрофильтров, шлам газоочистки, пены, хвосты флотации, в значительно меньших выбросах в окружающую среду фтористых и смолистых веществ, а также неорганической пыли. В частности, достигнутые на зарубежных заводах показатели производства характеризуются суммарным выбросом фтора в пределах 1–2 кг на 1 тонну алюминия. В то же время на российских заводах этот показатель в несколько раз выше.

Уровень развития природоохранных систем на предприятиях алюминиевой отрасли России достаточно низок и значительно отстает от зарубежного.

Для более эффективной работы в части снижения негативного воздействия алюминиевых заводов на экосистемы прилегающих регионов приоритетное значение приобретают вопросы организации переработки отходов алюминиевого производства и совершенствования существующих конструкций электролизеров для повышения их экологической безопасности.

Рядовые СГУ горелочного типа

В настоявшее время система удаления электролизных газов на электролизерах Содерберга представляет собой газосборный колокол, состоящий из чугунных секций, закрепленных по периметру анодного кожуха. Колокол вместе с криолит-глиноземной коркой образует канал, в котором проходят сбор и эвакуация газообразных продуктов электролизного производства. Газы, диффундирующие под купол, создают небольшое избыточное давление до нескольких миллиметров водяного столба за счет заметного давления пара при температурах электролиза. Через отверстия в угловых секциях газ поступает в горелочные устройства, где происходит первичное термическое обезвреживание. Из горелок за счет разрежения, создаваемого работой дымососов, газ транспортируется в газоочистные установки. Целью работы является

усовершенствование системы сбора и удаления газов от электролизеров, увеличение степени обезвреживания газовой смеси продуктов электролиза алюминия.

Описанная горелочная система является традиционной и имеет свои положительные и отрицательные особенности. К положительным можно отнести размещение газосборника непосредственно у места выделения загрязняющих веществ, что позволяет эвакуировать электролизные газы, удаляя невысокие объемы до 1 тыс. нм^3/час от одного электролизера. К отрицательным – неполное перекрытие поверхности выделения газов. При этом значимая часть загрязняющих веществ поступает в атмосферу корпуса, а затем попадает в воздушный бассейн завода и соответствующей местности. Как следствие, системы имеют невысокий КПД укрытия, для повышения которого в разные годы предприняты многочисленные попытки. Максимальный достижимый КПД укрытия составляет 87%. Процесс горения в горелках нестабилен, так как является функцией многих переменных. Для стабильной работы необходим постоянный контроль над техническим состоянием горелок, что в производственных условиях весьма трудно обеспечить.

Предложения путей совершенствования СГУ

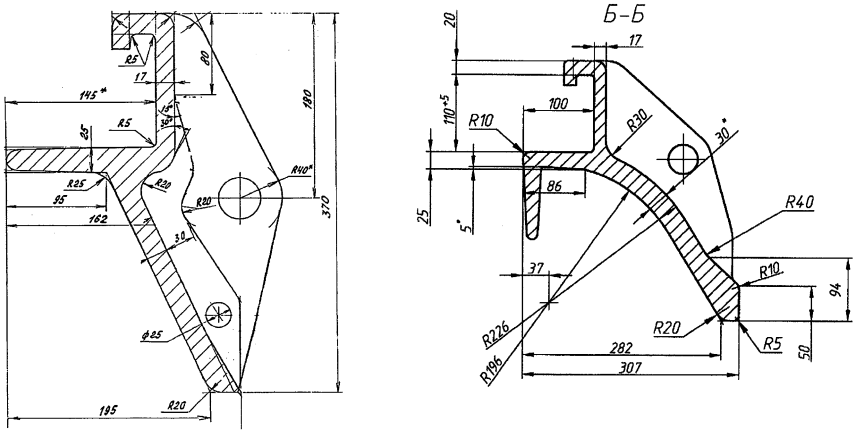
Для соответствия возрастающим нормативным требованиям к выбросам вредных веществ необходимы новые технические решения для создания высокоэффективных систем улавливания и обезвреживания газов электролиза, позволяющие существенно повысить КПД укрытия и полноту обезвреживания загрязняющих веществ, снизить зависимость от условий эксплуатации системы газоотсоса и технологии электролиза.

В качестве инновационного пути развития системы газоудаления были разработаны основные направления:

1. Увеличение площади перекрытия пространства борт–анод, для снижения выбросов в атмосферу корпуса.
2. Создание в подколокольном пространстве разрежения вместо избыточного давления для увеличения КПД укрытия.
3. Изменение организации выполнения технологических операций с целью снижения времени разгерметизации электролизера и, соответственно, выброса загрязняющих веществ (ЗВ) в атмосферу корпуса.

Увеличение площади купола

Реализованы технические решения по модернизации секций газосборного колокола, в рамках которых площадь перекрытия секциями пространства борт-анод увеличена в 1,7 раза, или на 132 мм (рис. 1). При этом сохранена возможность выполнения всех технологических операций, снижен риск забивания подколокольного пространства. Увеличение объема газосборного колокола стало возможным только в результате значительных изменений в конструкции катодного кожуха.



С8-Б С8БЭ

Рис. 1. Газосборная секция электролизера С8-Б и С8БЭ

История изменений купольной системы

В процессе реализации основных идей совершенствования системы газоудаления (СГУ) разработано и испытано несколько вариантов системы газоудаления колокольного типа с разрежением в подколокольном пространстве, в основе которых лежат принцип создания разряжения и организация дожига газов в подколокольном пространстве. При этом существовал риск, обусловленный возможным выгоранием анода в результате поступления кислорода воздуха в подколокольное пространство. Однако, существенного увеличения технологических отклонений – «шеек» – в работе анода за двух летний период эксплуатации отмечено не было. Эскизы вариантов представлены на рисунке 2.

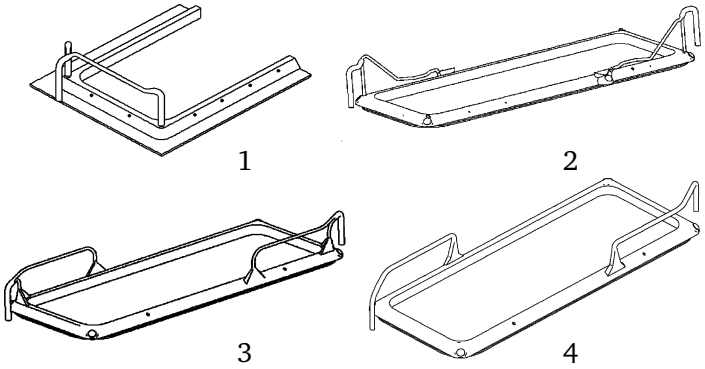


Рис. 2. Варианты купольной системы газоудаления

Развитие конструкций СГУ вписывается в существующую производственную систему заводов, обеспечивает непрерывный дожиг загрязняющих веществ и позволяет снизить затраты на обслуживание.

Математическое моделирование системы газоудаления

Реализации вариантов развития СГУ предшествовали расчеты и математическое моделирование. Технические решения оценивались с позиций увеличения эффективности обезвреживания отходящих газов, повышения КПД укрытия, снижения эксплуатационных рисков.

Выполнена оценка возможности выбивания анодных газов из-под колокола в атмосферу корпуса. Разрежение под куполом должно обеспечивать затягивание газов с криолит-глиноземной корки в подколокольное пространство и исключить выбивание анодных газов в корпус как в межоперационный период, так и во время разгерметизации электролизера при проведении технологических операций. Конструкция трубопроводов и элементов СГУ выбиралась с условием максимального приближения к этим требованиям (рис. 3).

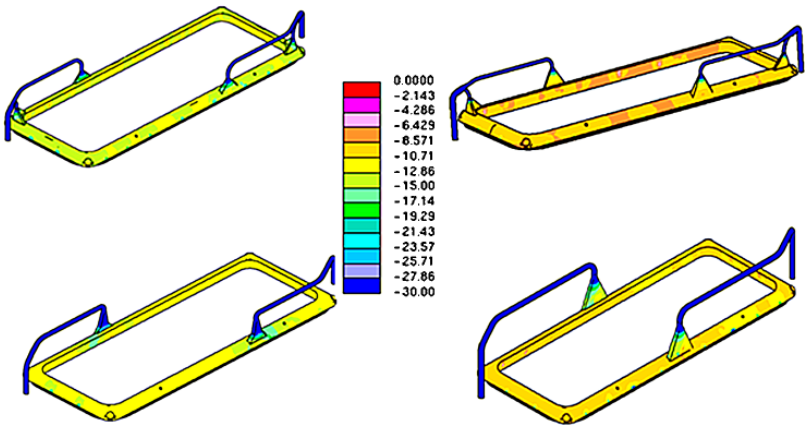


Рис. 3. Разрежение под куполом ГСК на различных конструкциях СГУ

Проведена оценка возможности дожигания анодных газов. На рисунке 4 представлена изоповерхность температурного поля 700 °С, являющейся оптимальной для термического обезвреживания газов.

Выполнена оценка эксплуатационных рисков: риск забивания системы трубопроводов продуктами горения и несгоревшими частицами углерода. Расчетные параметры скоростей газа в конфузоре на рис. 5 иллюстрируют высокие скорости в трубопроводе, препятствующие его забиванию, и достаточно низкие скорости в конфузоре, что способствует более эффективному дожигу газов и низкому пылеуносу.

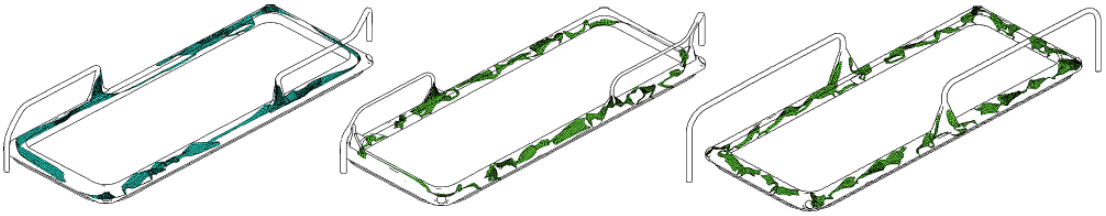
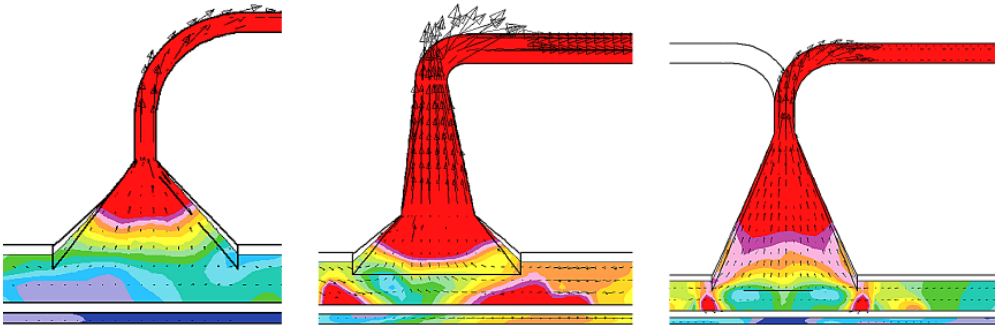


Рис. 4. Изоповерхность температурного поля газов под ГСК, Т = 700 °С



1. 2. 3.

Рис. 5. Скорость газа на входе в купол

Выполнены расчеты риска увеличения выбросов в фонарь в случае зарастания подкупольного пространства в наиболее вероятных местах – в районе расположения точек питания АПГ. Возможность эвакуации газовой смеси продуктов электролиза в организованный отсос сохраняется даже при перекрытии канала в двух точках на 90 % (рис 6, 7).

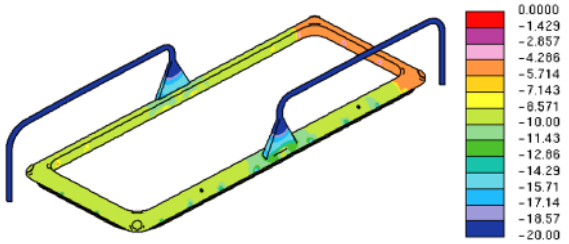


Рис. 6. Разрежения под колоколом при перекрытой на 90 % площади сечения ГСК

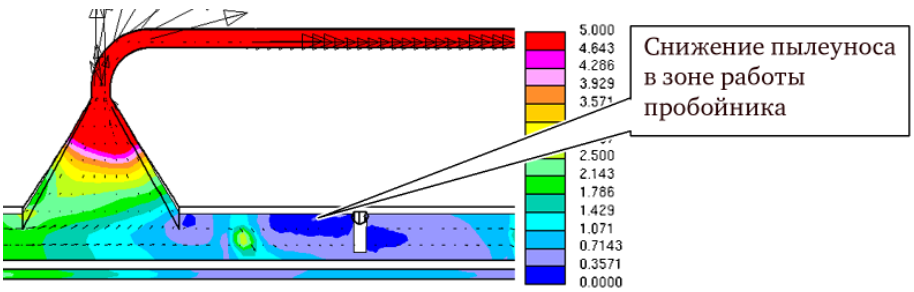


Рис. 7. Поле скоростей в зоне пробойника АПГ (м/с)

Выполненные измерения тепловых полей подтверждают обоснованность месторасположения отводящей секции газосборного колокола и возможность термического обезвреживания загрязняющих веществ.

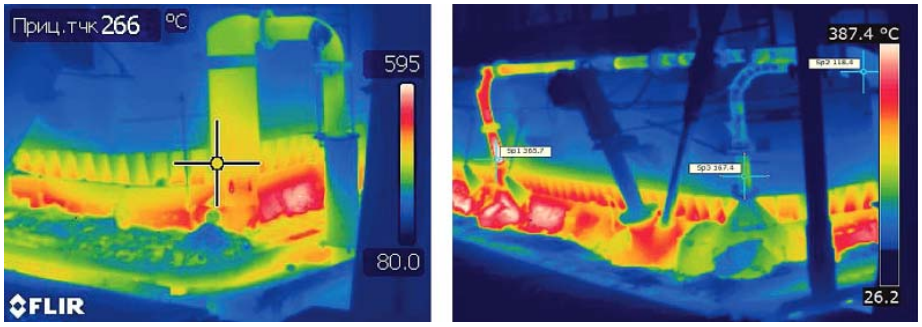


Рис. 8. Тепловые поля внешней поверхности СГУ горелочного и купольного типа

Для обеспечения более полного дожигания анодных газов под ГСК газосборные секции с куполами должны располагаться в зоне с наибольшими температурами (рис. 8).

Экологическая оценка

Для оценки эффективности внедряемых технических решений по модернизации системы газоудаления электролизера «Экологический Содерберг» проведена серия экологических замеров. В ходе данных замеров определены такие показатели работы СГУ, как КПД укрытия, степень дожига СО, а также уровень выброса фтористых соединений, сернистого ангидрида, смолистых веществ и пыли неорганической в атмосферу корпуса.

Экологическая оценка внедряемой технологии проводилась в три этапа при участии Департамента экологии обособленного подразделения ООО «РУСАЛ ИТЦ» в г. Санкт-Петербурге.

- В 2010 году инструментально определялись: количество загрязняющих веществ, выделяющихся в аэрационный фонарь и в организованный газоотсос от одного электролизера. Выполнялось сравнение с рядовым электролизером.
- В 2011 году оценивалась эффективность системы газоудаления по обезвреживанию ЗВ на электролизерах с разной конструкцией СГУ. Определялась величина дожигания по остаточной концентрации СО в газах.
- В 2012 году проведены инструментальные измерения количества загрязняющих веществ, выделяющихся от электролизеров С8БМ (Э) бригады корпуса электролиза, работающих по технологии экологического Содерберга, в систему организованного отсоса и в атмосферу через аэрационный фонарь.

Все проведенные инструментальные замеры осуществлялись по методикам, разрешенным к использованию Минприроды РФ. Существующие методы оценки экологических показателей электролизеров потребовали адаптации для решения поставленной задачи.

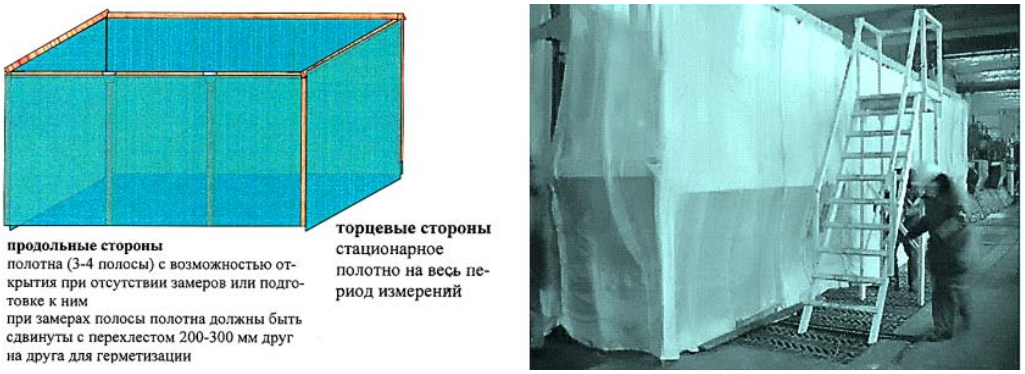


Рис. 9. Схема и общий вид устройства для локализации воздушных потоков

Так, в 2010 году необходимо было оценить экологические показатели единичного модернизированного по типу «Экологический Содерберг» электролизера, стоящего в одном ряду с другими электролизерами, воздушные потоки от которых неизбежно смешиваются с воздушными потоками контролируемого электролизера. Для решения этой проблемы при проведении замеров было разработано и изготовлено устройство для изоляции воздушных потоков загрязненного воздуха контролируемого электролизера от соседних рядовых электролизеров (рис. 10).

Предварительные исследования аэродинамики воздушных потоков и содержания в них фтористых соединений в горизонтальном сечении на выходе из изолирующего устройства показали, что значимые концентрационные потоки расположены в зоне укрытий электролизера, ограниченной периметром, стороны которого находятся на расстоянии 1 м от периметра анодного кожуха. В этой зоне и были расположены пробоотборные устройства. В таблице 1 представлены результаты инструментальных замеров, проведенных на электролизере № 680 (рядовой, С8БМ) и № 681 (С8БМЭ ЭкоСодерберг).

Таблица 1

Результаты инструментальных замеров

№ п/п	Наименование	Рядовой электролизер С8БМ (№ 680)	Экологический Содерберг (№ 681)
1	Выделение ЗВ в фонарь (межоперационный период)		
	HF, кг/т Al	0,174	0,077
	$F_{тв}$, кг/т Al	0,675	0,370
	$F_{общ}$, кг/т Al	0,849	0,447
	SO_2, кг/т Al	1,255	~1,2
	CO, кг/т Al	0,797	~0,75
2	Выброс ЗВ через систему организованного газоотсоса в межоперационный период		
	HF, кг/т Al	0,022	0,027
	$F_{тв}$, кг/т Al	0,022	0,027
	$F_{общ}$, кг/т Al	0,044	0,054
	SO_2, кг/т Al	0,35	0,45
	CO, кг/т Al	68,9	30,9
3	Общий выброс ЗВ в межоперационный период		
	HF, кг/т Al	0,196	0,104
	$F_{тв}$, кг/т Al	0,697	0,397
	$F_{общ}$, кг/т Al	0,893	0,501
	SO_2, кг/т Al	1,61	1,65
	CO, кг/т Al	69,7	31,7
4	КПД ГСК		
	Среденевзвешенный КПД с учетом замеров по м/о периоду и расчетных данных по остальным операциям	87	96,3

Как видно из представленных данных, эффективность работы системы газоудаления электролизера № 681 существенно превосходит аналогичные характеристики рядового электролизера. Так, выбросы в фонарь фтористого водорода снижены на 55 %, твердых фторидов – на 45 %. Исходя из данных по выбросам загрязняющих веществ через систему организованного газоотсоса, видно, что СГУ «ЭкоСодерберга» позволяет на 55 % эффективнее дожигать CO. Общий выброс фтора на опытном электролизере в межоперационный период снижен на 44 %. Также в результате выполненных инструментальных замеров установлено, что КПД укрытия на электролизерах «ЭкоСодерберг» выше по сравнению с рядовым электролизером на 8–9 %.

В 2011 года в июле и ноябре были выполнены очередные этапы экологической оценки технологии «ЭкоСодерберг» электролизерах ОАО «РУСАЛ-Красноярск». Выполнены замеры выбросов CO и смолистых веществ для двух разработанных типов СГУ (табл. 2).

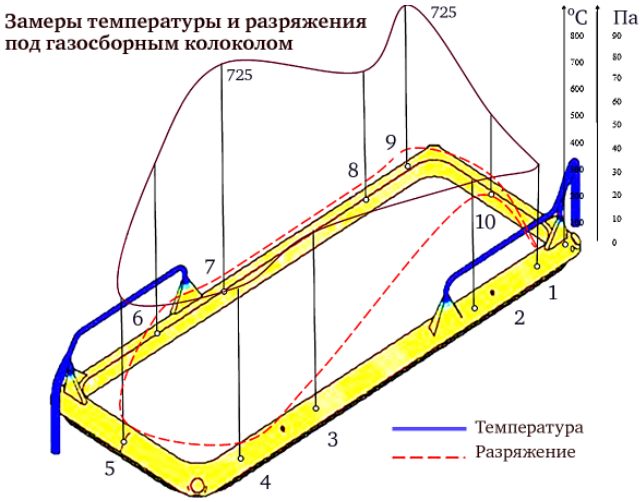


Рис. 10. Измерения температуры и разряжения под газосборным колоколом

На рис. 10 показаны измерения под ГСК: разряжение – 4–6 Па, температура газов от 300 °С в торцах до 750 °С по середине продольной стороны.

Из данных, полученных в результате выполненных замеров в ноябре 2011 г., можно сделать следующие выводы:

– количество оксида углерода, поступающего в систему организованного отсоса после дожигания, при 2-купольном системе существенно ниже, чем при 4-купольной;
– количество смолистых веществ, поступающих в систему организованного отсоса, достаточно велико как при 2-купольной, так и при 4-купольной системе газоудаления.

Следовательно, можно предположить, что температуры в зоне горения и времени пребывания газа в ней достаточно для эффективного сгорания оксида углерода при использовании 2-купольной СГУ, но недостаточно для эффективного сгорания смолистых веществ.

Таблица 2

Результаты инструментальных замеров

Ванна №	Тип СГУ	Количество ЗВ, поступающее в систему орг. отсоса после дожигания, кг/т Al	
		CO	Смолистые
575	2-купольная СГУ	5,51	1,282
503		10,65	1,46
584	4-купольная СГУ	74,95	1,895
501		26,87	1,72
512		84,10	1,7

В марте 2012 года проведен следующий этап экологической оценки технологии «ЭкоСодерберг», в рамках которого выполнены комплексные замеры выбросов загрязняющих веществ и выполнена оценка эффективности работы системы газоудаления бригады, полностью оснащенной электролизерами С8БМ (Э), работающими на экологически приемлемой технологии Содерберга. В электролизерах используется коллоидная анодная масса. Применена разработанная купольная система удаления электролизных газов с дожиганием анодных газов под газосборным колоколом и в куполе. Газосборный колокол имеет увеличенное сечение в сравнении со стандартным колоколом. Система газоудаления не предусматривает использования обычных горелочных устройств. В бригаде 20 электролизеров с 4-купольной системой газоудаления. Для дожигания выделяющихся анодных газов под ГСК подсасывается воздух. В секциях ГСК выполнены 8 отверстий диаметром 20 мм, по три отверстия по продольным сторонам, по одному с торцов электролизера. Четырехкупольная система газоудаления предусматривает установку двух пар куполов: одна пара расположена

по диагонали ванны на угловых секциях, другая находится в местах расположения лючков для выливки металла и проведения технологических замеров.

В ходе экологической оценки определено КПД укрытия бригады электролизеров С8БМ (Э) фторидным и хронометражным методами. «Фторидный» метод основывается на инструментальном определении количества фторидов, удаляемых системой газоотсоса и поступающих в аэрационный фонарь. Эффективность укрытия рассчитывается по формуле:

$$\eta_y = \frac{M_{орг}^{F_{общ}} - M_{приток\ орг}^{F_{общ}}}{(M_{ф}^{F_{общ}} - M_{приток\ ф}^{F_{общ}}) + (M_{орг}^{F_{общ}} - M_{приток\ орг}^{F_{общ}})} * 100\%,$$

где $M_{орг}^{F_{общ}}$ – выделения общего фтора в систему орг. отсоса; $M_{ф}^{F_{общ}}$ – выброс общего фтора через фонарь; $M_{приток\ орг}^{F_{общ}}$ – поступление общего фтора с приточной вентиляцией в систему орг. отсоса; $M_{приток\ ф}^{F_{общ}}$ – поступление общего фтора с приточной вентиляцией в фонарь.

По результатам измерений и анализов средневзвешенный КПД укрытия, определяемый фторидным методом, составил:

$$\eta_y = \frac{(19{,}9 + 7{,}06) - 0{,}000151}{(0{,}7 + 0{,}63 - 0{,}03058) + (19{,}9 + 7{,}06) - 0{,}000151)} * 100 = 95{,}4\%.$$

Также оценка эффективности системы газоотсоса выполнена хронометражным методом, суть которого заключается в подсчете среднеарифметического значения эффективности укрытия по отдельным электролизерам и операциям, выполняемым на них.

По результатам хронометража технологического состояния электролизеров, проведенного в соответствии с методикой [3], эффективность укрытий электролизеров составила: по фторидам – от 85,6 до 92,6 %, по анодным газам – от 92,6 до 97,1 %. Средняя эффективность укрытий составила: по фторидам – 89 %, по анодным газам – 95,4 %.

Следует отметить, что фторидный метод определения эффективности укрытия электролизера является более точным, так как основан на непосредственном инструментальном измерении уровня выбросов загрязняющих веществ.

Выводы:

1. Получены обнадеживающие результаты, характеризующие эффективность внедряемой системы газоудаления на электролизерах «Экологический Содерберг», что, в свою очередь дает, основание считать дальнейшее развитие данной системы, а также тиражирование технологии на другие предприятия компании целесообразным.

2. КПД укрытия, определенное фторидным методом, составляет в среднем 95,4 %, что близко к целевым показателям, поставленным перед началом работ по проекту, и близко к показателям эффективности укрытия на электролизерах с обожженными анодами.

3. Конструктивные решения колокола, оснащенного лючком для выливки металла, позволяют сократить выбросы загрязняющих веществ в атмосферу корпуса и в аэрационный фонарь при выполнении технологических операций по выливке металла, гашению анодных эффектов и проведению технологических замеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сокращение выбросов в атмосферу при производстве алюминия / В.С. Буркат, В. А. Друкарев. – СПб. 2005.

2. Переработка отходов алюминиевого производства /Б.П. Куликов, С. П. Истомин – Красноярск: Классик Центр, 2004. – 480 с.

3. Расчетная инструкция (методика) по определению состава и количества вредных (загрязняющих) веществ, выбрасываемых в атмосферный воздух при электролитическом производстве алюминия». СПб.: ОАО «ВАМИ». 2005 г.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ ГАЗОУДАЛЕНИЯ И ГАЗООЧИСТКИ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

В. В. Кондратьев [1], Е. Р. Шайдуллин [2], А. В. Завадяк [2], В. Н. Николаев [1]

[1] Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет, г. Иркутск, Россия

[2] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

Аннотация

Представлена аргументация актуальности снижения температуры и снижения физических объемов отходящих газов от металлургических производств. Приводится краткий обзор известных патентов по данной теме. Рассматриваются наиболее перспективные концепции для обеспечения охлаждения и уменьшения объемов нагретых газов. Приводятся результаты моделирования пилотной лабораторной установки теплообменника с достаточной площадью теплообмена и низким статическим сопротивлением. Приводится описание комплектации пилотной лабораторной установки, схемы и результаты испытаний.

Введение

В современных условиях в металлургии довольно остро стоит вопрос об охлаждении и очистке отходящих газов.

Одной из причин является необходимость соблюдать требования по охране окружающей среды. Экологическая обстановка обостряется, постоянно происходит ужесточение требований к выбросам в атмосферу [1]. Утилизация части теплоты дымовых газов позволит понизить температуру на выходе из дымовой трубы без дополнительных мероприятий и тем самым снизить тепловое загрязнение окружающей среды.

Также необходимость охлаждения газов диктуется стремлением снизить физические объемы очищаемых газов перед очисткой, а также исходя из условий обеспечения работоспособности и долговечности газоочистного оборудования. Наиболее эффективные пыле- и газоочистные аппараты нормально функционируют при температуре газов до 200–300 °С. Превышение этих значений температур свыше 400 °С может привести к необратимым деформациям металла, из которого изготовлено газоочистное оборудование, и его преждевременному выходу из строя.

Кроме этого, рукавные фильтры, наиболее широко распространенные в последние годы в технологии газоочистки, имеют жесткие ограничения по температуре очищаемых газов. Как правило, допустимая температура эксплуатации фильтровальной ткани 140–160 °С, с кратковременным допустимым значением до 170 °С продолжительностью не более 5–10 минут.

Эксплуатация фильтровальных тканей, выдерживающих температуру очищаемых газов до 240–260 °С, значительно увеличивает стоимость газоочистки, примерно на порядок, в сравнении с газоочистками, эксплуатирующими фильтровальные ткани с более низким «температурным» порогом. Кроме этого, сами газоочистные установки, эксплуатируемые в алюминиевой промышленности, требуют значительных капитальных затрат. По различным оценкам, удельные капитальные затраты составляют от 15 до 35 долл. США на 1 м^3 очищаемого газа и выше.

В то же время для стабильной технологии электролиза, т. е. эффективного отвода тепла от анодного массива и элементов конструкции электролизера, необходим достаточный объем отводимых электролизных газов и подсасываемого сквозь неплотности укрытия воздуха [2, 3]. Объем отводимой пыле- и газовоздушной смеси от электролизера в среднем колеблется от 7000 до 14000 м^3/час.

Таким образом, утилизация теплоты уходящих газов и снижение физических объемов очищаемых газов за счет снижения их температуры является одним

из возможных решений по снижению капитальных затрат на системы газоудаления и газоочистки, а также позволит уменьшить расходы на топливо и электроэнергию, обеспечит выполнение требований по охране окружающей среды.

Зависимость физического объема газов относительно объема при нормальных условиях представлена в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1

Зависимость физического объема газов от температуры

$T_г$, °C	0	10	30	50	70	80	100	120	150
$Q_{р.у.}$ в долях $Q_{н.у.}$	1,00	1,04	1,11	1,18	1,26	1,29	1,37	1,44	1,55

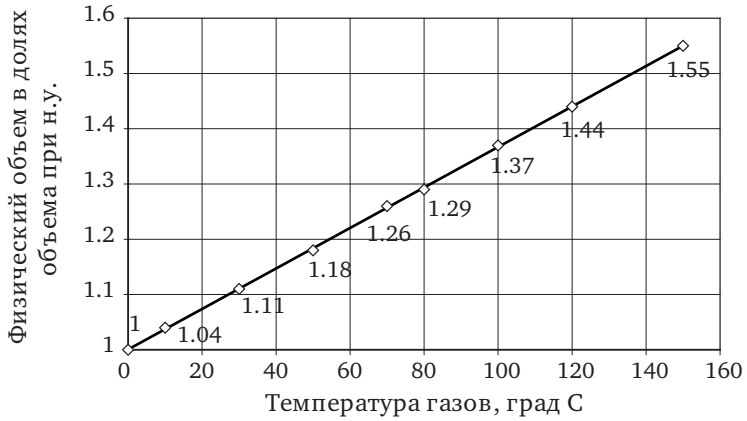


Рис. 1. Зависимость физического объема газов от температуры

Отсюда поиск технических решений, обеспечивающих снижение физических объемов очищаемых газов, а также возможность эксплуатации рукавных фильтров, рассчитанных на относительно низкую температуру эксплуатации, являются актуальными.

Основные концепции по охлаждения и снижению физических объемов отходящих газов

Анализируя патенты, опубликованные по теме снижения объемов и температуры газов, удаляемых от алюминиевых электролизеров, представляется возможным принять несколько основных концепций: а) снижение объемов газов путем их охлаждения теплопередачей через стенку, б) система охлаждения электролизных газов распылением воды в газоходе, в) двухконтурная схема удаления газов от электролизеров, г) изменение систем отвода газов, д) изменение способа отделения фторированного глинозема. К проработке была принята концепция охлаждения путем теплообмена через стенку.

Результаты моделирования теплообменника с достаточной поверхностью теплообмена и низким статическим сопротивлением

Моделирование с использованием современных программных методов [4–6] выполнено для снижения температуры газов со 150 до 120 °C с учетом необходимых условий:

– развитая поверхность теплообмена,
– достижение минимальной турбулентности потока,
– минимальное увеличение величины местных сопротивлений,
– начальная температура потока 150 °C,
– начальная скорость потока 15 м/с,
– начальная температура охлаждающей воды 25 °C.

В качестве лабораторной модели теплообменника были рассмотрены различные варианты лабораторных установок, после тщательного анализа было принято решение остановиться на модели со следующими параметрами: овальные трубы (в кол. 27 шт.) с оребрением с общей площадью теплообмена $F = 2{,}489$ м^2. Результаты моделирования представлены на рис. 2.

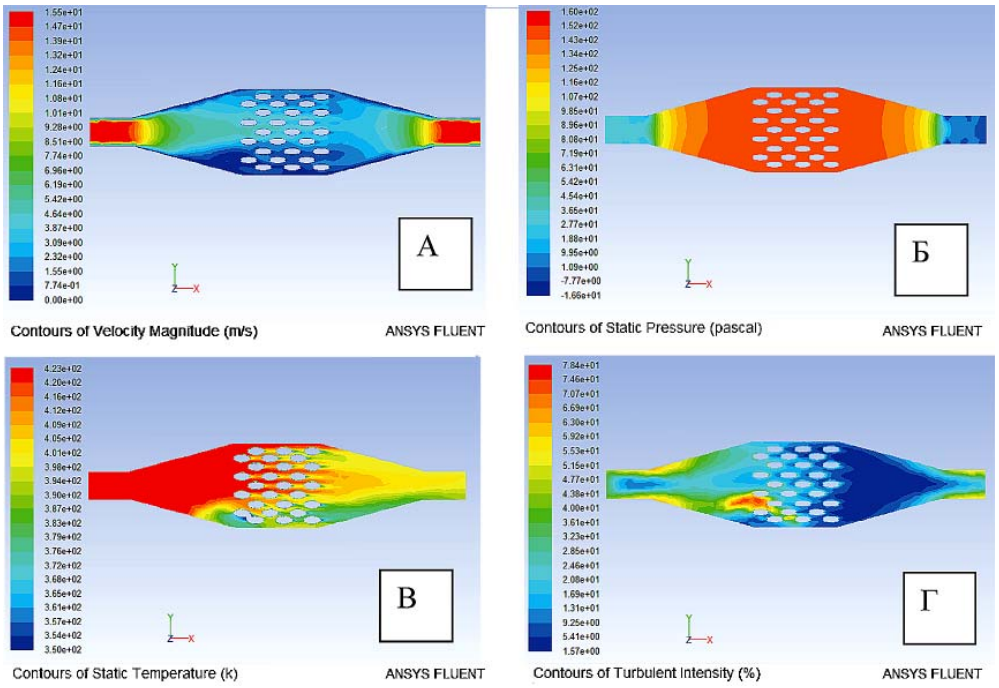


Рис. 2. Результаты моделирования системы теплообмена
(*а* – распределение скорости, м/с; *б* – распределение статического давления, Па; *в* – распределение температуры, К; *г* – распределение интенсивности турбулентности потока, %)

Таким образом, результаты моделирования позволили получить следующий результат:

- расчетное охлаждение газа $\Delta t = 31{,}1\,^{\circ}\mathrm{C}$;
- падение статического давления по тракту $\Delta p = 29{,}3$ Па.

Описание комплектации пилотной лабораторной установки

На основании расчетной модели подобраны комплектующие для пилотной лабораторной установки: газовая пушка типа BLP-73M; регулятор скорости потока типа VRS 1,5N; комплектующие для конструирования теплоизолированного газоходного тракта с возможностью течения потока в горизонтальном направлении, в направлении под углом 45° и в направлении вертикально вниз для предотвращения отложений пыли; измеритель двухканальный ТРМ 200; дифференциальный манометр для контроля скорости потока и статических давлений; прочие вспомогательные устройства (станина, узлы крепления модулей, проводка, система водопитающих и водоотводящих шлангов).

Экспериментальные данные

В ходе испытаний разработанного модуля охлаждения (рис. 3) достигнуты следующие результаты: скорость газового потока 14 м/с, начальная температура газа 159 °С, конечная температура газа 101 °С, перепад температур 58 °С (рис. 4), аэродинамическое сопротивление теплообменника 30 Па.

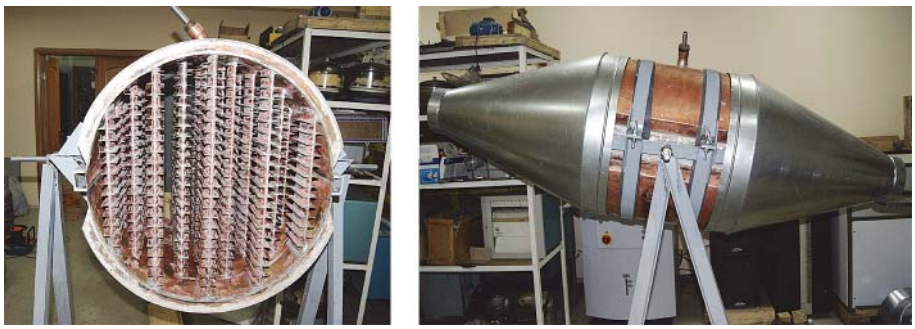


Рис. 3. Внешний вид модуля теплообмена

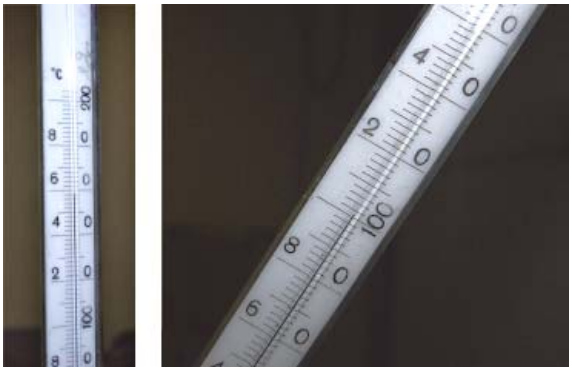


Рис. 4. Результаты натурного измерения перепада температур

Заключение

В ходе выполненной работы нами были рассмотрены различные виды теплообменников, проведен патентный поиск по теме охлаждения и снижения физических объемов отходящих газов металлургических производств, на основании которого были выявлены пять основных концепций. Также была построена численно-математическая модель для теплообменника с достаточной поверхностью теплообмена и низким статическим сопротивлением. Результаты моделирования для заданных начальных условий – скорости потока газа 15 м/с, температуры газа 150 °С и начальной температуры охлаждающей воды 25 °С – продемонстрировали наибольшую эффективность процесса для медного (алюминиевого) теплообменника с овальными трубами (в кол. 27 шт.) с оребрением с общей площадью теплообмена $F_{var3} = 2{,}489$ м^2, расчетным охлаждением газа $\Delta t = 31{,}1$ °С и падением статического давления по тракту $\Delta p = 29{,}3$ Па.

На основании расчетной модели была создана пилотная лабораторная установка и разработана система сбора данных для измерения температуры в газоходе. Проведенные испытания показали результат, превосходящий результаты моделирования, что в дальнейшем позволит интенсифицировать существующие и перспективные системы газоудаления и газоочистки промышленных предприятий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кондратьев В. В., Ершов В. А., Сысоев И. А., Чернигова А. Б., Зельберг Б. И. Технико-экологические и правовые аспекты производства алюминия. СПб.: Изд-во МАНЭБ, 2011–224 с.

2. Криворученко В. В., Коробов М. А. Тепловые и энергетические балансы электролизеров. М.: ГНТИ по черной и цветной металлургии, 1963. – 320 с.

3. Ветюков М.М., Цыплаков А. М., Школьников С. Н. Электрометаллургия алюминия и магния: Учебник для вузов. М.: Металлургия, 1987. – 320 с.

4. А. Б. Каплун, Е. М. Морозов, М. А. Олферова. ANSYS в руках инженера. – М.: УРСС, 2003. –270 с.

5. Панов Е. Н., Васильченко Т. Н., Даниленко СВ., Карвацкий А. Я. и др. Тепловые процессы в электролизерах и миксерах алюминиевого производства / Под общ.ред.. Громова Б.С. – М.: Руда и металлы, 1998. – 256 с.

6. Карвацький А. Я., Дудніков П. Й., Лелека СВ., Жученко А. І. Застосування методу граничних елементів для розв'язання тривимірних задач теплопровідності // Наукові вісті НТУУ «КПІ». –2005. –№ 5. – С. 5–13.

ПОВЫШЕНИЕ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ И РАЗРАБОТКА ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ В КИТАЕ

C. Cu

Гуйянский алюминиево-магниевый научно-исследовательский и проектный институт (GAMI), Гуйян, Гуйчжоу, КНР

Аннотация

В последние годы китайская алюминиевая промышленность столкнулась с повышением цен на электроэнергию и требованиями правительства о закрытии заводов с технологией Содерберга и малыми электролизерами с силой тока до 160 кА. Возникла насущная потребность разработки технологии с обожженным анодом и высокой силой тока 300–600 кА. Также с целью снижения энергопотребления электролизера в короткие сроки были разработаны продвинутые энергосберегающие технологии, включающие в себя новые материалы, новое оборудование и новые системы управления. Успешное применение данных технологий принесло не только экономическую выгоду, но и значительный технологический вклад в мировую алюминиевую промышленность.

Введение

Согласно отчету ведущего китайского информационно-аналитического агентства Antaike, мировое производство первичного алюминия в 2011 году составило 45 900 кт, годовой прирост производства 8,0 %, годовое потребление 45 750 кт, годовой прирост потребления 8,4 %. В Китае было произведено 19 600 кт, что составило 42,27 % от общемирового показателя. Годовой прирост производства в Китае составил 11,4 %, годовое потребление 20 050 кт, годовой прирост потребления 14,6 %. На протяжении уже 10 лет подряд Китай является крупнейшим производителем и потребителем первичного алюминия в мире.

В последние годы первичная алюминиевая промышленность Китая развивалась бурными темпами в технологическом аспекте. К концу 2011 года среднее потребление электроэнергии на тонну алюминия китайскими электролизерами составило 13 084 кВт·ч, что на 1 500 кВт·ч меньше, чем в 2001 году. Отдельные заводы достигли рекордных показателей в 12 500 кВт·ч на тонну алюминия. Тем не менее, в связи с повышением цен на электроэнергию ее доля в себестоимости электролизера превысила 40 %, что на 15 % превышает нормальный уровень, установленный европейскими странами, то есть 25 %.

Учитывая данные трудности, китайской алюминиевой промышленности приходится вести борьбу за выживание. Кроме введения интегрированного режима потребления электроэнергии для всех заводов с целью обеспечения приемлемых тарифов на электроэнергию в последнее десятилетие было принято решение о разработке и применении технологии высокоамперных ванн, характеризующихся высокой производительностью и низким энергопотреблением.

В данной работе представлен краткий обзор технических достижений в сфере повышения производительности и снижения энергопотребления электролизеров в Китае.

1. Требования к строительству алюминиевых заводов в Китае

1) Модернизация существующих заводов

С целью изменения исторически сложившегося «троекратно высокого» имиджа китайской алюминиевой промышленности (высокий уровень выбросов, высокое энергопотребление, высокий расход сырья) правительство Китая начиная с 90-х годов прошлого века начало вводить следующие принудительные меры:

1) В конце 1999 г. правительство постановило отказаться от применения устаревшей технологии Содерберга. Все заводы, работающие по технологии Содерберга в Китае, были закрыты до 2005 г., таким образом, постановление было выполнено в течение 5 лет.

2) В 2007 г. Китай начал проводить политику закрытия заводов с малыми электролизерами с обожженными анодами до 160 кА. Данная процедура была проведена в три этапа: первый – электролизеры до 80 кА, второй – до 100 кА (до 2010 г.) и третий – до 160 кА.

3) В 2007 году правительство Китая ввело в действие «Условия доступа в алюминиевую промышленность», согласно которым каждый модернизированный завод должен использовать электролизеры с обожженными анодами мощностью более 200 кА, с потреблением энергии менее 13500 кВтч на тонну алюминия, частотой анодного эффекта менее 0,08 цикл/ванна-день и удельным расходом анода ниже 410 кг на тонну алюминия.

Что касается модернизации малых электролизеров с обожженными анодами, технологические решения, принятые в Китае, включают в себя: непосредственное усиление тока на 5–10%, усиление тока на 20 через выпрямитель и усиление тока на 5–8% путем увеличения плотности тока при помощи использования больших анодов, замена электролизеров на более мощные в существующих корпусах, модернизация систем электроснабжения, улучшение схем расположения ошиновки, доработка систем газоочистки и прочей модернизации.

После принятия данных мер китайские заводы добились производительности в 250 кт в 2011 году по сравнению с 39 кт в 2002 году, то есть пятикратного увеличения данного показателя за последние десять лет. Кроме того, улучшились и прочие производственные показатели, в частности, сократилось количество выбросов. Китайская алюминиевая промышленность достигла впечатляющих результатов и по праву заслужила внимание мировой общественности.

Рост показателей китайской алюминиевой промышленности представлен в нижеследующей таблице.

Таблица 1

Сравнение основных производственных показателей электролизеров Содерберга, малых и больших электролизеров с обожженными анодами в Китае

Тип электролизера	Сила тока, кА	Напряжение, В	Выход по току, %	Потребление электроэнергии, кВт·ч·кг$^{-1}$	Выбросы фтора, кг/т	Производительность, тонн в год
Содерберг	60–106	4,3–4,4	86–90	13,9–15,0	18–23	20–30
Малые с обожженным анодом	114–200	4,1–4,2	90–92	13,2–13,9	< 1	60–100
Большие с обожженным анодом	280–500	3,7–4,0	92–95	12,5–13,0	< 0,7	> 300

2) Новые или расширяющиеся заводы

Для новых и расширяющихся заводов важнейшим аспектом является окупаемость, причем в кратчайшие сроки. Поэтому в Китае существуют нормативы по соответствию производительности и силы тока для оценки экономической привлекательности нового завода.

Таблица 2

Оценка критериев рентабельности для нового завода

Тип электролизера	Модернизация	Новый завод			
	Малый	Малый	Средний	Большой	Очень большой
Производительность, (кт/год)	≥ 100	100–150	150–250	250–300	300–500
Сила тока (кА)	> 160	200–240	300–350	350–400	≥ 400

На сегодняшний день производительность новых заводов в Китае составляет 300 кт в год с каждой серии. 15 заводов смогли добиться производительности в 600 кт в год, а производительность самого большого завода составила 1 790 кт в год в 2011 году. Алюминиевый завод компании Vedanta в Индии, построенный по проекту GAMI, добился производительности в 1 250 кт в год в 2010 году.

Кроме того, новый стандарт регламентирует максимальное потребление электроэнергии для новых заводов на уровне до 12500 кВт·ч/т, и допустимый объем выбросов в виде газов, жидкостей и твердых веществ.

2. Источники новых технологий на китайских заводах

Возможность быстрого технического развития китайских заводов была обусловлена следующими факторами:

1) Развитие современных прикладных компьютерных технологий, позволившее моделировать технологические процессы и оптимизировать технические решения, принимая во внимание поля (электрическое, тепловое, магнитное, силовое) электролизеров, и заложившее надежное основание для разработки и внедрения больших электролизеров с обожженными анодами и силой тока 300–500 кА.
2) Разработка и применение автоматизированных систем обслуживания электролизеров, адаптирующихся под качество сырья (глинозем, аноды и т.д.) и особенности технологии, оказавшее поддержку в достижении требуемых производственных показателей.
3) Применение технологий сохранения энергии, позволившее улучшить показатели энергосбережения и сократить количество выбросов.
4) Конкурентная среда на рынке поставщиков сырья, производителей оборудования и строительных компаний в Китае, позволившая заводам сократить сроки строительства, улучшить качество и снизить издержки.

Таблица 3.1

Сравнение объемов инвестиций и сроков строительства между Китаем и западными странами

Страна	Инвестиции для модернизации	Инвестиции для расширения	Инвестиции для нового завода	Срок строительства
Европейские и Американские страны	< 1000 USD/т	2500–3500 USD/т	3500–4500 USD/т	2–3 года
Китай	< 800 USD/т	1600 USD/т	2400 USD/т	1–1,5 года

Благодаря данным условиям практически все старые заводы в Китае подверглись модернизации и расширению производства. Соответственно, за последние годы улучшились их показатели экономии от масштаба и конкурентоспособности.

В нижеследующей таблице указаны связанные с алюминиевой промышленностью продукты, произведенные в Китае за 2010 год.

Таблица 3.2

Место, занимаемое в мировой промышленности продуктами, произведенными в Китае за 2010 г., в кт

Страна	Бокситы	Глинозем	Хим. глинозем	Первичный алюминий	Продукция из алюминия	Углеродная продукция	Вторичный алюминий	Фторид алюминия
Мир	211000	84710	4738	40420	66650	15500	10030	14100
Китай	31450	28960	884	16190	20260	8530	4000	6900
Доля	14,9%	34,2%	18,7%	40,07%	30,4%	54,0%	39,9%	49%
Место	1	1	1	1	1	1	1	1

3. Разработка высокоэффективных технологий энергосбережения в Китае

3.1. Потенциал энергосбережения алюминиевого электролизера

Теоретически, исходя из закона Ома и формулы расчета энергопотребления в реакции электролиза:

$$W = 2{,}98\,V/\eta = 2{,}98(I \times R)/\eta \qquad (1)$$

Таким образом, энергосбережение может достигаться снижением V или R либо повышением выхода по току η электролизера.

Для наглядности анализа потенциала энергосбережения электролизера можно воспользоваться следующим рисунком:

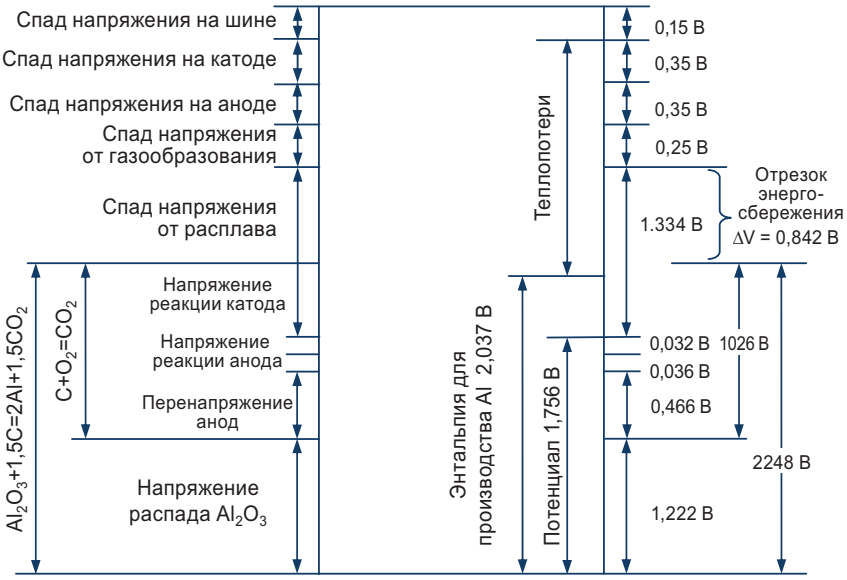


Рис. 1. Напряжение и энергетический баланс электролизера АР30

Как видно из рис. 1, напряжение, требуемое для работы электролизера:

$$V_{экв.\ для\ алюминия} + V_{от\ газообразования} + V_{анодное} + V_{катодное} + V_{ошиновки} = 3{,}348\ В$$

Также минимальное напряжение для реакции между анодами и катодами:

$$V_{распада} + V_{перенапряжения\ анода} + V_{реакции\ анода} + V_{реакции\ катодов} - V_{экв.\ для\ алюминия} = 2{,}248 - 1{,}756 = 0{,}492\ В$$

Учитывая, что каждый 1 см расстояния анод-катод соответствует падению напряжения 0,3–0,492 В, теоретическому расстоянию 1,6 см. Принимая во внимание падение напряжения от газообразования (обычно 0,17–0,25 В), теоретический минимум расстояния анод-катод составляет около (0,492+0,17~0,25)/0,3 = 2,2~2,47 см.

Как видно из расчета энергетического баланса, для поддержания электролизером теплового баланса, необходимого для нормальной работы, падение напряжения от расплава 1,334 В (что соответствует расстоянию 4,45 см) должно включать в себя 1,334 – 0,492 = 0,842 В (что соответствует расстоянию 2,8 см) для покрытия теплопотерь от кожуха электролизера, обеспечения теплоизоляции и компенсации расхода энергии от колебания уровня металла.

Следовательно, указанные на рис. 1 падения напряжения из-за расплава 0,842 В и газообразования 0,25 В могут рассматриваться как потенциальные источники энергосбережения в работе алюминиевого электролизера.

3.2. Подходы к энергосбережению в алюминиевом электролизере

Движение электролита между катодом и анодом алюминиевого электролизера имеет следующие черты.

Как показано на рис. 2, существует минимально эффективное расстояние анод-катод, т. н. «расстояние нагрева», необходимое для поддержания электрохимической реакции и теплового баланса электролизера, «расстояние газообразования» при котором происходит отвод газа и «расстояние флуктуации» и при котором возникают флуктуации на поверхности жидкого металла под действием электромагнитного поля. Концентрация алюминия различна в разных частях расплава: чем ближе к слою жидкого алюминия, тем выше концентрация, то есть при сильных флуктуациях поверхности металла происходит потеря алюминия из-за вторичной реакции.

Также в соответствии с формулой теплового баланса профессора Шень Шийиня [1]:

$$V_{рабочее} = \alpha_{распада} \cdot \eta + V_{теплопотерь} + V_{системы} \quad (2)$$

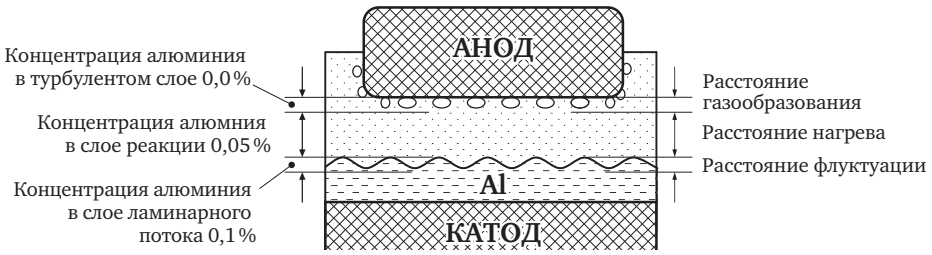


Рис. 2. Схема движения электролита/металла и концентрации алюминия между катодом и анодом

При сокращении рабочего напряжения электролизера (например, при сокращении расстояния анод-катод), если напряжение теплопотерь и системы (включая анод, катод, ошиновку и т.п.) не изменится, то выход по току сократится.

Формула для подсчета выхода по току [2]:

$$CE\ (\%) = 100 - 219\, d_{en}^{-1} \cdot D_{me}^{0,67} \cdot \mu^{-0,5} \cdot u_e^{-0,83} \cdot d^{-0,17} \cdot \rho^{1,5} \cdot C_{Al}\ (1 - f). \qquad (3)$$

Где CE – выход по току, %;

d_{en} – плотность тока на катоде, кА/м^2;

μ – вязкость электролита;

u_e – скорость потока электролита относительно жидкого металла, м/с;

d – расстояние анод-катод, м;

ρ – плотность электролита, кг/м^3;

C_{Al} – концентрация алюминия в электролите;

f – коэффициент концентрации металла.

Ниже показана зависимость кривых выхода по току от различных факторов.

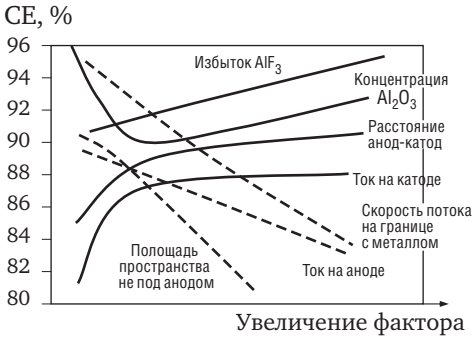


Рис. 3. Зависимость выхода по току от различных факторов

Как следует из данного анализа, существует 5 основных подходов к энергосбережению в эксплуатации алюминиевых электролизеров:

Подход 1: Сокращение напряжения по закону Ома на различных проводящих частях электролизера, таких как ошиновка, катод, анод и т. д.

Подход 2: Увеличение проводимости электролита и сокращения падения напряжения при проходе тока через электролит.

Подход 3: Уменьшение газообразования снизу анода, снижение сопротивления газового слоя.

Подход 4: Снижение уровня флуктуаций на поверхности металла и уменьшение расстояния анод-катод.

Подход 5: Улучшение качества сырья и применение сложных технологий автоматизации для повышения выхода по току.

3.3. Этапы технологического развития технологий энергосбережения алюминиевых электролизеров в Китае

Технологии энергосбережения алюминиевых электролизеров в Китае развивались в четыре этапа: технология Содерберга, обычные электролизеры с обожженными анодами, энергосберегающие электролизеры с обожженными анодами и экологически чистые электролизеры с обожженными анодами.

Этапы развития представлены на нижеследующей схеме.

Рис. 4. Этапы технологического развития технологий энергосбережения алюминиевых электролизеров в Китае

4. Обзор высокоэффективных технологий энергосбережения алюминиевых электролизеров в Китае

4.1. Технология оптимизации физического поля

Развитие современных технологий компьютерного моделирования, в частности, такого программного обеспечения, как ANSYS, MARC, ADINA и т. д., применяемого для моделирования физических полей (электрического, теплового, магнитного, течения, силового), обеспечило надежную основу для успешного проектирования высокопроизводительных энергосберегающих электролизеров с силой тока 300–500 кА.

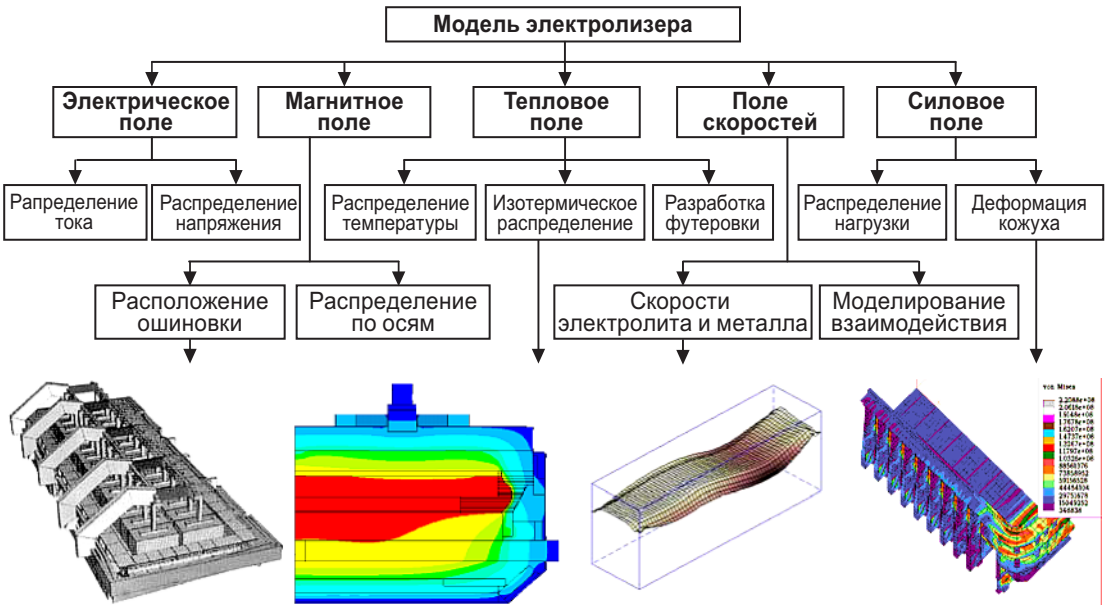
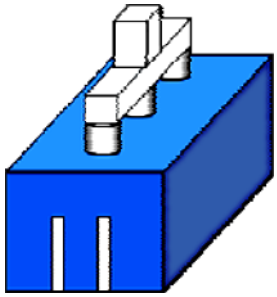


Рис. 5.Программное обеспечение для проектирования высокопроизводительных электролизеров

4.2. Анод с прорезями



Анод с прорезями был впервые предложен Р. Шехаром и соавторами в 1990 г. Они провели водное моделирование, которое показало, что прорези позволяют уменьшить пенообразование и улучшить подачу глинозема в пространство между анодом и катодом.

Нижняя часть анода прорезается вдоль или поперек, чаще всего вдоль. Результаты сравнительных испытаний на электролизерах с силой тока 300 кА показывают, что напряжение снижается примерно на 41 мВ при использовании анодов с прорезями.

4.3. Графитизированный катод

Катодные блоки, применяемые для электролиза алюминия, в основном делятся на три типа: антрацитные, графитовые и графитизированные.

Таблица 5

Сравнение качественных показателей различных типов катодных блоков

Материал	Антрацит	10% графит	30% графит	50% графит	100% графит	Графитизированные
Сопротивление, $\mu\Omega\cdot$м	55–60	42–45	33	30	20	8–14
Теплопроводность, Вт/m·k	8	10	14	18	31	73
Цена, USD/т	370	540	1100	1540	1800	2600

По результатам 2-летних испытаний на электролизерах AP18, опубликованных компанией Pechiney, падение напряжения на катоде с 10–15% графита на 15–20 мВ меньше, чем на антрацитном катоде, на катоде с 30% графита – на 45 мВ меньше, чем на антрацитном катоде.

В Китае электролизеры на 230 кА с катодными блоками, содержащими 40–50% графита, сократили падение напряжения на 50 мВ по сравнению с электролизерами с катодными блоками, содержащими 10% графита. Электролизеры на 300 кА с графитизированными катодными блоками сократили падение напряжения на 80 мВ по сравнению с электролизерами с катодными блоками, содержащими 10% графита.

Однако на существующих заводах относительно низкая плотность тока на аноде 0,69–0,74 А/см^2, поэтому нижняя часть электролизера при переходе на графитизированные катодные блоки несколько охлаждается. Следовательно, графитизированные катодные блоки следует с осторожностью применять на электролизерах с плотностью тока на аноде ниже 0,8 А/см^2. Кроме того, графитизированные катодные блоки характеризуются пониженным коэффициентом теплового расширения (<0,25%), поэтому во избежание раннего повреждения футеровки рекомендуется применение холодной набивной массы с низким показателем усадки при обжиге (<0,15%).

4.4. Модернизация формы катода

В последние годы в Китае было зарегистрировано несколько патентов касательно формы катода.

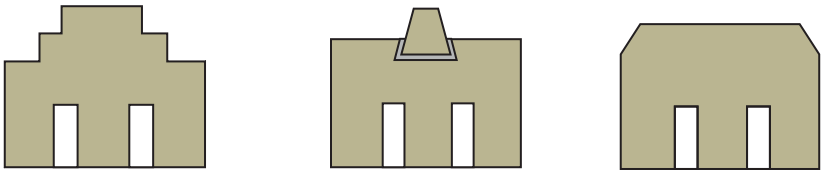


Рис. 6. Запатентованные в Китае модернизированные формы катодов

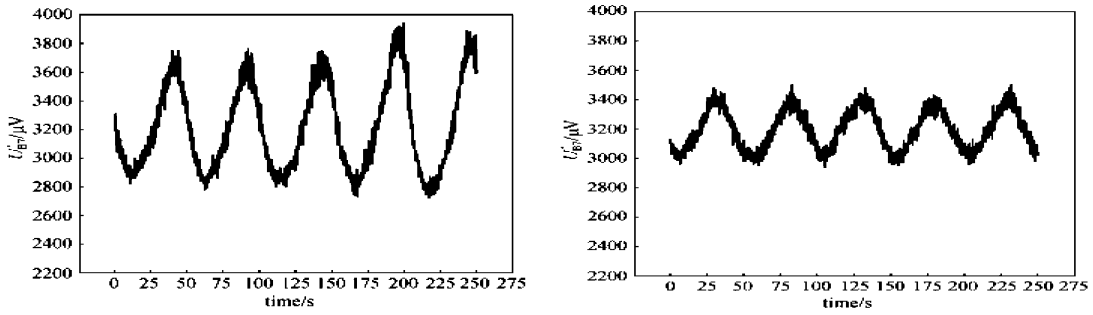
Технология катодов модернизированной формы опирается на теорию препятствования кругового движения жидкого металла в электролизере. В результате сокращается скорость потока, уменьшаются флуктуации на поверхности металла, улучшаются показатель динамической стабильности алюминиевого электролизера. Применение катодов модернизированной формы на китайских алюминиевых заводах дало отличные результаты, сократив энергопотребление на 500–1000 кВт·ч/т.

Уровень флуктуаций до и после перехода на катод модернизированной формы представлен в нижеследующей таблице.

Таблица 6

Результаты испытаний катодов модернизированной формы на электролизерах с силой тока 168 кА в Китае [3]

Тип катода	Метод тестирования	Цикл флуктуации	Длина волны флуктуации	Средняя скорость	Амплитуда флуктуации металла
Модернизированный	Скачки напряжения на штангах	50 с	6 м	12 см/с	3 мм
Обычный		50 с	6 м	19 см/с	12 мм



a) обычный катод *b) катод модернизированной формы*

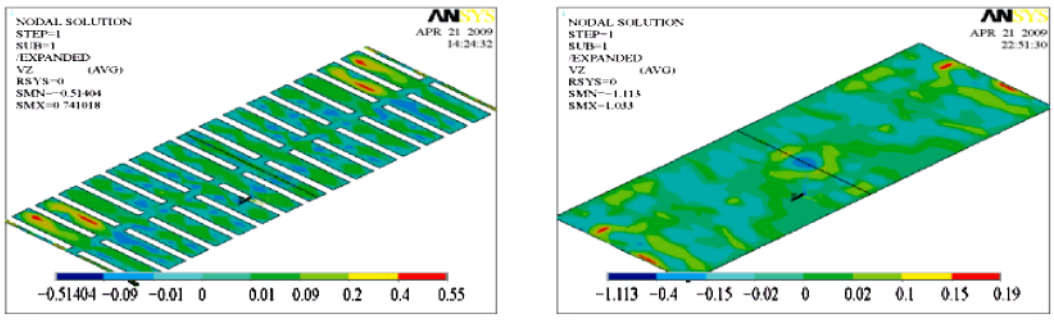
Рис. 7. Кривые скачков напряжения на штангах в зависимости от типа катода

4.5. Электролизеры с дренированным катодом

Дренированный катод произошел от «грибовидного» графитного катода с покрытием из TiB_2, впервые опробованном на заводе Mead компании Kaiser, США. В 1986 г. на заводе компании Comalco в Австралии проводились промышленные испытания дренированного катода с покрытием из TiB_2 на электролизере с силой тока 92,5 кА, однако срок службы составил всего 700 дней, и развития технологии не произошло.

В 2009 г. компания Chalco успешно разработала новую технологию дренированного катода с композитными катодными блоками из TiB_2-C, сетчатыми бороздками, и резервуаром для металла на поверхности катода. Применение катода данного типа позволило сократить напряжение электролизера до 3,75 В и потребление электроэнергии на 800–1000 кВт·ч/т в основном благодаря улучшенной смачиваемости композитных катодных блоков из TiB_2-C, сокращению скорости движения металла из-за формы дренированного сетчатого катода и обеспечению соответствующего уровня металла в резервуаре катода для равномерного распределения тока. Данная технология дает возможность улучшить динамическую стабильность электролизера и сократить расстояние анод-катод.

Ниже представлены результаты моделирования скорости движения жидкого металла по оси Z для обычного и дренированного анода.



(e) sectional view of Z velocity of aluminum of new type cathode cells

(f) sectional view of Z velocity of aluminum of traditional cathode cells

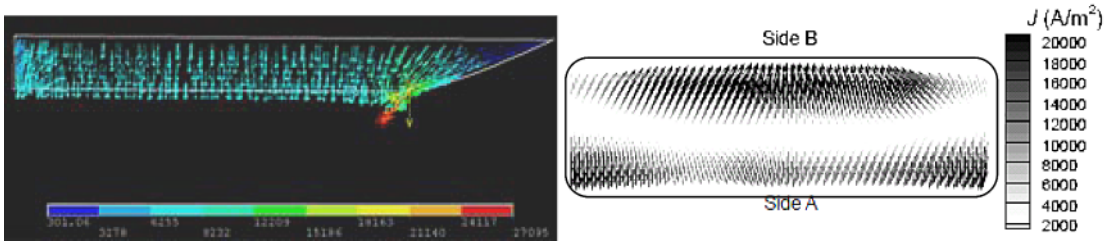
e) дренированный катод *f) обычный катод*

4.6. Уменьшение горизонтального тока

Негативные последствия возникновения горизонтального тока в электролизере включают в себя:

1) изменение магнитного поля, меняющее характер динамического движения внутри электролизера;

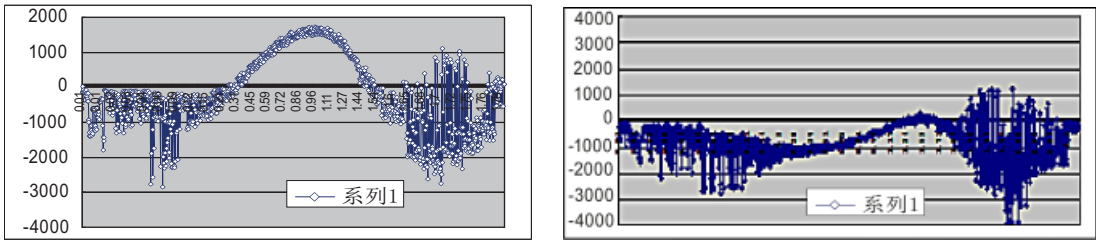
2) неравномерность распределения тока внутри электролизера, приводящая к нестабильности формы жидкого металла и нестабильной работе электролизера.



a) Модель распределения горизонтального тока *b) Распределение горизонтального тока в разрезе*

Рис. 8. Распределение горизонтального тока в электролизере

Китайским специалистам удалось снизить горизонтальный ток (Jy) на 50 % путем изменения формы катодного стержня и соединения между блюмсом и катодным блоком. Теоретически с помощью данных мер можно уменьшить падение напряжения примерно на 100 мВ.



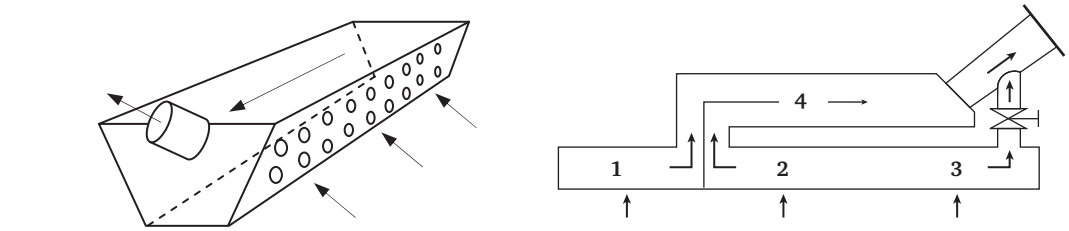
a) Обычный электролизер $J_y = 1740$ A/m^2 *b) Модернизированный блюмс* $J_y = 871$ A/m^2

Рис. 9. Распределение горизонтального тока на обычном электролизере и на электролизере с модернизированным катодным стержнем

4.7. Технологии сегментного газоулавливания и высокоэффективной газоочистки

1) Сегментная система газоулавливания

В традиционном электролизере с обожженными анодами применяется трапециевидный газосборный колокол с одинаковыми, равномерно расположенными отверстиями. Данная конструкция колокола приводит к образованию отрицательного давления внутри него, что усиливает мощность газоотводящего вентилятора, в отдельных случаях настолько, что нарушается равномерность распределения тепла в электролизере. Поэтому китайские заводы перешли к применению сегментной системы газоулавливания.



a) трапециевидный газосборный колокол *b) сегментный газосборный колокол*

Рис. 10. Схема различных систем газоулавливания

Сегментная система газоулавливания имеет следующие преимущества: равномерный и контролируемый поток газа внутри колокола и низкий перепад давления в системе газоотвода.

2) Высокоэффективная система газоочистки

Сухая технология газоочистки, основанная на абсорбции HF свежим глиноземом, позволяет снизить выбросы HF до ≤1 мг/м^3. Выбросы пыли могут быть снижены до ≤5 мг/м^3, что достигается посредством повышения эффективности пылеулавливания путем применения технологий автоматического питания глинозема, высокоэффективных мешотчатых фильтров, систем пылеочистки и т. д.

4.8. Системы автоматизации с высоким выходом по току

Высокая производительность и энергосбережение алюминиевых электролизеров зависят от оптимального контроля сырья и электротеплового баланса. Ниже приведены две схемы оптимизации производства, разработанные и внедренные институтом GAMI:

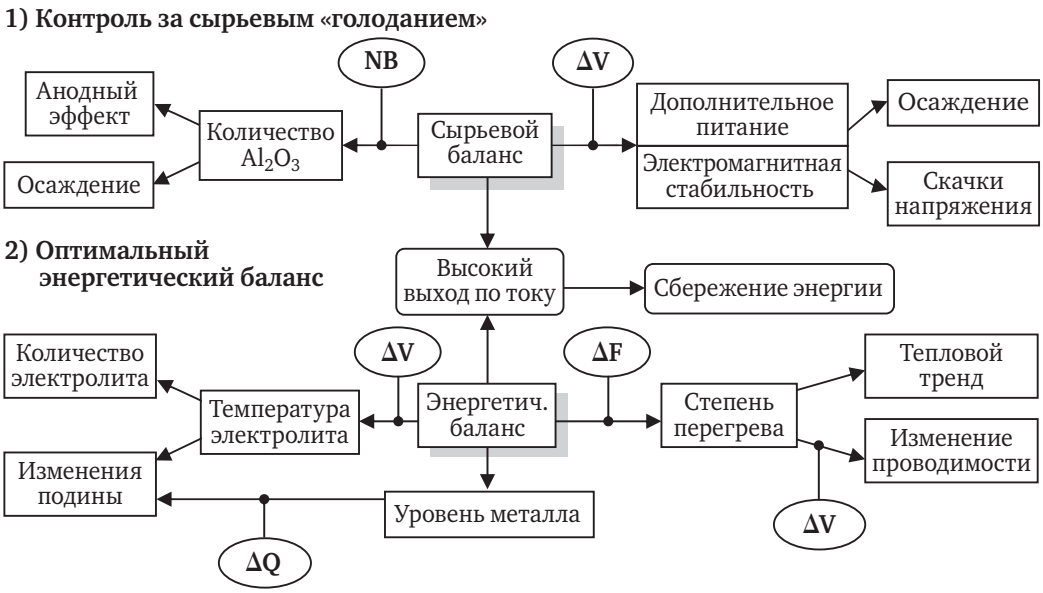


Рис. 11. Схемы автоматизированного контроля сырьевого и энергетического баланса

Сырьевой баланс является неотъемлемой частью оптимального контроля и заключается, прежде всего, в контролировании подачи глинозема. Необходимо обеспечить подачу соответствующего количества глинозема для производства алюминия и в то же время избежать подачи глинозема сверх нормы, что достигается настройкой интервалов питания. Второй неотъемлемой частью оптимального контроля является энергетический баланс, заключающийся в поддержании оптимальной температуры и улучшения выхода по току путем подбора соответствующих параметров расстояния анод-катод, уровня металла и количества AlF_3. Практика показывает, что эффективная оптимизация позволяет повысить выход по току на 1–2,5 %.

4.9. Пуск/отключение электролизера без отключения электроэнергии

В традиционной технологии электролиза алюминия пуск и отключение электролизера производились только при отключении всей серии. Подобное отключение влекло за собой ряд негативных эффектов, в том числе: резкие перепады нагрузки на электросети и подстанции, уменьшение производительности, пассивное потребление электроэнергии серией, сокращение срока службы электролизеров и т. д.

В 2009 г. институт GAMI разработал переключающее устройство, внедренное компанией Chalco на электролизерах с силой тока 160–500 кА. Данное устройство обеспечивает безопасный, надежный и быстрый процесс пуска/отключения электролизера без отключения электроэнергии.

Заключение

Китайская алюминиевая промышленность столкнулась с рядом проблем, в том числе с уменьшением прибыли, что заставило Китай отказаться от устаревших технологий, таких как электролизеры Содерберга и малые электролизеры с обожженными анодами с силой тока менее 160 кА, разработать большие электролизеры с силой тока 300–500 кА и внедрить технологии энергосбережения. Были получены впечатляющие результаты.

Теоретически потенциал энергосбережения алюминиевых электролизеров еще не исчерпан, и ожидается внедрение новых технологий по результатам практических испытаний. Все новые энергосберегающие технологии на китайских алюминиевых заводах имеют свои уникальные особенности и позволяют в той или иной мере снизить энергопотребление. В настоящее время китайскими заводами был достигнут показатель 12500 кВт·ч/т, что представляет собой достижение мирового уровня. Технология электролизеров с силой тока 400–500 кА уже надежно отработана в Китае, в ближайшем будущем планируется запуск электролизеров с силой тока 600 кА. Постепенно китайская алюминиевая промышленность сможет достичь показателя энергопотребления 12000 кВт·ч/т, придерживаясь общемирового уровня или даже превосходя его.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aluminum Production Technology with Pre-baked Pots, Edition 3, Zhuxian Qiu;

2. Current Efficiency at 160 kA Pre-baked Pot Area, The Chinese Journal of Nonferrous Metals, Issue 2 of Vol. 2.

3. Energy Saving Mechanism of 168 kA New Type Cathode Aluminum Reduction Cell, CIESC Journal, Issue 11 of Vol. 60, Ziqian Wang, Yanli Jiang and Feng Naxiang.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛОЖЕНИЯ АНОДНОЙ РАМЫ НА ЗАПАС МГД-СТАБИЛЬНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА С-8БМЭ

В. В. Пингин, Я. А. Третьяков, Е. Ю. Радионов, А. А. Губин

ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

Введение. Общая формулировка проблемы

На сегодняшний день на ОАО «РУСАЛ-Красноярск» происходит перевод электролизеров С-8БМ на экологически приемлемые электролизеры С-8БМЭ.

В процессе эксплуатации на электролизерах С-8БМЭ при повышенной силе тока (175 кА) и достаточно низком уровне металла (25 см) было замечено, что не за долго до проведения операции по перетяжки анодной рамы с различным шагом перетяжки в верхним и нижнем положением, наблюдалось повышение шума вплоть до наступления МГД-нестабильности на ванне.

Перетяжка анодной рамы – одна из основных технологических операций по обслуживанию алюминиевых электролизеров с верхним токоподводом. Основной смысл данной операции заключается в подъеме анодной рамы с нижнего положения, где рама оказывается в результате постепенного расхода анода, в верхнее. Величина, характеризующая разницу между нижним и верхним положением анодной рамы, называется шагом перетяжки. Обычно размер шага перетяжки, нижнее и верхнее положения анодной рамы устанавливаются опытным путем с учетом скорости расхода анода и экономии кранового времени.

Проведенный литературный обзор не выявил никаких исследований, посвященных вопросу влияния перетяжки анодной рамы на величину запаса МГД-стабильности.

Сотрудниками ООО «РУСАЛ ИТЦ» были проведены расчеты и измерения по определению влияния положения анодной рамы на МГД-стабильность электролизера Содерберг на примере ванн типа С-8БМЭ.

Проведение расчетов

Для анализа влияния положения анодной рамы на МГД стабильность электролизера были проведены расчеты МГД электролизера С-8БМЭ. Расчет выполнялся в программе Blums V5.07. Данная компьютерная программа проверена на адекватность получаемых результатов путем сравнения расчетных данных с реальными замерами на электролизерах ОК «РУСАЛ».

Для расчета магнитного поля и МГД-параметров работы ошиновка электролизера была представлена в виде бесконечно тонких проводников. В задаче учитывалось влияние ферро магнитных масс. При выполнении расчета для большей точности степень дискретизации ферромагнетиков задавалась равной 9 по шкале с максимальной градуировкой 10. Также при расчете учитывалось влияние соседних ванн, межкорпусной ошиновки и соседнего ряда электролизеров. Ниже на рис. 1 представлена расчетная модель электролизеров С-8БМЭ.

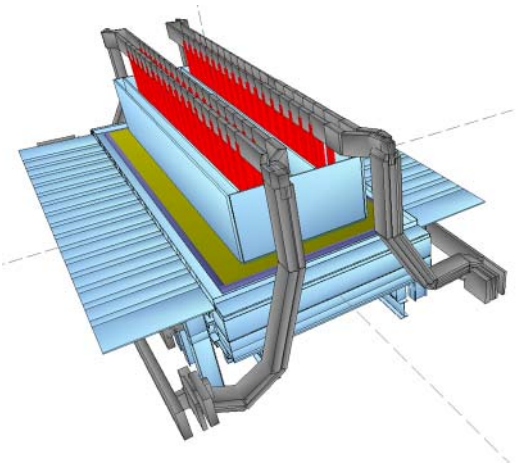


Рис. 1. Модель электролизера С-8БМЭ

Полученные результаты представлены в виде карт запаса МГД-стабильности.

Нижнее положение анодной рамы

МПР, см (напряжение, В)	Уровень металла, см				
	24	**25**	**26**	**27**	**28**
2.99 (3.80)					
3.2 (3.87)					
3.41 (3.95)					
3.62 (4.02)					
3.83 (4.09)					
3.83 (4.09)					

– незатухающие колебания; – затухающие колебания

Запас МГД-стабильности В (мВ): 4,5–3,95 = 0,55 В **(550 мВ)**

Верхнее положение анодной рамы

МПР, см (напряжение, В)	Уровень металла, см				
	24	**25**	**26**	**27**	**28**
2.99 (3.80)					
3.2 (3.87)					
3.41 (3.95)					
3.62 (4.02)					
3.83 (4.09)					
3.83 (4.09)					

– незатухающие колебания; – затухающие колебания

Запас МГД-стабильности В (мВ): 4,5–3,87 = 0,63 В **(630 мВ)**

Среднее положение анодной рамы

МПР, см (напряжение, В)	Уровень металла, см				
	24	**25**	**26**	**27**	**28**
2.99 (3.80)					
3.2 (3.87)					
3.41 (3.95)					
3.62 (4.02)					
3.83 (4.09)					

– незатухающие колебания; – затухающие колебания

Запас МГД-стабильности В (мВ): 4,5–3,8 = 0,7 В **(700 мВ)**

Из полученных результатов видно, что наибольший запас МГД-стабильности электролизер С-8БМЭ имеет в среднем положении анодной рамы (700 мВ), а наименьший – в нижнем положении (550 мВ). В верхнем положении анодной рамы запас МГД-стабильности электролизера составил 630 мВ.

Выполнение измерений по определению запаса МГД-стабильности.

Определение влияния положения анодной рамы на запас МГД-стабильности электролизера С-8БМЭ проводилось при различных положениях анодной рамы на стабильно работающих электролизерах корпусов 5, 6 и 3 ОАО «РУСАЛ-Красноярск» со средним сроком службы 1–1,5 года.

Перед началом эксперимента на электролизере с помощью лазерного дистанц. метра Fluke 416D было определено первоначальное положение анодной рамы, а также проведены подготовительные операции.

Определение запаса МГД-стабильности выполнялось согласно следующей методике.

Запас МГД-устойчивости определяется по «критическому» напряжению, методом ступенчатого опускания анодного массива. При этом возникают гармонические колебания напряжения на электролизере частотой ~0,01–0,05 Гц и амплитудой ~50–80мВ. Опускание производится ступенчато, примерно по 5–10 секунд.

По результатам исследований была определена зависимость влияния положения анодной рамы на запас МГД-стабильности электролизера С-8БМЭ и влияние положения анодной рамы на порог МГД-устойчивости электролизера С-8БМЭ (см. рис. 2 и 3).

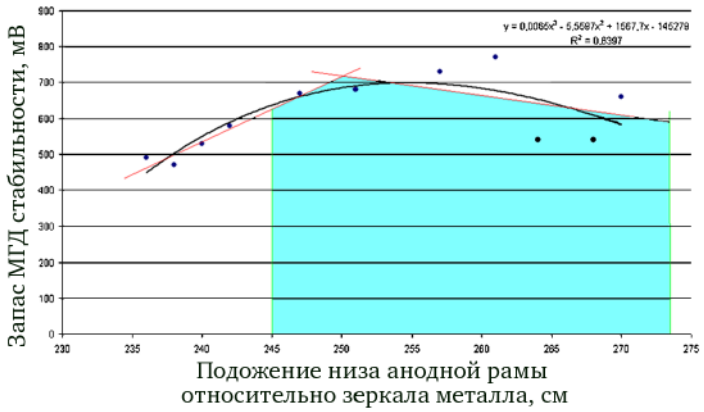


Рис. 2. Влияние положения анодной рамы на запас МГД-стабильности электролизера С-8БМЭ

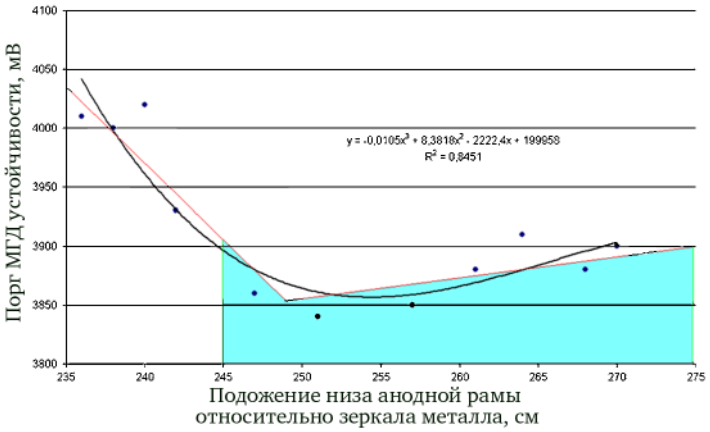


Рис. 3. Влияние положения анодной рамы на порог МГД-устойчивости электролизера С-8БМЭ

Электролизеры с положением анодной рамы перед перетяжкой 58 см от анодного кожуха будут работать более стабильно, чем электролизеры с положением анодной рамы перед перетяжкой 48 см.

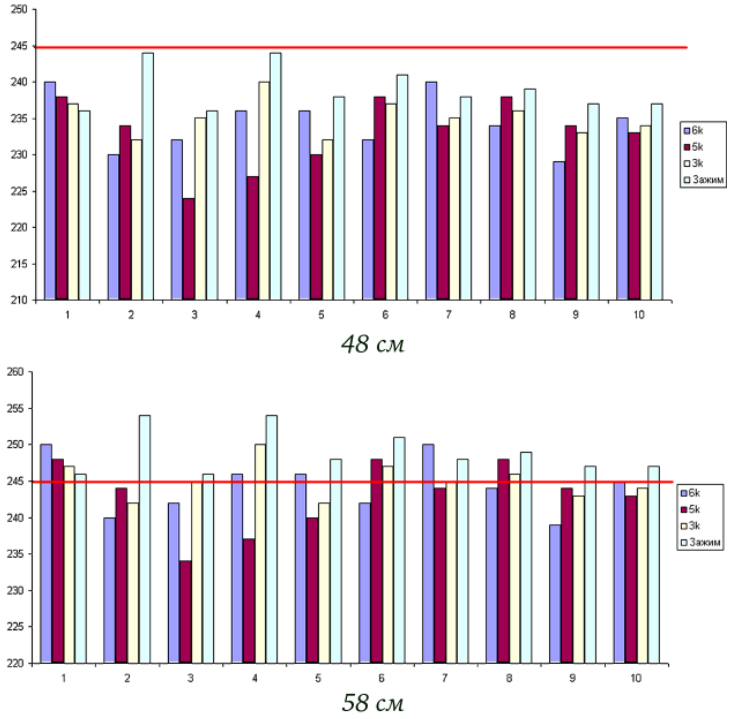


Рис. 4. Расстояние от расплава до низа анодной балки в корпусах 3, 5, 6 при нижнем положении рамы перед перетяжкой 48 и 58 см относительно анодного кожуха

Выводы:

1. Исследования показали, что на электролизерах С-8БМЭ, эксплуатируемых на повышенной силе тока (175 кА) и низком уровне металла (25 см), существенное влияние на запас МГД-стабильности оказывает положение анодной рамы относительно зеркала катодного металла.
2. Результаты расчетов показали, что наибольший запас МГД-стабильности электролизер С-8БМЭ имеет при среднем положении анодной рамы (700 мВ), наименьший запас МГД-стабильности – в нижнем положении анодной рамы (550 мВ).
3. Полученные результаты расчета коррелируются с данными измерений. В обоих случаях электролизер имеет наибольший запас МГД-стабильности при среднем положении анодной рамы, а наименьший – в нижнем положении.
4. Положение анодной рамы относительно зеркала металла на электролизерах С-8БМЭ перед перетяжкой варьируется на 10–15 см, что составляет практически половину шага перетяжки.
5. Оптимальное значение порога МГД-стабильности электролизера С-8БМ соответствует положению анодной рамы на уровне 250–255 см относительно зеркала металла.
6. Существенное снижение порога МГД-стабильности электролизера С-8БМ начинается при опускании анодной рамы ниже 245 см относительно уровня зеркала металла.
7. При увеличении уровня анодной рамы наблюдается медленное снижение порога МГД-стабильности электролизера, однако влияние увеличения уровня значительно ниже, чем его снижение.
8. Для повышения МГД-устойчивости работы электролизеров было решено увеличить нижнее положение анодной рамы перед перетяжкой с 48 до 58 см относительно анодного кожуха.

ФОРМЫ КАТОДОВ ДЛЯ МИНИМИЗАЦИИ УДЕЛЬНОГО РАСХОДА ЭНЕРГИИ В ПРОЦЕССЕ ЭРУ-ХОЛЛА

Р. Кэнел, Ж. Антиль,

KAN-NAK SA, Швейцария

Аннотация

Все больше и больше алюминиевых заводов используют новые формы катодов для минимизации удельного расхода энергии. Ранее в 2012 г. китайская компания «Чалко» представила технологию работы при 12,5 кВ/кг, а «Рио Тинто» создали низкоэнергетический электролизер (12,2 кВтч/кг 550 кА (AP50+)). Исследуется влияние различных потенциальных конструкций катодов на падение напряжения в катоде, МГД-стабильность электролизера и общий удельный расход энергии.

Введение

Как известно, наибольший потенциал в снижении удельного расхода энергии электролизера все еще состоит в достижении минимального МПР. Уменьшение расстояния рано или поздно приводит к разрушительной для выхода по току и энергетического баланса МГД-нестабильности. Существует, по меньшей мере, два решения этой проблемы при снижении МПР. Первое состоит в улучшении МГД-состояния электролизера путем изменения распределения тока в жидком металле с сохранением стандартной плоской поверхности катода. Взаимодействие тока данной плотности с магнитным полем в жидком металле определяет критическое МПР. Это расстояние можно сократить, модифицируя размеры, свойства, вид блюмсов и/или шин. Второе решение – изменение формы поверхности катода. Волны, образуемые МГД-состоянием электролизера, могут быть амортизированы неровной поверхностью катода подобно тому, как сходят на нет морские волны, достигая берега. В данной работе анализируется потенциальный эффект использования двух перечисленных подходов. Для анализа необходимо определить полное температурное, электрическое и магнитогидродинамическое состояние электролизера при наличии волн в электролизере. Анализ проведен с помощью специализированного программного обеспечения, представленного ранее [1, 2, 3, 4]. Возможно рассмотрение многих вариантов конструкций катодов, мы ограничим данное исследование ранее опубликованными геометриями [5, 6, 7]. Для снижения МПР при сохранении теплового баланса необходимо изменять другие параметры. Более высокая сила тока — наиболее традиционный путь, но возможно также рассмотрение таких вариантов, как снижение уровня металла и/или улучшение теплоизоляции. Оба метода приводят к более экономному удельному расходу энергии в заданных рамках, но могут также привести к абсолютно иному энергопотреблению на всем заводе.

Каждая технология электролиза отличается от другой. Технологии могут различаться общей геометрией, анодной плотностью тока, составом электролита и т. д. Потому необходимо анализировать каждый отдельный случай для того, чтобы иметь возможность определять потенциал технологии или видеть улучшения от ее применения. Однако для того, чтобы получить возможность количественного определения влияния изменения конструкции катода на процесс, мы рассмотрели «типичный» электролизер с поперечным расположением, работающий при 350 кА с анодной плотностью тока 0,9 А/см^2.

Конструкция катода

Изменение конструкции катода влияет на плотность тока внутри металла, магнитное поле и поле скоростей, форму гарнисажа, тепловые потери и многие другие параметры при конечном определении нового состояния электролизера для любого заданного тока. Конструкция определяет также минимально достижимое МПР для заданного тока. На рисунке 1 изображены пять различных конструкций катода, предложенных для обсуждения. Обсуждались и недавно опубликованы также многие другие решения [8, 9, 10].

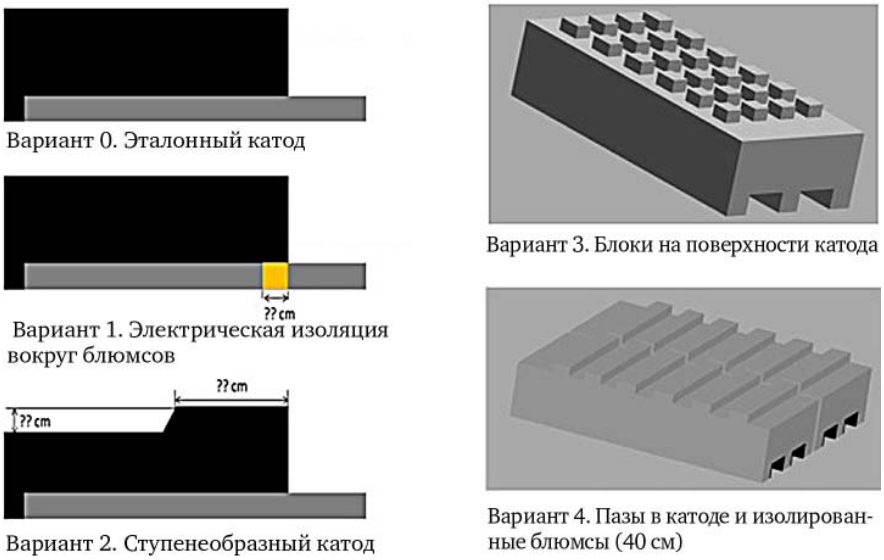


Рис. 1. Пять конструкций катода для одной и той же технологии электролиза

Для разработки хорошей технологии электролиза необходимо учесть множество параметров. Так как перечислять взаимодействие всех параметров чересчур трудоемко, мы представим влияние изменения конструкции катода только на некоторые из них, а именно:

– плотность тока на поверхности катода,
– электропотенциал в жидком металле,
– катодное падение напряжения,
– фактор гашения волн металла,
– удельный расход энергии

В данном анализе сила тока увеличивается до тех пор, пока не будет достигнут лимит МГД-стабильности. По мере увеличения силы тока МПР уменьшается для сохранения постоянного внутреннего производства тепла. Все подсчеты выполнялись на 3D-модели с учетом соседних электролизеров.

Результаты

На рисунке 2 изображена форма электрического поля в жидком металле, катодная плотность тока, поверхность катода и падение напряжения в катоде. Плотность тока рассчитывается по верхней части катода, находящейся близко к поверхности. Она показывает локальную плотность тока, которую катодные блоки должны выдерживать все время. Высокая плотность тока ассоциируется с большой электроэрозией, что не является желательным условием, так как снижает срок службы ванны. В жидком металле ток проходит перпендикулярно линиям электрического потенциала. Ток, проходящий горизонтально, представляет собой фактор, потенциально дестабилизирующий МГД-состояние электролизера. Очевидно, что в данном эталонном электролизере слишком большой поток тока проходит горизонтально по жидкому металлу, что приводит к высокой плотности тока около 1,5 А/см^2 близко к краю катода.

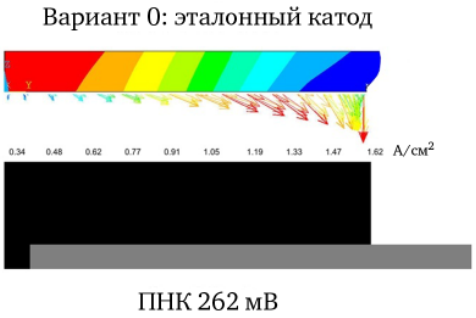


Рис. 2. Направление линий электрического потенциала, плотности тока и падение напряжения в катоде для эталонных катодных блоков (Вариант 0)

Первой мыслью по улучшению ситуации становится изоляция блюмсов, как показано на рисунке 3. Изменение плотности тока значительно и в большой степени зависит от протяженности изоляции. Максимальная плотность тока составит только 1 А/см^2 при длине электрической изоляции вокруг блюмсов 40 см. Первая модификация помогает сократить макси-

мальную плотность тока на 22 % и показывает возможность сохранения падения напряжения в катоде на уровне 261 мВ. Более протяженная изоляция резко улучшает токораспределение. Плотность тока не только сокращается до максимальной 1,09 А/см^2, но ток в жидком металле становится практически вертикальным. Это даст важный потенциал для снижения МПР перед достижением МГД-нестабильности в электролизере. Это необходимо для компенсации повышенного до 383 мВ падения напряжения в катоде.

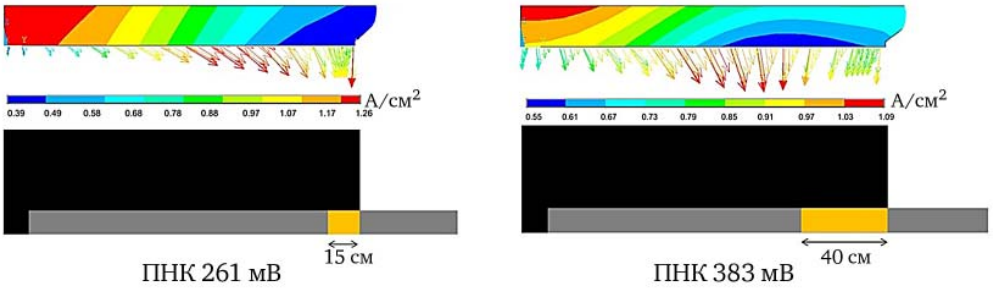


Рис. 3. Направление линий электрического потенциала, плотности тока и падение напряжения в катоде при использовании изоляции вокруг блюмсов (Вариант 1)

На рисунке 4 изображены результаты для ступенеобразного катода. Разница в уровне поверхности недостаточно помогает распределению тока в жидком металле. Он все еще течет в основном горизонтально. Изоляция блюмсов в комбинации со ступенеобразным катодом коренным образом улучшает ситуацию. Однако в углу ступени остается плотность тока 1,43 А/см^2. Только МГД-вычисления могут дать понять, какая ситуация лучше. Падение напряжения в катоде по сравнению с эталонным вариантам несколько ниже.

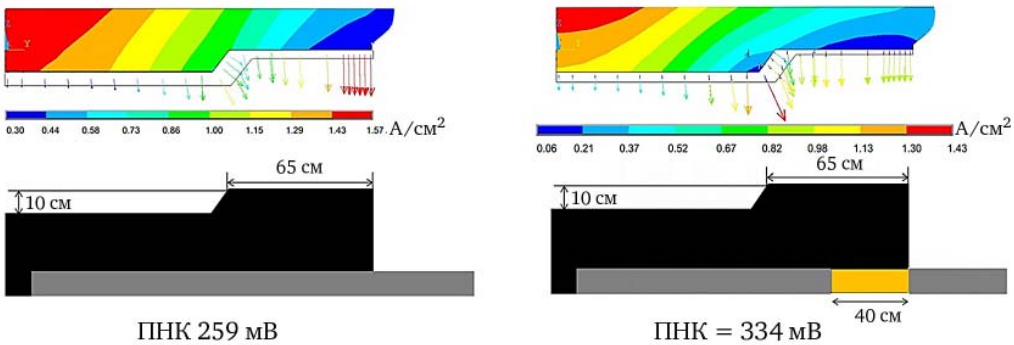


Рис. 4. Направление линий электрического потенциала, плотности тока и падение напряжения в катоде при ступенеобразном катоде (Вариант 2)

На рисунке 5 изображены результаты при применении катода с блоками на поверхности. Плотность тока очень высока, так как ток проходит вокруг угольных блоков (жидкий металл лучший проводник по сравнению с углем). Падение напряжения в катоде немного ниже (средняя толщина катода снижена за счет высоты угольных блоков). Катодные стержни должны быть изолированы во избежание горизонтального тока в жидком металле.

На рисунке 6 изображены результаты для четвертого варианта (пазы в катоде и изолированные блюмсы).

Максимальная плотность тока снижена с 2,5 до 1,6 А/см^2, что эквивалентно эталонному варианту. Падение напряжения в катоде повышено до 377 мВ, но ток течет вертикально. Решение выглядит любопытным.

Наиболее важные данные представлены в сводной таблице 1, где приводится потенциал каждого из решений с учетом возможности увеличения силы тока. Сила тока увеличивается до тех пор, пока коэффициент затухания стабильности электролизера не становится приблизительно одинаковым для каждого случая, или, говоря

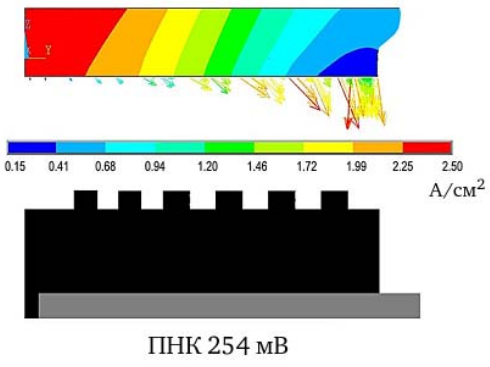


Рис. 5. Направление линий электрического потенциала, плотности тока и падение напряжения в катоде у катода с блоками (Вариант 3)

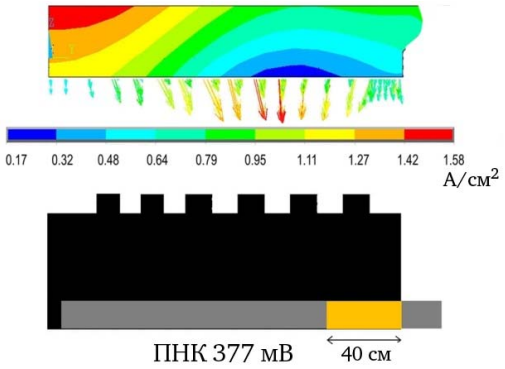


Рис. 6. Направление линий электрического потенциала, плотности тока и падение напряжения у катода с пазами и изолированными блюмсами (Вариант 4)

иными словами, эквивалентным эталонному варианту. Увеличение силы тока и одновременное улучшение МГД-стабильности электролизера – наиболее эффективный путь снижения удельного расхода энергии. Так как электролизер работает на одном уровне стабильности, выход по току предположительно остается неизменным.

Таблица 1

Удельный расход энергии как функция конструкции катода

Вариант	Изменения	Длина электроизоляции	Ток, кА	Фактор, гасящий МГД, 1/с	Падение напряжения в катоде, мВ	Внутренняя теплота, кВт	Удельный расход энергии, кВт·ч/кг	Увеличение производительности, %
0	Эталонный	0,00	345	-0,005	262	681	13,33	-
1	Электроизоляция блюмсов	0,15	355	-0,005	261	681	13,17	3%
		0,40	370	-0,006	383	688	13,02	7%
2	Ступенеобразный катод	0,00	365	-0,005	259	687	13,08	6%
		0,40	390	-0,006	334	681	12,70	13%
3	Катод с блоками	0,00	370	-0,005	254	688	13,02	7%
4	Пазы в катоде	0,40	400	-0,006	377	676	12,55	16%

Заключение

Рассмотрены четыре различных конструкции катода в сравнении с заданной эталонной. Катод играет ключевую роль в определении МГД-состояния электролизера и может радикально изменять удельный расход энергии. Наиболее низкое падение напряжения в катоде не всегда соответствует самому низкому удельному расходу энергии. Катоды с конструкцией в виде ступеней, блоков или с пазами могут пригодиться в значительной степени при стабилизации слоя металла, однако, для достижения необходимого эффекта также должно быть правильно «сконструировано» распределение тока. Горизонтальный ток в жидком металле — один из важных параметров при выборе конструкции катода. Использование катода с явными неровностями на поверхности автоматически приводит к локальным высоким плотностям тока, что может разрушительно сказаться на сроке службы электролизера. В данном исследовании условия работы и срок службы электролизера не рассматриваются.

Любое из четырех предложенных решений должно быть настроено на свою специфическую технологию электролиза для достижения стабильного МГД-состояния. Существует множество других вариантов изменения поверхности катода, а также, по мнению авторов, больших возможностей улучшения процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Десклу Ж., Флюк М., Ромерио М. В.. Моделирование нестабильностей в процессе Эру-Холла: математические и числовые аспекты МГД в металлургическом процессе. Лайт металз 1992, под ред. Катшелла Э. Р., с. 1195–1198.

2. Десклу Ж., Флюк М., Ромерио М. В.. Стабильность алюминиевого электролизера: спектральная задача, разрешаемая итерационным методом. Лайт Металз 1994, под ред. Катшелла Э. Р., с. 275–281.

3. Кэнел Р., Антиль Ж. П. О стабильности алюминиевого электролизера, 5 Австралазийская алюминиевая конференция, 1995, Сидней, Австралия, Уэлч Э. Б., Скийас Касакос М., с. 530–544.

4. Десклу Ж., Флюк М., Ромерио М. В.. Моделирование стабильности алюминиевого электролизера: нелинейные дифференциальные уравнения в частных производных и их применение, Колледж де Франс, Семинар, т. XIII, Лонгман Э., 1998, с. 117–133.

5. Кэнел Р., Антиль Ж. П. Моделирование энергосбережения изменением форм катодов, КАН-НАК, Швейцария, Лайт Металз 2011, под ред. Линдсэя С. Дж., с. 569–574.

6. Ли Цзе, Лу Сяо-юн. Промышленные испытания низковольтного энергосберегающего электролизера. Лайт Металз 2010, под ред. Джонсона Дж. А., с 399,404 TMC.

7. Ван Цзыцянь, Фэн Найсиань. Исследование поверхностных колебаний жидкого алюминия. Лайт Металз 2010, под ред. Джонсона Дж. А., с. 485–488 TMC.

8. Фэн Найсиань, Пэн Цзяньпин. Исследование и применение технологии энергосбережения для получения алюминия в Китае. Северо-восточный университет Шэньян, Китай, Лайт Металз 2012, под ред. Суареза К. Э. с. 563–568 TMC.

9. Лю Фэнцинь, Гу Сунцин. Обзор энергосберегающий технологий, применяемых в китайской алюминиевой промышленности. Исследовательский институт Чалко Чженчжоу, Лайт Металз 2012, под ред. Суареза К. Э., с. 575–579 TMC.

10. Мартин О., Айано Б. Разработка низковольтного электролизера по технологии АР Рио Тинто, Алкан, ЛРФ, Франция, Лайт Металз 2012, под ред. Суареза К. Э., с. 569–774 TMC.

Об авторах

Рене фон Кэнел получил диплом физика в Швейцарском федеральном технологическом институте в Лозанне по специальности «физика плазмы», после работал на ICL в Лондоне и специализировался на BT. В 1981 г. стал главой инженерного отдела по электролизу алюминия в компании Alusuisse. В 2000 г. получил должность директора по электролизу в новой организации ALCAN и в дальнейшем заведовал инженерным отделом. С 1981 г. принимал участие во многих проектах по всему миру по модернизации процесса электролиза для повышения производительности. Им опубликовано множество статей по электролизерам, литью и технологии инертного анода. В 2004 г. основал компанию KAN-NAK, специализирующуюся на оптимизации процессов, в частности, процесса Эру-Холла.

Д-р Жак Антиль получил диплом физика в университете Лозанны 1978 г. и защитил диссертацию в Европейском центре ядерных исследований в 1984 г. Вскоре после этого стал работать в компании Alusuisse на проектах по модернизации процесса Эру-Холла и литья. В 2004 г. присоединился к компании KAN-NAK, SA, где возглавляет МГД-исследования для оптимизации процесса электролиза, а также методы измерения.

ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА КАРБИДКРЕМНИЕВЫХ ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ НА НИТРИДНОЙ СВЯЗКЕ ПРОИЗВОДСТВА ОАО «ВОЛЖСКИЙ АБРАЗИВНЫЙ ЗАВОД» И ИХ КОСВЕННЫЙ КОНТРОЛЬ ПО ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ПАРАМЕТРАМ

О. Ю. Данилова[1], А. Н. Довгаль[1], А. В. Лукин[1], А. Л. Юрков[1]

[1] ОАО «Волжский абразивный завод», г. Волжский, Россия

Общие данные

В октябре 2009 года ОАО «Волжский абразивный завод», далее по тексту ОАО «ВАЗ», запустил технологическую линию по производству карбидкремниевых огнеупорных изделий на нитридной связке.

Карбидкремниевые огнеупорные изделия из карбида кремния на нитридной связке характеризуются:

- низкой пористостью;
- высоким пределом прочности при сжатии, растяжении и изгибе;
- отсутствием деформации под нагрузкой при нагревании до 1800 °С;
- низкой окисляемостью при 1600 °С в воздушной среде;
- низкой газопроницаемостью;
- высокой устойчивостью к действию переменных механических воздействий;
- высокой термической устойчивостью;
- хорошей сопротивляемостью действию кислот;
- несмачиваемостью расплавами цветных металлов;
- высокой теплопроводностью;
- незначительным расширением-усадкой при нагреве до 1000°С;
- высокой абразивоустойчивостью.

Области применения:

- Алюминиевая промышленность.
- Производство меди и цинка.
- Фарфорофаянсовая промышленность.
- При обжиге изоляторов.
- Футеровка шахты доменных печей.
- Направляющие для стальных заготовок в печах отжига.
- Топки мусоросжигательных заводов [1, 2, 3].

На рисунке 1 представлен общий объём выпуска карбидкремниевых изделий на нитридной связке за прошедший период. В 3-м квартале 2012 года планируется выйти на проектную мощность технологической линии. Также на 2012–2012 гг. запланировано увеличение мощностей производства в 3 раза до величины 3600 тонн готовых изделий в год. К концу 2012 года будет введена в действие новая электрическая печь для производства карбидкремниевых огнеупорных изделий на нитридной связке.

Подукция, производиная на существующей технологической линии, поставлется потребителям Германии, Боснии и Герцеговины, США, Великобритании, Чехии, Белоруссии, Украины, а также потребителям на территории России.

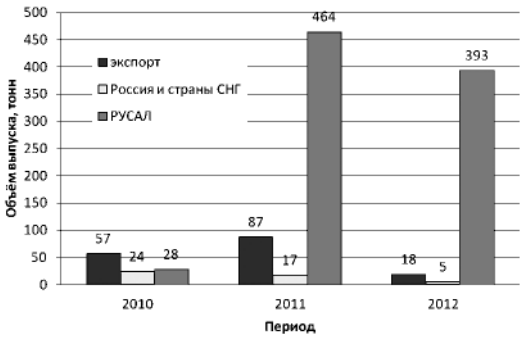


Рис. 1. Объём и структура выпуска карбидкремниевых огнеупорных изделий на нитридной связке

Элементы технологии и показатели качества выпускаемых изделий

Обжиг изделий производится в высокотемпературных обжиговых печах в среде азота при температуре приблизительно 1450 °С. *В результате обжига связующей фазой является нитрид кремния* Si_3N_4, который образуется при взаимодействии кремния и газообразного азота.

Реакция начинается при температурах выше 950 °С; реакция заметна при (970–1000) °С, однако её скорость мала. Начиная от 1200 °С, скорость процесса резко возрастает. *При воздействии азота непосредственно на кремний образуется* α-Si_3N_4; β-Si_3N_4 *получают при действии азота на* α-Si_3N_4. Связка огнеупорных изделий представляет собой смесь α и β его форм.

Совокупность свойств карбида и нитрида кремния определяют в конечном итоге свойства карбидкремниевых огнеупорных изделий на нитридной связке.

Карбидкремниевые огнеупорные изделия на нитридной связке выпускаются в соответствии со следующими нормативными документами:

- СТО 00220931–004–2009 «Огнеупорные изделия из карбида кремния на нитридной связке для алюминиевой промышленности». Изделия применяются для изготолвения бортовой футеровки алюминиевых электролизёров или иных тепловых агрегатах при производстве цветных металлов.
- ГОСТ 10153–70 «Изделия высокоогнеупорные. Технические условия» марка КН. В соответсвии с ним в основном выпускаются направляющие для печей отжига и плиты, применяемые в сборных вагонетках для печей обжига керамики или абразивного инструмента.

В случае необходимости дополнительные требования потребителя могут быть указаны в чертежах на изделия или оговариваться в договоре на поставку.

В таблице 1 представлены показатели качества карбидкремниевых огнеупорных изделий на нитридной связке различных марок, выпускаемых на ОАО «ВАЗ».

Таблица 1

Спецификация карбидкремниевых огнеупорных изделий на нитридной связке

Наименование показателя	Показатели качества для марок		
	ВАЗБОНИТ КН-1	Vulcasil SRP46	КН
Химический состав (вес.%):			
SiC	не менее 72,0	72–82,5	не менее 70,0
Si (свободный)	не более 1,0	не более 1,0	не более 1,5
(Al_2O_3 + Fe_2O_3 + CaO)	не более 1,5	0,3–1,5	–
Si_3N_4 N_2	не менее 17,5 не менее 7,0	17,5–25,0 7,0–11,0	– не менее 7,0
SiO_2 O_2	не более 1,0 –	не более 3,0 не более 1,6	–
Кажущаяся плотность, кг/м^3	не менее 2,57	2,57–2,72	–
Открытая пористость,%	не более 18,0	10,0–18,0	не более 19,0
Предел прочности при сжатии при комнатной температуре, МПа	не менее 150	150–250	не менее 100
Предел прочности при изгибе при комнатной температуре, МПа	не менее 30	не менее 30	–
Температура начала деформации под нагрузкой, °С	не ниже 1550	-	не ниже 1500
Остаточные изменения размеров при нагреве до 1000 °С,%	не более 0,1	-	-
Коэффициент линейного термического расширения (в диапазоне до 1000 °С)	не более 4,6·10–6	–	–
Теплопроводность, определяемая одним из методов:			
– при 900 °С (по методу лазерной вспышки), Вт/м·К	не менее 20	–	–
– при 600 °С (по методу горячей полосы), Вт/м·К	не менее 28	–	–

Наименование показателя	Показатели качества для марок		
	ВАЗБОНИТ КН-1	Vulcasil SRP46	КН
Теплопроводность при 900 °С (Split column method)	–	Типичное 16	–

Примечание: «–» – не нормируется.

В таблице 2 представлены показатели качества, средние значения для периодических испытаний и фактические для ежегоднопроводимых испытаний, карбикремниевых огнеупорных изделий на нитридной связке, выпускаемых на ОАО «ВАЗ».

Показатели различны в зависимости от условий эксплуатации изделия в условиях потребителя.

Таблица 2

Спецификация карбидкремниевых огнеупорных изделий на нитридной связке

Наименование показателя	Значения показателей		
	2010 год	2011 год	2012 год
Химический состав (вес.%):			
SiC, не менее	72,7	73,8	74,3
Si (свободный), не более	0,3	0,3	0,28
(Al_2O_3 + Fe_2O_3 + CaO), не более	1,12	1,08	1,1
Si_3N_4, не менее N_2, не менее	26,2 10,48	25,5 10,2	25,75 10,3
SiO_2, не более	не обнаруж.	0,47	0,25
Кажущаяся плотность, кг/м^3, не менее	2,62	2,61	2,60
Открытая пористость,%, не более	11,7	11,8	12,3
Предел прочности при сжатии при комнатной температуре, МПа, не менее	150	155	157
Предел прочности при изгибе при комнатной температуре, МПа, не менее	30	31	35
Температура начала деформации под нагрузкой, °С, не ниже	> 1700	> 1700	> 1700
Остаточные изменения размеров при нагреве до 1000 °С, %, не более	0,0	0,0	0,0
Коэффициент линейного термического расширения (в диапазоне до 1000 °С), не более	$4{,}21 \cdot 10^{-6}$	$4{,}04 \cdot 10^{-6}$	$4{,}24 \cdot 10^{-6}$
Теплопроводность, определяемая одним из методов:			
– при 900 °С (по методу лазерной вспышки), Вт/м·К, не менее	20,41	21,1	–
– при 600 °С (по методу горячей полосы), Вт/м·К, не менее	–	–	–

Также для дополнительного контроля качества было проведено тестирование материала в сторонних лабораториях:

- «CERAM», Англия;
- «RefraConsult GmbH», Германия;
- «Sintef», Норвегия.

По результатам испытаний материал имеет высокие показатели качества.

Процессы при изготовлении карбида кремния на нитридной связке

По-мимо показателей качества готового изделия, оговоренных в нормативной документации существуют технологические параметры, позволяющие судить о качестве произведенного материала непосредственно на производстве после проведения обжига.

Одним из важных параметров является увеличение массы изделия после обжига по сравнению с массой заготовки после сушки. Привес должен составлять не менее 7%. Если привес составит менее 7%, это может указывать, что в процессе обжига взамен

Si_3N_4 получен SiO_2, например, вследствии отклонений от заданного режима при подаче газообразного азота, или кремний технический молотый в составе заготовки не полностью прореагировал, например, в следствии высокой плотности заготовки. И в том и другом случае будут получены изделия несоответсвующего качества.

На значение привеса оказывают влиние множество факторов, основными из которых являются: плотность при формовании, толщина изделия, расположение изделия в обжиге.

В среднем величина привеса находится в предлах (7–8)%. Колебание привеса в пределах одного муфеля может составлять до 0,5 %.

На рисунке 2 представлена величена привеса в зависимости от толщины изделия.

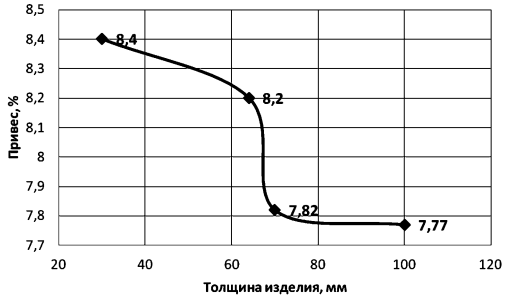


Рис. 2. Величина привеса изделия после обжига
в зависимости от толщины изделия

Реакция образования нитрида кремния в процессе обжига протекает как в жидкой, так и в паровой фазе. Идеальным является ситуация когда весь кремний технический молотый в составе изделия прореагировал с азотом. В связи с тем, что кремний распределен равномерно по всему объёму обжигаемого изделия, необходимо чтоб газообразный азот имел возможность проникать вглубь изделия, поэтому необходимо особенно важно получить необходимую открытую пористость изделия, в противном случае возможно получение продукции несоответсвующего качества. При изготовлении изделий большой толщины получить требуемое распределение пор по всему объёму изделий гораздо сложней. Кроме того, в-первую очередь реакция образования нитрида кремния протекает на поверхности обжигаемого изделия, а связи с тем что реакция идёт с увеличем объёма часть пор закрывает, образовавшимся нитридом кремния и блокирует продолжение реакции на этом участке изделия.

В связи с тем, что один из компонентов реакции – кремний, находится в заготовке изделия, а другой компонент находится во внешней среде, на полноту протекания процесса также оказывает влияние полнота обтекания поверхности заготовки и направление потоков газообразного азота. Чтобы обеспечить доступ газообразного азота по всему объёма муфеля для каждого вида изделия разрабатывается способ укладки в муфели.

В процессе обжига изделия находятся в потоке газов, на начальном этапе и в конце обжига в воздушной среде, в середине цикла в потоке газообразного азота, для образования связки. В настоящее время при производстве изделий используется жидкий азот 1-го сорта сособой чистоты. В связи с избыточной подачей газообразного азота содержание N_2 в поставляемом жидком азоте не является критичным показателем. Согласно расчётов подача азота более чем в 10 раз больше требуемой подачи для проведения реакции. Однако азот не должен содержать большое количество водяного пара, так это может привести к оксилению карбида кремния SiC или кремния Si с образованием оксида кремния SiO_2, который является нежелательным компоненнтом в готовой продукции.

В случае если подача газообразного азота в муфеле недостаточна, также возможно образование оксида кремния. В случае задержек в отводе отходящих газов с пространства муфеля возможно увеличение содержание SiO_2 в готовом изделии.

Увеличение привеса может свидетельствовать о меньшем содержании карбида кремния в готовом изделии. Зависимость представлена на рисунке 3.

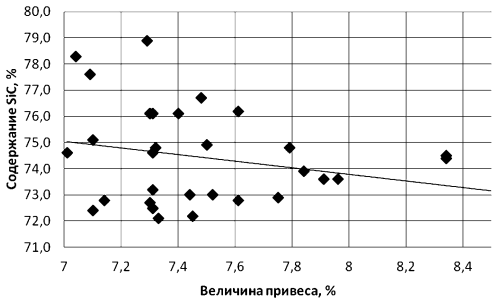


Рис. 3. Зависимость содержания карбида кремния от величины привеса

В отношении содержания азота N_2 (нитрида кремния Si_3N_4) и оксида кремния SiO_2 наблюдается обратная зависимость. Увеличение привеса свидетельствует об увеличенном содержании нитрида кремния в готовом изделии. Зависимости гафически представлены на рисунках 4 и 5.

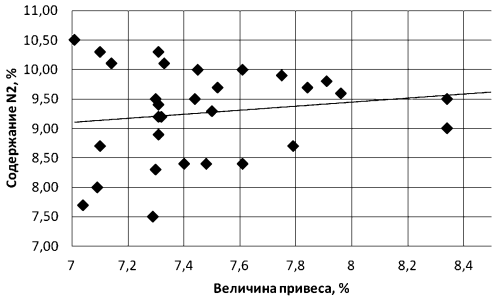


Рис. 4. Зависимость содержания азота от величины привеса

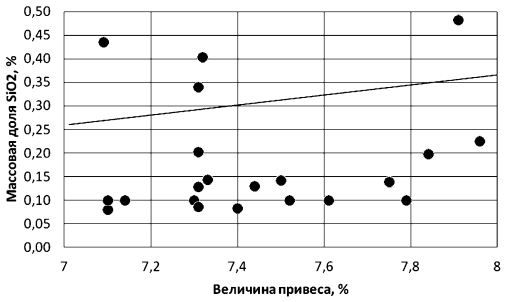


Рис. 5. Зависимость содержания оксида кремния от величины привеса

Массовые доли Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO не зависят от величины привеса, т.к. в первую очередь массовая доля, указанных примесей закладывается сырьевыми материалами.

Зависимость физико-механических показателей от величины привеса на сегодняшний момент не отмечено.

Кажущаяся плотность косвенно контролируется по значению геометрической плотности готового изделия. Величина определется непосредственно в цехе при выгрузке готовых изделий из высокотемпературной обжиговой печи и составляет не менее 2,55 г/см^3.

Самым важным показателем качества изделий несомненно является их высокая стойкость в тепловых агрегатах в условиях их эксплуатации. Основная область применения карбидкремниевых огнеупорных изделий на нитридной связке – бортовая футеровка алюминиевых электролизёров. Общепринятым тестом для оценки материала является определение корозионной стойкости, выполненной норвежским институтом SINTEF. В научной литературе нет сформулированных единых требований

ни к отдельным параметрам, например, массовая доля SiC, Si_3N_4 или SiO_2, ни к полному перечню показателей карбидкремниевых огнеупорным изделиям на нитридной связке, позволившим бы получать максимальную коррозионную стойкость материала.

На основании вышеизложенного можно отметить, что показатели качества карбидкремниевых огнеупорных изделий могут быть изменены в определенных пределах. Ряд показателей качества обеспечивается качеством исходных сырьевых материалов. Массовая доля карбида кремния SiC, нитрида кремния Si_3N_4, оксида кремния SiO_2 могут изменяться в зависимости от характера проведения процесса обжига. Поэтому важен тщательный контроль за подготовкой к процессу обжига и за его проведением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания: справочник/ Й. Алленштейн и др.; под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау; пер. с нем. – М.: Интермет Инжиниринг, 2010. – С. 73–77.

2. Кайнарский И. С., Дегтярева Э. В. Карборундовые огнеупоры. Свойства карбида кремния, технология, свойства и применение карборундовых огнеупоров.– Харьков.: государственное научно-техническое издательство литературы по чёрной и цветной металлургии, 1963. – С. 129–137.

3. Огнеупорное производство. Справочник. Том 1. / Под общей редакцией инж. Д. И. Гавриша.– М.: Металлургия, 1965. – С. 478–481.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИЗНОСА SIC БОРТОВЫХ БЛОКОВ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ

А. В. Прошкин [1], Ю. Г. Михалев [2], А. М. Погодаев [2], Л. А. Исаева [2], П. В. Поляков [2], В. В. Пингин [1]

[1] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

[2] ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Аннотация

С целью повышения срока службы бортовой футеровки электролизеров производства первичного алюминия проведено исследование процессов разрушения SiC блоков различных производителей катодных устройств электролизеров, работающих на силе тока 300 кА. На основе результатов сухих выбоек электролизеров, данных сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа выявлено, что в процессе работы между SiC блоками и кожухами катодных устройств образуются дефекты в виде зазоров и слоев окалины, которые препятствуют теплопередаче и сокращают срок службы электролизеров. Проведена оценка динамики максимального износа бортовых блоков различных производителей. Показано, что из-за конструктивного защемления фланцевым листом температурные деформации кожуха вызывают изгиб карбидокремниевых блоков и их повреждение на уровне расположения зеркала расплава электролита.

Введение

Повышение силы тока на электролизерах производства первичного алюминия предопределило необходимость применения в качестве бортовой футеровки SiC блоков различной толщины в виде отдельных плит или комбинированных конструкций с угольными вставками. В настоящее время наиболее широко применяемыми материалами являются SiC изделия на нитридной связке [1]. Эрозия бортовой футеровки является обычной проблемой на ваннах, работающих на высокой силе тока. Известно [2], что современные бортовые блоки из карбида кремния на нитридной связке в рабочей среде электролизера химически нестабильны и при отсутствии защитного гарнисажа и настыли могут изнашиваться вплоть до разрушений при контактировании материала блока с газовой фазой, криолитоглиноземным расплавом и жидким алюминием. Исследованию механизмов разрушения карбидокремниевых блоков посвящено достаточно много публикаций [3, 4, 5], однако некоторые вопросы остаются невыясненными. В частности, отсутствуют сведения о влиянии условий длительной совместной работы указанных блоков и металлического кожуха, а также серосодержащих компонентов на стойкость бортовой карбидокремниевой футеровки и материала прилегающего кожуха. Дальнейшее совершенствование конструкций катодных устройств алюминиевых электролизеров требует уточнения механизма разрушения бортовой футеровки катодных устройств.

В настоящей работе на примере карбидокремниевых блоков, установленных в конструкциях электролизеров РА 300, уточняется механизм разрушения бортовой футеровки. Опираясь на результаты сухих выбоек, данных сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа, показано изменение характера разрушения SiC блоков и влияние серосодержащих компонентов в материале анода как факторов повреждения бортовой футеровки.

Материалы и методы

Исследование разрушения бортовой футеровки при электролизе прослеживали на группе катодных устройств электролизера РА-300 [2], с различными сроком службы и различными материалами бортовой SiC футеровки. В качестве исследуемых материалов использованы блоки Refrax Arc производства Saint-Gobain и Sicatec 75, производства Lirr, характеристики которых приведены в таблице 1. Толщина бло-

ков составляла 70 мм. Для оценки разрушения SiC блоков и изменений конструкции бортовой футеровки проводили анализ внешнего вида, макро- и микроструктурные исследования поперечного сечения образцов карбидокремниевых блоков после их извлечения из ванны. Микрорентгеноспектральный анализ был выполнен на растровом электронном микроскопе (РЭМ) EVO 50 HVP (Carl Zeiss) с энергодисперсионным анализатором INCA Energy 350 (Oxford Instruments) при токе 200–230 pA и ускоряющем напряжении 20 кВ.

Таблица 1

Плиты карбидкремниевые для бортовой футеровки электролизеров

Наименование показателя качества		Refrax Arc	Sicatec 75
	Ед. изм.	Значение	Значение
Содержание карбида кремния	%	78	75
Содержание нитрида кремния и оксинитрида кремния	%	17,5	20
Содержание свободного остаточного кремния	%	0,35	0,5
Содержание оксида кремния (или общего кислорода)	%	0,5	1
Суммарное содержание оксидов железа, алюминия, кальция	%	0,9	1,4
Объемная плотность	г/см^3	2,64	2,68
Кажущаяся пористость	%	17	15,5
Прочность при изгибе	МПа	30	55
Прочность при сжатии	МПа	–	220
Температура начала деформации под нагрузкой	°С	–	1600
Теплопроводность при 900 °С (по методу лазерной вспышки)	Вт/м·К	14	20
Дополнительное расширение-усадка при нагреве до 1000 °С, не более	%	–	0,1
Коэффициент линейного термического расширения (в диапазоне до 1000 °С)	К$^{-1}$	$4{,}9 \cdot 10^{-6}$	$4{,}6 \cdot 10^{-6}$

Результаты сухих выбоек

Анализу подверглись бортовые блоки двух групп электролизеров РА-300. Первая группа электролизеров ОАО «РУСАЛ-Саяногорск» была зафутерована с использованием бортовых SiC блоков Refrax Arc и мертеля AnnaPlast 76. Монтаж второй группы электролизеров ООО «ХАЗ» произведен с использованием китайских бортовых SiC блоков Sicatec 75 и мертеля Sicabond.

Сухая выбойка электролизера первой группы, проведенная через 3 месяца после пуска, позволила выявить плотное прилегание блоков к кожуху, наличие горизонтальных трещины выше верха периферийного шва (рис. 1), а также характерное цветовое окрашивание поперечного сечения карбидкремниевых плит, обусловленное их взаимодействием с натрием [3]. Проникновения электролита в трещины не обнаружено,

Рис. 1. Горизонтальные трещины в SiC блоках через 3 месяца (слева) и через 30 месяцев (справа)

но эти трещины не образовались в ходе охлаждения ванны после отключения. Сами плиты после реагирования с натрием стали хрупкими и низкопрочными и легко разбивались на куски (рис. 2).

Рис. 2. Низкая прочность SiC блоков через 3 месяца службы

Рис. 3. Вид тыльных сторон бортовой футеровки, монтаж которой произведен с использованием мертеля «AnnaPlast 76»

Бортовая футеровка аналогичных электролизеров, проработавших 30 и 32 месяца соответственно, была в удовлетворительном состоянии – средняя величина эрозии изменялась от 15 до 25 мм за исключением сильного локального износа (глубиной до 50 мм) бортовых блоков в углу лицевого торца, а также на бортовом блоке лицевого торца. Бортовые SiC плиты по выходной стороне имели чуть больший износ, чем на входной по току стороне. Несколько SiC плит на выходной стороне, также как и в первом случае, имели горизонтальные трещины (рис. 1). Трещины располагались на расстоянии 160–170 мм от нижней поверхности фланцевого листа на уровне верхней границы расплава фторсолей. Анализ состояния тыльной стороны бортовых блоков после 30 месяцев службы показал неоднородные следы карбидокремниевого мертеля «AnnaPlast 76» (рис. 3). Хорошо видно отсутствие мертеля на части поверхности плит и на поверхности кожуха. В отличие от первого электролизера между кожухом и верхней частью бортовых карбидокремниевых плит наблюдались зазоры величиной до 2 мм.

Следующий электролизер был отключен для проведения «сухой выбойки» через 41,4 мес. Средняя величина износа бортовых блоков достигала 44 мм, причем износ блоков, расположенных вдоль выходной стороны, был выше, чем на входной стороне. Зазор между кожухом и верхней частью бортовой карбидокремниевой плиты был существенно выше, чем в электролизерах со сроком службы 30 мес (рис. 4). В торцах электролизера износ бортовых блоков достигал 50%, наблюдался значительный зазор между блоком и кожухом (рис. 5).

Рис. 4. Зазор между кожухом и верхней частью бортовой карбидокремниевой плиты через 41,4 мес. службы

Рис. 5. Состояние бортовой футеровки на торцевой стенке электролизера после 41 месяца службы

Рис. 6. Состояние бортовой футеровки на выходной стороне электролизера после 44 месяцев службы

Рис. 7. Зазор между кожухом и бортовой SiC плитой на выходной стороне катодного устройства электролизера

Наиболее серьезным дефектом ванны спустя 44 месяца службы, выявленным в ходе аутопсии, было полное разрушение бортовых карбидокремниевых блоков на выходной стороне в районе подового блока № 15 (рис. 6). Разрушение бортовых блоков произошло из-за аварии, связанной с неработоспособностью АСУТП в течение недели. Применение выравнивающих слоев на основе мертеля «AnnaPlast 76» толщиной до 10 мм с низким коэффициентом теплопроводности (~ 5 Вт/(м·К)) в сочетании с высокими тепловыми нагрузками на выходной стороне в период аварии АСУТП (высокой температурой перегрева) способствовало интенсивному разрушению карбидокремниевых боковых блоков №№ 39–41. Последующая непрерывная работа в течение 1,5 лет при отсутствии бортовых блоков и формированием гарнисажа непосредственно на металле кожуха привела к его деформации. Зона эрозии, также как и в предыдущих случаях, располагалась преимущественно на расстоянии 150–190 мм ниже фланцевого листа. Примечательно, что величина зазора между бортовыми блоками и кожухом достигала ~10 мм (рис. 7).

Оценка динамики максимального износа бортовых блоков Refrax Arc, проведенная с учетом показателей на электролизерах с различным сроком службы, позволила установить, что скорость износа составляла в среднем ~1 мм/месяц. Анализ состояния бортовых блоков второй группы электролизеров, пуск которых состоялся спустя почти 5 лет позже первых показал, что скорость износа SiC плит другого производителя близки к указанной величине. Для электролизеров второй группы также наблюдалось отличие износа на входной и выходной сторонах катодного устройства электролизера (табл. 2). Средняя скорость износа SiC блоков на входной стороне составила 0,81, а на выходной – 1,22 мм/мес. Существенным отличием бортовой футеровки второй группы электролизеров было образование между кожухом и поверхностью SiC блоков слоев окалины. Фотография типичного разрушения футеровки в процессе эксплуатации электролизера, проработавшего ~ 46 месяцев, приведена на рисунке 8. В процессе эксплуатации карбидкремниевый блок сильно деградировал, на уровне верхней границы электролита, и в этой области отчетливо видна трещина, проходящая поперек блока. В верхней части футеровки между карбидкремниевым блоком и кожухом виден зазор достаточно большой величины. Кожух окислился – на его внутренней поверхности, обращенной к карбидкремниевому блоку, с формировался слой окалины.

Таблица 2

Скорость износа плиты карбидкремниевых Refrax Arc

Наименование показателя качества	Ед. изм.	10024	888	10037	10002
Срок службы электролизера	%	40,13	42,42	45,97	44,9
Максимальный износ SiC блоков на входной стороне	мм	30	35	35	40
Максимальный износ SiC блоков на выходной стороне	мм	50	60	50	50
Скорость износа SiC блоков на входной стороне	мм/мес.	0,74	0,82	0,76	0,89
Скорость износа SiC блоков на выходной стороне	мм/мес.	1,24	1,41	1,08	1,11

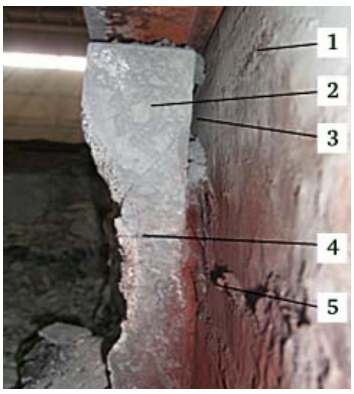


Рис. 8. Типичное разрушение SiC блока в электролизерах второй группы: 1 – кожух; 2 – SiC блок; 3 – зазор; 4 – трещина; 5 – окалина

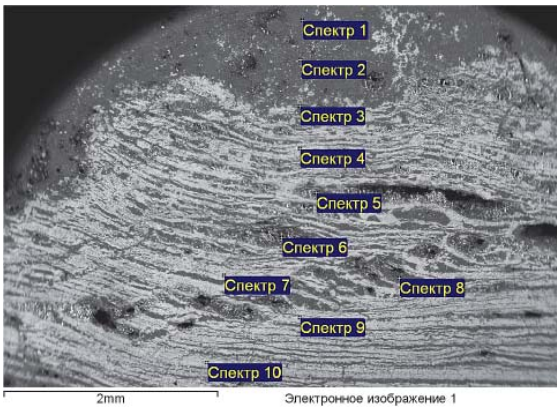
Рис. 9. Застывший электролит на поверхности кожуха после разрушения карбидокремниевого бортового блока в катодном устройстве, проработавшем ~ 40 месяцев. 1 – гарнисаж; 2 – окалина, образовавшаяся на внутренней поверхности кожуха

Очевидно, что такие продукты коррозии существенно изменяют тепловое сопротивление бортовой футеровки, способствуют расплавлению гарнисажа и ускорению химического взаимодействия материала SiC блоков с компонентами ванн электролизеров. Следует подчеркнуть, что разрушения карбидкремниевых блоков и значительная коррозия кожуха электролизеров наблюдалась преимущественно только на выходной стороне и в торцах ванн электролизеров. Толщина слоев окалины в отдельных случаях достигала 30 мм. На рис. 9 представлен образец гарнисажа, сформировавшийся на кожухе после разрушения и бортового SiC блока. Однако, например, кожух другой ванны сильно корродировал не только на выходной стороне, но и со стороны глухого торца. Такой, условно говоря, избирательный износ футеровки обусловлен, по-видимому, спецификой циркуляционных течений расплавов в том или ином электролизере, а также величиной локального перегрева.

Экспериментальные исследования

Методами электронномикроскопического и микрорентгеноспектрального анализа изучено распределение компонентов в переходной зоне между карбидкремниевым бортовым блоком и наружным кожухом. Как следует из приведенного рис. 10, общий вид переходной зоны охватывает пространство от карбидкремниевого блока (спектр 1) до зоны, содержащей оксиды железа (спектр 10), в которых содержится большое количество разнообразных веществ, представляющих собой компоненты агрессивной среды, вызывающей развитие коррозионных процессов.

Как следует из представленных данных, основным коррозионным агентом является кислород, обеспечивающим образование окалины при взаимодействии его с железом. Другими агрессивными веществами, способствующими коррозионному разрушению в переходной зоне кроме кислорода, являются: F, Na, Al, Ca, S, K, что соответствует агрессивным составляющим среды рабочего пространства электролизера и являющимся составляющими электролита. Проникновение их к анализируемой зоне электролизера вызывает химическое взаимодействие на границе блока с металлическим корпусом, в результате которого образуются продукты деградации как металлического корпуса, так и карбидкремниевого блока. Вероятная форма их проникновения – парогазовая – по зазорам и иным несплошностям, заполняемым этой средой. Сера распределяется неоднородно в анализируемых зонах и концентрируется в небольших количествах в области несплошностей в переходной зоне. Спектр 10 свидетельствует о том, что соотношение между железом и кислородом соответствует 40 : 60, что отвечает соединению Fe_2O_3. Примерно в таком же соотношении железо и кислород обнаруживаются и в других местах оксидной зоны образца (спектры 9, 7, 4 и некоторые другие). Однако, это, видимо, не единственная форма оксидов. Вполне возможно несколько повышенное содержание кислорода в оксидах. Следует помнить, что кислород может быть связан не только с железом, но и, например, с серой. Не исключено, что часть кислорода может быть связана с алюминием, кремнием и др. компонентами. Поэтому основной оксидной фазой следует рассматривать все же фазу Fe_2O_3.



Спектр	C	O	F	Na	Al	Si	S	K	Ca	Fe
Спектр 1	39,85					60,15				
Спектр 2	8,59		64,31	12,57	14,53					
Спектр 3	6,66	6,04	50,41	14,79	9,07	0,93				12,10
Спектр 4	4,74	18,99	20,70	5,32	3,37	0,91				45,97
Спектр 5	11,46	29,85		1,56	18,24	2,90	0,32		1,01	23,72
Спектр 6	11,29	8,82	3,38		3,94	1,18			0,42	30,66
Спектр 7	4,55	15,12	37,04		11,92	1,54				27,67
Спектр 8		17,46	40,19	9,58	11,35	4,49		0,67	0,48	15,78
Спектр 9	5,53	21,81	18,52	4,34	3,74	0,60				45,46
Спектр 10	4,74	16,53	28,75	5,99	5,76	0,95			0,61	36,67
Макс.	39,85	29,85	64,31	14,79	18,24	60,15	0,32	0,67	1,01	45,97
Мин.	4,55	6,04	3,38	1,56	3,37	0,60	0,32	0,67	0,42	12,10

Рис. 9. Электронномикроскопический снимок и результаты МРСА образца SiC блока и переходной зоны в виде окалины. Точками и прямоугольниками обозначены места проведения рентгеноспектрального анализа

Обсуждение

Общеизвестно, что работа SiC бортовых блоков, покрытых гарнисажем, может протекать длительное время в стабильном режиме. Как показали результаты аутопсий, образование с течением времени зазоров между плитами бортовой футеровки и кожухом катодного устройства представляет собой явление, затрудняющее теплопередачу к окружающей среде, усиливающее химическое взаимодействие SiC блоков с агрессивными компонентами ванн и сокращающее их срок службы. Образование окалины в пространстве между бортовыми блоками и кожухом, выявленное у электролизеров второй группы, еще больше ухудшает ситуацию. Одной из наиболее вероятных причин этого является повышение на 18% содержания серы в анодах электролизеров второй группы. Очевидно, что интенсивная коррозия кожуха происходит, по-видимому, только после проникновения агрессивных анодных газов сквозь тело SiC блока. Скорость фильтрации определяется пористостью карбидкремниевых блоков, распределением пор по размерам и, соответственно, коэффициентом газопроницаемости блоков. Расчеты показывают, что скорость фильтрации газов через неповрежденный блок весьма мала и имеет порядок величины $\sim 10^{-4}$ м/с, в то время как скорость потока газа через трещину в блоке размером порядка 0,1 мм может достигать ≈ 20 м/с. Поскольку бортовые блоки имеют конечные размеры, то между SiC блоками имеются швы, заполняемые при монтаже карбидокремниевым мертелем. Однако, как показывает рис. 10, герметичность этих швов нарушается уже на первых стадиях работы электролизера. Причиной является выход продуктов коксования набивной массы периферийных швов подины и их горением вблизи SiC блоков (рис. 10). Происходит формирование каналов прямого доступа газов в зону между блоками и кожухом, а дожигание газов коксования увеличивает температуру в этой зоне и ускоряет процессы изменения свойств контакта с поверхностью кожуха.

Рис. 10. Выделение продуктов коксования периферийных швов в начальной стадии службы бортовых SiC блоков

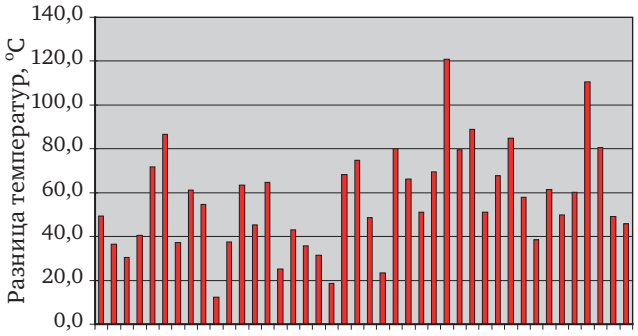


Рис. 11. Величина разницы средних измеренных температур между выходной и входной сторонами 43 электролизеров второй серии

В процессе службы электролизера из-за разницы в силе тока на входной и выходной сторонах и формирования циркуляционных течений интенсивность массообмена на выходной стороне выше, чем на входной, что подтверждается измеренными значениями температур (рис. 11). Это приводит к исчезновению гарнисажа и последующему разрушению карбидкремниевых блоков на уровне верхней границы электролита по реакциям 1 и 2:

$$2SiC + NaAlF_4 + 2O_2 = SiF_4 + NaAlSiO_4 + 4C\,, \quad (1)$$

$$2Si_3N_4 + 3NaAlF_4 + 6CO_2 = 3\,SiF_4 + 3NaAlSiO_4 + 6C + 4N_2. \quad (2)$$

Возможны и другие реакции, например, реакции окисления нитрида и карбида кремния до кремнезема, который далее растворяется в электролите. В любом случае, на уровне верха электролита формируется галтель, уменьшающая толщину блока. В то же время SiC блоки конструктивно защемлены фланцевым листом, и температурные деформации кожуха вызывают изгиб карбидокремниевых блоков, как показано на рис. 12. Толщина блока уменьшается до определенной величины, а деформация кожуха, обусловленная колебаниями температуры, достигает критического значения. Блок ломается в самом узком месте, где его прочность на изгиб наименьшая. Образующая трещина открывает доступ пузырьков анодных газов к полости между блоками и кожухом.

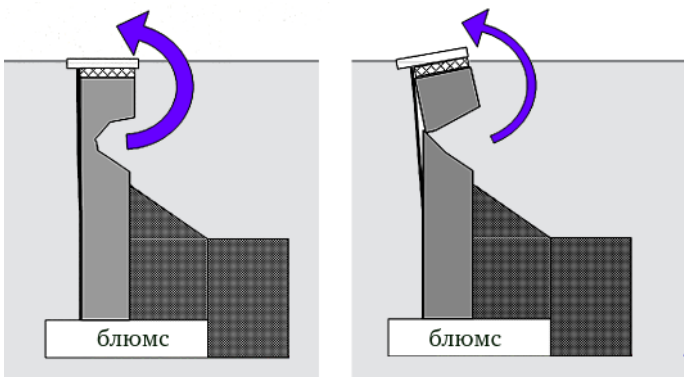


Рис. 12. Схема разрушения SiC бортовых блоков

Точный состав газов непосредственно у поверхности кожуха неизвестен. Проведенный термодинамический анализ на основании известных анодных реакций и состава анодных блоков свидетельствуют, что газовая фаза, выходящая из-под анода, содержит оксиды углерода (CO – до 18% мас. и CO_2) и соединения серы (COS – до 0,4, SO_2 – до 0,05, CS_2 – до 0,03% мас.). Это хорошо согласуется с результатами прямых замеров, проведенных на электролизерах [7]. У поверхности кожуха концентрации компонентов в газовой фазе могут несколько отличаться от вышеприведенных как вследствие разбавления ее воздухом, так и вследствие протекания реакций компонентов газовой фазы с кислородом воздуха и с материалами карбидкремниевых блоков.

Насколько изменяется состав газовой фазы в результате реакций, неизвестно, но существенно, что газ у поверхности кожуха содержит соединения серы, которые, наряду с кислородом вступают во взаимодействие с железом и значительно ускоряют коррозию стали [8] и износ кожуха. Несмотря на то, что основным коррозионным агентом являлся кислород, обеспечивающий образование окалины при взаимодействии его с железом, наличие серы и ее соединений в пространстве между блоком и кожухом играет важную роль в ускорении процесса окалинообразования. Сера распределяется неоднородно в анализируемых зонах и концентрируется в небольших количествах в области несплошностей в переходной зоне. Результаты анализа в точке, указанной на рисунке 10 (спектр 5), позволяют предполагать, что железо, кроме образования окалины, частично связано с серой с образованием сульфида железа.

Таким образом, установлено, что одной из причин разрушения SiC блоков является образование зазора между ними и кожухом электролизных ванн, ускоряющего скорость химических реакций на уровне зеркала расплава в совокупности с циклическими деформациями кожуха, обусловленными колебаниями температуры. Последующее проникновение серосодержащих газов через трещины SiC блоков в пространство между блоками и кожухами ускоряет процессы коррозии кожухов. Приведены данные о скоростях износа SiC блоков различных производителей.

Благодарность: Работа выполнена при поддержке докт. техн. наук, профессора В. С. Бирона, светлая память о котором навсегда сохранится в сердцах авторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Simonsen A. S. http://www.simonsen.eu/PRODUCTS/sicatec-75.pdf.

2. Sørlie M.and Øye H. A. Cathodes in Aluminium Electrolysis, 3nd Ed., Aluminium-Verlag GmbH, Düsseldorf, 2010, ISBN 978–3–87017–294–7.

3. Wang Zh., Skybakmoen E. and Grande T. Spent Si_3N_4 Bonded SiC Sidelining Materials in Aluminium Electrolysis Cells // Light Metals (TMS), 2009. P. 353–358.

4. Skybakmoen E., Kvello J. H. and Darell O. Chemical resistance of sidelining materials based on SiC and carbon in cryolite melts – a laboratory study //Light metals, 1999. P. 215–222.

5. Etzion R., Metson J. B., Depree N. Wear Mechanism Study of Silicon Nitride Bonded Silicon Carbide Refractory Materials //Light Metals, 2008. P. 955–959.

6. Пингин В. В., Савинов В. И., Пак М. А., Архипов Г. В., Платонов В. В., Прошкин А. В. Разработка конструкции электролизера на силу тока 300 кА. //Материалы X Международной конф. «Алюминий Сибири –2004» Красноярск, 2004. С. 26–32.

7. Thonstad J. Sulphurous Gases in Aluminium Electrolysis / J. Thonstad, I. Utne, K. A. Paulsen, G. Svendsen – Proc. 6th Aust. Al Smelting Workshop, 1998. – P. 369–380.

8. Биркс Н. Введение в высокотемпературное окисление металла / Н. Биркс, Дж. Майер – Металлургия, 1987. – 184 с.

ТЕХНОЛОГИЯ ДИСКРЕТНОГО ПИТАНИЯ ДЛЯ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ

В. Ю. Бажин, В. М. Сизяков, А. А. Власов, Р. Ю. Фещенко, А. Н. Храпкова

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»,
г. Санкт-Петербург, Россия

Обсуждается проблема питания электролизеров с высокой амперной нагрузкой глиноземом и его смесями через системы автоматического питания. Задача стабилизации концентрации глинозема в заданных пределах решается при помощи дискретного распределения доз на каждый питатель.

Одной из наиболее важных задач стабилизации параметров высокоамперного электролиза является поддержание концентрации оксида алюминия в электролите в заданном интервале 2,0–3,5 % масс. Для этого применяются системы автоматического питания глиноземом (АПГ) и системы питания фтористыми солями АПФС.

Проблема широкого внедрения современных мощных электролизеров на территории России связаны с небольшим периодом развития подобных технологий. Дефицит собственных высококачественных источников глинозема, частая смена поставщиков сырья, а также нестабильная магнито-гидродинамика расплава обуславливают снижение эффективности растворения глинозема. Одновременно с этим возникают сложные вопросы по адаптации систем АПГ к изменяющимся физико-химическим свойствам глинозема, что вызывает образование изолирующих подовых осадков и увеличение частоты анодных эффектов.

Решения проблемы можно достичь при использовании нового подхода к организации процесса питания глиноземом – технологии дискретного питания. Такая технология способна обеспечить эффективную загрузку глинозема за счет подачи индивидуального сигнала на каждый дозатор. Организация процесса электролиза в соответствии с технологическим регламентом является резервом повышения выхода по току. В условиях нестабильного качества глинозема и изменяющихся скоростей расплава на различных участках электролизной ванны такая задача решается совершенствованием алгоритмов питания за счет понимания влияния технологических параметров и свойств глинозема на скорость его растворения [1].

Технологические основы дискретного питания

Одной из главных задач управления питанием электролизера является достижение максимума выхода по току. Для решения этой задачи необходимо знать уравнения связи, описывающие зависимость функции цели (максимума выхода по току) от управляющих и возмущающих воздействий. В литературе нет единого мнения о влиянии концентрации глинозема на выход по току, однако, выводы из практических наблюдений свидетельствуют о том, что высокие значения выхода по току достигаются при низкой концентрации.

$$\frac{\partial \eta_m}{\partial C_г}, \tag{1}$$

Концентрация глинозема в электролите определяется псевдосопротивлением [2]:

$$R = \frac{U - U_{ext}}{I}, \tag{2}$$

где R – псевдосопротивление; U – общее напряжение на ванне; I – сила тока; U_{ext} – величина напряжения, полученная экстраполированием зависимости $U = F(I)$ на нулевой ток.

Необходимо отметить, что такой механизм регулирования в настоящее время приблизился к своим максимальным возможностям и не может обеспечить дальнейшее увеличение технико-экономических показателей процесса. Проблема заключается в том, что процесс дозирования не учитывает скорость растворения глинозема.

В этом случае (особенно во время ликвидации анодных эффектов) в режиме «перепитки» часть глинозема не успевает растворяться и образует осадок, а рассчитанное АСУТП значение псевдосопротивления не достигается, поэтому в электролит вновь поступает избыточная доза глинозема с повтором цикла.

Предотвратить образование осадка и возникновение анодных эффектов позволяет определение необходимой скорости загрузки и достаточной скорости растворения глинозема в электролите. Основная проблема заключается в определении прогнозирования скорости растворения глинозема. Скорость растворения является сложной функцией, зависящей как от технологических параметров электролиза, так и от физико-химических свойств глинозема (рис. 1).

Рис. 1. Факторы влияния на скорость растворения глинозема в электролите

Технология дискретного питания основывается на объединении зависимостей скорости растворения глинозема от различных технологических факторов. Предлагаемая модель позволяет корректировать циклы дозирования с учетом полноты растворения глинозема, обеспечивая заданную производительность электролизера.

Параметры электролиза как фактор скорости растворения глинозема

На скорость растворения глинозема влияют температура и перегрев электролита, его состав, а также условия перемешивания [3]. Изменение технологических параметров вызывает увеличение скорости растворения [4].

В работе [5] представлены результаты экспериментальных исследований скорости растворения глинозема в электролитах при изменении криолитового отношения КО (рис. 2). Отличительной особенностью исследования является то, что все опыты проведены в условиях изменяющихся скоростей расплава, т. е. в условиях, максимально приближенных к промышленным.

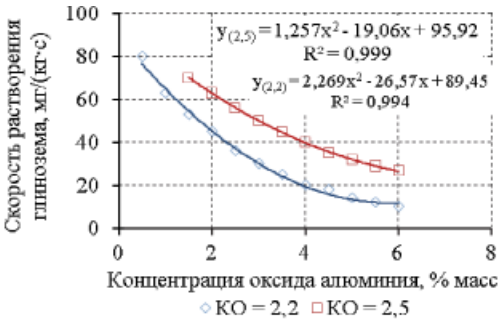
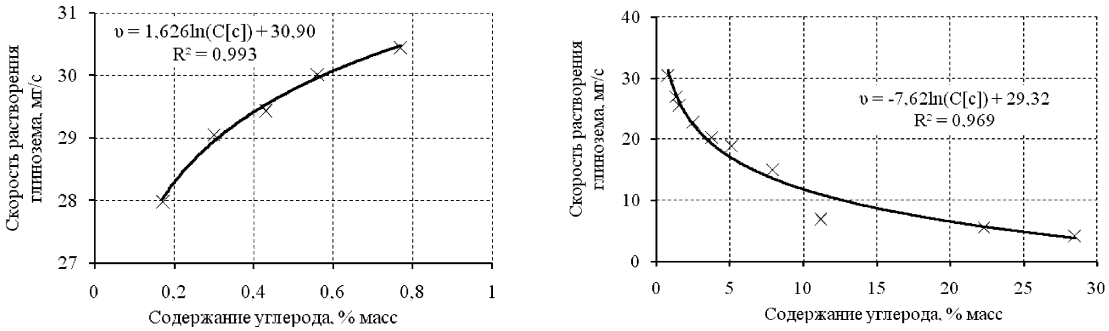


Рис. 2. Зависимость скорости растворения глинозема от концентрации оксида алюминия в электролите с различным КО

Увеличение содержания добавок и содержание углерода при избытке фторида алюминия в электролите приводит к снижению скорости растворения глинозема.

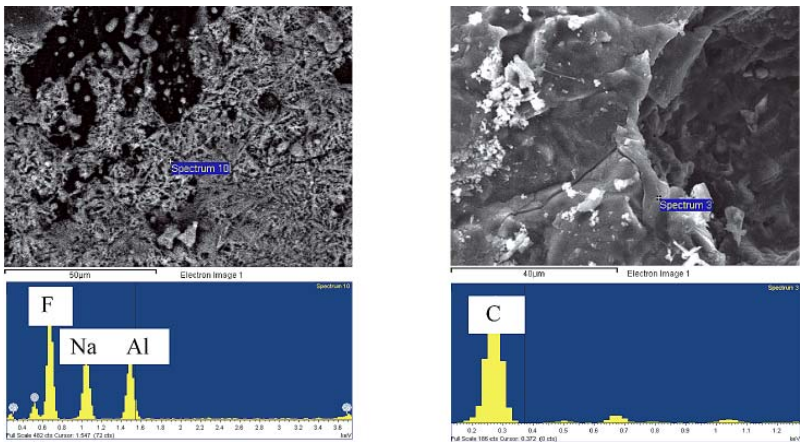
На рис. 3 представлены графики зависимости скорости растворения глинозема от содержания дисперсного углерода в электролите.

Из рисунка 3а, видно, что при увеличении содержания углерода в электролите (0,18–0,8 % масс.) повышается скорость растворения глинозема с 28 до 30,5 мг/с. Дальнейшее увеличение содержания углерода приводит к пересыщению расплава (растворимость С в криолите 0,7% масс), и углерод начинает всплывать на поверхность электролита, образуя пену, которая препятствует проникновению глинозема в слой электролита (рис. 4). Таким образом, при концентрации углерода в расплаве более 1% масс. скорость растворения глинозема резко уменьшается (рис. 3б).



а) *б*)

Рис. 3. Зависимость скорости растворения глинозема в электролите от содержания в нем элементарного углерода, % масс: *а*) 0–1; *б*) 1–30



а) *б*)

Рис. 4. Поверхность электролита при содержании углерода, % масс: *а*) 3,9; *б*) 15,4

По данным работ [6, 7] перемешивание электролита существенно увеличивает скорость растворения глинозема (рис. 5)

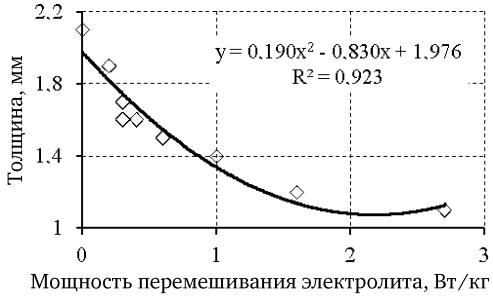
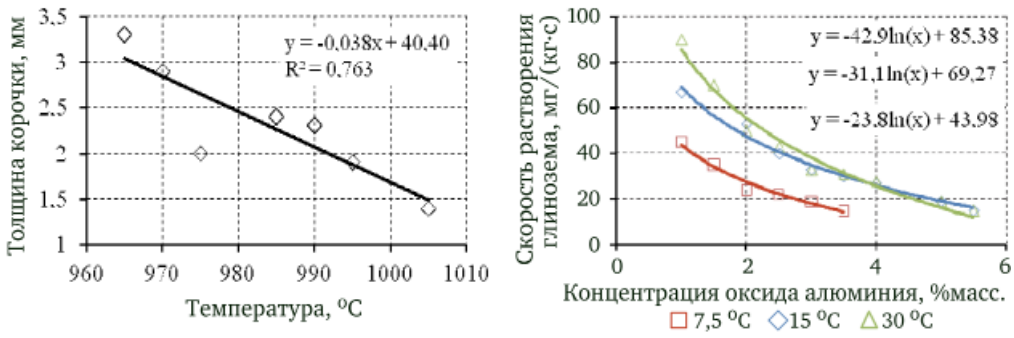


Рис. 5. Зависимость толщины корочки от мощности перемешивания электролита [6]



а) *б*)

Рис. 6. Зависимость толщины замершей корочки электролита от: *а*) температуры криолитоглиноземного расплава [6]; *б*) концентрации и перегрева электролита [8]

Температура электролита влияет на скорость массопереноса вследствие изменения коэффициента диффузии оксида алюминия, скорости конвекции и вязкости электролита. Увеличение температуры приводит к интенсивному расплавлению корочки электролита на поверхности агломератов глинозема (рис. 3) [6].

Увеличение перегрева на 5–15 °С повышает скорость растворения глинозема в 3 раза [9].

Исследование влияния скорости движения электролита на его перегрев позволило установить следующие особенности:

– перегрев электролита уменьшается при увеличении скорости его движения по прямой до значения 30–40 см/с., а дальнейшее увеличение скорости движения электролита не приводит к резкому снижению перегрева;
– после 75–85 см/с увеличение скорости движения электролита не влияет на изменение его перегрева;
– перегрев электролита уменьшается при повышении скорости движения расплава с 0 до 100 см/с. на 9–11 °С. В условиях высокоамперного электролиза при максимальной скорости движения электролита 24 см/с. перегрев расплава уменьшается на 5–6 °С.

Такие процессы не связанны с повышением теплоотвода с поверхности электролита, а определяются увеличением скорости массообмена, в результате этого фазовые переходы 1 рода протекают с большей скоростью.

Количественные данные о влиянии КО и температуры на скорость растворения глинозема противоречивы. Например, Герлах [10] не нашел изменения скорости растворения при снижении КО. Кашел [8] пишет об увеличении скорости растворения с ростом КО и перегрева электролита. Маеда [5] приводит данные об увеличении скорости растворения с уменьшением КО при постоянной температуре и при увеличении перегрева до определенных пределов.

Для определения зависимости распределения химических соединений в объеме электролита выполнен отбор проб при помощи запатентованного устройства [11] с последующим определением их состава (КО, CaF_2, MgF_2, Al_2O_3, С). Образцы электролита отбирались на 4 уровнях в 9 точках канала питания трех электролизеров (рис. 6) ОА-300М1 (сила тока 320 кА, УАЗ).

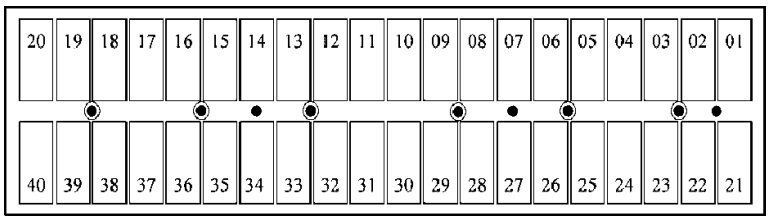


Рис. 7. Схема отбора проб электролита на ваннах ОА-300М1:
● – точка отбора пробы; O – пробойник системы АПГ

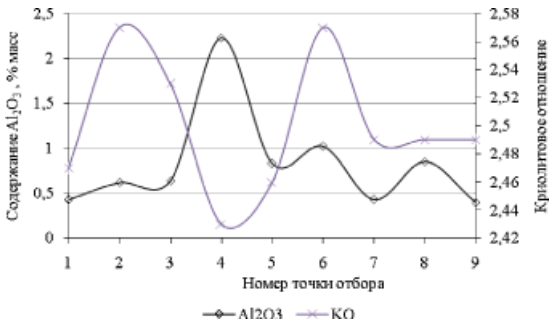


Рис. 8. Содержание Al_2O_3 (% масс.) и КО в точках отбора проб электролизера ОА-300М1

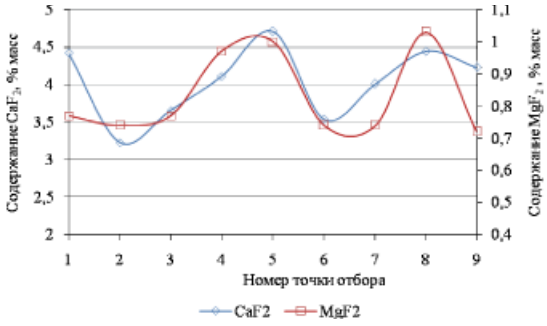


Рис. 9. Содержание CaF_2 и MgF_2 (% масс.) в точках отбора проб электролизера ОА-300М1

Неравномерность распределения компонентов электролита обуславливает изменения температуры перегрева. Различие в температуре для отобранных проб электролита достигает 20 °С.

Представленные результаты по определению концентрационных полей в канале питания электролизера позволяют утверждать о наличии зон с различной степенью интенсивности растворения глинозема. Определение размеров канала питания и уровня электролита является важным элементом алгоритмизации дискретного питания [2].

Из рис. 9 видно, что время погружения глинозема зависит от массы глинозема и имеется точка минимума (значение массы навески на единицу поверхности электролита 0,2 г/см^2). Данный экстремум определяет начало процесса образования криолит-глиноземной корки. Дальнейшее увеличение массы загружаемого глинозема приводит к уменьшению скорости его погружения, а соответственно, и растворения (рис. 10).

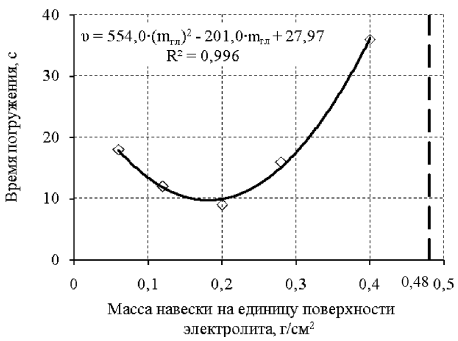


Рис. 9. Зависимость времени погружения глинозема в электролит от количества загружаемого материала на единицу поверхности

а) *б)* *в)*

Рис. 10. Поверхность электролита после растворения глинозема при значении массы на единицу поверхности (г/см^2): *а*) 0,06; *б*) 0,20; *в*) 0,40

Уменьшение скорости погружения глинозема продолжается по мере увеличения массы глинозема на единицу площади электролита до значения 0,48 г/см^2. В этой точке процесс погружения глинозема не наблюдается более 10 мин. и изменяется фазовый состав глиноземной навески [3] – происходит увеличение содержания α-Al_2O_3, криолита и хиолита, что вызывает технологические проблемы.

Условием, исключающим образование подовых осадков в электролизных ваннах, является следующее условие:

$$\upsilon_{\text{растворения}} \geq \upsilon_{\text{падения}}. \quad (3)$$

В таблице 1 и на рисунке 11 представлены экспериментальные результаты, характеризующие зависимость скорости растворения глинозема (0,19 г/см^2) от уровня электролита.

Таблица 1

Результаты определения скорости растворения глинозема в электролите

№ опыта	Высота столба электролита, см	Масса электролита, г	Количество навески относительно массы электролита, %	Скорость растворения, г/с
1	5,5	1000	1,00	0,511
2	7,0	1400	0,71	0,611
3	10,0	2000	0,50	0,747
4	13,0	2600	0,38	0,865
5	17,0	3400	0,29	1,020

Из табл. 1 и рис. 11 видно, что скорость растворения глинозема прямо пропорционально зависит от высоты столба электролита. Такой вид зависимости аналогичен влиянию скорости движения электролита [6]. Свободное падение криолит-глиноземного агломерата в электролите увеличивает скорость массообмена между глиноземом и электролитом, которое приводит к уменьшению теплового и диффузионного пограничных слоев у поверхности агломерата.

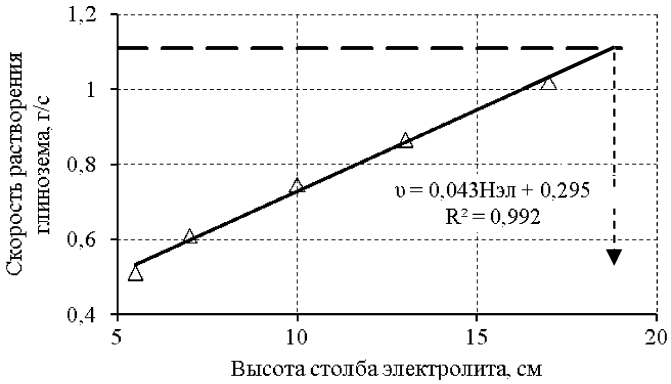


Рис. 11. Зависимость скорости растворения глинозема от столба электролита

Физико-химические свойства глинозема как факторы скорости его растворения

Влияние содержания α-Al_2O_3 на скорость растворения глинозема широко исследовано [12–15]. Так как α-Al_2O_3 является наиболее стабильной формой металлургического глинозема, он растворяется медленнее, чем другие фазы оксида алюминия. В работе [16] было проведено сравнение скоростей растворения α-Al_2O_3 и γ-Al_2O_3 (рис. 12).

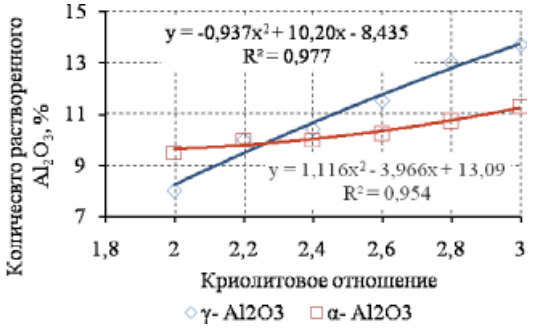


Рис. 12. Сравнение скорости растворения α-Al_2O_3 и γ-Al_2O_3 при 1030 °С и изменении криолитового отношения

По данным Герлаха [10, 16] скорость растворения глинозема увеличивается в следующем ряду: $\alpha \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \gamma \rightarrow \beta$ -Al_2O_3 (рис. 13).

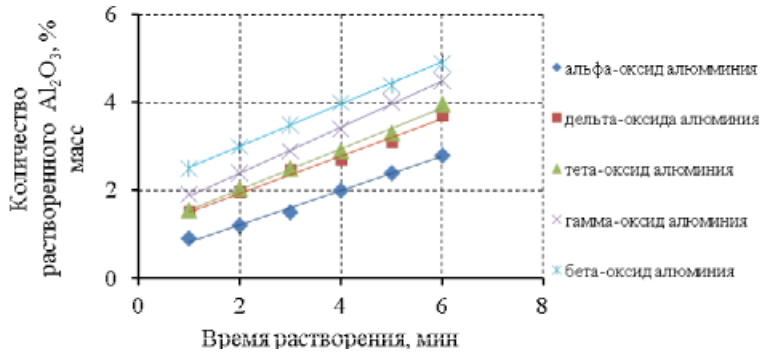
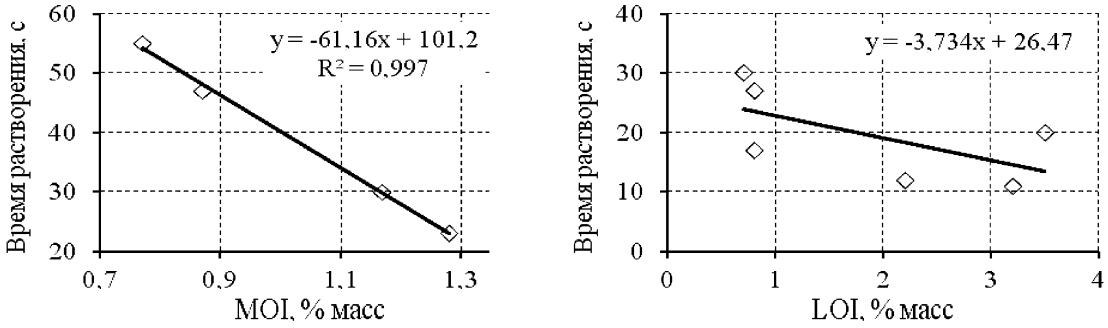


Рис. 13. Скорость растворения различных модификаций оксида алюминия

Энтальпия эндотермического процесса растворения α-Al_2O_3 выше, чем γ-Al_2O_3.

Исследования [9, 5, 17–19] указывают на положительное влияние влаги на скорость растворения глинозема (рис. 14). При соприкосновении глинозема с горячим электролитом вода, испаряясь, разрывает агломерат на мелкие части, которые быстрее растворяются в электролите.



а) *б*)

Рис. 14. Зависимость времени растворения глинозема от содержания: *а*) MOI [2], *б*) LOI [6]

Из рис. 14 видно, что влияние MOI на скорость растворения глинозема более значительно, чем LOI. Однако повышение содержания влаги ведет к повышению пыления при загрузке и образованию фторводорода [20]. На основании исследований [21, 22] предложены оптимальные содержания влаги в глиноземе: MOI 0,5 % масс., LOI 0,5–0,9 % масс.

Из рис. 15 видно, что в стационарном состоянии электролита скорость погружения глинозема имеет обратно пропорциональную зависимость от содержания в нем фтора. При повышении скорости движения электролита до 10 см/с. и выше, характеристика зависимости меняется и принимает вид квадратичной функции с минимумом в районе значений 0,5–1,0 % масс. F.

Такой эффект может быть объяснен снижением смачиваемости и насыпной плотности глинозема при увеличении содержания фтора, но повышение скорости движения способствует увеличению кинетики нагрева и растворения глинозема. Такой характер кривой обуславливается повышением скорости растворения глинозема при локальном избытке ионов фтора, то есть более быстрым обменом F^- и O^{2-} между анионами AlF_6^{3-} или AlF^{4-}, образуемым в результате диссоциации криолита, и Al_2O_3 [11, 23]. Таким образом, при интенсификации процесса растворения глинозема в зонах с повышенным содержанием оксида алюминия необходимо питание глиноземом с максимальным содержанием фтора. В работе Ролсета и сотрудников [7] показано существенное увеличение скорости растворения при предварительном нагреве глинозема (рис. 16).

Эффект предварительного нагрева глинозема на скорость его растворения обусловлен увеличением величины диспергирования частиц и уменьшением локального переохлаждения электролита.

В работе [24] представлено, что глинозем фракции – 42 мкм растворяется в 2,2 раза быстрее, чем глинозем фракции + 42 мкм. По данным [14], крупнозернистый глинозем плохо растворяется в электролите. Однако в [7, 9, 21] показано, что более мелкий глинозем растворяется хуже.

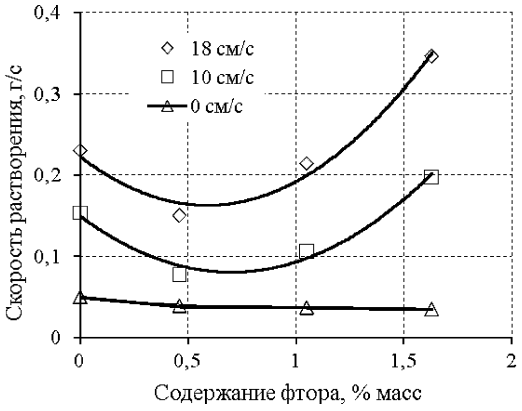


Рис. 15. Зависимость скорости растворения глинозема от содержания в нем фтора при изменении скорости движения электролита

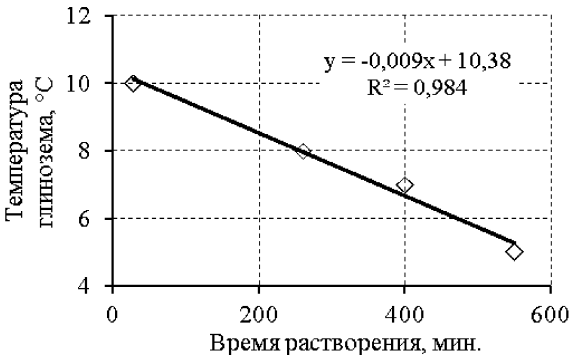
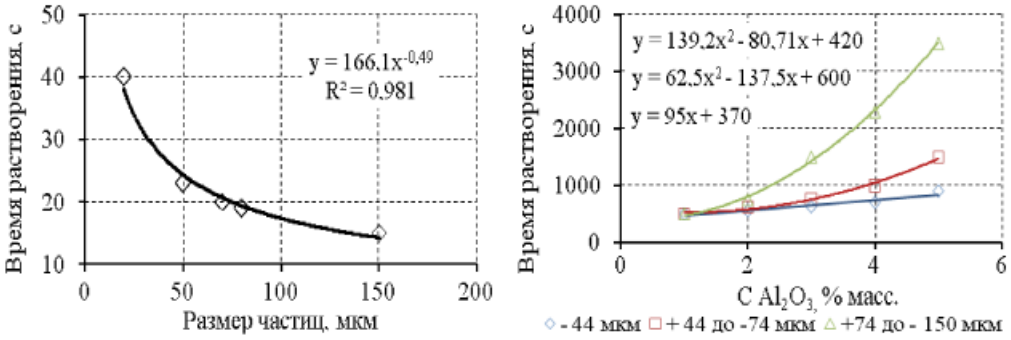


Рис. 16. Зависимость скорости растворения глинозема от его температуры

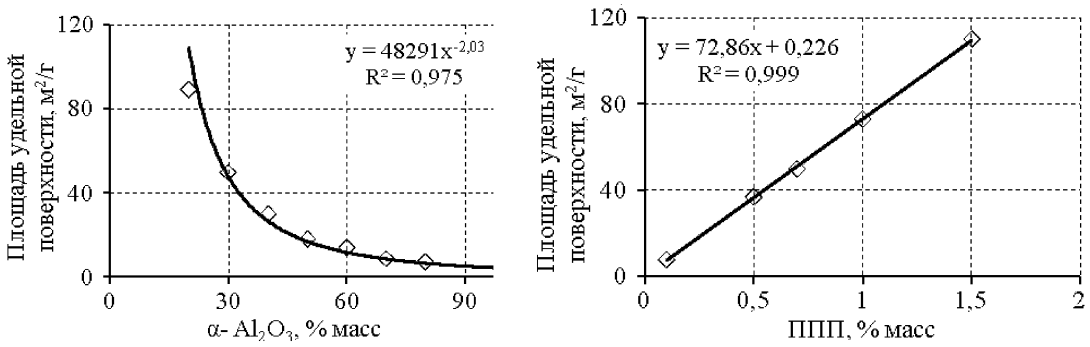


а) *б*)

Рис. 17. Зависимость времени растворения глинозема от:
а) размера частиц глинозема [8]; б) от концентрации Al_2O_3 в электролите, для частиц глинозема разного размера [12]

Отличие результатов связано с разными условиями загрузки глинозема во время эксперимента. В работе [12] отмечается негативное влияние на технологические показатели электролиза повышенного содержания мелочи (–20 мкм) [25]: частоту АЭ, текучесть, выбросы пыли и фторидов, нестабильность расплава, изменение температурного баланса, снижение производительности, потери энергии [3].

В работах [16, 26] делается вывод о зависимости между значением BET глинозема и скоростью его растворения. Большая удельная поверхность глинозема обусловлена наличием микротрещин, дефектностью кристаллов и их малыми размерами [3]. В работе [27] отмечается, что при увеличении содержания α-Al_2O_3 величина удельной поверхности уменьшается, так как происходит уменьшение дефектности частиц при более глубокой прокалке. Известно, что при увеличении ППП уменьшается содержание α-Al_2O_3, поэтому данные полностью согласуются с результатами исследования (рис. 18) [18].



а) *б*)

Рис. 18. Зависимость величины площади удельной поверхности от: *а*) содержания α-Al_2O_3 [26]; *б*) от потерь при прокаливании (LOI)

Глинозем, добавляемый в электролит, не тонет мгновенно ввиду его низкой насыпной плотности. Используемые на заводах ОК РУСАЛ глиноземы обладают различной насыпной плотностью ((0,8–1,4) г/см^3). На рис. 19 представлены зависимости скорости растворения образцов глинозема с различной насыпной плотностью (№ № 131 и 133).

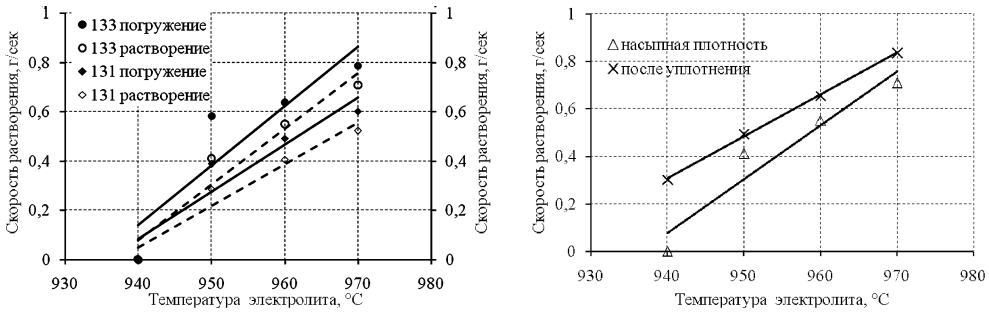


Рис. 19. Зависимости скоростей погружения и растворения металлургических глиноземов с различной насыпной плотностью

Глинозем № 131 характеризуется меньшей насыпной плотностью и, как следствие, более длительным растворением в электролите.

Таблица 2

Изменение скорости растворения при вариации насыпной плотности глинозема

Отклонения	113	121	123	128	129	131	133
$d\rho$, г/см^3	0,334	0,318	0,307	0,388	0,362	0,362	0,213
$d\upsilon$, г/сек	0,162	0,146	0,133	0,201	0,187	0,175	0,083
$d\upsilon$ / $d\rho$	0,485	0,459	0,433	0,518	0,516	0,483	0,390

$$\left(\frac{\overline{\partial v}}{\partial p}\right) = 0,4691 \text{ см}^3/\text{с}. \quad (5)$$

Таким образом, интенсификация растворения глинозема возможна при использовании сырья с большей насыпной плотностью (предварительном уплотнении), так как ее изменение на 1,0 г/см^3 вызывает увеличение скорости растворения на 0,469 секунд.

Выводы

Технология дискретного питания находится на завершающей стадии доработки: подготовлены программные пакеты для управления технологическими процессам по граничным параметрам процесса и алгоритм дискретного питания фторированным глиноземом. В процессе технической доработки и адаптации к существующим системам АПГ находятся алгоритмы питания шихтовыми смесями на основе глиноземной пыли, фтористым алюминием, контроллеры изменения физико-химических свойств глинозема после фторирования на этапе газоочисток, такое программное обеспечение может надстраиваться в общую АСУТП.

Использование технологии дискретного питания на промышленных ваннах требует предварительного анализа МГД, концентрационных и тепловых параметров.

При внедрении технологии дискретного питания решаются задачи стабилизации концентрации оксида алюминия в заданном объеме электролита, а также в прианодном пространстве, что является важной задачей при освоении технологии инертных анодов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vlasov A. A. The modern systems of automatic alumina feeding for aluminium production / A. A. Vlasov, V. M. Sizyakov, V. Yu. Bazhin // Scientific Reports of Resource Issues. Vol. 3. Germany, 2010. P. 331–332.

2. Grotheim K. Aluminium smelter technology / K. Grotheim, B. J. Welch – Aluminium-Verlag, Dusseldorf, 1988. 231 p.

3. Исаева Л. А. Глинозем в производстве алюминия электролизом / Л. А. Исаева, П. В. Поляков – К.: ОАО «БАЗ», 2000. 199 с.

4. Oygard A. A parameter study of the formation of C-F gases during anode effect in aluminium reduction cells / A. Oygard, T. A. Halvorsen, J. Thonstad / Light Metals, 1995. p. 279–287.

5. Maeda H. Measurement of dissolution rate f alumina in cryolite melt / H. Maeda, S. Matsui // Light Metals, 1985. P. 763–777.

6. Walker D. I. // Pros. Int. Symp. on advances in production and fabrication of light metals and matrix composites – Edmonton, Albers, Canada, 1992. P. 328.

7. Rolseth S. Laboratory Study of Alumina Dissolution in Hall-Heroult Baths / S. Rolseth, R. Hovland, O. Kobbeltvedt // To be presented at The VII Aluminium Symposium. Banska Bystrica, Slovakia, 1993.

8. Welch D. I. Aluminas in aluminium smelting // 10th Int. course on process metallurgy of aluminium. Trondheim, 1991. P. 3–29.

9. Kushel G. I. Further studies of alumina dissolution under conditions similar to cell operation / G. I. Kushel, B. J. Welch // Light Metals, 1991. P. 299–305.

10. Качановская И. С. // Цветные металлы, 1971. № 10. 40 с.

11. Патент РФ № 2010134131. Устройство для отбора проб / В. Ю. Бажин, В. М. Сизяков, В. Н. Бричкин, А. А. Власов, С. Ю. Полежаев. Опубл. 27.09.2011. Бюл. изобр.

12. Wang X. Alumina Dissolution in Aluminum Smelting Electrolyte / X. Wang // Light Metals, 2009. P. 383–389.

13. Keller R. Alumina dissolution and sludge formation revised // Light Metals, 2005. P. 147–150.

14. Качановская И. С. Производство алюминия / И. С. Качановская, Ю. А. Матвеев, В. М. Осовик, Н. С. Сираев // Сборник трудов ВАМИ. СПб, 1971. № 74. С. 27–32.

15. Jain R. K. A study of the relationship between the properties of alumina its interaction with aluminium smelting electrolytes / R. K. Jain, M. P. Taylor, S. B. Tricklebank, B. J. Welch // Pros. 1st Int. Symp. on molten Salt hem. and Tech. Kyoto, 1983. P. 59–64.

16. Gerlach J. // Light Metals, 1985. P. 301–313.

17. Bertaud Y. / Light Metals, 1984. P. 667–686.

18. Bagshaw A. N. // Light Metals, 1986. P. 35–39.

19. Haverkamp R. G. // Light Metals, 1994. P. 365–370.

20. Wong J. F. Factors influencing hydrogen fluoride adsorption on alumina / J. F. Wong, P. J. Wainwright, M. S. Brungs // Light Metals, 1989. C. 113–118.

21. Ветюков М. М. Электрометаллургия алюминия и магния / М. М. Ветюков, А. М. Цыплаков, С. Н. Школьников. М.: Металлургия, 1987. С. 320.

22. Richards N. E. Alumina in smelting // The 12th international course on process metallurgy of aluminium, 1993. P. 37–41.

23. Васюнина И. П. Электролиты в алюминиевой промышленности: справочное пособие / И. П. Васюнина, П. В. Поляков // Красноярск, 2001. С. 61.

24. Поляков П. В. Электролиз загущенных суспензий глинозема как способ совершенствования процесса Эру-Холла. Часть I. Эволюция технологии электролитического способа получения алюминия / П. В. Поляков, В. А. Блинов, А. Л. Войнич // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies, 2008. С 135–154.

25. Clerin P. Aluminium particle breakage in attrition / P. Clerin, V. Laurent // Light Metals, 2001. P. 41–47.

26. Barillon E. ERKZMETALL, 1978. P. 519–523.

27. Oye H. A. Materials Used in Aluminium Smelting // Light Metals, 2000. P. 3–16.

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННОГО ПАКЕТА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ ПИТАНИЕМ МОЩНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ

П. А. Петров, А. А. Власов, Я. Н. Выходцев, Д. В. Радионов

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»,
г. Санкт-Петербург, Россия

Эффективная эксплуатация мощных алюминиевых электролизеров с обожженными анодами, как показывает практика, возможна при постоянном управлении регламентными параметрами, такими как сила тока, междуполюсное пространство, уровни металла и электролита, криолитовое отношение (КО), концентрация глинозема, температура расплава. Реализация такого подхода невозможна без автоматизированных систем управления, алгоритмы которых должны основываться на современных представлениях о процессах тепломассопереноса и растворения глинозема [1].

В настоящее время на мощных высокоамперных электролизерах внедрены автоматические системы подачи глинозема (АПГ), которые обеспечивают дискретный ввод глинозема в электролизер небольшими порциями. Использование АПГ ведет к снижению уровня возмущений, стабилизации режимных параметров процесса электролиза, повышению технико-экономических показателей процесса, а также к улучшению условий труда в электролизных корпусах [2]. Целью работы систем АПГ является поддержание содержания оксида алюминия в заданном интервале концентраций (1,5–3,5 % масс.) изменением частоты подачи. При этом следует стремиться к непрерывному питанию глиноземом при соблюдении важного условия: растворенного оксида алюминия в электролите должно быть достаточно до следующего цикла питания без появления осадка. Такая работа электролизера обеспечивает максимальный выход по току при заданном расходе электроэнергии.

В разработанных системах управления питанием заложено два подхода. Первый основан на поддержании частоты питания, определенной исходя из конструктивных особенностей и технологического состояния электролизера. Во втором подходе алгоритмы оценивают текущие значения концентрации по информации о напряжении электролизеров и токе серии. Алгоритмы, используемые в современных системах АПГ на алюминиевых заводах России, основаны на комбинации различных режимов питания глиноземом, например:

1. Таймер или нормальный режим – система АПГ работает по базовой уставке с регулированием длительности режима.
2. Недопитка – период работы увеличивается без регулирования максимальной длительности режима.
3. Насыщение – период работы уменьшается в несколько раз с регулированием коэффициента учащения и длительности режима.
4. Поиск анодного эффекта – система АПГ отключается, длительность режима неограниченна.

Практическое внедрение современных технологий электролиза с низким КО и большим избытком добавок фтористых солей связано с малой растворимостью глинозема, что повышает вероятность различных технологических нарушений [3]. Следовательно, скорость растворения глинозема является фактором, определяющим эффективность процесса питания мощных электролизеров, характерной особенностью которых является наличие зон с различной интенсивностью растворения глинозема, которые появляются в результате неравномерного распределения химического состава и скорости движения электролита в ванне [4]. В совершенствовании алгоритмов питания скрыт резерв повышения выхода по току и снижения удельного расхода электроэнергии.

Теоретические и экспериментальные исследования влияния параметров процесса электролиза на скорость растворения глинозема в электролите [5] легли в основу алгоритмов программы для ЭВМ «Дискретное питание алюминиевого электролизера фторированным глиноземом» (рис. 1) [6].

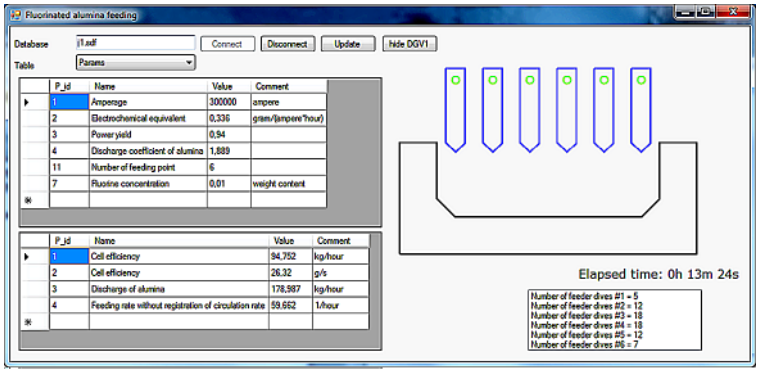


Рис. 1. Окно программы «Дискретное питание алюминиевого электролизера фторированным глиноземом»

В программе реализован алгоритм независимой работы пробойников системы автоматического питания глиноземом на основе информации о значениях концентрации оксида алюминия и криолитового отношения. Пространство электролизной ванны разделено на равные области, число которых соответствует количеству точек питания. Каждая область питания характеризуется определенной скоростью движения расплава и количества поступающего из бункера АПГ глинозема. Рассчитываются индивидуальные дозы фторированного глинозема, период, частота питания, число срабатываний для пробойника в электролизере (см. рис. 2), т.е. формируется сигнал управления на каждый пробойник.

Алгоритм позволяет определить скорость растворения глинозема в канале питания с учетом физико-химических свойств фторированного глинозема.

При изменении свойств расплава в канале осуществляется корректировка циклов питания. В программе реализована возможность контролировать и хранить в базе данных расчетные параметры электролитического восстановления алюминия, свойств глинозема в выделенной области расплава, координируя их со значениями, определенными замерами технологических параметров через изолированный пробойник системы АПГ.

В качестве программы для мониторинга процесса может выступать «Программа управления алюминиевым электролизером по граничным значениям технологических параметров» [7]. Исходными данными (см. рис. 3) для нее является ряд технологических параметров процесса электролиза (температура, криолитовое отношение, уровни металла, электролита, состав электролита), основные данные о системе АПГ и электролизере (емкость дозатора, количество точек питания и т. д.).

Программа обеспечивает выполнение следующих функций:

– сравнение измеренных системой АПГ значений параметров электролиза (температура, КО, уровни металла и электролита) с их допустимыми граничными значениями;

– определение необходимой величины дозы глинозема и частоты питания в зависимости от значений параметров электролиза и свойств глинозема.

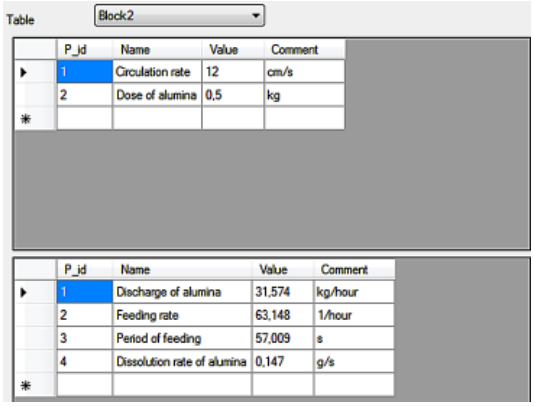


Рис. 2. Фрагмент окна программы с информацией о втором питателе системы АПГ

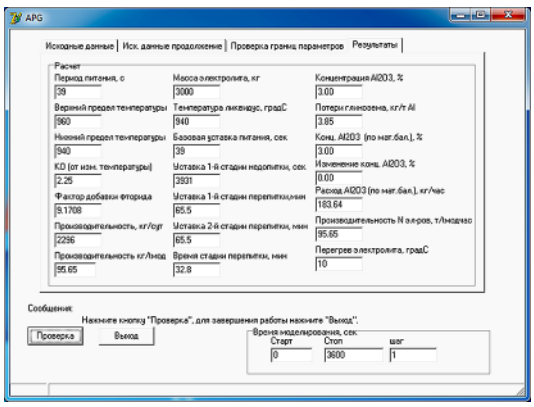


Рис. 3. Программа управления алюминиевым электролизером по граничным значениям технологических параметров

Данные программы разработаны с использованием программных пакетов Microsoft Visual Studio 2010 (язык программирования C#) и Microsoft SQL Server Express (язык программирования TSQL).

Созданные программы входят в пакет компьютерных софтов, заложенные алгоритмы которых предназначены для решения задач автоматизированного питания алюминиевого электролизера.

Для повышения эффективности технологии мощного электролиза криолитоглиноземного расплава рекомендуется:

– производить периодическую корректировку химического состава электролита с учетом изменения перегрева электролита в зависимости от скорости его движения;
– стабилизировать уровень электролита в зоне питания более 19 см для обеспечения полного растворения глинозема до момента достижения границы «металл-электролит»;
– осуществлять контроль насыпной плотности и содержания фтора в глиноземе на выходе из системы АПГ с целью оптимизации циклов дозирования системы дискретного питания;
– при интенсификации технологии за счет повышении силы тока определять необходимое время растворения глинозема на достижение заданной производительности с целью установления граничных значений эффективного питания;
– производить мониторинг процесса с целью стабилизации параметров электролиза при помощи программы для ЭВМ «Программа управления алюминиевым электролизером по граничным значениям технологических параметров»;
– использовать программу для ЭВМ «Дискретное питание алюминиевого электролизера фторированным глиноземом» для повышения эффективности растворения глинозема.

Новый подход к алгоритмизации процесса питания глиноземом, предусматривающий подачу индивидуального сигнала на каждый пробойник электролизной ванны, с возможностью коррекции циклов питания в зависимости от интенсивности растворения глинозема и с учетом граничных значений технологических параметров позволит:

1. сократить количество технологических отклонений;

2. осуществить питание без образования осадков и коржей на подине при максимально близкой к теоретической загрузке глинозема;

3. интенсифицировать процесс электролитического получения алюминия за счет снижения потерь глинозема и увеличения выхода алюминия по току на мощных алюминиевых электролизерах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lindsay S. J. SGA Requirements in coming years // Light metal, 2005. P 117–123.

2. Меликянц Р. В., Мироненко Э. Т., Штеренберг Е. И., Явно З. З. Автоматизированные системы обслуживания алюминиевых электролизеров. М.: ЦНИИцветмет экономики и информации.1987. 45 с.

3. Васюнина Н. В., Васюнина И. П., Михалев Ю. Г., Виноградов А. М. Растворимость и скорость растворения глинозема в кислых криолитоглиноземных расплавах // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2009.– № 4. – с. 24–28.

4. Виноградов А. М., Поляков П. В., Михалев Ю. Г., Васюнина И. П., Васюнина Н. В. Поведение углерода и карбида алюминия в электролитах промышленных ванн // Цветные металлы-2010. Красноярск: Версо, 2010. С. 515–522.

5. Власов А. А. Интенсификация растворения глинозема в электролитах мощных алюминиевых электролизеров. Автореф. дис. канд. тех. наук. СПб, 2012. 20 с.

6. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2012614704. Дискретное питание алюминиевого электролизера фторированным глиноземом / П. А. Петров, А. А. Власов, Я. Н. Выходцев, В. Ю. Бажин. Опубл. 25.05.2012. Бюл. изобр.

7. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2011615779. Программа управления алюминиевым электролизером по граничным значениям технологических параметров / П. А. Петров, И. Н. Белоглазов, В. Ю. Бажин, А. В. Лупенков, А. А. Власов. Опубл. 22.07.2011. Бюл. изобр.

ПИЛОТНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ИНЕРТНОГО АНОДА ДЛЯ АЛЮМИНИЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА

Ли Вансин[1], Ян Дзяньхун[1], Лю Фенцинь[1], Чай Дэнпэн[1], Пэн Вэйпин[1], Ли Цзе[2], Ли Чжию[2], Лай Яньцин[2], Чжан Лэй[2], Тянь Чжунлян[2]

[1] Исследовательский институт Чжэнчжоу, Чалко, Чжэнчжоу, Китай

[2] Центрально-южный университет, Чанша, Китай

Аннотация

Проведены пилотные испытания электролизера на 20 кА для исследования коррозийной стойкости керметного инертного анода, смачиваемости алюминием и стабильности композитного катода (Ti-C), а также растворимости глинозема в низкотемпературном электролите. Пилотные испытания алюминиевого электролизера на 20 кА с 300 чашеобразными керметными инертными анодами, 8 блоками катодов Ti-C и электролитом с пониженной температурой ликвидуса и лучшей растворимостью глинозема проводились в течение более 100 суток. Эксперимент выявил такую проблему, как неравномерное распределение анодного тока, но также наметил четкую перспективу по совершенствованию электролиза с инертным анодом.

С 1980 г. ведущие алюминиевые компании рассматривают оригинальную технологию электролиза с инертными анодами как ключ к прогрессу в алюминиевой промышленности 21-го века. «Алкоа» и «Рейнолдз металз» провели испытание с керметным инертным анодом на 6 кА, которое было профинансировано министерством энергетики США. «Молтек» провели испытания с инертным анодом из сплава на 4 и 20 кА. Компания «Чалко» также уделила большое внимание исследованиям и разработкам по данной технологии. С 2005 г. «Чалко» и Центрально-южный университет сотрудничают для разработки ключевых материалов и технологий производства инертного электрода и пилотных испытаний электролизера для разрешения инженерных проблем. Результаты исследований по электролизу с керметными инертными анодами, проведенных в Китае в последние годы, представлены в статье.

1. Разработка керметного инертного анода с высокой прочностью и коррозийной стойкостью

1.1. Коррозийная стойкость керметного инертного анода

В качестве керамической фазы анода, обладающей высокой прочностью и коррозийной стойкостью, был взят феррит никеля $NiFe_2O_4$. Для оптимизированной металлической фазы сплав Cu-Ni заменили используемые ранее Cu или Ni, что может остановить селективное растворение. При этом не только не обнаружился феномен проникновения электролита, но поверхность анода преобразовалась в структуру $NiFe_2O_4$ с высокой прочностью и коррозийной стойкостью. К тому же были добавлены несколько оксидов РЗЭ для большего сдерживания растворения металлической фазы, что снизило толщину исчезающего металлического слоя, а содержание примесей в первичном алюминии, полученном в ходе пилотных испытаний на 100 А, было менее 0,1 %.

1.2. Подготовка инертного анода

Распылительная сушка исходного порошка, формование близких к заданному по форме анодных блоков, обезжиривание и спекание инертного анода высокой плотности – этапы завершения работ над небольшой партией керметных анодов; были произведены 300 чашеобразных керметных инертных анодов с хорошей прочностью и коррозийной стойкостью. Свойства инертного анода показаны в таблице 1, на рисунке 1 – фотография анодов.

Таблица 1

Показатели инертного анода

Относительная плотность	96~97%
Электрическое удельное сопротивление	~ 60 $\mu\Omega\cdot$м
Коррозийная стойкость	≤ 2 см/А
Прочность	Предел прочности на изгиб при комнатной температуре≥150 мПа
Прочность соединения	Предел прочности на растяжение в соединительной структуре≥25мПа
Однородность в распределении плотности	Разница в распределении плотности: ≤2%
Выход готовой продукции	Обезжиривание-спекание: > 92%

2. Разработка смачиваемого алюминием катода Ti-C с улучшенным сопротивлением к проникновению расплавов системы KF-NaF-AlF_3

2.1. Исследование материала композитного катода Ti-C

Качество, микроструктура, удельная поверхность и коррозийная стойкость к электролиту были рассмотрены с учетом различных технологий производства диборида титана как компонента композитного катода. Был получен композитный катод Ti-C с улучшенным сопротивлением проникновению калия и натрия. Композитный катод имеет лучшее сопротивление абразивному износу, тепловому удару и смачиваемость алюминием. Степень удлинения в выбранном электроде, содержащем K3AlF6, была менее 2%, а краевой угол смачивания алюминием поверхности катода – около 24 град. Детальное изображение – на рисунке 2.

2.2. Подготовка композитного катода Ti-C

В процессе производства Ti-C композитного катода определились оптимальные условия смешивания, изучены температуры формования и спекания в композитном катоде Ti-C. Была создана промышленная технология производства композитного катода Ti-C с улучшенными сопротивлением проникновению и смачиваемостью алюминия. 8 блоков композитного катода Ti-C были произведены для проведения пилотных испытаний на ванных с силой тока 20кА. Показатели катодных блоков показаны в таблице 2, внешний вид – на рисунке 3.

Таблица 2

Композитный катод Ti-C

Насыпная плотность, г/см^3	22,15
Истинная плотность, г/см^3	22,65
Электрическое удельное сопротивление, $\mu\Omega\cdot$м	119,8
Прочность на сжатие, мПа	448
Прочность на изгиб, мПа	112,1
Индекс расширения при электролизе, %	00,43
Коэффициент теплового расширения (0–1000°C), 10–6/K	55,11

Рис. 1. Керметный инертный анод с высокой прочностью и коррозийной стойкостью

Рис. 2. Композитный катод Ti-C с хорошей смачиваемостью алюминия

Рис. 3. Композитный катод Ti-C

3. Исследование низкотемпературного электролита для электролиза с инертными электродами

3.1. Фундаментальное исследование новых электролитов для инертных электродов

Были изучены физико-химические характеристики низкотемпературного электролита с инертными электродами, включая определение первой эвтектической температуры системы K_3AlF_6-Na_3AlF_6-AlF_3, растворимости и скорости растворения глинозема в системе Na_3AlF_6-K_3AlF_6-AlF_3, электрической проводимости системы Na_3AlF_6-K_3AlF_6-AlF_3. Были найдены сообщения между ликвидусом, электропроводностью и насыщением глиноземом в зависимости от электролита.

3.2. Исследование коррозийной стойкости керметного инертного анода

Исследовано влияние содержания K_3AlF_6 и AlF_3, а также температуры перегрева низкотемпературного электролита K_3AlF_6-Na_3AlF_6-AlF_3 на скорость коррозии инертного анода. В ходе вышеупомянутых исследований был получен оптимальный состав электролита в системе K_3AlF_6-Na_3AlF_6-AlF_3, подходящий для инертного анода.

3.3. Исследование сопротивления проникновению калия и натрия в композитном катоде Ti-C

Было исследовано влияние состава электролита (KR и CR), температуры перегрева и плотности тока расширение катода. Исследование показало, что более низкий ликвидус может компенсировать неблагоприятный эффект от повышения KR при расширении катода.

3.4. Новый состав электролита с инертным электродом

По результатам вышеуказанных исследований было решено использовать для пилотных испытаний на силе тока 20 кА подходящий состав электролита с низкой температурой, высокой концентрацией глинозема и высокой электрической проводимостью: KR (% вес K_3AlF_6 в Na_3AlF_6+K_3AlF_6): 10–30 %, избыточная концентрация AlF_3: 17–25 %, концентрация Al_2O_3: 3–4 %, концентрация насыщения:>=5 %, электрическая проводимость 1,6 W^{-1}·$см^{-1}$. Согласно лабораторным электролитическим испытаниям коррозия керметного инертного анода была менее 1,5 см/год, степень калиевых и натриевых расширений катода – менее 2,0 %.

4. Исследование конструкции пилотного электролизера с инертными электродами

4.1. Принцип моделирования трехфазового потока

Были исследованы поток и колебания расплава на предмет однородности движения расплава в электролизере. Определена трехфазная модель потока жидкого алюминия – электролит-анодных пузырей, движимых электромагнитной силой. Путем статистических расчетов на платформе CFX10.0 методом конечных элементов был найден путь исправления дефектов двухфазной или однофазной модели потока. Сеточная модель изображена на рисунке 4.

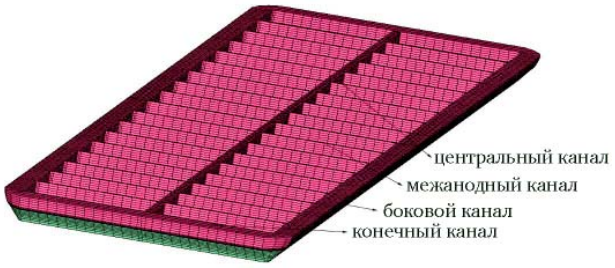


Рис. 4. Сеточная модель трехфазного потока

4.2. Моделирование физического поля и структурная конструкция электролизера с инертным анодом

При пилотных испытаниях электролизера на 20 кА был сделан ряд предложений по его конструкции, систематически рассчитывался электрический и тепловой балансы в диапазоне МПР 3,5–7,0 см и выходом по току 30–90 %. Результаты показали, что распределение было рациональным в оптимизированной модели, в которой изотерма по бортам была крутой, внизу – плавной, а распределение 800 °C изотермы – разумным. На основании расчетов был смоделирован и рассчитан электромагнитный поток.

Соответственно результатам моделирования физического поля при пилотном испытании электролизера на 20 кА и принимая во внимание простоту замены поврежденного инертного анода, была оптимизирована конструкция электролизера с инертным электродом. 2 инертных анода размещались как группа: всего 108 групп в 4 рядах, расстояние между группами – 20 мм. Размер электролизера 4260×1910 мм, стенка электролизера сделана из карбида кремния. Катоды размером 1200×515×430 мм были расположены в 6 групп с двойными катодными стальными стержнями. Расположение инертных анодов и структура электролизера после оптимизации показаны на рисунках 5 и 6 соответственно.

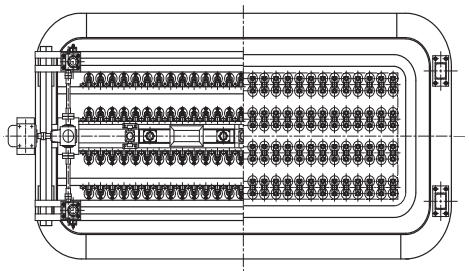


Рис. 5. Оптимизированный электролизер, вид сверху

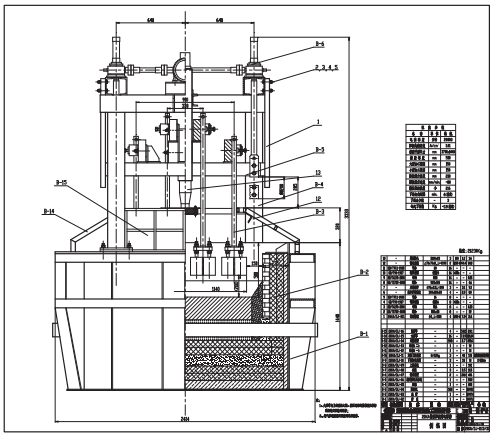


Рис. 6. Оптимизированный электролизер, вид сбоку

4.3. Пилотный электролизер на 20 кА

Пилотный электролизер с инертным анодом на 20 кА включал: выпрямитель на 25 кА (рис. 7), пилотный электролизер с инертным анодом на 20 кА (рис. 8), постоянную систему наблюдения (рис. 9), систему предварительного нагрева и замещения инертного анода (рис. 10).

Рис. 7. Выпрямитель на 25 кА

Рис. 8. Электролизер с инертным электродом на 20 кА

Рис. 9. Система постоянного наблюдения за электролизером с инертным анодом на 20кА

Рис. 10. Система предварительного нагрева и замещения инертного анода

4.4. Пуск электролизера с инертным анодом

Для пуска электролизера с инертным анодом на 20 кА в качестве источника тепла использовались угольные аноды и смесь зерен нефтяного и металлургического кокса. После достижения стационарного режима угольный анод был заменен инертными анодами, защищенными покрытием.

Рис. 11. 25 групп инертных анодов на электролизере

Рис. 12. Коррозионные трещины в инертном аноде

После этого в электролизер были установлены 2 группы инертных анодов с дефектами (маленькими трещинами), нагретых до 780 °С (температура электролизера 880 °С). Глубина погружения инертных анодов в электролит составила 11 см, МПР – 7 см, время замены анода – 8 минут. Анод заработал через 2 минуты после снятия покрытия. Вокруг анода возникало большое количество пузырей. Падение напряжения в анодном токоподводе составляло 8–10 мВ. На протяжении одного дня наблюдения инертные аноды работали стабильно. Затем было предварительно нагрето 32 группы инертных анодов. Среди них 6 групп отпали от штанги во время нагрева и три группы – после установки в ванну. Три группы упавших анодов были немедленно заменены новыми. В упавших анодах были обнаружены трещины. Испытания инертных анодов в ванне показаны на рисунке 11.

4.5. Проблемы, возникшие при испытании инертного анода

При испытании первых 25 групп анодов были обнаружены следующие проблемы:

1. Прочность токоподвода была маленькой, соединение анода и токоподвода оказалось слабейшим звеном, которое легко разрушилось, вызвав падение анодов.

2. Структура верхней части электролизера была настолько сложной, что замена анода оказалась затруднительной и заняла довольно длительное время. После замены 2 групп инертных анодов температура других анодов в печи предварительного нагрева очень быстро понизилась.

3. Анодная группа была слишком мала, поэтому скорость охлаждения анода во время замены оказалась слишком высока, что вызвало образование корки в электролизере.

4. Хотя концентрация глинозема была в диапазоне 7–9 %, глинозем полностью не растворялся. Части глинозема была в состоянии суспензии, что повлекло серьезную коррозию инертного анода, которая видна на рисунке 12.

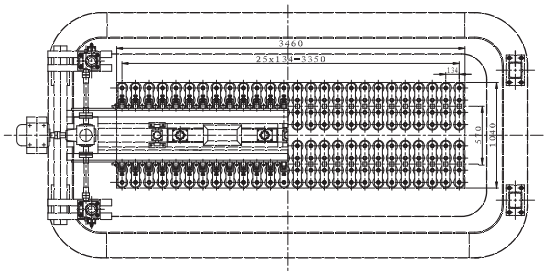


Рис. 13 Электролизер обновленной конструкции, вид сверху

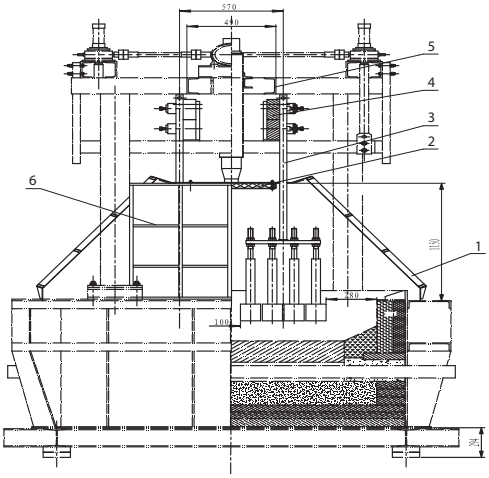


Рис. 14. Электролизер обновленной конструкции, вид сбоку

4.6. Модификация электролизера

По обнаружению проблем при испытании инертного анода были изменены верхняя часть электролизера и группы инертных анодов. Верхняя часть стала ближе, а 2 блока анодных групп были заменены 16 блоками, что показано на рисунках 13 и 14.

4.7. Улучшение показателей нового электролизера с инертным анодом при пилотных испытаниях

После вышеописанных изменений время подъема анода из печи предварительного нагрева до установки в электролизере сократилось до 3 минут. Падения или трещинообразования не наблюдались после замены всех 200 анодных блоков. Ток в ванне сохранялся на уровне 18,5 кА, падение напряжения в катоде плавно колебалось в диапазоне 7,4–7,6 В, температура электролита была 940 °С. Распределение тока в группах анодов было равномерным, перегрузки обнаружено не было.

4.7.1. Оптимизация параметров процесса

(1) Состав электролита и управление температурой в электролизере.

Перед тем, как были заменены инертные аноды, в ванну было добавлено 300 кг Al, таким образом состав электролита был приближен к желаемому: KR = 18 %, избыточная концентрация Al – 25 %, концентрация 4–6 %. Когда температура в электролизере упала до приблизительно 920, на поверхности жидкого электролита в зоне выливки алюминия образовывалась белая твердая корка, что означало, что перегрев при 920 °С была слишком низким, температура была повышена до 940 °С. В конечном итоге состав электролита был следующим: содержание Ca было поднято с 0 до 3 %, содержание LiF – с 0 до 2 %. Эксперимент протекал при низкой температуре около 890 °С. Процесс управления температурой электролиза приведен на рисунке 15.

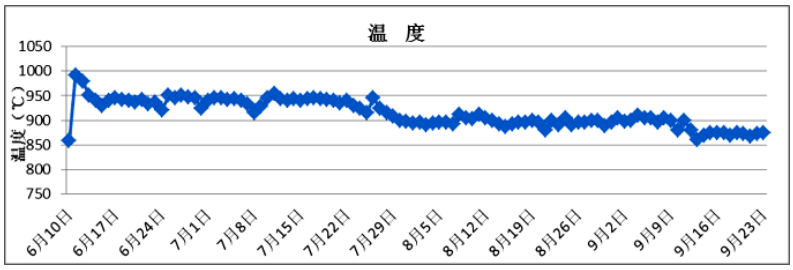


Рис. 15. Зависимость колебания температуры от времени

(2) Оптимальный контроль концентрации глинозема.

После установки анода в электролизере концентрация глинозема стала близкой к 3–4 %. Когда концентрация глинозема достигла 3,5–3,6 %, в электролизере возникло подобие анодного эффекта. Был обнаружен скачок напряжения с 7,2 до 8,03 В. Напряжение в электролизере уменьшилось с 8,03 до около 7,38 В за счет использования обычного метода погружения деревянной рейки. Во время этого процесса кроме скачков напряжения возникали пики и колебания в распределении тока в аноде, похожие на анодный эффект в традиционном электролизере. Таким образом, концентрация глинозема на уровне 3–4 % была признана недостаточной. Поэтому интервал подачи

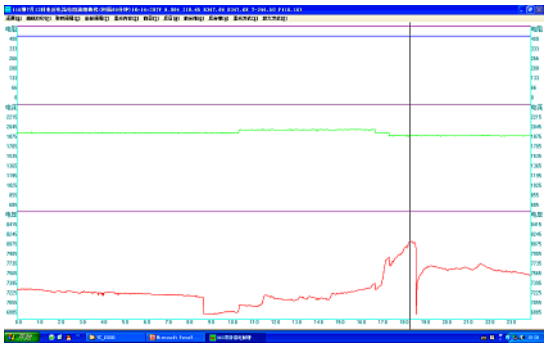


Рис. 16. Изменение напряжения, вызванное анодным эффектом

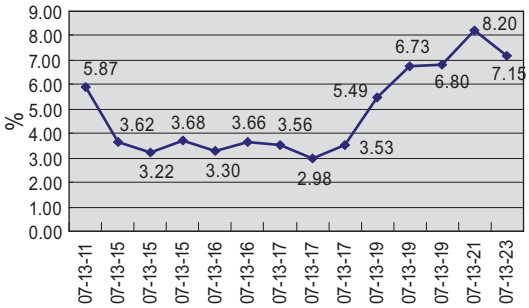


Рис. 17. Изменения концентрации глинозема до и после анодного эффекта

алюминия был сокращен; скорость питания составила 93 % от теоретической, 7 часов спустя концентрация глинозема достигла 7,15 %, а напряжение в электролизере было стабильным, после того, как плавно упало до 7,5 В. Высокая концентрация глинозема может понизить скорость коррозии инертного анода. Согласно вышесказанному, сравнительно подходящим выглядит поддержание концентрации глинозема на уровне 6–8 %. Вариация напряжения, подобная анодному эффекту, показана на рисунке 16. Изменения концентрации глинозема показаны на рисунке 17. Распределение тока в аноде показано на рисунке 18.

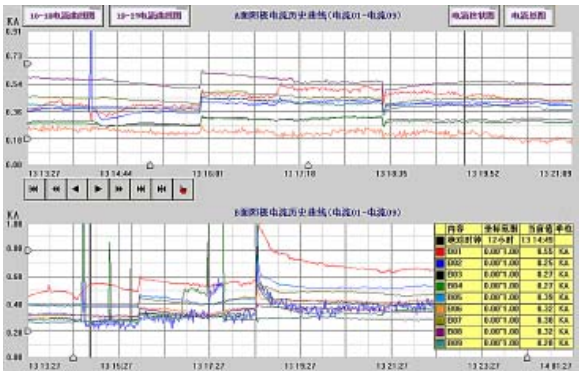


Рис. 18. Флуктуации тока, вызванные анодным эффектом

4.7.2. Базовые параметры и состояние электролизера после оптимизации условий процесса

После оптимизации процесса были выяснены наиболее благоприятные параметры процесса: состав электролита KR = 18–20 %, избыточная концентрация AlF_3 – 24–26 %, концентрация LiF – 2 %, CaF_2 – 3 %, растворимость глинозема 6–8 %, температура электролита – 890 °C, анодная плотность тока – 0,9–0,95 А/см^2. Электролизер в улучшенных условиях работал стабильно. Рабочие состояния электролизера показаны на рисунках 19, 20, 21 соответственно.

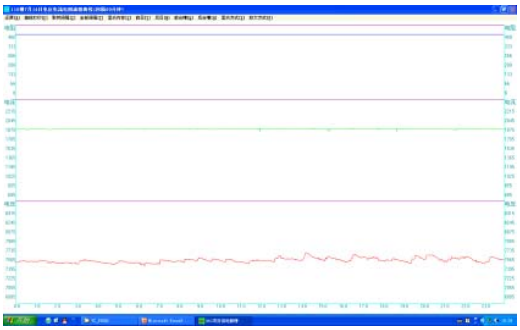


Рис. 19. Кривая тока в процессе электролиза

Рис. 20. Непрерывное наблюдение за распределением анодного тока в процессе электролиза

Рис. 21. Кривая распределения анодного тока в процессе электролиза

4.7.3. Выход по току при стабильной работе

При стабильной работе инертного анода выход по току рассчитывается на основании статистики добавок глинозема, изменения концентрации глинозема и стабильности уровня алюминия в электролите; в период стабильной работы он достигает 93,5 %. Данные подтверждены оценкой уровня алюминия и количеством произведенного алюминия. Добавки глинозема и изменения концентрации глинозема на протяжении стабильного периода показаны в таблице 3.

Таблица 3

Добавки и концентрация Al_2O_3

Время	Вес добавленного Al_2O_3, кг	Концентрация Al_2O_3, %
7/15 9:00	55	4,96
7/15 21:00	100	5,42
7/16 9:00	120	5,25
7/16 21:00	120	5,89
7/17 9:00	120	4,44
7/17 21:00	140	6,64
7/18 9:00	115	6,50
7/18 21:00	125	6,43
7/19 9:00	120	7,72
7/1 21:00	150	7,94
7/20 9:00	150	7,05
7/20 17:00	115	7,96
7/20 23:30	80	7,55
7/21 8:50	90	7,11
7/21 18:30	120	7,29
7/21 23:00	60	8,07
7/22 9:00	120	8,73

4.7.4. Повышение коррозийной стойкости инертного анода после оптимизации процесса

Некоторые из инертных анодов упали в ванну и были подняты. Внешне состояние анода при 900 °C оставалось таким же, как и нового, и исчез феномен расширения. Судя по сечению излома внизу куска анода, он включал: слой на границе раздела, промежуточный и плотный слой. Толщина промежуточного слоя постепенно уменьшалась от центра к стороне анодной секции, слой практически исчез к краю анода. Внешний слой был темным, толщиной около 0,2–0,3 мм. Промежуточный слой был серебристо-серым. Его толщина постепенно уменьшалась от центра к краю. Максимальной толщины слой (в центре) достиг 3 мм. Компактный слой был серебристо-серым и имел постоянную плотность. Состояние коррозии в деталях показано на рисунках 22 и 23.

Рис. 22. Сравнение между работавшим и новым анодом

Рис. 23. Вид куска упавшего инертного анода

5. Существующие проблемы и потенциальные улучшения

5.1. Существующие проблемы

Пилотные испытания на 20 кА длились в течение 109 суток. Испытания были прерваны из-за трех основных проблем:

1. Неравномерное распределение тока в аноде привело к перегрузке и отпадению некоторых анодов в начале испытаний.

2. Штанга, на которой крепились аноды, была настолько хрупкой, что разрушения сконцентрировались в местах присоединения анода к штанге.

3. Процент примесей в алюминии превысил стандарт из-за коррозии анода, а также растворения упавших анодов в жидком металле. Процент примесей в жидком алюминии показан на рисунках 24 и 25. Упавшие аноды изображены на рисунке 26.

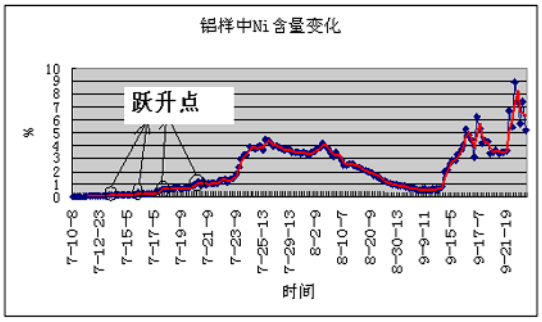


Рис. 24. Колебания содержания Ni в первичном алюминии

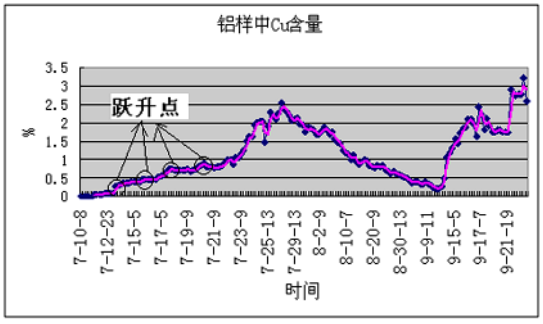


Рис. 25. Колебания содержания Cu в первичном алюминии

Рис. 26. Внешний вид упавших анодов

5.2. Направление потенциальных улучшений

Результаты пилотных испытаний на 20 кА показали, что выход технологии инертного анода на промышленный уровень возможен. Однако необходимо обратить внимание на следующие аспекты:

1. дальнейшее улучшение коррозийной стойкости, стойкости к тепловому удару, одинаковость проводимости инертного анода;

2. разрешение проблемы падений анодов путем укрепления соединения контактовой штанги с анодом;

3. поддержание сопоставимости анодной и катодной плотности тока путем оптимизации материала анода, формы анода и структуры электролизера;

4. проведение исследований по скорости растворения и диффузии глинозема в низкотемпературных электролитах в режиме пилотных испытаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wangxing Li, Gang Zhang, Jie Li and Yanqing Lai. $NiFe_2O_4$-Based Cermet inert Anodes for Aluminum Electrolysis [J]. JOM, v61: 39–43.

2. WangXing Li, QingYun Zhao, ShiLin Qiu, and Qiang Li. The application of data

mining technology in the national aluminum test base [J]. TMS Light Metals 2008:353–356.

3. Wangxing Li, Jieming Zhou, Yiwen Zhou. Numerical analysis of the anode voltage drop of a reduction cell [J]. TMS Light Metals 2009:1169–1171.

4. LI Jie, Wang Zhi-gang, Zhang Hong-liang, LAI Yan-qing, XU Yu-jie. Simulation of heat balance in 5 kA grade aluminum reduction cell with inert anodes [J]. The Chinese Journal of Nonferroos Metals 2009, 19 (2): 339–345.

5. Cui Xifeng, Zhang Hongliang, Zou Zhong, Li Jie, Lai Yanqing, Xu Yujie, Zhang Hehui, Lv Xiaojun. 3D Freeze Shape Study of the Aluminum Electrolysis Cells Using Finite Element Method [J]. TMS Light Metals 2010. 447–452.

6. LI Jie, XU Yu-jie, LIU Wei, LAI Yan-qing. Aspect ratio research based on magneto-hydrodynamic stability in aluminum reduction cells [J]. Chinese Journal of Computational Mechanics 2010, 27 (2): 213–217.

7. XU Yu-jie, LI Jie, Zhang Hong-liang, LAI Yan-qing. MHD calculation for aluminum electrolysis based on nonlinear shallow water model [J]. The Chinese Journal of Nonferroos Metals 2011, 21 (1): 191–197.

8. Zhang Hong-liang, Wang Zhi-gang, LI Jie, LAI Yan-qing. Simulation on flow field of anode gas and electrolyte in aluminum electrolysis with cermet inert anodes [J]. Journal of Central South University (Science and Technology) 2010, 41 (4): 1256–1262.

9. Wang Zhi-gang. Research of Physical Fields in Inert-Anode Aluminum Reduction Cell [D]. Central South University 2009.

10. Xu Yu-jie. A Study of Mathematical Modeling and Its Application for the Melts Motion in Aluminium Reduction Cells [D]. Central South University 2010.

МЕТАЛЛУРГИЯ АЛЮМИНИЯ: ИЗ ПРОШЛОГО В БУДУЩЕЕ

А. И. Бегунов, А. А. Бегунов

Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет, г. Иркутск, Россия

Введение

Известно, что алюминий является самым распространенным металлом земной коры с уникальным сочетанием потребительских качеств малой плотности, высокой пластичности и, в определенных условиях, достаточной механической прочности; электропроводности и коррозионной стойкости. В то же время история промышленного производства алюминия насчитывает немногим более 125 лет. С конца XIX века по настоящее время экологические характеристики Земли катастрофически ухудшились и, по нашему мнению, не мешает подумать, насколько пригодны современные технологии металлургии алюминия для использования их в ближайшем и, тем более, отдаленном будущем.

Алюминий впервые был получен Х. К. Эрстедом в 1825 г. Велер в 1828 г. восстановил алюминий из его трихлорида калием и в 1854 году то же сделал С. К. Девилль, применивший для подобного процесса натрий:

$$AlCl_3 + 3M = 3MCl + Al \quad (1),$$

где М – щелочной металл [1]. С целью увеличения единичной производительности аппаратуры и снижения капитальных затрат на создание производства нами было предложено восстанавливать алюминий из его трихлорида в реакторе барботажного типа [2]. К сожалению, для использования щелочных металлов по реакции (1) требуется слишком высокий суммарный расход энергии, составляющий для натрия, например, порядка 25,5 кВт/час на 1 кг алюминия.

Из других известных решений наиболее значительным представляется предложение Н. Н. Бекетова, по которому алюминий получали из гренландского криолита с использованием в качестве восстановителя магния [3]:

$$2(3NaF \cdot AlF_3) + 3Mg = 6NaF + 3MgF_2 + 2Al. \quad (2)$$

Если при использовании калия в качестве восстановителя по реакции (1) на 1 кг алюминия требуется расходовать 4,33 кг щелочного металла, для натрия – 2,555 кг, то для магния по реакции (2) эта цифра составляет только 1,35 кг. Суммарная потребность в электроэнергии для магнийтермического способа восстановления алюминия составит 17,9 кВт/час на 1 кг алюминия. Еще более хорошие результаты получаются при восстановлении алюминия из трихлорида магнием, полученным металлотермическим путем. Например, для магния, полученного из обожженного доломита восстановлением его ферросилицием по способу Пиджена [5, 6].

Суммарный расход энергии по реакции:

$$2AlCl_3 + 3Mg = 2Al + 3MgCl_2 \quad (3)$$

не превысит тогда в современных условиях 13 кВт/час/кг алюминия. В конце XIX века ситуация на мировых рынках была совершенно иной. Промышленное производство магния, необходимого для реализации предложения Бекетова Н. Н. по реакции (2), практически отсутствовало.

С появлением более легкого для реализации метода электролиза криолито-глиноземных расплавов Эру-Холла в 1886 г. металлотермические способы получения алюминия вскоре были преданы забвению. В настоящее время способ Эру-Холла используется повсеместно на всех заводах мира и достиг высокой степени технического совершенства по величинам силы тока, достигающей 300 кА и более, выхода металла по току в ~ 95 % и расхода электроэнергии, составляющего на лучших сериях мира 12–12,5 кВт · час на 1 кг алюминия.

В то же время магнийтермический способ получения тугоплавких и редких металлов успешно применяется в металлургии титана, циркония, гафния, бериллия [7]. Производство магния в конце прошлого и начале XXI столетия очень быстро возрастало, и представляется разумным сопоставить два пути получения алюминия – электролизом криолито-глиноземных расплавов и магнийтермическим восстановлением.

Экологические характеристики

Известно, что в металлургии алюминия на 1 т полученного из бокситов глинозема образуется до 1 т шламов. При производстве глинозема из нефелинов и отсутствии сопутствующих производств цемента, соды и поташа – до 10–12 т шламов на каждую тонну глинозема, или до 20–24 т шламов в расчете на тонну конечного продукта – алюминия (!).

В электролизе криолито-глиноземных расплавов на тонну металла выделяется ~ 650 нм^3 оксидов углерода (в пересчете на CO_2), а также полиароматические углеводороды, фториды водорода, натрия, алюминия, перфторуглероды (CF_4 и C_2F_6), оксиды серы и другие соединения.

Электролизеры не герметичны, и при любых технических решениях по их укрытию ванны приходится в той или иной степени периодически раскрывать для так называемой обработки, снятия пены, диагностики, выливки металла, замены анодов, штырей и т. д.

Магнийтермический способ получения алюминия может быть реализован в герметичной аппаратуре с использованием реакторов высокой производительности, более низкими капитальными затратами, высокой производительностью труда и с меньшим расходом энергии [8–10, 19]. По реакции (3), если ее выполнять при температуре ~ 1103 °С и выше, оба исходные вещества находятся в газовой фазе, а продукты – алюминий и хлорид магния – в жидких фазах (табл. 1). Реакцию можно проводить в потоках инертного газа, один из которых содержит хлорид алюминия, а второй – магний. Потоки для увеличения эффективности взаимодействия могут быть встречными и направленными по касательным к цилиндрической части рабочего объема реактора. При этом температура в 1100–1150 °С не является для металлургии запредельной, а использование инертного газа-носителя необходимо и неизбежно в любых герметичных и высокотехнологичных современных производствах. Полученные алюминий и хлорид магния будут стекать в нижнюю часть реактора и непрерывно выводиться из него*.

Таблица 1

Температуры фазовых переходов участников реакции (3) [11, 12]

Компонент	Температура, °С		
	плавления	возгонки	кипения
$AlCl_3$	–	179,7	–
Mg	650	–	1103
Al	660,5	–	2520
$MgCl_2$	~ 711	–	~ 1415

Производительность электрохимического способа получения алюминия

Известно, что в методе Эру-Холла полезную работу выполняет только один электрод – катод. При этом получение продукта происходит на поверхности катод-электролит. В то же время в химических реакторах для производства конечных продуктов используется, по возможности, весь их объем. В результате крупнейший завод мира – Братский алюминиевый – производит в год только около 1 млн тонн металла. В составе завода эксплуатируются 25 корпусов с силой тока, достигающей 170000 А. Каждый корпус имеет длину около 600 м, снабжен системой газоулавливания и воздухообмена,

* Дальнейшее разделение этих компонентов системы не составит труда, так как они не растворимы друг в друге и обладают различной плотностью (~ 2,29 г/см^3 для алюминия и <1,7 для $MgCl_2$ при 1000^{0}С)

кратность которой достигает 30 раз в час и более с неизбежной массовой эмиссией вредностей в среду. По сибирским масштабам неподалеку, в той же Иркутской области в составе Ангарского нефтехимического комбината действует нефтеперерабатывающий завод, проектная мощность которого составляет около 30 млн тонн нефти в год, что в 30 раз больше мощности такого гиганта, как Братский алюминиевый завод (!!).

При этом все производства НПЗ выполняются в герметичной аппаратуре и практически без затрат ручного труда, которого остается очень много в классических открытых металлургических технологиях. К их числу относится и метод Эру-Холла*.

Расход электроэнергии

Как отмечено выше, при использовании магния, полученного по способу Пиджена восстановлением его из доломита, суммарный расход энергии в магнийтермическом способе получения алюминия не превысит 13 кВт·час на 1 кг алюминия. Можно ли добиться еще более низких величин расхода в новом методе? Да, конечно. В самом деле, в энергетическом или тепловом балансе алюминиевого электролизера на 155 кА с верхним анодным токоподводом тепловые потери составляют 276.770 ккал/час или 48,6%, т.е. почти половину всех статей баланса [18]. Величина конвективных тепловых потерь Q от любого тела в среду определяется как

$$Q = k \cdot S \cdot (t_п - t_{ср}), \quad (4)$$

где k – коэффициент конвективного теплообмена, S – теплоотдающая поверхность, $t_п$ и $t_{ср}$ – температуры поверхности тела и среды с соответствующими индексами.

Потери тепла в среду с внешней поверхности реактора $Q_р$ и электролизера $Q_э$ составляют соответственно

$$Q_р = k_р \cdot S_р \cdot (t_п - t_{ср}) \text{ и} \quad (5)$$

$$Q_э = k_э \cdot S_э \cdot (t_п - t_{ср}) \quad (6)$$

При равных или близких величинах коэффициентов $k_р$, $k_э$, а также разности $(t_п - t_{ср})$ для реактора и электролизера соотношение теплопотерь для аппаратов сравниваемых способов составит

$$\frac{Q_р}{Q_{эк}} = \frac{S_р}{S_э \cdot 90} \quad (7)$$

где $Q_{эк}$ – тепловые потери с электролизеров корпуса, 90 – число электролизеров в корпусе.

Конечно, соотношение (7) справедливо для условий, при которых производительность одного реактора равна производительности корпуса электролиза. Возможно ли это?

По результатам приближенных расчетов вполне возможно при диаметре реактора ~5 м и высоте цилиндрической части 12 м (рис. 1), а также условиях, близким к указанным [9, 10].

Площади теплоотдающих поверхностей одного электролизера составляют ~136 м^2 (табл. 2), для 90 ванн корпуса эта площадь равна

$$136 \text{ м}^2 \cdot 90 = 12240 \text{ м}^2.$$

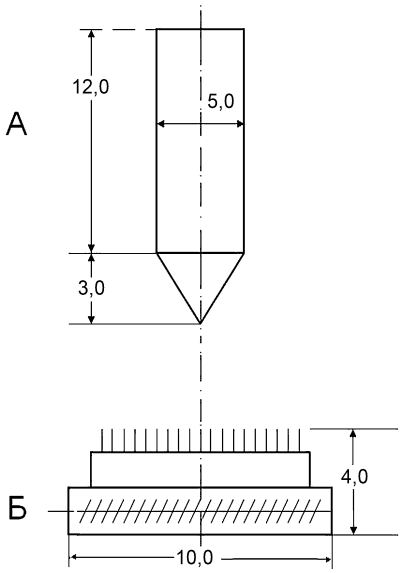


Рис. 1. Схематическое изображение реактора (А) и электролизера (Б) в масштабе 1:100

* Мы не настаиваем на необходимости подобных сопоставлений, но они могут быть полезными при выборе путей развития глобальных технологий в изобретательстве.

Таблица 2

Площади теплоотдающих поверхностей электролизера

№ пп	Элементы конструкции	Площадь, м^2
1	Анод (в плане)	23,5
2	Боковая поверхность анода	30
3	Катод (кожух)	30
4	Анодные штыри	25
5	Газосборный колокол	10,6
6	Катодные стержни	7,8
7	Глиноземная засыпка	8,9
	Всего	136

Величина теплоотдающих поверхностей для реактора ($S_р$) по рис. 1 с учетом не показанных на этом рисунке ребер жесткости (+20 %) составит ~ 277 м^2 и тогда

$$\frac{Q_p}{Q_{эк}} = \frac{S_p}{S_{эк}} = \frac{277}{12240} = 0{,}0223$$

где индексы «р» относятся к реактору, а «эк» – к электролизерам корпуса.

Величины теплопотерь определяются в 2.325.684 кДж/час для реактора и 104.290.257 кДж/час для электролизеров корпуса. Иначе говоря, тепловые потери в среду уменьшатся при переходе к магнийтермическому способу примерно в 45 раз (!). Суммарный расход энергии может быть снижен благодаря этому до 7,0–7,5 кВт·час/кг алюминия.

Результирующие представления

Мы более 25 лет пытались создать новый метод низкотемпературного электролитического получения алюминия. Нам удалось выделить алюминий в водном растворе на капающем галлиевом катоде совместно с водородом при близких выходах по току для обеих продуктов [14]. Реализация этого решения могла бы привести к существенному снижению затрат на производство и экологической нагрузки на природу.

Однако, мировое производство галлия не превышает нескольких сот тонн, а стоимость его на Лондонской бирже металлов перевалила планку в 1 млн долларов за тонну. Кроме того, галлий, как «рассеянный элемент», стремится уходить в любые соседствующие фазы, и с его использованием невозможно организовать массовое крупнотоннажное производство. Наши многолетние попытки добиться успеха при совместном выделении алюминия и водорода из кислых водных растворов с применением твердого катода не увенчались успехом, и мы поняли, что вряд ли эту задачу удастся решить в ближайшем будущем. Вот тогда мы и обратились к магнийтермическому способу как возможному конкуренту способа Эру-Холла. На первый взгляд, металлотермический способ получения алюминия кажется экзотичным, ненужным и очень тяжелым для внедрения. По-видимому, это заблуждение. Почему?

1. По результатам термодинамических расчетов для реакции (3) в интервале температур 900–1500 К изменение энтальпии находится в пределах – 230–300 кДж, а энергии Гиббса – 200–250 кДж, т.е. реакция возможна как самопроизвольная и автогенная, протекающая с выделением большого количества тепла.

2. В интервале ~ 1100–1150 °С реакция протекает с образованием из газовой фазы конденсированных жидких фаз – алюминия и хлорида магния и по II закону термодинамики имеет за счет этого равновесие, сильно смещенное в сторону продуктов.

3. В условиях п. 2 и наших заявок [9, 10, 19] не усматривается практически никаких кинетических барьеров кроме некоторых фазовых, которые легко могут быть преодолены с использованием тонкостенных магнезитовых насадок.

4. Магнийтермические способы успешно используются для получения титана, циркония, гафния, и иногда бериллия. При этом в самом массовом производстве этих металлов – технологии восстановления титана металл получается в форме губки. В связи с этим реактор приходится останавливать, охлаждать, механически извлекать губку, дегазировать ее и т. д. При магнийтермическом способе получения алю-

миния не будет этих проблем, т.к. металл и сопутствующий ему хлорид магния образуются в жидком виде и могут непрерывным потоком выпускаться из реактора.

5. Магний уже успешно использовался Н. Н. Бекетовым для восстановления алюминия из другого галогенида в промышленных масштабах на заводе, построенном в 80-х годах XIX в. в Германии.

6. Магнийтермический способ в разработанном варианте отличается герметичностью аппаратуры, удобством применения схем автоматического регулирования флюидных потоков газовых и жидких фаз, а также отсутствием необходимости использования затрат ручного труда.

7. Мы не испытываем эйфории от проделанной работы и представляем себе трудности, с которыми еще придется столкнуться при промышленной реализации магнийтермического метода получения алюминия. Переходный период от метода Эру-Холла к магнийтермии займет не одну пятилетку и вступит в решающую фазу только тогда, когда руководители крупнейших фирм и правительств ведущих промышленных стран увидят, что новый метод для них и для человечества в целом значительно привлекательней.

ЛИТЕРАТУРА

1. Джуа М. «История химии». М.: Мир, 1975. 477 с.

2. Бегунов А. И., Шевелева Н. Н., Яковлева А. А. Заявка на изобретение РФ № 5034052/02 от 25.03.92 г.

3. Машовец В. П. Электрометаллургия алюминия. ОНТИ-НКТП, СССР, 1938. 345 с.

4. Бекетов Н. Н. Исследования над явлениями вытеснения одних элементов другими. Харьков, 1865. С. 31–32.

5. Лебедев В. А., Седых В. И. Металлургия магния. Иркутск, 2010, 175 с.

6. Grjotheim K. and Zhuxian Q. Molten Salt Technology. (Theory and Application), 1991, PRC, 435 p.

7. Зеликман А. Н., Меерсон Г. А. Металлургия редких металлов. М.: Металлургия, 1973, 607 с.

8. Бегунов А. И. Способ получения алюминия в расплавленных средах. Заявка на изобретение РФ № 2010120097/02 от 19.05.2010 г. Опубл. 27.11.2011, бюлл. № 33.

9. Бегунов А. И. Способ производства алюминия металлотермическим восстановлением. Заявка на изобретение № 2010145493/02 от 8.11.2010.

10. Бегунов А. И. Устройство для металлотермического восстановления алюминия из его трихлорида магнием. Заявка на изобретение РФ № 2011102356/02 от 21.01.2011 г.

11. Свойства элементов, справочник, т. 1 под ред. Г. В. Самсонова, М.: Металлургия, 1976, 599 с.

12. Справочник химика, т. 2 / под ред. Б. П. Никольского. Л-М.: Химия, 196. 1168 с.

13. Begunov A. I., Grinberg I. S. In book: Second Intern. Symp. On Metall. Process for the year 2000 and Beyond. San Diego, CA, USA, 1994, v. I. Pp. 477–481.

14. Бегунов А. И. Способ получения алюминия. Патент на изобретение РФ № 2.138.582 от 17.04.1997 г. Бюлл. № 27, 27.09.1999 г.

15. Begunov A. I. The electrolytic reduction of aluminium from aqueous solution. On the feasibility of production aluminium by means of a gallium cathode. V Intern. Conf. «Aluminum of Siberia –99». Krasnoyarsk, Abstracts., 1999.

16. Begunov A. I. Electrolytic separation of aluminium from aqueous solutions. «Aluminum of Siberia –99». V Intern. Conf. Sept. 7–9, 1999, Krasnoyarsk 2000, pp. 39–43.

17. Бегунов А. И. Электролитическое выделение алюминия из водных растворов. Цветные металлы, 2001, № 5, сс. 37–40.

18. Криворученко В.В., Коробов М. А. Тепловые и энергетические балансы алюминиевых и магниевых электролизеров». М., «Металлургиздат», 1963, 320 с.

19. Бегунов А. И. Способ получения алюминия металлотермическим восстановлением трихлорида магнием и устройство для его осуществления». Международная заявка на изобретение PCT/RU 2011/000676 от 11.10.2011 с датой приоритета 08 ноября 2010.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЗАДАЧИ И ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ИХ РЕШЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ АЛЮМИНИЕВОГО СЫРЬЯ

Н. В. Головных[1], *К. В. Чудненко*[1], *В. А. Бычинский*[1], *И. И. Шепелев*[2]

[1] Учреждение Российской академии наук
Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия

[2] ООО «ЭКО-Инжиниринг», г. Ачинск, Россия

Существует объективно неоспоримый геохимический факт того, что в любой относительно небольшой порции природного вещества Земли, взятого от любой из ее геосфер [1], могут быть обнаружены буквально все химические элементы таблицы Д. И. Менделеева. Разница лишь в их содержании и количественных соотношениях, а также чувствительности применяемых методов анализа.

Переход от природных веществ к сырьевым материалам и дале промежуточным продуктам и техногенному веществу сопровождается сложными геохимическими циклами, которые могут носить глобальный характер. Техногенные фазы состоят из тех же геохимических элементов, однако их соотношение и структура отличны от природных аналогов. Несовместимость в уровнях энергетического состояния обуславливает непредсказуемость геохимической эволюции отходов и выбросов, что существенно усугубляет состояние окружающей природной среды и экосистем. Все это требует создания экспертной системы, необходимой для анализа технологических способов преобразования горных пород на основе геохимических методов исследований.

В последние годы наблюдается тенденция к снижению содержания ряда металлов в рудных месторождениях и усложнению минерального состава природного и техногенного сырья. Все это ведет к удорожанию добычи и извлечения полезных компонентов, к возрастанию требований к охране окружающей среды. Изменение подходов к решению сырьевых и экологических проблем, необходимость создания безотходных и малоотходных технологий, обеспечивающих комплексное использование минеральных и энергетических ресурсов, становится все более актуальным.

Проводимые экспериментальные и заводские исследования технологических процессов требуют значительных затрат и времени, однако не всегда позволяют выявить оптимальные условия переработки сырья, особенно, его новых перспективных видов. Поэтому возникла необходимость предварительного и оперативного прогнозирования результатов производственной деятельности с использованием геохимических методов, в частности, на основе применения имитационного компьютерного моделирования.

Разработанный нами подход [2] заключается в том, что на этапе геохимических исследований выделяются базовые объекты компьютерного моделирования. Это дает возможность рассматривать техногенные циклы, взаимодействующие с внешней средой, как единые системы. Технологические балансы, открытые по отношению к окружающей среде, оптимизируются за счет минимизации выбросов и отходов, что позволяет улучшать экономические показатели (увеличивать выход продукта и извлечение полезных компонентов) при одновременном повышении экологического уровня производства.

Успехи в развитии теории физико-химического моделирования – ФХМ [Ватолин, 1994; Karpov, 1997; Shvarov, 2000] позволили создать компьютерные алгоритмы для расчета сложных равновесий и динамики физико-химических систем. Сделанный нами выбор в пользу метода минимизации свободной энергии [Карпов, 1981; Чудненко, 2007] дал возможность рассчитывать гетерогенные фазовые равновесия с учетом кинетических особенностей и метастабильных состояний компонентов.

Программный комплекс (ПК) «Селектор», используемый нами в работе, снабжен системой встроенных баз термодинамических данных и модулем формирования интегрированных моделей. Алгоритм позволяет производить расчеты сложных равновесий в изобарно-изотермических, изохорических и адиабатических условиях

в мультисистемах, где могут присутствовать водные растворы электролитов, газовые смеси, жидкие и твердые углеводороды, минералы в виде твердых растворов и однокомпонентных фаз, расплавы, ионизированные частицы и плазма.

Неравновесные процессы могут моделироваться как системы временного равновесия фаз с потенциалом, детерминированным условиями существования систем. Модель сложной динамической системы – мегасистемы [3] – формируется как совокупность взаимодействующих подсистем – резервуаров. Резервуар соответствует технологической зоне либо сопряженной стадии процесса, внутри возможно образование и поглощение фаз и компонентов, а также изменение *TP*-условий, обусловленных смешением, охлаждением, нагреванием или саморазогревом. Между резервуарами и внешней средой осуществляется обмен, поддерживается материальный баланс процесса. Массоперенос осуществляется в виде потоков подвижных фаз с различной скоростью переноса.

При разработке модели металлургического процесса по результатам анализа сырья и отходов готовятся базы составов материалов. На основании характеристики основных и вспомогательных производств идентифицируется схема резервуарной динамики процессов, систематизируется компонентный состав. Уточняются технологические параметры, условия ввода энергии, расход сырья, добавок, топлива.

Создание экспертной системы геохимического мониторинга при переработке алюминиевого сырья

В России производство наиболее востребованного цветного металла – алюминия – ведется в отсутствии запасов латеритных бокситов, перерабатываемых высокоэффективным способом Байера. При получении глинозема и фтористых солей используется сырье с высоким содержанием примесей, его переработка сопровождается значительными материально-энергетическими затратами, что ведет к повышенному образованию отходов и росту их негативного воздействия на окружающую среду. В районах действия горно-перерабатывающих комплексов промышленная и экологическая безопасность является приоритетной социально-экономической задачей.

Улучшение технологии глиноземного производства. Базовые модели спекания бокситовых и нефелиновых шихт показывают, что соотношение аутигенных минералов, снижающих извлечение глинозема и повышающих образование отходов, и основных контролируемых фаз ($NaAlO_2$ и Ca_2SiO_4), определяющих свойства спеков, должно быть ограничено в пределах ≤ 1: (5–6) масс. [4]. Корректировка равновесных составов позволяет эффективно утилизировать в процесс спекания ценные составляющие, снижать расход сырья, модульных добавок и топлива на 2–3 %. С помощью базовых гидрохимических моделей определены оптимальные пределы регулирования температуры и каустического модуля алюминатных растворов. Контроль степени карбонизации (W = C/Al) растворов при взаимодействии с диоксидом углерода позволяет последовательно выделять гидроксиды алюминия (W > 0,5) и гидроалюмокарбонаты Na и K (W > 1,2). При расходе 0,3 моль CO_2 на 1 кг H_2O контролируемый раствор приобретает нейтральную реакцию pH (~ 7,3), концентрация ионов снижается или стабилизируется на экологически безопасном уровне. За счет карбонизации промышленных растворов может быть увеличена степень использования воды в системах водооборота, улавливание парниковых газов дает возможность получать дополнительное количество глинозема и содопродуктов.

Комплексная оптимизация процессов электролиза алюминия. С помощью базовой модели «электролит – газовая фаза – твердые фазы» контролируется предельное криолитовое отношение КО (соотношение NaF/AlF_3), ниже которого наблюдается резкое увеличение выбросов из криолит-глиноземного расплава. Соотношение выделяемых в процессе электролиза газов зависит от контроля КО и температуры процесса, особый интерес представляет тетрафторалюминат натрия $NaAlF_4$. По мере снижения температуры поступающих в систему очистки газов в конденсированной фазе контролируются высокодисперсные фториды (Na_3AlF_6, $Na_5Al_3F_{13}$, NaK_2AlF_6) и Al_2O_3, а в газовой фазе – HF. Верификация компьютерных моделей показывает, что использование результатов ФХМ в технологических системах позволяет осуществить автоматизированный контроль состава электролита и расхода корректирующих добавок. Это дает возможность стабилизировать КО, улучшить растворение глинозема, оптимизировать баланс

фтора и других компонентов [5]. При этом обеспечивается более высокий эколого-технологический уровень производства, на 2–5 % может быть снижен удельный расход глинозема и фтористых солей, сокращены выбросы вредных веществ (в 1,3–1,7 раза), уменьшены объемы образования отходов и сточных вод (на 25–40 %).

Таким образом, физико-химическое обоснование экологически безопасных технологий с помощью компьютерных моделей дает возможность определить оптимальные значения технологических параметров, в том числе:

– расход сырья и добавок (шихты); состав и соотношение компонентов;
– энерготехнологические условия ведения процессов;
– выход и экологическое качество продукта;
– состав и количество отходов (выбросов, сбросов).

Компьютерные методы ФХМ позволяют разрабатывать высокоэффективные способы переработки металлургического сырья с использованием современных достижений в области плазменных процессов и оборудования, нанотехнологий.

Применение компьютерных методов ФХМ в информационно-технологических системах позволяет адекватно прогнозировать развитие природно-техногенных систем, контролировать входные и выходные параметры. Физико-химические модели могут быть использованы как инструмент расчета и согласования технологических данных, в качестве компонента программного обеспечения в системах управления.

Создание компьютерных инструментариев позволяет осуществлять общий контроль геотехнологического процесса на всех этапах его геоэкологического мониторинга, обосновывать и выработать порядок оптимизирующих действий на экосистему. На основе результатов компьютерного моделирования может производиться разработка экологически безопасных технологий в процессе переработки природного и техногенного сырья, утилизации отходов.

Энерготехнологический баланс компонентов металлургического процесса

Технологический расход энергии при получении металла может учитываться и контролироваться в виде энерготехнологического баланса компонентов:

$$E_C + E_X = E_M + E_O, \quad (1)$$

где: E_C – энергия, вводимая в процесс с исходными компонентами (сырьем);
E_X – энергия, необходимая для проведения химической работы;
E_M – энергия, выводимая из процесса с жидким металлом;
E_O – энергия, удаляемая с отходами (шлаком, пылегазовыми выбросами).

При производстве алюминия снижение потерь компонентов криолит-глиноземного электролита при одновременном повышении степени восстановления металла позволяет оптимизировать общий энерготехнологический баланс компонентов.

В процессах электролиза используются технолого-математические разработки, которые могут анализировать электрические, теплофизические, магнитно-гидродинамические и некоторые другие характеристики. Однако они не содержат отдельных химических модулей, что не позволяет исследовать химическое поведение компонентов.

В известных химических пакетах анализ химических превращений обычно сводится к ограниченному набору химических реакций. Расчетные алгоритмы не затрагивают всего спектра химических превращений. Их использование в технологических процессах не дает возможность учитывать соотношение всех компонентов и их реальные потери.

Нами предлагается принципиально новый подход к расчету энерготехнологического баланса компонентов, основанный на термодинамических методах компьютерного моделирования. Такой подход правомерен, поскольку электролиз, несмотря на его неравновесный характер, подчиняется законам сохранения энергии, его можно рассматривать как сложную метастабильную физико-химическую систему, развивающуюся (эволюционирующую) в условиях неравновесной термодинамики.

Согласно теории физико-химического моделирования, сложная термодинамическая модель (мегасистема) с учетом динамики фаз есть совокупность сопряженных термодинамических процессов, обменивающихся потоками вещества и энергии.

Энергия, необходимая для проведения химической работы, может быть определена, исходя из 2-го закона термодинамики, устанавливающего возможность и пути протекания химических (физико-химических) процессов. В этом случае расчетный фазовый состав системы, а также распределение химических компонентов по фазам будет в отдельных зонах (резервуарах) соответствовать локальному минимуму свободной энергии – min G (x).

Свободная энергия системы записывается в виде потенциалов Гиббса и минимизируется в следующем векторном виде:

$$G(x) = g\,x/(RT) + x\ln(x/X\alpha) + x\ln\gamma + x(\Delta G_A), \qquad (2)$$

где g – вектор изобарно-изотермических потенциалов компонентов; x – вектор мольных количеств компонентов в системе; $X\alpha$ – общее число молей компонентов в фазе α; γ – вектор коэффициентов активности компонентов; ΔG_A – энергия, затрачиваемая на повышение активности компонентов, необходима для совершения химической работы.

Выражение (2) устанавливает количественную связь между величиной изменения свободной энергии и распределением химических компонентов в системе. Энергия, необходимая для проведения химической работы, может быть определена как разность между потенциалами Гиббса исходного и конечного состояния системы. Энергия, вводимая в процесс с исходными компонентами, а также энергия, выводимая из процесса с жидким металлом и удаляемая с отходами (выражение 1), может учитываться в виде теплосодержания (потенциала энтальпии). Это позволяет приступать к моделированию различных физико-химических превращений, на основании чего может быть оптимизирован энерготехнологический баланс компонентов в процессе электролиза.

Методика компьютерного моделирования предусматривает постановочную часть и разработку моделей, а также выполнение модельных расчетов и верификацию моделей.

В состав массива исходных данных будут входить следующие величины:

– исходный химический состав (вектор b), параметры его изменения:

– схема и параметры подпроцессов, потоки подвижных фаз;

– стехиометрические компоненты (химические соединения и фазы);

– термодинамические данные и парциальные характеристики;

– температурные и другие физико-химические параметры процесса.

Мультисистема базовой модели включает электролит, металл, газовую и твердую фазы (необходимо также учитывать фазы, образующие слой футеровки и анодной массы).

Таким образом, с помощью ряда многофакторных функций анализируется поведение виртуального объекта (компьютерной модели) в зависимости от изменения исходных технологических и физико-химических параметров. При проведении термодинамических расчетов используется геохимический программный комплекс «Селектор». Использование шести потенциалов (G_{TP}, A_{TV}, U_{AV}, H_{GP}, $-S_{HP}$, $-S_{UV}$) позволяет выполнять не только материальные, но и энергетические и тепловые (температурные) расчеты [6]. Разработана подпрограмма для расчета зависимости между концентрацией (активностью) компонента и величиной его разрядного электрохимического потенциала (уравнение Нернста). При выводе полученных результатов расчетов на дисплей могут быть представлены мольные, процентные, парциальные соотношения компонентов. Соответствующие энергетические составляющие позволяют анализировать энерготехнологический баланс компонентов. Методика моделирования энерготехнологического баланса компонентов дает возможность контролировать расход сырья и энергии, а также снижать количество выбросов вредных веществ, оптимизировать процесс образования и утилизации отходов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеенко В. А. Экологическая геохимия: Учебник. – М.: Логос, 200. – 627 с.

2. Чудненко К. В., Головных Н. В. Использование метода физико-химического моделирования при оптимизации техногенных систем и технологических процессов. // Экологические проблемы Северных территорий и пути их решения. Третья Всероссийская конференция с международным участием. Программа. Апатиты, 4–8 октября

2010 г. Материалы III-ей Всероссийской научной конференции с международным участием. 4–8 октября 2010 г. С. 31–36.

3. Чудненко К. В. Теория и программное обеспечение метода минимизации термодинамических потенциалов для решения геохимических задач: Автореферат диссертации доктора геолого-минералогических наук. – Иркутск, ИрГТУ, 2007. – 54 с.

4. Головных Н. В., Бычинский В. А., Шепелев И. И., Тупицын А. А. Физико-химическое обоснование экологически безопасных технологий производства глинозема при переработке алюминиевого сырья по способу спекания // Цветная металлургия, 2005. № 8. С. 15–24.

5. Головных Н. В., Тупицын А. А., Бычинский В. А, Пашкова Г. В., Шепелев И. И., Пихтовников А. Г. Оптимизация баланса фтора в производстве алюминия / Известия вузов. Цветная металлургия, 2005, № 6. – С. 29–35.

6. Golovnykh N. V., Bychinsky V. A., Tupitsin A. A., Chudnenko K. V. and Shepelev I. I. Optimization of the Technology of Cement Production on the Basis of Alumina Process Waste Using a Physicochemical Model.– ISSN 1067–8212, Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2010, Vol. 51, No. 3, pp. 222–226.

ПРОГРЕСС В СОЗДАНИИ ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ИНЕРТНЫХ АНОДАХ

Д. А. Симаков, А. Г. Бурцев, А. В. Фролов, А. О. Гусев

ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

Аннотация

Инженерно-технологический центр РУСАЛа с 2004 года разрабатывает технологию производства алюминия с использованием инертных анодов. К настоящему времени с ведущими научными центрами России проведены НИОКР по разработке материалов инертного анода и технологии изготовления электродов. Разработанные материалы испытаны в длительных (более 250 часов) крупно-лабораторных тестах при силе тока более 100 А с последующим детальным материаловедческим анализом полученных результатов. Испытания показали низкий расход инертных анодов (менее 2,5 см/год) и высокую чистоту получаемого алюминия (более 99,2%). Ближайшие планы по разработке технологии электролиза с инертными анодами – проведение стендовых испытаний пилотного электролизера с инертным анодом на силу тока более 2 кА и разработка конструкции электролизера на силу тока более 100 кА.

Введение

Начиная с конца XIX века и до настоящего времени, алюминий получают электролизом криолит-глиноземных расплавов в электролизерах с донным углеграфитовым катодом и угольными анодами. Последние сгорают в ходе электролиза по суммарной реакции:

$$Al_2O_3 + C \rightarrow Al + CO_2$$

На практике на 1 т алюминия сжигается до 0,5 т угольных анодов (теоретический расход: 334 кг). Необходимость постоянной замены сгорающих анодов создает значительные технологические трудности, производство анодов достаточно дорого и составляет значительную долю в себестоимости алюминия. Кроме того, производство алюминия является экологически вредным, поскольку в процессе электролиза и на этапе изготовления углеродных анодов происходят выбросы большого количества парниковых газов, полиароматических углеводородов и фторуглеродов.

Во всем мире уже многие годы ведутся поиски технологии, способной решить эти проблемы. Наряду с разработкой альтернативных методов получения алюминия основные усилия ученых всего мира направлены на поиск материала анодов алюминиевых электролизеров, на которых могло бы происходить выделение кислорода, и при этом срок службы анода составлял бы не менее 1 года (так называемый «инертный анод»).

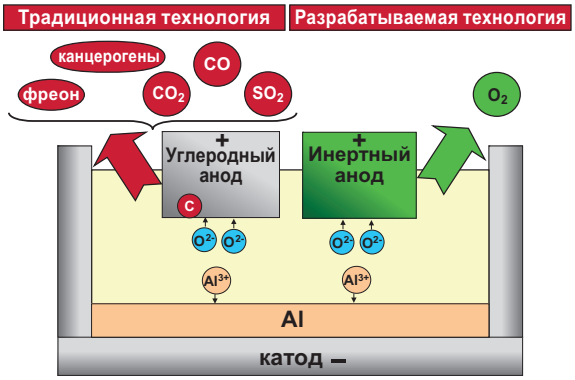


Рис. 1. Схема электрохимического процесса получения алюминия на углеродном и инертном анодах

Суть технологии электролитического получения алюминия с применением инертных анодов состоит в отказе от использования углеродных материалов и замене углеродного анода на малорастворимый в криолит-глиноземном расплаве инертный анод. При этом на катоде также выделяется алюминий, а на аноде вместо парниковых газов (CO, CO_2) и фреонов – кислород (рис. 1). В этом случае суммарная реакция, происходящая в электролизере, может быть представлена уравнением:

$$Al_2O_3 \rightarrow Al + O_2$$

Процесс электролиза с использованием инертных анодов может проводиться при существенно более низкой температуре (снижение энергопотребления) и при существенно более низком расходе электроэнергии за счет применения электролитов модифицированного состава и принципиально новых технических решений по конструкции катодного узла и ошиновки электролизера.

Таким образом, разработка и внедрение технологии электролитического получения алюминия с применением инертных анодов имеет ряд экономических преимуществ перед существующей технологией производства алюминия на углеродных анодах:

- значительное уменьшение капитальных вложений при строительстве новых алюминиевых заводов и затрат на передел производства анодов, снижение удельных затрат на ошиновку;
- снижение удельных энергетических затрат на 10–15 %, с существующих ≈ 14 кВт·ч/кг Al до ≈ 12 кВт·ч/кг Al;
- снижение себестоимости получения алюминия при реализации технологии электролиза не менее чем на 3000 руб./т Al.

Внедрение новой технологии производства алюминия может позволить не только существенно повысить его эффективность, но также и заметно снизить экологическое давление на окружающую среду. В частности, использование технологии электролитического получения алюминия с применением инертных анодов принесет следующие экологические выгоды:

- устранение парникового углекислого (CO_2) и угарного (CO) газов, эмиссия которых заводом производительностью 1 млн т Al/год (такого, как Красноярский алюминиевый завод), составляет более 1 млн т/год;
- устранение перфторуглеродов CF_4 и C_2F_6, разрушающих озоновый слой, и полициклических ароматических углеводородов, являющихся канцерогенами;
- устранение эмиссии серного газа SO_2, вызывающего выпадение кислотных дождей и наносящего вред здоровью людей, а также исключение образования карбонил-сульфида (COS), воздействующего на центральную нервную систему человека;
- улучшение индустриальной гигиены, т. к. технологические обработки электролизеров сведены к минимуму, что позволит герметизировать электролизеры;
- резкое снижение эмиссии газообразного фторида алюминия;
- ликвидация экологически вредного производства компонентов углеродсодержащей анодной массы и обожженных анодов.

Таким образом, применение технологии электролиза на инертных анодах приведет к переводу алюминиевой промышленности из разряда экологически грязного производства в относительно экологически чистое производство.

При разработке инертных анодов необходимо учитывать следующие основные требования к ним:

- низкая растворимость в криолит-глиноземном расплаве (концентрация компонентов анода в электролите при электролизе ≤ 200 ppm);
- стойкость к воздействию кислорода и фтора (скорость коррозии ≤ 2 см/год);
- термическая стойкость и механическая прочность;
- низкое электросопротивление (≤100 мкОм · см при рабочей температуре);
- низкое перенапряжение выделения кислорода (≤300 мВ);
- простота и стабильность электрического соединения с токоподводом;
- относительно низкая стоимость и технологичность изготовления.

В качестве решающей характеристики материала инертного анода, наряду с очевидными – коррозионной стойкостью и электропроводностью необходимо

рассматривать показатель термической стойкости – стойкости к термическим напряжениям. Только при обеспечении достаточно высокого уровня сопротивления термическим напряжениям используемого материала можно создать анод промышленных размеров, который может быть относительно просто введен в температурные условия работающей ванны. Поиск материала для инертного анода во всем мире ведется по трем основным направлениям [1]:

1) металлические аноды;
2) керметы;
3) керамика.

Большинством экспертов признано [2, 3], что с точки зрения минимизации технологических проблем, возникающих при внедрении инертных анодов в производство, металлические аноды находятся вне конкуренции. Легкость промышленного изготовления (как правило, литье), легкость изготовления контакта с токоподводом (как правило, сварка), высокая стойкость к термоудару и механическим воздействиям делает эти аноды оптимальными. Однако, металл является термодинамически неравновесной фазой при анодной поляризации в среде выделяющегося кислорода и неминуемо окисляется. Данный процесс может быть сдержан формированием на поверхности электрода защитной пленки оксидов, обладающих высокой проводимостью, на поверхности которой и будет в дальнейшем происходить выделение кислорода. Данная оксидная пленка может формироваться самопроизвольно при анодной поляризации после погружения анода в расплав, а может наноситься на анод заранее, на этапе изготовления. С точки зрения надежности долговременной защиты от коррозии самопроизвольно формирующаяся пленка оксидов является предпочтительной, так как она обладает способностью самовосстанавливаться на поверхности после любых механических повреждений поверхности анода, неизбежных в ходе промышленной эксплуатации.

Инженерно-технологический центр РУСАЛа с 2004 года разрабатывает технологию производства алюминия с использованием инертных анодов. Успех в решении этой задачи возможен только при реализации комплексного подхода, суть которого заключается в разработке материала инертного анода, разработке технологических режимов и параметров проведения электролиза, в разработке технологии производства инертных анодов, а также в создании новой конструкции алюминиевого электролизера с инертными анодами, имеющего целый ряд принципиально новых технических решений и конструктивных элементов. Реализация данной концепции в РУСАЛе проводится в рамках открытого в 2004 г. проекта «Электролизер с инертными анодами».

Разработка технологии производства металлосплавных инертных анодов

В металлургии применяется достаточно много различных методов литья и способов получения сложных по конфигурации изделий. С экономической точки зрения для его изготовления наилучшим образом подходит литье в формы ХТС (холоднотвердеющей смеси). Современная усовершенствованная технология изготовления форм ХТС носит название AlpHaset процесс. В настоящее время AlpHaset процесс широко применяют при литье стали, чугуна и цветных металлов во всем мире. Обычно с процессом AlpHaset связывают как хорошее качество поверхности отливки, так и качество металла, хорошие условия труда и высокую производительность.

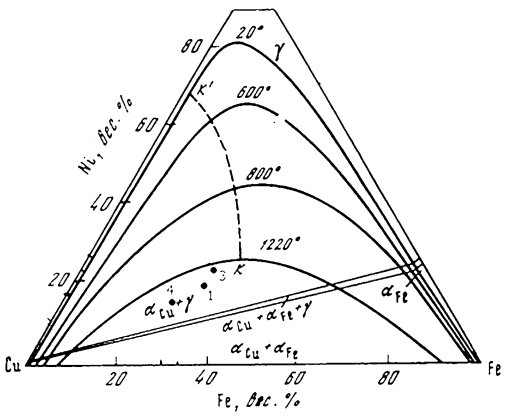


Рис. 2. Границы области расслаивания ГЦК твердого раствора в системе Cu-Fe-Ni при различных температурах [5]

Для приготовления сплавов из чистых компонентов, а также отходов собственного сплава, которые будут образовываться в процессе производства в виде литниковой и прибыльных частей

наиболее оптимальным является индукционная плавка на печах ИСТ с магнезитовой футеровкой.

В качестве наиболее приемлемого материала инертного анода нами рассматривается многокомпонентный сплав системы Cu-Ni-Fe [4]. Структура сплавов системы Cu-Fe-Ni оценивалась, базируясь на соответствующей тройной диаграмме состояния, основные особенности которой в твердом состоянии показаны на рис. 2 [5].

Данная базовая диаграмма состояния сплавов системы Cu-Fe-Ni, являющейся основой для большинства испытанных анодов, свидетельствует о том, что в системе Cu-Fe-Ni образуются протяженные твердые растворы с ГЦК решеткой. При этом между медью и никелем образуется непрерывный твердый раствор во всем диапазоне концентраций. Введение железа в сплавы Cu-Ni приводит к расслаиванию этого твердого раствора на два ГЦК твердых раствора, которые находятся между собой в равновесии. Один из этих твердых растворов – ГЦК твердый раствор на основе меди (α-Cu), а другой – твердый раствор меди в непрерывном ГЦК твердом растворе между никелем и γ-Fe (g).

Опытные образцы инертных анодов для проведения испытаний в электролизере на силу тока 100 А и 1–5 кА отливались на промышленном оборудовании. Предварительно была разработана конструкция опытного образца инертного анода оптимальной формы с максимально равномерным токораспределением в рабочей части. Далее была реализована следующая последовательность технологических операций:

- разработана модельная оснастка для формовки анодов, разработана технология формовки;
- изготовлена литейная форма по AlpHaset процессу (рис. 3);
- разработана технология литья инертных анодов в промышленных условиях;
  – подготовка плавильного оборудования,
  – расчет загрузки шихтовых материалов,
  – плавка металла в индукционной печи,
  – заливка сплава в литейные формы (рис. 4),
  – механическая обработка полученных отливок.

Форма для заливки анода на 100А Форма для заливки анода на 1–5 кА

Рис. 3. Собранные литейные формы под заливку металла

Заливка анода на 100А Заливка анода на 1 – 5 кА

Рис. 4. Заливка сплава в литейные формы

Готовые образцы инертных анодов для испытаний в лабораторном электролизере на силу тока 100 А и крупнолабораторном электролизере на силу тока 1–5 кА представлены на рис. 5.

Инертные аноды для испытаний на 100А

Инертный анод для испытаний на 1–5 кА

Рис. 5. Готовые образцы инертных анодов

На рис. 6 представлена типичная структура полученного двухфазного сплава системы Fe–Cu–Ni.

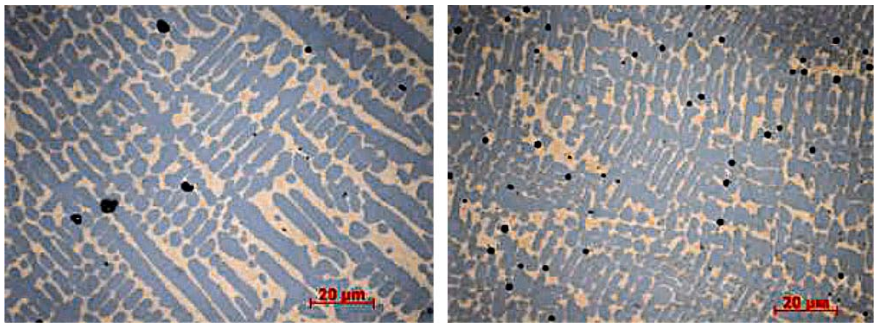


Рис. 6. Микроструктура двухфазного сплава системы Fe–Cu–Ni

Согласно приведенным данным, исследуемые образцы характеризуются типичной для рассматриваемой системы структурой, которая может быть описана как дендритная, с проявлением осей первого, второго и слабого проявления – осей третьего порядка, что соответствует быстро закристаллизованным сплавам с устойчивой двухфазной структурой. Образование такой структуры обусловлено наличием в системе железо–медь области расслоения жидкого раствора на два твердых раствора меди в железе и железа в меди. Никель в таких системах растворяется в обеих фазах, и его количество в той или иной фазе определяется коэффициентом распределения.

Крупнолабораторные ресурсные испытания инертных анодов в электролизере на силу тока 100А

В настоящее время в рамках проекта «Электролизер с инертными анодами» проведены НИОКР с ведущими научными центрами России по разработке материалов инертного анода. Разработанные материалы испытаны в длительных (более 250 часов) лабораторных тестах с последующей детальной материаловедческой характеристикой. Эксперименты проводятся в специализированной лаборатории электролиза с инертными анодами, созданной в 2007 году в Инженерно-технологическом центре РУСАЛа, г. Красноярск. Для проведения испытаний в распоряжении коллектива проекта имеются:

- электролизная установка на силу тока 10 А – 4 шт.;
- электролизер на силу тока 50–300 А – 4 шт.

По результатам лабораторных испытаний инертных анодов производится комплексная оценка и выбор материала анода с наилучшими рабочими свойствами, а также выбор оптимальных условий, режимов и параметров проведения процесса электролиза.

При реализации данной концепции было проведено испытание крупно-лабораторного анода из сплава состава Cu-Ni-Fe в смешанном натриево-калиевом электролите при температуре 830–875 °С и анодной плотности тока 0,75 А/см^2. Продолжительность эксперимента составила 270 часов. На рис. 7 приведены зависимости параметров процесса от времени.

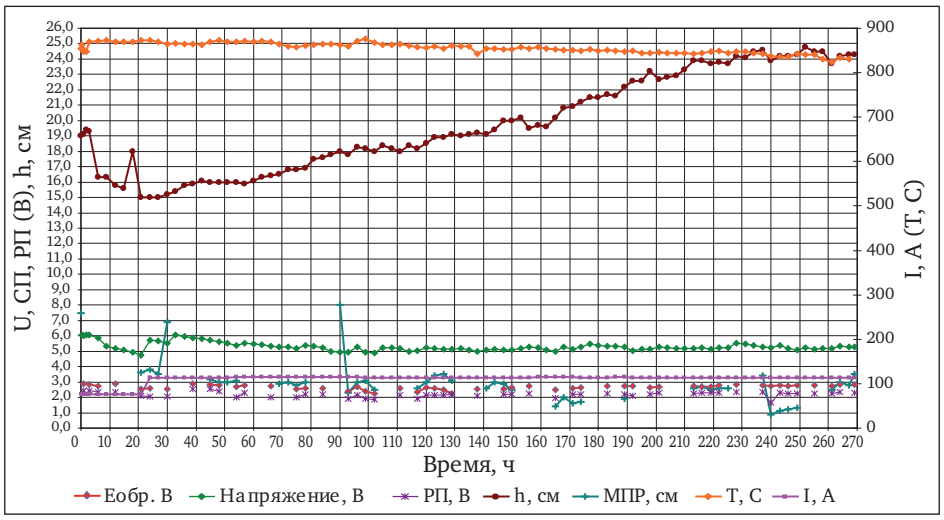


Рис. 7. Графики зависимости от времени: напряжения, силы тока, уровня расплава, обратной ЭДС, равновесного потенциала (РП) анода, температуры, расчетного значения межполюсного расстояния (МПР)

Масса полученного алюминия составила 9840 г, что соответствует выходу по току 95,0 %. По завершении эксперимента были отобраны пробы алюминия, которые передали на анализ в ЦЗЛ ОАО «РУСАЛ-Красноярск». Результаты анализа состава полученного алюминия приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав алюминия, полученного в результате эксперимента 100 А № 42

Наименование определяемых характеристик (элементов)	Обозначение единицы физической величины	Результаты испытаний	Значение показателя точности ± $\Delta\pi$
масс. доля Si	%	0,64	0,03
масс. доля Fe	%	0,57	0,02
масс. доля Cu	%	0,011	0,002
масс. доля Mn	%	0,0064	0,0008
масс. доля Mg	%	< 0,0001	–
масс. доля Cr	%	0,0021	0,0005
масс. доля Ni	%	0,0023	0,0005
масс. доля Ti	%	0,0031	0,0005
масс. доля V	%	0,0006	0,0002
масс. доля Zn	%	0,010	0,002
масс. доля Pb	%	0,0006	0,0003
масс. доля Na	%	0,0015	0,0004
масс. доля Ca	%	0,00025	0,00010
масс. доля B	%	0,00036	0,00010

Из табл. 1. видно, что суммарное содержание компонентов анода (Fe+Ni+Cu) в алюминии составляет 0,58 %. По сравнению с ранее представленными результатами [4], загрязнение алюминия удалось снизить почти в 6 раз. Высокое содержание кремния обусловлено осыпанием материала теплоизоляционной крышки в электролит и не имеет отношения к работе анода.

Осмотр внешнего вида анода после испытания свидетельствует о том, что он сохранил свои геометрические размеры (рис. 8). Оксидный слой на аноде растрескался в процессе его охлаждения.

Рис. 8. Внешний вид инертного анода до (слева) и после электролиза (справа)

Для определения характера и скорости деградации анода были приготовлены шлифы его поперечного сечения. Макроструктурный анализ выявил, что по всей поверхности анода сформировалась равномерная пористая зона толщиной до 2 мм. Плотный оксидный слой имеет толщину менее 1 мм. Указанные на рис. 9 результаты измерений толщины анодной пластины использовались для расчета скорости коррозии, которая составила около 1,5 см/год. Таким образом, на данный момент достигнут один из лучших результатов по скорости коррозии инертных анодов в мире, что позволило принять решение о переходе к разработке и стендовым испытаниям технических решений по конструкции промышленного электролизера.

Перспективы развития технологии электролиза на инертных анодах в ходе стендовых и промышленных испытаний.

Параллельно с НИОКР по разработке материала инертного анода, технологических режимов и параметров проведения электролиза, созданию технологии производства инертных анодов проводятся работы по созданию новой конструкции алюминиевого электролизера с инертными анодами, имеющего целый ряд принципиально новых технических решений и конструктивных элементов. При разработке конструкции электролизера на инертных анодах из-за особенности технологии необходимо проводить переоценку технических решений по токоотводу, футеровке, подовым и бортовым блокам. В техническое устройство закладывается много новых решений, которые с целью минимизации рисков необходимо проверять на стендах, проводя комплексные испытания элементов конструкции электролизера.

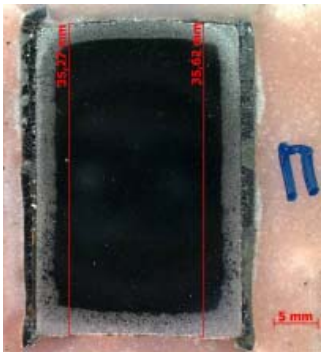


Рис. 9. Макроструктура образцов инертного анода после испытания в электролизере на силу тока 100 А

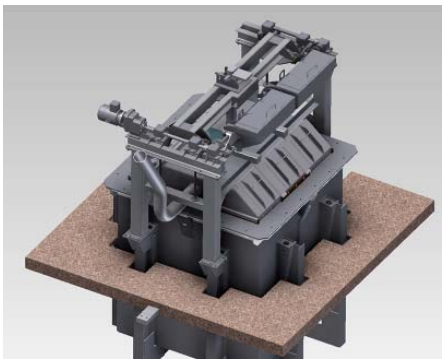


Рис. 10. Общий вид электролизера с инертными анодами на силу тока 1–5 кА (с плитами перекрытия)

С этой целью в инженерно-технологическом центре РУСАЛа разработан и реализуется испытательный стенд электролизера на силу тока 1–5 кА. Общий вид электролизера с инертными анодами на силу тока 1–5 кА представлен на рис. 10. Разработка конструкции производилась на основе математического моделирования. В частности, были проведены: трехмерный расчет теплоэлектрических полей, электрического баланса и формы рабочего пространства лабораторного электролизера.

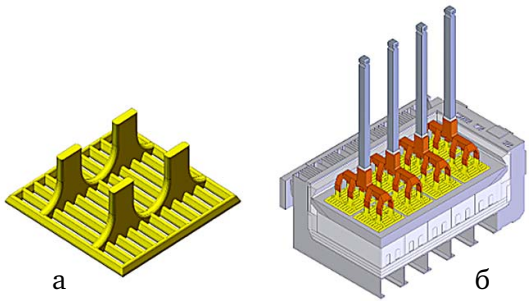


Рис. 11. Металлосплавный инертный анод (а) для испытания технологии электролиза на инертных анодах на промышленных электролизерах. Сечение ванны с установленными металлическими анодами (б)

В процессе разработки новых конструктивных элементов электролизера была предложена и испытана новая концепция катодного узла с заменой традиционно используемых углеродных материалов на высокоглиноземистый бетон.

Данный пилотный электролизер для испытаний на силу тока 1–5 кА, по сути, является прототипом будущего электролизера с инертными анодами на силу тока более 100 кА (рис. 11).

Начало опытно-промышленных испытаний технологии электролиза на инертных анодах в промышленном масштабе в РУСАЛе запланировано на 2015 год.

Заключение

Инженерно-технологический центр РУСАЛа с 2004 года разрабатывает технологию производства алюминия с использованием инертных анодов. Для успешного решения этой задачи был избран подход, заключающийся в комплексной разработке материала инертного анода, разработке технологических режимов и параметров проведения электролиза, в разработке технологии производства инертных анодов, а также в создании новой конструкции алюминиевого электролизера с инертными анодами.

К настоящему времени проведен цикл НИОКР с ведущими научными центрами России по разработке и испытанию материалов инертного анода. Разработанные материалы инертного анода испытаны в крупно-лабораторных тестах длительностью 270 часов и показали высокую стабильность (расход анодов менее 2 см/год) при низком загрязнении получаемого алюминия компонентами анода (менее 0,6 %).

Разработана собственная технология изготовления крупноразмерных инертных анодов на промышленном оборудовании для проведения испытаний в электролизерах на силу тока 100 А и 1–5 кА. Изготовлены опытные партии инертных анодов для проведения лабораторных и стендовых испытаний.

Разработан и изготавливается испытательный стенд электролизера с инертными анодами на силу тока 1–5 кА. А также проводятся работы по созданию новой конструкции промышленного алюминиевого электролизера с инертными анодами на силу тока более 100 кА, имеющего целый ряд принципиально новых технических решений и конструктивных элементов.

В ближайшей перспективе запланировано проведение дальнейшей оптимизации состава инертного анода и условий электролиза, проведение стендовых испытаний электролизера на силу тока 1–5 кА. С 2015 г. РУСАЛ планирует начать опытные испытания технологии электролиза на инертных анодах в промышленном масштабе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Galasiu I., Galasiu R. J. Thonstad Inert anodes for aluminium electrolysis // Aluminium-Verlag, 2007, 207 p.

2. Welch B. J. JOM 51 (1999). P. 24–28.

3. Pawlek R P. Light Metals, 2008. P.1039–1045.

4. Симаков Д. А., Фролов А. В., Гусев А. О. Создание технологии электролиза на инертных анодах// Цветные металлы-2010. С. 546–554.

5. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди: Справочник /Отв. ред. Н. Х. Абрикосов. М.: Наука. 1979.

КОРРЕКТИРОВКА СОСТАВА КРИОЛИТОГЛИНОЗЕМНОГО РАСПЛАВА ЧЕРЕЗ АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ ПИТАНИЯ ФТОРИСТЫМИ СОЛЯМИ

А. Н. Храпкова, В. М. Сизяков, А. А. Власов, В. Ю. Бажин

Национальный минерально-сырьевой Университет «Горный»,
г. Санкт-Петербург, Россия

Обсуждается проблема питания электролизера различными производителями фторида алюминия при помощи автоматизированных систем питания. Рассмотрены физико-химические свойства фторида алюминия различных производителей и их влияние на стабильность подачи сырья в электролит для корректировки его состава в заданных пределах.

Фторид алюминия в электролизе криолит-глиноземного расплава

Развитие ресурсосберегающих технологий в производстве алюминия связано с уменьшением расхода сырья, в частности, снижением потерь фторида алюминия, используемого для корректировки криолитового отношения. Одним из инновационных решений сокращения расхода фторидов может быть выбор рациональных физико-химических характеристик фторида алюминия. Актуальным является увеличение скорости погружения и растворения, постоянно используемого для корректировки криолитового отношения фторида алюминия без образования подовых осадков. Уменьшение удельного расхода фторида алюминия может быть достигнуто при эффективном его использовании: снижение потерь за счет испарения с поверхности электролита и пылеуноса мелких частиц с отходящими газами благодаря быстрому погружению в криолит-глиноземный расплав и полному взаимодействию с его компонентами. В настоящее время основной экономической и экологической проблемой электролиза алюминия является повышенный выброс фторидов, поэтому решение технологических задач обеспечивает уровень производства в целом.

Мировой выпуск фторида алюминия [1] (по данным Aluminum today) в 2010 составил 830 тыс. т, при этом 59 % (490 тыс. т. в год) выпускают китайские производители и экспортируют для других алюминиевых предприятий 120 тыс. т. Другими крупными представителями на рынке фторидов являются фирмы: Rio Tinto Alcan (Канада) – 60 тыс. т /г; Noralf (Норвегия) – 40 тыс. т/г; DDF (Испания) – 20 тыс. т/г; Fluorsid (Италия) – 80 тыс. т/г; Alufluor (Швеция) – 23 тыс. т/г; ICF (Тунис) – 45 тыс. т/г.

В отличие от отечественных производителей, на зарубежных алюминиевых предприятиях качеству фторидов предъявляются более строгие требования [2]. Так, по данным фирмы Alcoa (USA) [1], помимо проверки по системе международного качества ISO/NP 12926-1, ISO/NP 12926-2 все поступающие фториды проходят дополнительный контроль по американской системе ASTM, например, по E1621 при помощи ренгенофлуоресцентного анализа % AlF_3, % SiO_2, % $Al_2(SO_4)_3$, % P_2O_5, % Fe_2O_3, % Na_2O и % CaO. При этом дополнительно проверяются: потеря массы при прокаливании, %; массовая доля влаги, %; угол естественного откоса, градус; массовая доля частиц, «-45» мкм; удельная поверхность, $м^2/г$; насыпная плотность, $г/см^3$.

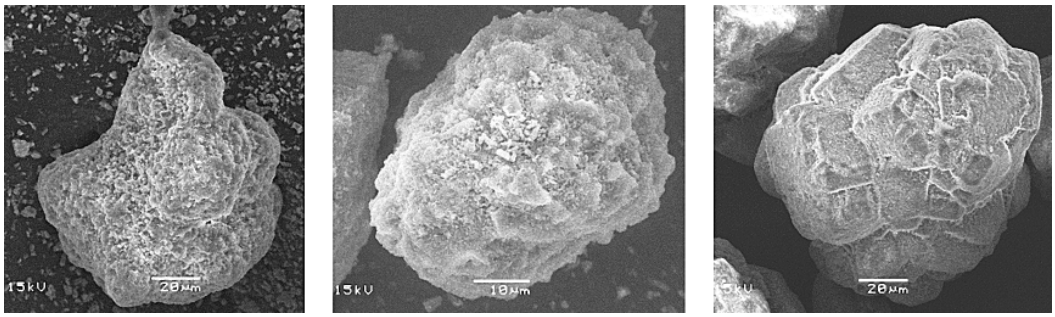
Наиболее перспективным для электролизного производства алюминия является использование фторидов с высокой насыпной плотностью и низким индексом пыления. Это позволяет зарубежным алюминиевым продуцентам снизить удельный расход фторида алюминия на 20–25 %, в частности, за счет эффективного использования в смесях с глиноземом и организации отдачи сырья через системы автоматического питания фтористыми солями АПФС [3].

В России годовой выпуск AlF_3 (по данным Aluminumtoday) составляет 70 тыс. т, а основным производителем фторидов является ОАО «Полевской криолитовый завод» (производительность – 45 тыс. т), входящий в состав ОК РУСАЛ. В небольших количествах фторид алюминия выпускают Ачинский АГК и Южно-Уральский криолитовый

завод и другие химические предприятия, связанные с получением минеральных удобрений. В России фторид алюминия выпускается по ГОСТ 19181-78 и по ряду требований не соответствует системе международного качества ISO, в частности, по насыпной плотности – 0,88 г/м^3 с более высоким индексом пыления.

Физико-химические свойства фторида алюминия

Для определения возможных механизмов растворения фторида алюминия для различных производителей в электролите и установления особенностей изменения их структуры было проведено химико-структурное исследование методами растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа на растровом электронном микроскопе JSM-6460 LV (JEOL, Япония) с аналитической приставкой INCA (Oxford, Великобритания). На рис. 1, 2, 3 представлены микроструктуры образцов фторида алюминия различных производителей.



а *б* *в*

Рис. 1. Микроструктуры частиц фторида алюминия различных производителей (×750): *а* – ОАО «Полевской криолитовый Завод»: *б* – ОАО «ФосАгро»; *в* – фирма Wei Lai Future Aluminum

Из рисунков видно, что образцы фторида алюминия (рис. 2, 3) по форме выпуклые, без углублений и неровностей, с ровными и правильными гранями в отличие от образца 1. Очевидно, что такие частицы будут свободно истекать, не слипаясь друг с другом и не слеживаясь в бункерах автоматизированного питания фтористыми солями, а ровные грани частиц менее подвержены истиранию и разрушению.

Установлено, что показатель потерь фторида алюминия оказывает влияние на его физико-химические свойства. Одной из них является гранулометрический состав. Фторид алюминия состоит из зерен, которые являются агломератами более мелких кристаллов. Обычно размеры зерен изменяются от 10 до 200 мкм. Частицы крупнее 150 мкм растворяются в электролите достаточно медленно, но, по данным работы [4], повышенное количество фракции «-45» мкм также увеличивает время растворения, а наличие мелкой фракции приводит к пылению при транспортировании и загрузке фторида алюминия. Все эти факторы в конечном итоге ведут к ухудшению истечения фторида из бункеров системы АПФС и сбою в корректировке криолитового отношения.

Исследование гранулометрического состава образцов проведено при помощи лазерного анализатора Master Size 2000 и представлено в табл. 1.

Таблица 1

Результаты гранулометрического анализа образцов фторида алюминия

Производитель	Гранулометрический состав, мкм									
	+0,0 -5,0	+5,0 -10,0	+10,0 -45,0	+20,0	+45,0 –75,0	+75 -100,0	+100,0 -125,0	+125,0 +150,0	-150,0 +200,0	+200,0 -2000,0
ОАО «Полевской криолитовый завод»	7,70	9,42	25,26	15,54	15,92	15,29	16,86	9,53	4,89	5,04
Wei Lai Future Aluminum	0,77	2,68	5,95	4,18	7,76	25,73	24,64	19,93	8,92	3,57
ОАО «ФосАгро»	0,45	3,31	3,33	3,04	9,07	17,54	13,57	10,37	4,50	40,35

Другой важной характеристикой фторида алюминия является индекс пыления, который определяли на приборе (ПМ-1), в основе которого лежит принцип действия пылемера Перра [3]. Изготовленный для исследования прототип агрегата Перра позволил смоделировать пыление фторида алюминия при загрузке его в слой и на поверхность электролита через бункера системы АПФС. Индекс пыления рассчитывался по уравнению:

$$ПМ = \frac{m_1 \cdot d^2}{m_0 \cdot D^2}. \quad (1)$$

где m_1 – масса пыли в коллекторе, мг; m_0 – масса исходной навески глинозема (100 г); d – диаметр коллектора (35 мм); D – диаметр камеры (140 мм).

Полученные результаты по индексу пыления исследуемых образцов фторида алюминия приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты исследования индекса пыления фторида алюминия

№ п/п	Производитель	Индекс пыления, мг/г
1	ОАО «Полевской криолитовый завод»	0,0138
2	ОАО «ФосАгро»	0,0045
3	Wei Lai Future Aluminum	0,0055

Из таблицы 2 видно, что индекс пыления для исследуемых образцов фторида алюминия различный производителей изменяется в интервале 0,0045–0,0138 мг/г. Этот фактор приводит к росту потерь фторида алюминия, что следует из анализа его расхода на алюминиевых предприятиях России [1].

Текучесть – характеристика, обеспечивающая возможность качественного автоматизированного питания электролизера фторидом алюминия с гарантированным дозированием через системы АПГ. Она определяет его способность вытекать из различных емкостей и тесно связана с другими физико-химическими свойствами, что является важным для их приближенной оценки.

Для изучения текучести фторида алюминия использовался стандартный метод, разработанный в лаборатории Alcoa [1]. Сущность метода: измерение времени, требуемого для вытекания 100-граммовой навески глинозема через медную воронку. Номинальный вертикальный угол в воронке составляет 10°, а диаметр отверстия в наконечнике – 7,0 мм, что позволяет самопроизвольно истекать большинству исследуемых образцов. Текучесть образцов фторида алюминия определяли при насыпной плотности с вибрацией воронки от 100 до 600 оборотов в минуту (табл. 3).

Таблица 3

Текучесть фторида алюминия различных производителей

№ п/п	Производитель	Время истечения, сек.						
		0	100	200	300	400	500	600
1	Россия, ОАО «Полевской криолитовый завод»	–	–	–	–	–	307,3714*	149,7429*
2	Китай, Wei Lai Future Aluminum	0,1389	0,1429	0,1500	0,1543	0,1533	0,1475	0,1433
3	Россия, ОАО «ФосАгро»	0,3700	0,8186	0,3614	0,3939	0,3801	0,3737	0,3878

«–» – фторид алюминия не вытекает из воронки;
«*» – долговременные зависания, которые устраняются перемешиванием.

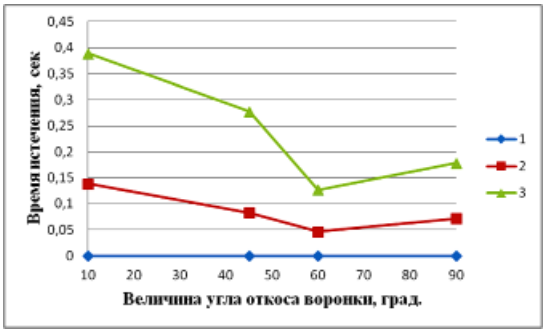


Рис. 2. Зависимость времени истечения фторидов от угла наклона воронки

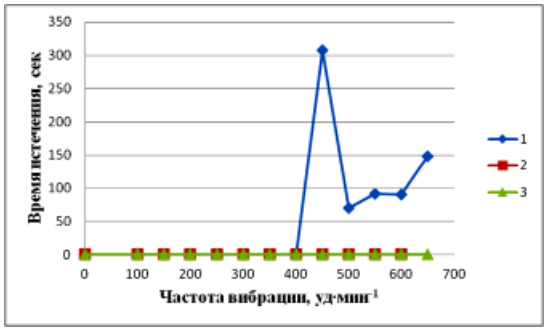


Рис. 3. Зависимость времени истечения фторидов от частоты вибрации

Полученные результаты свидетельствуют о сложных зависимостях времени истечения фторида алюминия от его физико-химических свойств. Образец № 1 при небольших вибрациях зависает, и его необходимо постоянно перемешивать в воронке. У образцов 2 и 3 с увеличением частоты вибрации практически не изменяется время истечения.

На следующем этапе исследования зависимости текучести от изменения угла откоса коронки были получены следующие результаты (табл. 4) и отражены на рис. 2.

Таблица 4

Текучесть фторида алюминия различных производителей

№ п/п	Производитель	Время истечения, сек.			
		10°	45°	60°	90°
1	Россия, ОАО «Полевской криолитовый завод»	–	–	–	–
2	Китай, Wei Lai Future Aluminum	0,1385	0,0825	0,0461	0,0714
3	Россия, ОАО «ФосАгро»	0,3885	0,2775	0,1269	0,1780

Высокие показатели текучести у фторидов наблюдаются при величине угла откоса воронки 60°, а при увеличении угла откоса воронки время истечения возрастает.

Далее определяли зависимость времени истечения от вибрации при величине угла откоса воронки 60°. Результаты исследования текучести фторида алюминия различных производителей приведены в таблице 5 и рисунке 3.

Таблица 5

Текучесть фторида алюминия различных производителей

№	Производитель	Время истечения, сек.						
		0	100	200	300	400	500	600
1	ОАО «Полевской криолитовый завод»	–	–	–	–	–	69,8143*	90,6000*
2	Китай, Wei Lai Future Aluminum	0,0452	0,0463	0,0471	0,0483	0,0480	0,0514	0,0514
3	Россия, ОАО «ФосАгро»	0,1286	0,1293	0,1304	0,1390	0,1573	0,1704	0,1581

Результаты экспериментов (табл. 3, 5) показывают, что с увеличением угла наклона воронки время истечения уменьшается, характер зависимости не меняется.

Полученные результаты исследования позволяют сделать вывод о том, что фторид алюминия, производимый ОАО «ФосАгро», имеет лучшие показатели текучести в сравнении с образцом, произведенным ОАО «Полевской криолитовый завод», а также меньший индекс пыления. Фторид ОАО «ФосАгро» обладает высокой насыпной плотностью (2,88 г/см^3) и характеризуется аналогичными свойствами в сравнении с фторидом алюминия, произведенным в Китае. Высокие показатели текучести фторида ОАО «ФосАгро» обеспечивают устойчивую работу АПГ, снижение удельного расхода фторида алюминия за счет уменьшения потерь с пылеуносом и испарением с поверхности электролита [5], что подтверждается практическим результатами подачи этих фторидов через систему АПГ и АПФС на электролизерах ОА-300М1 Уральского алюминиевого завода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lindsay S. J. Aluminium Fluoride – a users guide / S. J. Lindsay // Light Metals, 2010. P. 535–539.

2. Исаева Л. А. Пыление и текучесть глинозема с различными физико-химическими свойствами / Л. А. Исаева, А. Б. Браславский, П. В. Поляков // Известия вузов. Цветная металлургия. 2008. №6. С. 20–26.

3. Васюнина И. П. Потери фторсолей и возможности их уменьшения / Красноярск, 2005. 19 с.

4. Кондратьев В. В. О потерях глинозема при производстве алюминия на электролизерах с верхним токоподводом / В.В. Кондратьев, Э.П. Ржечицкий // Сборник докладов XI Международной Конференции «Алюминий Сибири-2005». Красноярск, 2005. С. 123–132.

5. Бажин В. Ю. Влияние состава электролита на потери фторидов в различных температурных условиях / В. Ю. Бажин, А. А. Власов, Д. Д. Шарипов, Р. Ю. Фещенко // Расплавы. 2011. № 1. С. 73–76.

ИЗМЕРЕНИЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ КОМПЛЕКСНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА

И. Е. Нефедов, А. И. Громыко

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Введение

Одной из главных проблем автоматизации процесса получения алюминия электролизом криолит-глиноземных расплавов является отсутствие средств измерения и контроля за рядом важных параметров процесса, влияющих на выход по току. Данная статья посвящена разработке способов и средств контроля, составляющих комплексного сопротивления электролизной ванны как основного показателя, характеризующего состояние электролиза.

В начале шестидесятых годов был предложен способ измерения активного сопротивления электролизера с последующим вычислением величины обратной ЭДС. Однако из-за значительных погрешностей контроля, обусловленного высоким уровнем помех и отсутствием цифровой элементной базы этот способ не был реализован в производстве. Теоретически имеются количественные соотношения между величинами *RCL* и следующими параметрами: концентрацией глинозема в электролите, температурой и составом электролита, плотностью тока и другими параметрами [2, 5].

Параметры RCL

Величину комплексного сопротивления электролизера можно определить по результатам измерения переменной составляющей падения напряжения на электролизере и тока, вызвавшего это падение напряжения. Для переменного тока электролизер можно представить в виде последовательной R L C цепи (рис. 1), где: C – эквивалентная электрическая емкость электролизера, R – активное сопротивление, L – индуктивность ошиновки [3].

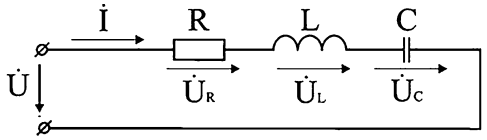


Рис. 1. Эквивалентная схема электролизера

Для питания электролизеров используются 6-фазные мостовые выпрямители (рис. 2).

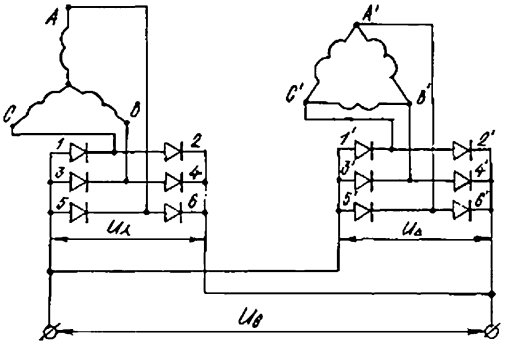


Рис. 2. Электрическая схема 6-ти фазного выпрямителя тока

Вторичная обмотка одного из трехфазных трансформаторов соединена «звездой», другого – «треугольником». Данный тип шестифазного двухполупериодного

выпрямителя имеет пульсации в области частот 300 и 600 Гц и более высокочастотные гармоники. Наличие данных гармоник позволяет найти параметры комплексного сопротивления электролизера на данных частотах, измерив I ток серии и U напряжение на электролизере на соответствующей частоте. В уравнении (1) Z_1 – комплексное сопротивление электролизера, R_1 – активное сопротивление электролизера, w – частота пульсаций, L – индуктивность ошиновки, C – емкость электролизера, U_1 – напряжение на электролизере на частоте w, I_1 – ток серии на частоте w.

$$Z_1 = \sqrt{R_1^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right)^2} = \frac{U_1}{I_1}. \quad (1)$$

Решив систему уравнений для трех комплексных сопротивлений на частотах 300, 600 и 1200 Гц, получим RCL параметры электролизера.

В процессе исследований был произведен расчет параметров напряжения и тока серии гармонических составляющих выпрямительных агрегатов на частотах 300, 600, 1200, 1800 Гц. Для измерения переменных составляющих тока серии (электролизера) использовали пояс Роговского, включенный в состав разработанной измерительной системы съема электрических параметров электролизера на обозначенных частотах. В результате экспериментальных исследований получены временные параметры комплексного сопротивления электролизера, по которым рассчитаны временные параметры RCL (рис. 3–5) [1].

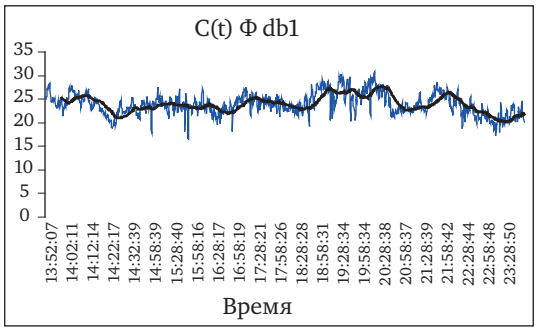


Рис. 3. Временные показатели емкости электролизера

Полученные результаты показали хороший уровень корреляции RCL параметров с технологическими параметрами процесса электролиза. При детальном рассмотрении полученных результатов и лабораторных исследованиях на основе низкотемпературных электролитов установлено, что основными показателями являются активное сопротивление и емкость электролизера, которые являются основными параметрами обратной ЭДС, которая, в свою очередь, является показателем концентрации глинозема, состава электролита и качества анода [4, 5]. Величина индуктивности практически постоянна и определяется конструктивными параметрами электролизера и ошиновки.

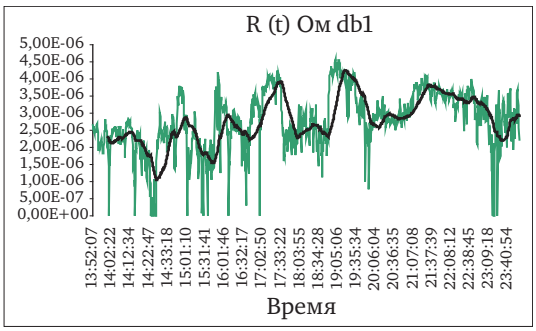


Рис. 4. Временные показатели активного сопротивления электролизера

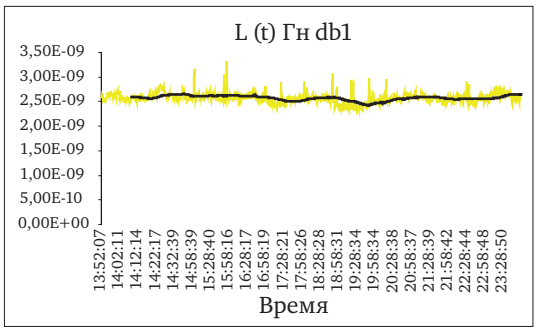


Рис. 5. Временные показатели индуктивности электролизера

Автономный блок съема и передачи информации

Для реализации измерительной системы (RCL) разработан автономный блок съема и передачи информации, структурная схема которого изображена на рис. 6. Как видно из структурной схемы, питание блока обеспечивается от электролизера, а гальваническая развязка осуществляется за счет передачи информации по радиочастотному тракту. Близкое расположение блока к шинам электролизера обеспечивает минимальные электромагнитные наводки в линии съема информации, что, в свою очередь, обеспечивает получение более точной информации о RCL параметрах электролизера. Сигнал с электролизера через входные фильтры поступает на узкополосные резонансные усилители. В модуле АЦП (аналого-цифровой преобразователь) происходит оцифровка аналоговых сигналов и по шине данных, через контроллер ввода вывода, по радиоканалу передается в систему сбора и обработки информации. При этом питание всех элементов блока происходит от собственного импульсного модуля питания с широтно-импульсной стабилизацией, что обеспечивает высокие характеристики и стабильные вторичные напряжения.

Рис. 6. Структурная схема автономного блока съема и передачи информации

Достоинства и недостатки

В отличие от имеющейся сейчас экспериментальной системой работы с данными в данном блоке устранены недостатки, связанные с оцифровкой полезного сигнала (рис. 7) и автономности питания. Добавлена возможность дистанционной настройки и коррекции работы, а также реализована возможность подключение непосредственно на электролизере без использования длинных линий, являющихся источником помех.

Схема рис. 6 позволяет устранить недостатки цифровой обработки сигнала, показанные на рис. 7, так как реализует узкополосные фильтры (рис. 8).

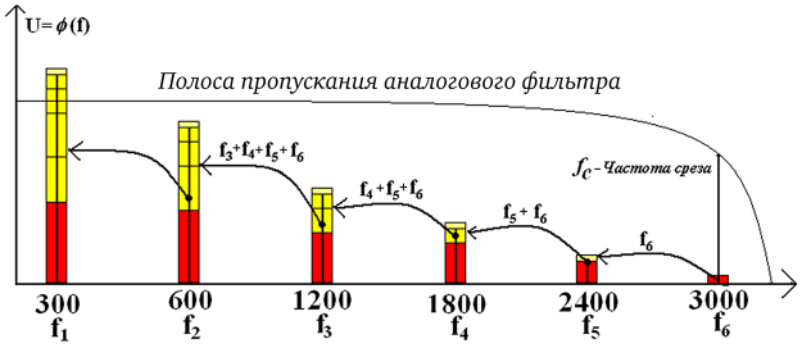


Рис. 7. Недостаток обработки сигнала цифровым способом

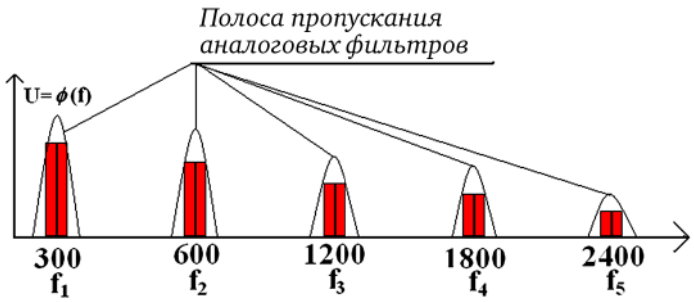


Рис. 8. Метод обработки, реализованный в блоке на рис. 6

Выводы

Результаты указывают на перспективность использования данного метода для контроля электрических и технологических параметров электролизных ванн. Метод контроля (RCL) позволит получить более точную и непрерывную информацию о состоянии процесса электролиза, что, в свою очередь, позволяет повысить эффективность работы электролизеров и экономию электрической энергии.

Данный метод целесообразно использовать для оснащения разрабатываемых новых перспективных электролизеров на инертных анодах, где очень жесткие требования предъявляются именно к контролю концентрации глинозема в электролите [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Громыко А. И., Шаповалов А. В. Измерение комплексного сопротивления электролизера. – Цветные металлы. 1983, № 1. С. 40–42.

2. Громыко А. И., Заливной В. И., Анисов С. П. и др. Экспериментальная оценка измерения обратной ЭДС алюминиевого электролизера. – Цветные металлы. 1985, № 8. С. 64–66.

3. Графов Б. М., Укше Е. А. Электрохимические цепи переменного тока. – М.: Наука, 973. – 376 с.

4. Громыко А. И. Устройство контроля активного сопротивления и обратной ЭДС алюминиевого электролизера. А.С., № 1463808, Опубл. в Б.И., 1989, № 9. Громыко А. И., Зограф Г. М., Манн В. Х.

5. Громыко А. И. Способ контроля технологических параметров алюминиевых электролизеров. Пат. РФ № 2057823. Опубл. в Б.И., 1996, № 10. Зограф Г. М., Моргалюк В.Д.

6. Nickel Ferrite Cermets as inert Anodes for Aluminum Electrolysis 2010. Kingston Process Metallurgy Inc. 1079 Pembridge Crescent, Kingston, ON CANADA K7P 1P2.

СПОСОБ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ, ИСКЛЮЧАЮЩИЙ ПЫЛЕНИЕ ПОРОШКОВ

О. В. Юшкова, В. Г. Кулебакин, П. В. Поляков, Л. А. Исаева, В. В. Юшков

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Изучено влияние механоактивации (МА) глинозема на изменение его физико механических свойств и на подавление пыления. Гранулометрический состав изменяется в сторону увеличения мелкой фракции. Количество частиц (< 10 мкм) возрастает с 1,7 до 50–70 %. Удельная поверхность после МА уменьшается в 10 раз. Определен индекс пыления первичного, фторированного (после газоочистки) и механоактивированного глиноземов. Показано, что самопроизвольная агрегация частиц активированного глинозема подавляет (исключает) пыление.

Дефицит глинозема для производства алюминия в России составляет более 50 % [1]. Нужны ресурсосберегающие технологии использования полученного глинозема. Пылеунос приводит как к экономическим потерям, так и к загрязнению окружающей среды. Требования к глинозему повышаются. Глинозем сильно *пылит* при загрузке его в алюминиевые ванны; хорошо прокаленный глинозем *плохо растворяется* в электролите и способствует образованию осадков на подине электролизеров [2].

Пыление тонкой фракции (крупностью около 1 мкм) представляет опасность для здоровья окружающих (ПДК пыли глинозема составляет 6 мг/см^3). **Потери порошкообразного глинозема, поступающего на электролиз, из-за содержания в нем мелкой фракции** (~ 40 мкм) – от 5 до 35 % при транспортировке, обработке электролизеров и отсосе газов довольно значительны. За счет пыления при транспортировке теряется более 17 кг глинозема на 1 т алюминия. Около 20 кг/т Al для электролизеров Содерберга и 30 кг/т Al для электролизеров с обожженными анодами уносится в систему газоотсоса и аэрационный фонарь [3].

При увеличении содержания фракции < 45 мкм от 8 до 28 % потери глинозема при пылении во время загрузки в электролизер Содерберга возрастают с 10 до 18 кг/т Al. При разрушении корки в электролизере под действием горячих газов и десорбции влаги из более холодных слоев глинозема происходит сильное пыление. Возникающие «гейзеры» или «вулканы» глиноземной пыли уносят последний, увеличивая его потери и ухудшая экологическую ситуацию [3].

Пыление является мерой способности материала к пылеобразованию. Это сложная характеристика, зависящая от многих параметров, таких как природа порошка, технология и др. Авторы [4] разделяют две стадии пыления, если не присутствует химическая реакция – это выброс пыли и разнос ее воздушными потоками. Например, образование пыли при загрузке глинозема в силос, когда поток падает на кучу внутри силосной емкости. Масса падающего глинозема, ударяясь о кучу сырья, воздействует на сыпучий материал вблизи поверхности конуса. Это приводит к изменению направления воздушного потока, который будет уносить мелкие частицы, находящиеся во взвешенном состоянии. Причинами движения воздуха может быть вентиляция или открывание емкости, кроме того, движение воздуха вызвано падением струи материала. Каждая частица, падающей массы порошка, обладает некоторым моментом количества движения и увлекает за собой воздух вдоль оси падения. Оба типа потоков воздуха локализованы. Если пыль образуется вследствие первичного пыления, воздух, насыщенный такой пылью, разносится от места пылеобразования.

Экономически приемлемо использовать способы повышения качества глинозема путем его механической активации (МА) [9].

Для МА глинозема применяли мельницу периодического действия планетарную М-3 (в дальнейшем М-3) конструкции Голосова (рис. 1).

В мельнице М-3 два металлических барабана вращаются вокруг осей: собственной и отнесенной на некоторое расстояние. Вращение каждого барабана имеет направление, противоположное вращению системы из двух барабанов, жестко связанных

водилом, обеспечивающим «планетарное» движение барабанов с пробой (рис. 1). В барабан загружали заданный объем мелющих тел (в нашем случае железные шары диаметром 3 мм общей массой – $M_{мт}$ = 1000 г) и навески глинозема массой $m_н$ = 10 или 200 г. Мелющие тела занимают 60% объема рабочей камеры. Активируемый материал находится под действием значительных центробежных сил (50 g), что позволяет получать продукты чрезвычайно большой дисперсности за сравнительно небольшое время. Каждый из барабанов М-3 внутренним объемом 600 $см^3$ вращается со скоростью 1000 об./мин. Количество же оборотов системы из двух барабанов равно 425 об./мин. Мощность электродвигателя М-3 составляет 2,8 кВт. После МА глинозем выгружается из барабана, отделяется от мелющих тел и анализируется.

Известно [5–8], что при МА твердых тел происходит накопление различных типов дефектов, что ведет к увеличению реакционной способности.

Механическая обработка порошков Al_2O_3 в высокоэнергонапряженных активаторах планетарного типа приводит к значительному изменению свойств глинозема.

Объектами исследований являлись первичный (нефторированный) глинозем Николаевского глиноземного комбината «Г-00 к» и фторированный глинозем (после газоочистки). Исследовали влияние различных режимов МА на гранулометрический состав и удельную поверхность ($S_{уд.}$) глинозема.

Механическую активацию проводили в планетарной мельнице М-3 (рисунок 1) с различным соотношением массы загрузки порошков и массы мелющих тел, продолжительности активации (табл. 1).

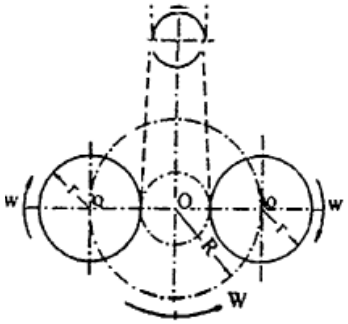


Рис. 1. Принципиальная схема работы М-3:
R и r – радиусы водила и барабана;
W и w – угловые скорости вращения водила и барабана;
O и o – центры вращения водила и барабана

Физико-механические свойства глинозема до и после МА определяли различными методами.

Методы измерений

Измерение физико-механических свойств глинозема проводили согласно стандартным методикам:

- удельную поверхность ($S_{уд.}$) замеряли методом низкотемпературной адсорбции газообразного азота на поверхности вещества на «Ареометре-11»;
- гранулометрический состав глиноземов измеряли на анализаторе частиц «Микросайзер» модели 201 С (в двух параллельных определениях каждой пробы) и ситовым методом (неактивированный продукт). Грансостав глинозема после МА ситовым методом измерить невозможно из-за агрегирования;
- снимки исходных и активированных фракций нефторированного и фторированного глиноземов выполняли на растровом электронном микроскопе «РЭМ-100»;
- коэффициент пыления определяли на пылемере (рис. 2) согласно методике, представленной в [4].

Массу навески глинозема $m_{Al2O3} \approx 100$ г определяли на весах с точностью до 0,01 г. В воронку установки засыпали глинозем, прикрывая сверху листом бумаги, чтобы предотвратить пыление из воронки, спустя 3 минуты открывали пробку – 5, перекрывавшую выход глинозема. Глинозем высыпался из воронки и, падая на нижнюю

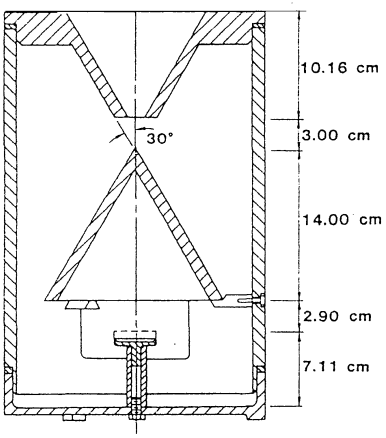


Рис. 2. Схема пылемера
1 – корпус; 2 – воронка; 3 – обратная воронка;
4 – приемная чаша; 5 – пробка; 6 – стакан

(обратную воронку) рассыпался вокруг воронки, под которой по центру была установлена фарфоровая чашечка диаметром d = 60 мм. После выдержки τ = 5 мин. убирали ограждающий корпус-цилиндр (D = 190 мм), взвешивали чашечку с пылью и, вычитая вес чашки, определяли массу пыли ($m_{пыли}$ в мг) и повторяли три раза для каждой пробы. Коэффициент (индекс пыления – И) рассчитывали по формуле:

$$И = m_{пыли(мг)} \cdot D/m_{Al_2O_3\,(г)} \cdot d^2, \text{ в мг / г}$$

Результаты

Результаты измерений удельной поверхности – $S_{уд.}$ и гранулометрического состава нефторированного глинозема при его механоактивации по [10] в планетарной мельнице М-3 в сухом режиме графически представлены на рисунке 4. Удельная поверхность глинозема с 69 м^2/г для исходной фракции после МА *продолжительностью* 1 мин. в планетарной мельнице уменьшается втрое – до 23 м^2/г, а через 5 мин. – более чем на порядок.

Интерес представляет изменение содержания мелкой фракции (< 10 мкм). Результаты анализа *гранулометрического состава* глинозема, полученные на лазерном анализаторе следующие.

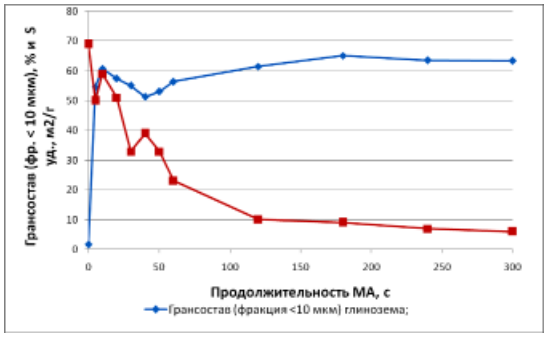


Рис. 4. Влияние продолжительности МА на изменение
содержания фракции < 10 мкм и удельной поверхности глинозема
после МА в М-3 в сухом режиме на воздухе

Гранулометрический состав: содержание самой мелкой фракции с размером частиц < 10 мкм в исходном состоянии 1,7% после *МА продолжительностью* 5 с. достигает – 54,5% (рис. 4). В интервале же МА от 5 до 300 с. прирост количества частиц крупностью < 10 мкм уже невелик, достигая максимума 65,1%.

Ситовым методом невозможно определить истинный грансостав глинозема после МА из-за «слипания» его частиц в агрегаты (рис. 5).

Снимки исходных и активированных фракций нефторированного и фторированного глиноземов выполняли на растровом электронном микроскопе «РЭМ-100» (рис. 5).

Результаты определения индекса пыления глинозема представлены в табл. 1. Содержание количества фракции 45 мкм представлено в табл. 2.

Таблица 1

Результаты определения индекса пыления глинозема до и после МА

№ п/п	Наименование	Результаты трех измерений		
		m пыли, мг	индекс пыления 1 // опред.	индекс пыления И, мг/г
1	Глинозем первичный до МА	70	7,0	7,0
	Масса чистой чашечки = 24,62 г.	70	7,0	
	$m_{пыли}$ = 24,69–24,62 = =0,07 г =70 мг	70	7,0	
2	Глинозем после МА в М-3	0	0	0
	(m н: ММТ = 10: 1000 г),	0	0	
	$\tau_{ма}$ = 10 с	0	0	
3	Глинозем фторированный (ГФ)	30	3,0	3,3
	до МА	30	3,0	
		40	4,0	
4	Глинозем фторированный (ГФ)	0	0	0
	после МА в М-3, $\tau_{ма}$ = 15 с.	0	0	
	($m_н : M_{МТ}$ = 200 : 1000 г)	0	0	

Агрегаты наблюдали в электронный микроскоп РЭМ-100. Электронно-микроскопические снимки подтверждают высокую степень агрегированности порошка (рис. 5).

Если в исходной фракции частицы глинозема близки по своей геометрии, достаточно огранены, то в активированной имеют значительный разброс по крупности, овализированы и собраны в агрегаты.

Даже при ×1500 прекрасно видно, как мелкие частички собраны в агрегаты.

Таблица 2

Влияние $\tau_{МА}$ нефторированного глинозема (проба № 1633) в М-3 (навеска 10 г, мелющих тел 1000 г, режим сухой) на его грансостав, %

$\tau_{МА}$, с	Фракция, мкм										
	<10	10–20	20–32	32–45	45–63	63–80	80–100	100–125	125–150	150–200	200–250
0	1,7	1,8	5,6	13,0	22,4	17,0	14,5	11,6	6,3	4,8	1,3
5	54,5	19,6	15,8	6,5	3,0	0,6	0	0	0	0	0
10	60,8	18,9	12,7	3,8	2,5	0,9	0,4	0	0	0	0
20	57,4	17,6	13,5	5,4	3,8	1,4	0,6	0,3	0	0	0
30	55,1	19,6	14,2	5,4	3,6	1,3	0,6	0,2	0	0	0
40	51,3	18,8	15,6	6,9	4,6	1,7	0,7	0,4	0	0	0
50	53,1	18,5	14,9	6,4	4,4	1,7	0,8	0,2	0	0	0
60	56,4	18,3	13,7	5,4	3,9	1,4	0,6	0,3	0	0	0
120	61,5	15,8	11,6	4,8	3,7	1,4	0,7	0,3	0,2	0	0
180	65,1	15,9	9,7	4,5	2,6	1,2	0,7	0,3	0	0	0
240	63,6	16,0	10,4	4,6	3,0	1,3	0,6	0,3	0,2	0	0
300	63,4	15,9	10,8	4,4	3,5	1,3	0,5	0,2	0	0	0

Обсуждение результатов

При МА твердых частиц происходит их измельчение, то есть увеличение общей площади поверхности частиц. Обладая большим количеством нескомпенсированных поверхностных связей, образовавшиеся частицы собираются в агрегаты. МА порошка глинозема приводит к значительному повышению мелкой фракции и, следовательно, к повышению удельной поверхности. Однако, в нашем случае после измерения

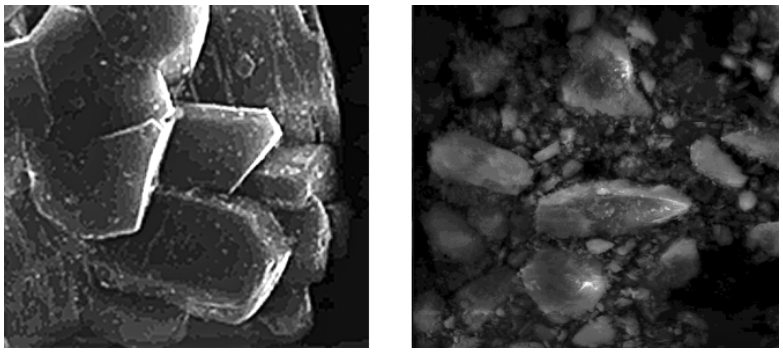


Рис. 5. Микрофотографии глинозема: слева – исходного ×3000; справа – активированного в М-3 в сухом режиме в воздушной среде в течение 10 с. ×1500

методом низкотемпературной адсорбции (БЕТ) удельная поверхность с увеличением продолжительности МА уменьшилась в 10 раз [9]. Это подтверждают исследования удельной поверхности оксида, измельченного сухим способом, и объясняют агрегатообразованием в результате МА [10]. Такого же мнения придерживаются и другие авторы [11–14]. Это согласуется с результатами Юсупова с соавторами [15], полученными при МА бокситов, содержащих до 40,6% Al_2O_3, из которых очевидно, что максимальная величина $S_{уд.}$ исследованного ими боксита в сухом режиме обработки составляла 18, а в водном – 65 $м^2/г$. Факт уменьшения $S_{уд}$ для минералов, подвергаемых МА в сухом режиме, связанный с агрегированием активированных частиц, объясняется повышением реакционной способности активированных частиц [15].

Объяснить эти явления можно образованием агрегатов из тонко измельченных частиц с развитой границей раздела между ними [5].

Эти «рыхлые» на начальных стадиях активации агрегаты обусловливают эффект, аналогичный грануляции, и большую площадь соприкосновения между составляющими ее элементами. С увеличением времени активации происходит значительное уплотнение агрегатов, которые выступают в дальнейшем как единое целое. Однако, отмечается авторами [6] уменьшение эффекта активации при значительных временах или интенсивностях МА.

При механическом воздействии шара на слой порошка плотность частиц порошка увеличивается [7]. Одновременно с этим меняется и механизм пластической деформации – от хрупкого разрушения и скольжения частиц друг по другу при сыпучем состоянии среды к деформации уплотненной среды как твердого тела, т.е. к истинной дислокационной пластичности. В первом случае дефекты кристаллической решетки образуются в приповерхностных областях частиц, во втором – во всем объеме частиц. Переход к объемной деформации частиц совершается тогда, когда напряжения трения, действующие на контактах частиц друг с другом и с шарами, сравниваются с критическим напряжением сдвига материала.

Уплотнение материала при МА происходит сначала за счет измельчения частиц и более полного заполнения пор образующимися осколками, потом за счет агрегирования частиц в монолит.

Заключение

Измерения коэффициента пыления глинозема до и после МА подтверждают подавление пыления за счет агрегирования частиц. Уменьшение показателя удельной поверхности после МА в сухом режиме можно объяснить самопроизвольным гранулированием глинозема. Повышение реакционной способности и одновременное агрегирование позволяет глинозему эффективнее участвовать в технологическом процессе: быстрее растворяться в электролите алюминиевых электролизеров, улучшить экологическую ситуацию, экономно использовать сырье, исключить пыление активированного глинозема при загрузке в ванну.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сизяков В. М. Проблемы развития производства глинозема в России / В. М. Сизяков // Сб. докладов I Международного конгресса «Цветные металлы Сибири – 2009». Красноярск, 8–10.09.2009. – С. 120–134.

2. Минцис М. Я. Электрометаллургия алюминия / М. Я. Минцис, П. В. Поляков, Г. А. Сиразутдинов. – Новосибирск: Наука, 2001. – 368 с.

3. Исаева Л. А. Глинозем в производстве алюминия электролизом / Л. А. Исаева, П. В. Поляков. – Краснотурьинск: БАЗ, 2000. – 199 с.

4. Hsien H. P. Measurement of flowability and dustiness of alumina/ H. P. Hsien//Light metals 1986. P. 139–149.

5. Карагедов Г. Р. Влияние механической активации на спекание оксида алюминия // Г.Р. Карагедов, Н. З. Ляхов. Неорганические материалы. 1997. Том 33, № 7. С. 817–821.

6. Неверов В. В. Механоактивирующая обработка гидраргиллита в валках высокого давления // В. В. Неверов, В. Г. Суппес, В. Н. Буров и др. // Сибирский химический журнал. 1992. – № 5. – С. 141–144.

7. Кириченко О. А. Фазовые превращения и массовый перенос в механически активированных низкотемпературных оксидах алюминия/В.А. Ушаков, О. А. Андрюшкова, С. В. Ивченко, В. А. Полубояров // Неорганические материалы. 1999. Том 35, № 3. С. 333–341.

8. Неверов В. В. Активирующая способность статических способов механического воздействия шара на слой порошка/ В. В. Неверов, А. А. Чернов, П. П. Житников, В. Н. Буров, В. Г. Суппес, М. Г. Денисов // Изв. СО АН СССР. – 1986. – № 15. Сер. хим. наук, вып. 5. – С. 35–40.

9. Юшкова О. В. Превращения глинозема при механохимической активации / О. В. Юшкова, В. Г. Кулебакин, П. В. Поляков и др. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология.– 2007.– Т. 50.– Вып. 12.– С. 123–124.

10. Голосов С. И. Центробежная планетарная мельница, ее технические возможности и применение в практике геологических исследований / С. И. Голосов, В. И. Молчанов // Физико-химические изменения минералов в процессе сверхтонкого измельчения: сборник научных трудов ИГиГ СО АН СССР. – Новосибирск, 1966. – С. 5–25.

11. Кириллова Е. А. Реакционная способность механически активированного касситерита /Е. А. Кириллова, Т. С. Юсупов, М. П. Лебедев. Химия в интересах устойчивого развития. 2004. № 12. С. 175–179.

12. ЮсуповТ. С. Влияние сверхтонкого измельчения и механической активации на термохимическое обогащение бокситов / Т. С. Юсупов, Е. С. Лапухова // Физико-химические исследования механически активированных минеральных веществ: сборник научных трудов ИГиГ СО АН СССР. – Новосибирск, 1975. – С. 87–98.

13. Гольдберг Е. Л. Эффект «плотной упаковки» при измельчении / Е. Л. Гольдберг, А. Ф. Еремин, В. В. Болдырев // Известия СО АН СССР. Серия химических наук, 1988. – № 5. – Вып. 2. – С. 51–53.

14. Крыловский А. В. Требования к качеству глинозема и его поведение в алюминиевом электролизере / А. В. Крыловский, В. М. Можаев, П. В. Поляков // Известия вузов СССР. Цветная металлургия, 1989. – № 3. – С. 50–57.

15.Толчеев А. В. Влияние механохимической активации и добавки α-Fe_2O_3 на формирование корунда при термических превращениях γ-$Al(OH)_3$ / А. В. Толчеев, Д. Г. Клещев, В. И. Лопушан // Журнал прикладной химии, 2002. Т. 75. – Вып. 2. – С. 1417–1421.

КОНСТРУКЦИИ И ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТОКОПОДВОДОВ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

В. А. Глущенков, Ф. В. Гречников, М. В. Хардин, А. А. Лазарева

ГОУ ВПО «Самарский государственный аэрокосмический университет им. ак. С. П. Королева (национальный исследовательский университет)», г. Самара, Россия

Одной из наиболее важных задач, стоящих в настоящее время перед экономикой страны ,является повышении энергоэффективности технологических процессов. Наиболее остро этот вопрос стоит в металлургии цветных металлов, которая является одной из наиболее энергоемких отраслей промышленности. В частности, энергозатраты при получении одной тонны алюминия составляют около 15000 кВт·ч [1] при силе тока в электролизерах до 500 кА.

Подвод электроэнергии к аноду электролизера, представляющему собой графитовый блок, как правило, выполняется в виде прижимного контакта, в котором медная шина прикрепляется с помощью болтов к головке анода. Однако усилие прижима из-за недостаточной прочности графитового материала ограничено, что не позволяет обеспечить низкое переходное сопротивление по границе раздела «металл-неметалл». В результате в узлах токоподвода, в том числе из-за ослабления прижима контактов и их окисления, теряется до 15–20 % электроэнергии. Следовательно, задача снижения переходного сопротивления в узлах токоподвода является актуальной. Достичь этого можно различными способами, в том числе и за счет совершенствования его конструкции и технологии изготовления.

Одно из таких решений – использование неразъемного электрического контакта, например, металлических электроконтактных пробок, жестко закрепленных в массиве углеродного блока. Однако их механическое закрепление (резьбовое, забивка стержней в углеродистую массу) является аналогом прижимного контакта, с малой площадью реальной поверхности. Применение литых электроконтактных пробок (ЭКП) значительно улучшает проводимость контакта. Однако и в этом случае могут возникать потери электроэнергии на контакте по причине, с одной стороны, плохой смачиваемости металлическими расплавами углеродного материала, а с другой – из-за литейной усадки при кристаллизации расплава.

Специалисты ИЭС им. Патона НАН Украины предложили повысить плотность контакта применением плазменно-дуговой сварки ЭКП с углеродным блоком при подводе тока к анодам магниевых электролизеров [2]. При использовании данного метода удалось получить контактное соединение, реальная площадь которого значительно превышает геометрически видимую. Однако практическая реализация этой разработки не получила широкого распространения из-за высокой трудоемкости и энергоемкости изготовления контактного соединения.

В СГАУ была поставлена задача получения подобного соединения с применением новой технологии формирования литых электроконтактных пробок в углеродном блоке путем принудительного заполнения каналов в углеграфитовом блоке металлическим расплавом под действием импульсного магнитного поля (ИМП). В результате применения нового способа ожидались увеличение физической площади контакта по границе раздела «металл-неметалл» и снижение переходного сопротивления на границе раздела.

Суть предлагаемого технического решения

В работе предлагается получение электроконтактных пробок в углеродном блоке путем предварительной подготовки отверстий (пазов) под ЭКП, подогрева отверстий, заливки в них металлического расплава и воздействии на расплав импульсным магнитным полем.

Схема предложенного технического решения, опробованного в лабораторных условиях, приведена на рисунке 1. Верхняя часть электрода 4 с заранее подготовленными каналами 5 помещают в расплав металла 2 в тигле 1. Тигель, в свою очередь, размещен в индукторе 3, соединенным с магнитно-импульсной установкой (МИУ) [3].

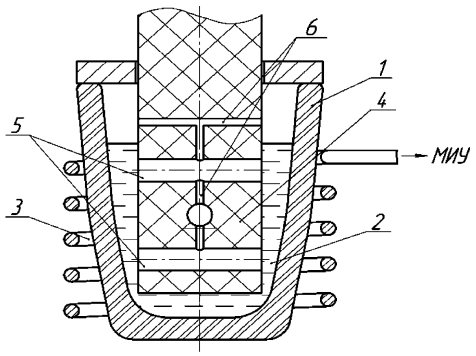


Рис. 1. Технологическая схема изготовления контактного соединения:
1 – тигель; 2 – расплав металла; 3 – индуктор; 4 – углеграфитовый материал;
5 – каналы для ЭКП; 6 – каналы для отвода воздуха

При разряде батареи конденсаторов МИУ на индуктор вокруг его витков возникает импульсное магнитное поле, свободно проникающее через стенку тигля и оказывающее термосиловое воздействие на расплав. При этом предполагается, что динамическое нагружение, величина которого определяется уровнем запасаемой энергии МИУ, будет способствовать более полному и качественному заполнению каналов расплавом. Кроме того, при формировании литых ЭКП необходимо учесть тепловой эффект от действия наведенных под воздействием импульсных магнитных полей (ИМП) в расплаве вихревых токов, возможность многократного воздействия ИМП на расплав на любом временном участке кривой кристаллизации. Многократность нагружения может компенсировать усадку металла при затвердевании. Как было установлено в работе [4], ИМП, кроме того, оказывает положительное воздействие на расплав, повышает его механические и физические свойства, измельчает структуру, уменьшает пористость, то есть способствует повышению качества металла самих ЭКП.

Конструкции электроконтактных пробок

Принудительное заполнение каналов расплавом открывает возможность формирования электроконтактных пробок разных конструкций, примеры которых даны на рис. 2:

а) цилиндрические пробки;
б) стержни с заплечиками;
в) пробки сложной формы;
г) пробки, соединенные с облицовкой углеродного блока.

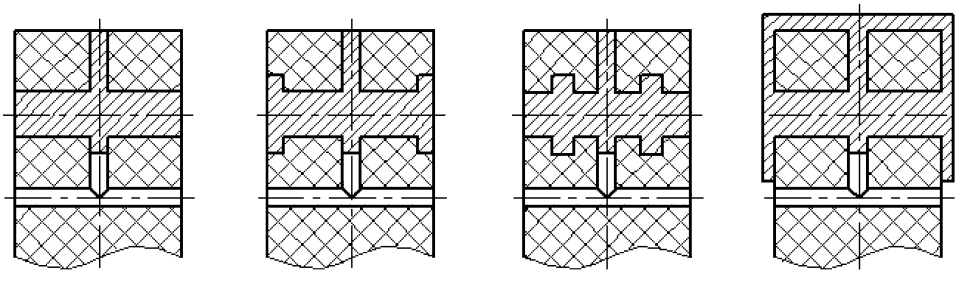


Рис. 2. Электроконтактные пробки различных конструкций

Цилиндрическая форма пробки не создает каких-либо препятствий уплотнению расплава при прохождении по нему ударных волн от воздействия ИМП. Пробки с заплечиками обеспечивают дополнительные термические напряжения по заплечикам при сокращении его длины при охлаждении, увеличивают контактную площадь

и облегчают крепление или приварку элементов токоподвода к ошиновке. Пробки сложной конструкции создают условия их более прочного закрепления внутри углеродного блока. Пробки с облицовкой углеродного блока по периметру создают единую монолитную конструкцию со значительной площадью контакта. Дополнительные каналы в блоке служат для отвода воздуха при заливке расплава.

Предложенные технические решения защищены патентами РФ [5–7].

Экспериментальная проверка технического решения

В качестве материалов для экспериментов использовались: литейный алюминиевый сплав АК9 с температурой плавления 570 °С; углеродные блоки из угольно-коксового материала марки ИФУ (производства ООО «Энергопром-ЧЭЗ») размерами 75 × 75 × 100 мм, шамотный тигель. В углеродном блоке предварительно высверливались каналы различного диаметра (3, 5, 7 и 10 мм) для исследования влияния ИМП на заполнение каналов по сравнению с простой заливкой расплава. Магнитно-импульсное воздействие осуществлялось в специальной камере с теплоизоляцией, внутри которой размещался индуктор.

Тигель с расплавом АК9, нагретым до температуры Т = 750 °С, размещали в тепловую камеру с индуктором. Индуктор подключался к МИУ. Разогретый до температуры 500 °С углеродный блок помещали в тигель с расплавом металла. При снижении температуры расплава до 700 °С осуществлялось магнитно-импульсное воздействие при энергии 0,66 и 1,32 кДж. Производилось многократное магнитно-импульсное воздействие на расплав, по импульсу через каждые 10 ° снижения температуры, всего 12–13 импульсов. Энергия обработки была выбрана в соответствии с ранее проведенными экспериментами таким образом, чтобы обеспечить заметное воздействие на расплав и при этом не допустить выплесков металла из тигля под воздействием ИМП.

По результатам экспериментов в первую очередь оценивалось заполнение каналов расплавом (таблица 1). Заполнение оценивалось после разрезания образцов по осям каналов и замера заполненной части каналов по отношению к общей длине каждого канала. Из таблицы видно, что объем металла, заполняющий каналы без обработки ИМП, например, диаметром 5 мм, составляет до 20 % от общей длины канала, а при воздействии ИМП – 40 и 100 % при энергиях 0,66 и 1,32 кДж соответственно. По данным таблицы 1 можно сделать вывод об улучшении заполнения металлом каналов в образцах под воздействием ИМП, причем чем выше энергия обработки, тем лучше заполнение.

Таблица 1

Заполнение каналов в образце расплавом

Обработка		Диаметр канала в образце, мм				Канал для отвода воздуха
		3	5	7	10	
без обработки ИМП		0	20 %	30 %	100 %	20 %
С обработкой ИМП	0,66 кДж	3 %	40 %	50 %	100 %	50 %
	1,32 кДж	5 %	100 %	100 %	100 %	80 %

По результатам экспериментальной проверки был сделан вывод, что предложенная идея – воздействия ИМП на расплав при изготовлении электроконтактных пробок – практически реализуема и имеет перспективы для дальнейшего исследования, и разработки промышленной технологии.

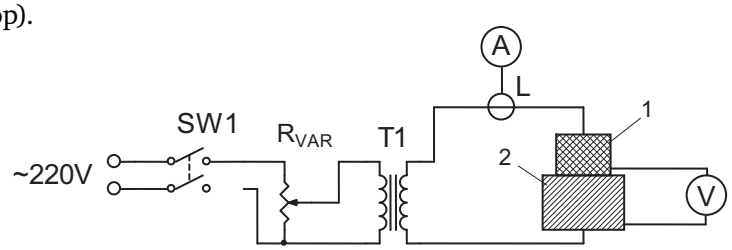
Оценка качества соединения «металл-неметалл», полученного под воздействием ИМП

Была проведена оценка переходного сопротивления контакта. Оценка проводилась для второй партии образцов, размерами 75×75×100 мм и диаметром канала 25 мм, при воздействии на расплав на двух уровнях энергии: 0,66 и 1,32 кДж. Контрольный образец с ЭКП, полученной заливкой расплава без воздействия ИМП, имел те же геометрические размеры. Также проводился замер переходного сопротивления прижимного контакта между медными пластинами и углеродным блоком.

Замеры переходного сопротивления образца осуществлялись по следующей методике. На границе электроконтактной пробки и углеродного блока оно измерялось

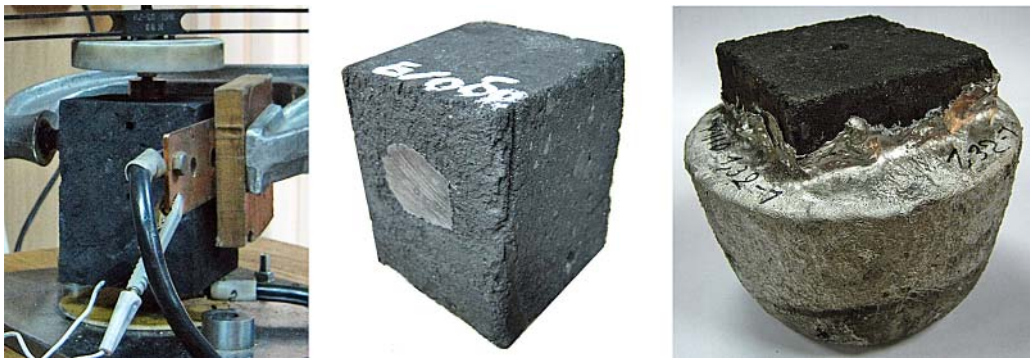
методом вольтметра-амперметра. Принцип измерения заключался в определении значения падения напряжения на контактном переходе при заданном значении тока. Измерение переходного сопротивления контакта проводилось на переменном токе частотой 50 Гц и величиной 100, 200 и 300 А.

Питание измерительного стенда (рис. 3) осуществлялось от сети переменного тока 220 В. Для задания требуемых значений тока через исследуемый контакт использовались трансформатор (Т 1) 220/5 мощностью 2,5кВА и ЛАТр (лабораторный трансформатор).



1 – углеродный блок; 2 – электроконтактная пробка.
Рис. 3. Схема измерительного стенда

Контролируемое усилие прижима токоподводящих контактов во всех случаях было одинаковым. Во время принудительного заполнения расплавом каналов отрабатывались методики замера параметров процесса МИО, а также температура расплава.



а) *б)* *в)*

Рис. 4 . Токоподводы различных типов:
а) с прижимными медными контактами; б) с электроконтактной пробкой;
в) с ЭКП и металлической облицовкой

Результаты измерений переходного сопротивления в относительных величинах для трех типов конструкций токоподводов (рис. 4) приведены на рис. 5. Как видно из рисунка, предложенная технология магнитно-импульсного воздействия на расплав при заполнении каналов в углеродном блоке снижает переходное сопротивление в несколько раз.

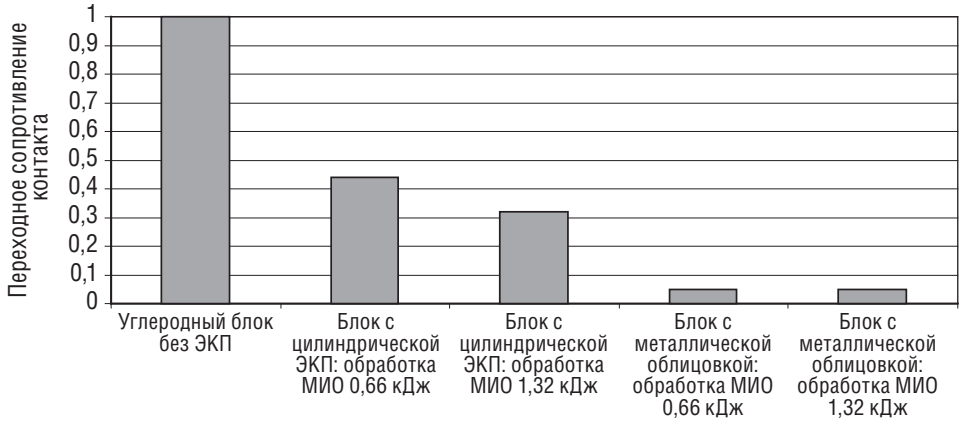
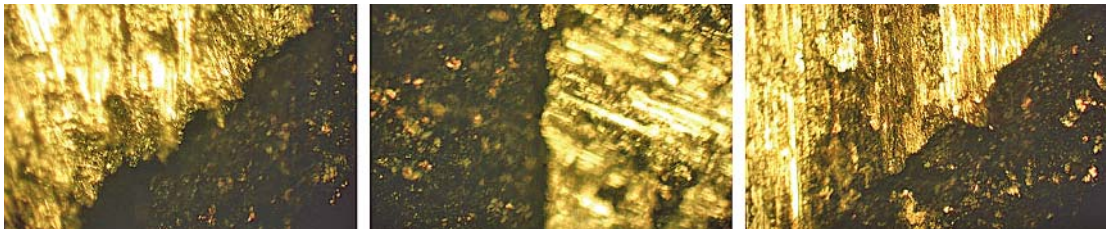


Рис. 5. Диаграмма переходного сопротивления контактов различного типа

Также по результатам измерений видно, что переходное сопротивление в образцах с облицовкой примерно в 10 раз ниже, чем в образцах без металлической облицовки.

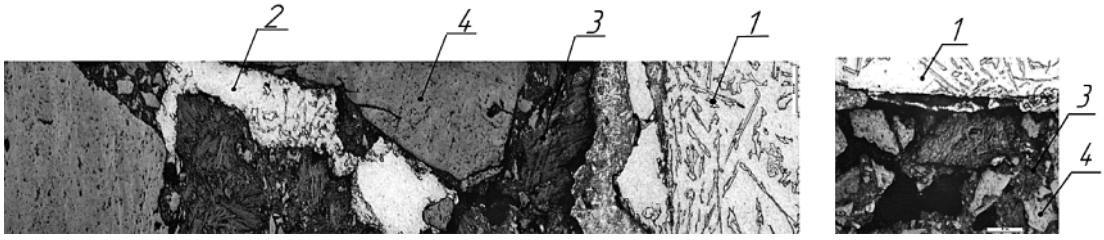
Для выявления причин снижения переходного сопротивления после магнитно-импульсной обработки (МИО) были выполнены металлографические исследования границы раздела «металл-неметалл». Фотографии границы раздела при стократном увеличении приведены на рис. 6. Можно заметить, что после МИО улучшается плотность границы между металлом и углеродным материалом, тогда как в образцах без МИО между ними присутствуют заметные зазоры.



а) *б)* *в)*

Рис. 6. Граница «алюминий – графит» (×100): *а)* без воздействия ИМП; *б)* с воздействием ИМП (W=0,66 кДж); *в)* с воздействием ИМП (W = 1,3 кДж)

Микрошлифы границы раздела приведены на рис. 7. В качестве примера, на рисунке приведена фотография фрагмента границы «металл-неметалл» образца, полученного на энергии обработки 1,32 кДж.



а) *б)*

1 – алюминиевый сплав; 2 – включение алюминия в углеграфите; 3 – углеграфит; 4 – сплав Вуда (использовался при подготовке микрошлифов).

Рис. 7. Микроструктура образцов: *а)* с обработкой ИМП (× 125); *б)* без обработки ИМП (×125)

В образцах без воздействия ИМП проникновение металла в углеграфитовый материал не обнаружено (рис. 7б). Исследования образца с МИО показали, что под действием ИМП обеспечивается не только плотный контакт, но и затекание жидкого металла в микропоры графитового блока на глубину до 1 мм (рис. 7а), что обеспечивает значительное увеличение реальной площади электрического контакта и, как следствие, уменьшение переходного сопротивления.

а) *б)* *в)* *г)*

Рис. 8. Адгезия металла к углеграфитовому блоку: *а)* облицовка образца без обработки ИМП; *б)* облицовка образца с обработкой ИМП 0,66 кДж; *в)* с обработкой ИМП 1 кДж; *г)* с обработкой ИМП 1,32 кДж

Этот вывод подтверждает и улучшение адгезии металла к углеродному блоку после магнитно-импульсной обработки. Проникновение металла в поры блока обеспечивает улучшение сцепления металла и углеродного материала. При отрыве металлической облицовки, как видно на рис. 8, на ее поверхности остается углеродная масса, причем ее количество и площадь покрытия возрастают с увеличением энергии обработки.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Предложены новые конструкции и технология формирования литых электроконтактных пробок с принудительным (импульсным магнитным полем) воздействием на расплав, обеспечивающие значительное снижение переходного сопротивления границы раздела «металл-неметалл».

2. Установлено, что причиной столь значительного снижения величины переходного сопротивления является глубокое (под импульсным давлением) заполнение металлом микропор в углеграфитовом блоке (на глубину до 1 мм).

3. Проведенные поисковые эксперименты показали перспективность предложенного технического решения, что говорит о необходимости дальнейших исследований.

Исследования проводились при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (гос. контракт № 02.740.11.0153 от 15 июня 2009 года «Разработка конструкции и технологии изготовления токоподводов Al и Mg электролизеров металлургического производства»).

ЛИТЕРАТУРА

1. Борисоглебский Ю. В., Галевский Г. В., Кулагин Н. М., Минцес М. Я., Сиразутдинов Г. А. Металлургия алюминия. Новосибирск: Наука, 1999.

2. Патон Б. Е., Лакомский В. И., Лебедев В. А. //Цветные металлы, 2004. № 6. с. 90.

3. Белый И. В., Фертик С. М., Хименко Л. Т. Справочник по МИОМ. Харьков: Вища школа, 1977.

4. Глущенков В. А., Гречников Ф. В., Никитин В. И., Черников Д. Г., Иголкин А. Ю., Никитин К. В., Поздняков А. А. // Литейщик России, 2010. № 7. С. 34.

5. Пат. 86189 (РФ), Анод электролизера / В.А. Глущенков, Д. Г. Черников. 2009.

6. Пат. 83508 (РФ), Электродный контактный узел электролизера / В. А. Глущенков, Ф. В. Гречников, Б. Е. Патон, В. А. Лебедев, Д. Г. Черников, А. А. Лазарева. 2009.

7. Пат. 2385976 (РФ), Способ образования литых электроконтактных пробок / В. А. Глущенков, В. А. Лебедев, Д. Г. Черников, Б. Е. Патон, А. Ю. Иголкин, В. Г. Пичак. 2010.

НАПРАВЛЕНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ОТХОДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ АНОДОВ

В. В. Пингин [1], А. В. Прошкин [1], Ю. В. Богданов [1], А. Н. Савина [1], Г. Е. Нагибин [2]

[1] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

[2] ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Введение

Проблема образования и накопления твердых отходов является актуальной для алюминиевых заводов в силу значительных объемов образования, необходимости строительства полигонов и рисков увеличения размера экологических платежей за их хранение. Все это, наряду с интеграцией России в международное экономическое пространство, приводит к необходимости переработки и использования образующихся отходов.

В данной статье будут рассмотрены перспективные направления переработки и использования мелкодисперсных углеродных отходов, образующихся при производстве обожженных анодов.

Экологическое законодательство

В настоящее время в Российской Федерации реализуется ряд мероприятий по изменению экологического законодательства в сторону его ужесточения и стимулирования бизнеса в области переработки отходов. По факту, Министерство природных ресурсов и экологии РФ уже в настоящее время готовит ряд новых законов, направленных на улучшение экологической обстановки, в частности, немаловажная роль отведена вопросам обращения с отходами. Окончательный переход на новую систему предполагают завершить к 2020–2025 году.

В частности, в первом чтении Государственной думой принят законопроект «О внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации (в части совершенствования нормирования в области охраны окружающей среды и введения мер экономического стимулирования хозяйствующих субъектов для внедрения наилучших технологий)», целью которого является создание экономических стимулов по вовлечению отходов в хозяйственный оборот в качестве вторичных материальных ресурсов.

Также необходимо отметить, что Российская Федерация разделяет принципы и цели, изложенные в Рекомендациях Организации Экономического Сотрудничества и Развития (ОЭСР) в области защиты окружающей среды, и выражает свою готовность следовать данным принципам с переходным периодом 4–5 лет. Таким образом, в ближайшем будущем значительно возрастают риски несоответствия новым требованиям экологического законодательства в области обращения с отходами, что требует разработки и применения наилучших доступных технологий (НДТ). В перспективе, при переходе России на использование системы НДТ, применяемой во всех развитых странах, наличие собственных технологий позволит получить дополнительные льготы.

Образование мелкодисперсных углеродных отходов

В цехе производства электродов (ЦПЭ) ОАО «РУСАЛ-Саяногорск» образуются следующие виды мелкодисперсных углеродных отходов, требующих переработки (рис. 1):

- ✓ Пыль с технологических кранов.
- ✓ Пыль со станции очистки анодов и ниппельных гнезд.
- ✓ Аспирационная пыль участка сушки и рассева кокса.
- ✓ Аспирационная пыль дробильно-размольного отделения.
- ✓ Фракция –0,5 мм после рассева дробленых огарков.
- ✓ Аспирационная пыль при дробеструйной очистке огарков.
- ✓ Крупка, не уловленная при дробеструйной очистке огарков.
- ✓ Аспирационная пыль участка дробления огарков.

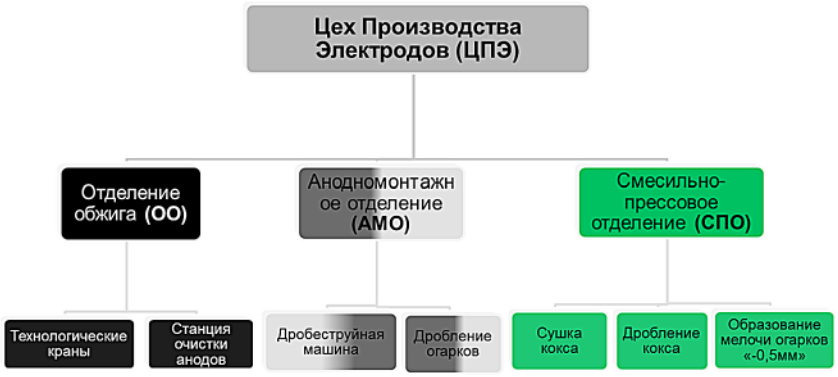


Рис. 1. Образование пыли и мелочи в ЦПЭ ОАО «РУСАЛ-Саяногорск»

Из всего объема образующихся мелкодисперсных углеродных материалов в ЦПЭ только часть реализуется стороннему потребителю. Фракция –0,5 мм с дробления огарков возвращается в процесс производства электродов, а весь остальной объем размещается на полигонах.

При этом из-за высокого загрязнения примесями электролита (натрий и фтор) и железа (чугунная заливка) актуальным является вопрос вывода фракции – 0,5 мм из процесса производства анодов. Вывод фракции –0,5 мм позволит улучшить качество обожженных анодов, снизить их расход на 4 кг/т Al и улучшить состояние огнеупоров печей обжига за счет снижения содержания натрия и фтора в «зеленых» анодах. Экономически выгодно выводить фракцию –0,5 мм с организацией пиления пазов в анодах. Это дополнительно позволит снизить расход электроэнергии и повысить выход по току на действующих сериях.

Вовлечение аспирационной пыли отделения обжига в процесс производства анодов невозможно по причине чрезмерного загрязнения огнеупорами и компонентами электролита (натрий и фтор). Аспирационная пыль и крупка дробеструйной машины АМО содержат также чрезмерное количество железа (изношенная дробь), остатков электролита и углерода огарков.

Направления использования

В лаборатории углеродных и футеровочных материалов ООО «РУСАЛ ИТЦ» проработаны два перспективных направления использования мелкодисперсных углеродных материалов:

- ✓ В качестве наполнителя в топливных брикетах с теплотворной способностью не менее 25000 кДж/кг.
- ✓ В качестве минерального порошка в асфальтобетонных смесях.

Вещественный состав отходов представлен преимущественно аморфным углеродом (более 90%). Это предопределяет возможную нишу использования углеродных отходов в качестве компонента шихты при производстве топливных брикетов.

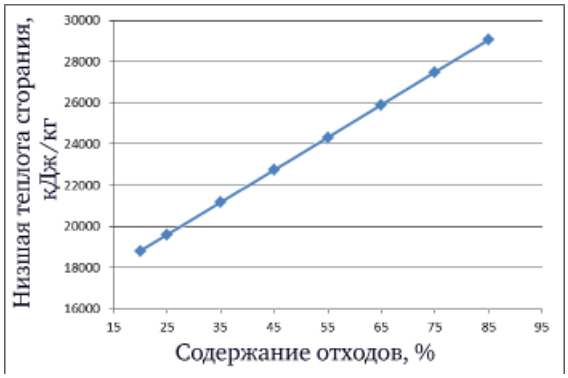


Рис. 2. Расчетная низшая теплота сгорания топливных брикетов без учета связующего в зависимости от содержания углеродсодержащих отходов

Вследствие низкого содержания летучих соединений процесс горения углеродсодержащих отходов в окислительных условиях начинается при температуре свыше 500 °С, что затрудняет воспламенение материала и лимитирует ее применение для энергетических целей без смешения с более высокореакционным топливом, например, бурым углем. В сочетании с высокореакционными углями или полукоксом они могут быть успешно применены в брикетированном виде для отопления различных технологических агрегатов и в качестве восстановителя при производстве кремния.

Для достижения технического результата в части повышения теплоты сгорания и обеспечения экономической эффективности при сжигании топливных брикетов на основе углеродных отходов их теплотворная способность должна быть не ниже 20 000 кДж/кг (рис. 2). Для обеспечения этого условия количество углеродсодержащих отходов в брикетах должно быть не менее 25 %.

Из анализа кривых TG и DSC следует, что мелкодисперсные углеродные отходы обладает меньшей реакционной способностью при термоокислительном нагреве в сравнении с бурым углем. Отсюда следует, что реакционная способность пылеугольных брикетов также будет изменяться и зависеть от содержания пыли в составе топливных брикетов.

Результаты изменения массы пылеугольных брикетов с ростом температуры и выделение промежуточных продуктов приведены на рис. 3. Как видно из рисунка, процесс термоокислительной деструкции данного образца начинается в области 200–300 °С. Процесс горения описывается широким экзотермическим эффектом с максимумами при 457,8 и 652,2 °С. К 700 °С потеря массы составляет 43,63 % от исходной массы. При дальнейшем нагреве (область 700–1100 °С) процесс убыли массы образца продолжается за счет выхода основных продуктов горения смеси: CO_2 и SO_2.

Анализ полученных данных показывает, что максимальное содержание углеродсодержащих отходов в брикете, при котором происходит их воспламенение за счет горения бурого угля, ограничено 85 %.

Анализ летучих соединений при термоокислительном нагревании брикетов показывает, что при горении аспирационной пыли никаких дополнительных вредных выбросов в сравнении с углем не происходит.

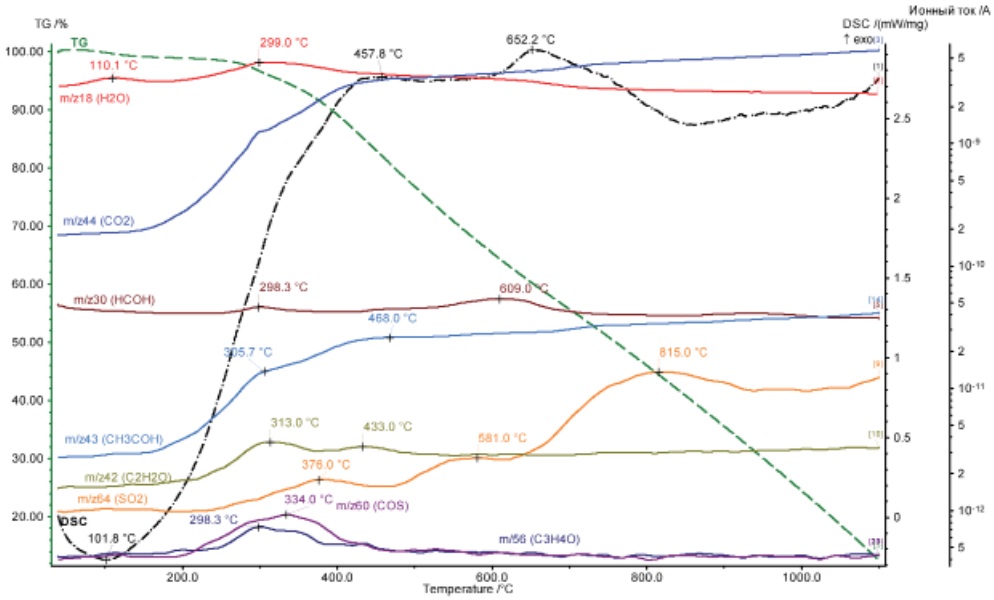


Рис. 3. Динамика изменения массы и выхода летучих соединений при нагревании пылеугольных брикетов
(50 % масс. бурый уголь + 50 % масс. мелкодисперсные углеродные отходы + битум)

В таблицах 1, 2 представлены результаты испытаний полученных топливных брикетов с использованием в качестве связующего вещества битума и поливинилового спирта (ПВС).

Таблица 1

Физико-химические свойства брикетов

(состав брикета: 50% масс. бурый уголь; 50% масс. углеродные отходы; битум)

Наименование и обозначение показателя	Единица измерения	НД на метод испытания	Результаты испытаний образца (пробы)
Влага общая, W_t^r	%	ГОСТ Р 52911–08	2,4
Зола, сухое состояние, A^d	%	ГОСТ 11022–95	4,0
Выход летучих веществ, сухое беззольное состояние, V^{daf}	%	ГОСТ 6382–2001	25,5
Содержание серы, сухое состояние, S_t^d	%	ГОСТ 8606–93	1,15
Содержание углерода, сухое беззольное состояние, C^{daf}	%	ГОСТ 2408.1–95	88,1
Содержание водорода, сухое беззольное состояние, H^{daf}	%	ГОСТ 2408.1–95	2,5
Высшая теплота сгорания, сухое состояние, Q_s^d	кДж/кг	ГОСТ 147–95	30942
Высшая теплота сгорания, сухое беззольное состояние, Q_s^{daf}	кДж/кг	ГОСТ 147–95	32240
Низшая теплота сгорания, рабочее состояние, Q_t^r	кДж/кг	ГОСТ 147–95	29602
Прочность на сжатие	МПа	ГОСТ 21289–75	12,7
Прочность на сбрасывание	%	ГОСТ 21289	87
Кажущаяся плотность	кг/м ^{3}	ГОСТ 2160–92	1295
Водопоглощение	%	ГОСТ 21290–75	1,3

Таблица 2

Физико-химические свойства брикетов

(состав брикета: 50% масс. бурый уголь; 50% масс. углеродные отходы; ПВС)

Наименование и обозначение показателя	Единица измерения	НД на метод испытания	Результаты испытаний образца (пробы)
Влага общая, W_t^r	%	ГОСТ Р 52911–08	7,3
Зола, сухое состояние, A^d	%	ГОСТ 11022–95	4,4
Выход летучих веществ, сухое беззольное состояние, V^{daf}	%	ГОСТ 6382–2001	23,2
Содержание серы, сухое состояние, S_t^d	%	ГОСТ 8606–93	0,97
Содержание углерода, сухое беззольное состояние, C^{daf}	%	ГОСТ 2408.1–95	85,2
Содержание водорода, сухое беззольное состояние, H^{daf}	%	ГОСТ 2408.1–95	2,5
Высшая теплота сгорания, сухое состояние, Q_s^d	кДж/кг	ГОСТ 147–95	29560
Высшая теплота сгорания, сухое беззольное состояние, $Q^{daf}{}_s$	кДж/кг	ГОСТ 147–95	30942
Низшая теплота сгорания, рабочее состояние, Q_t^r	кДж/кг	ГОСТ 147–95	26713
Прочность на сжатие	МПа	ГОСТ 21289–75	5,7
Водопоглощение	%	ГОСТ 21290–75	3,4

За счет использования углеродных отходов, образующихся на предприятиях по производству алюминия, повышается теплота сгорания брикетов, уменьшается процент зольности и решается экологическая задача по утилизации промышленных отходов.

В таблицах 3, 4 представлены результаты предварительных испытаний аспирационной пыли в соответствии с требованиями ГОСТ Р 52129–2003 «Порошок минеральный для асфальтобетонных и органоминеральных смесей», проведенных в строительной лаборатории инженерно-строительного института Сибирского федерального университета.

Таблица 3

Свойства аспирационной пыли в сравнении с требованиями ГОСТ

Свойства	Порошок электродов	Требования ГОСТ
Истинная плотность, г/см^3	1,92	–
Средняя плотность, г/см^3	1,3	–
Пористость, %	32,29	Не более 40
Показатель по битумоемкости, г	37,5	Не более 80
Содержание водорастворимых соединений, %	0,3	Не более 6
Влажность, %	0,14	Не более 2,5

Таблица 4

Зерновой состав аспирационной пыли в сравнении с требованиями ГОСТ

№ сита	Частные остатки, г	Частные остатки, %	Полный остаток, %	Прошло через сито, %	Требования ГОСТ
1,25	0	0	0	0	Не менее 95
0,63	0	0	0	0	
0,315	0	0	0	0	От 80 до 95
0,16	2,15	2,15	2,15	97,85	
0,071	17,9	17,9	20,05	79,95	Не менее 60
0	79,95	79,95	100	0	

Как видно из таблиц 3 и 4, по всем показателям аспирационная пыль отвечает требованиям ГОСТ Р 52129–2003.

Таким образом, проведенные предварительные лабораторные исследования показали возможность использования аспирационной пыли для получения дорожного асфальтобетона. Для окончательного заключения необходимо провести более широкие исследования с изготовлением асфальтобетонных образцов на основе мелкодисперсных углеродных отходов, а для внедрения в производство составить технические условия на порошок.

По причине значительного содержания железа (дробь), остатков электролита и углерода огарков в аспирационной пыли и крупке, образующейся при работе дробеструйной машины, целесообразна их переработка в электролизерах «АВ», планируемых к отключению.

В рамках реализации данных направлений возможна переработка всего объема образующихся в ЦПЭ отходов.

Заключение

Внедрение рассмотренных в данной статье технологий позволит решить проблему переработки мелкодисперсных углеродных материалов, образующихся в ЦПЭ ОАО «РУСАЛ-Саяногорск» и направляемых на данный момент на полигоны. Также данные технические решения возможно использовать для переработки других видов углеродных отходов, образующихся на алюминиевых заводах.

Благодарность

Авторы выражают свою благодарность доценту кафедры строительных материалов и технологии строительства Инженерно-строительного института Сибирского федерального университета, к.т.н. Г.В. Василовской за проведение предварительных испытаний мелкодисперсных углеродных отходов производства анодов.

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ ИЗ ОТХОДОВ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

В. В. Аникин, А. В. Моренко

ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

Алюминиевая промышленность является стратегически важной отраслью экономики России. Конструкционные материалы на основе алюминия широко применяются в оборонной промышленности, автомобилестроении, авиации, строительстве и электротехнике, в производстве бытовых, пищевых и медицинских товаров. Алюминий – металл высоких технологий. Расширение его использование в быту и технике позволит эффективно решать глобальные проблемы энергосбережения и экологической безопасности. В то же время, процесс производства алюминия сопряжен с образованием большого количества различных отходов, объем и свойства которых зависят от применяемой на заводе технологии.

Отличительной особенностью российской алюминиевой промышленности является преобладание устаревшей технологии, основанной на использовании самообжигающихся анодов Содерберга. Недостатки анодов Содерберга, по сравнению с обожженными анодами, общеизвестны и, в первую очередь, связаны с высокой экологической нагрузкой производства. Если в зарубежной практике на долю самообжигающихся анодов приходится 26% от общего объема производства алюминия, то в России наоборот – 65%.

Зарубежная алюминиевая промышленность практически завершила переход на более прогрессивный способ получения алюминия в электролизерах с предварительно обожженными анодами. Среди прочих преимуществ данная технология обеспечивает более высокие показатели по экологической безопасности производства. Это выражается в практическом отсутствии ряда отходов, характерных для технологии самообжигающихся анодов, таких как пыль электрофильтров, шлам газоочистки, хвосты флотации, а также в значительно меньших выбросах в окружающую среду фтористых и смолистых веществ и неорганической пыли [1].

Перевод российских алюминиевых заводов на современные технологии потребует значительных временных, трудовых и капитальных затрат. Поэтому для эффективного решения экологических проблем, возникающих при эксплуатации существующей технологии, необходимо тщательное изучение образующихся в производственном процессе отходов, а также разработка инновационных способов их утилизации и повторного использования в промышленности.

Для понимания характеристик и качественных свойств отходов алюминиевого производства нами предложена новая их классификация, осуществляемая по следующим основным признакам:

– по агрегатному состоянию отходов;

– по источнику образования (переделу);

– по химическому составу.

По агрегатному состоянию отходы алюминиевого производства могут быть твердыми, жидкими и газообразными. К твердым отходам, прежде всего, относятся угольная пена, отработанная футеровка, пыль электрофильтров и т.д. К жидким отходам относятся шламы газоочистки, хвосты флотации, растворы, образующиеся при кристаллизации регенерационного криолита. Основными газообразными отходами являются фтористый водород (HF), сернистый ангидрид (SO_2), углекислый (CO_2) и угарный газ (CO).

По источникам образования отходов можно выделить пять основных групп:

1) Отходы, образующиеся непосредственно в процессе электролитического получения алюминия. К этой группе в основном относятся угольная пена и анодные газы;

2) Отходы, образующиеся при производстве товарного алюминия (отходы литейного производства);

3) Отходы процесса очистки электролизных газов. Сюда относятся пыль электрофильтров и шламы газоочистки;

4) Отходы производства вторичного криолита (хвосты флотации, растворы кристаллизации регенерационного криолита и др.)

5) Отходы капитального ремонта (отработанная футеровка электролизеров и литейных миксеров, солевые шлаки подин и др.)

Классификация отходов по химическому составу подразумевает выделение в них преобладающего компонента или их группы. Таким образом можно выделить Al-содержащие, F-содержащие, C-содержащие, глиноземсодержащие, комбинированные отходы и т. д. На рис. 1 приведена схема предлагаемой классификации отходов алюминиевого производства.

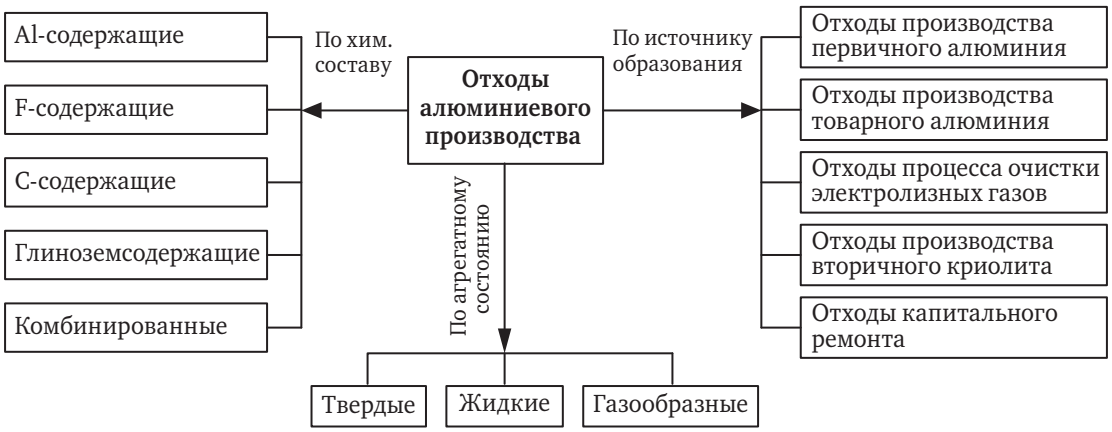


Рис. 1. Классификация отходов алюминиевого производства

Основу всех образующихся отходов на заводах, работающих по технологии Содерберга, составляют фторуглеродсодержащие отходы. В табл. 1 представлен анализ по годовому образованию отходов и их накоплению на шламовых полях трех крупнейших алюминиевых заводов Восточной Сибири – Братском, Красноярском и Иркутском.

Следует отметить, что меньший объем образования отходов на КрАЗе обусловлен переходом этого завода на технологию сухой очистки газов. При этом из технологического процесса исключается улавливание пыли в электрофильтрах и производство регенерационного криолита. Средний удельный объем образования фторуглеродсодержащих отходов по трем заводам составил 27 кг/т алюминия.

Таблица 1

Образование и накопление фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства (2010 г.)

Завод	Объем годового образования отходов, т/год	Удельный объем образования отходов, кг/ т Al	Накоплено отходов на шламовых полях, т
БрАЗ	32 555,65	33,19	431 659
КрАЗ	14 293	14,63	957 136
ИркАЗ	12 432,02	53,38	298 285
Всего:	59 280,67	27,06	1 687 080

На рис. 2 представлена структура образования и накопления отходов алюминиевого производства. Как видно в, общем объеме накопленных отходов основная доля приходится на хвосты флотации угольной пены и пыль электрофильтров.

В таблице 2 приведен усредненный химический состав фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства.

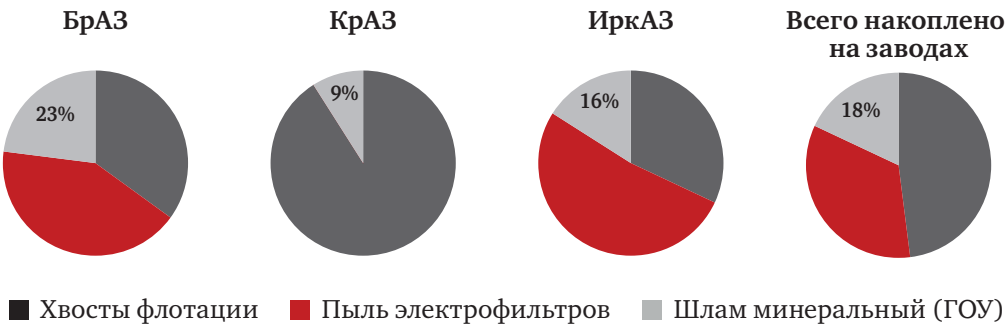


Рис. 2. Структура образования и накопления фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства (БрАЗ, КрАЗ, ИркАЗ)

Таблица 2

Усредненный элементарный и фазовый состав отходов электролизного производства

Наименование материала	Определяемые компоненты в %										
	Na	Al	F	Al_2O_3	C	CaF_2	MgF_2	Fe_2O_3	SiO_2	SO_4	K
Хвосты флотации	8,6	3,3	8,7	0,03	71,1	1,5	0,4	1,0	0,06	0,3	0,06
Шлам газоочистки	22,1	13,3	25,8	–	11,2	–	–	1,2	0,16	–	–
Пыль эл. фильтра	8,1	18,8	22,3	–	25,4	–	–	2,9	1,26	–	–

Как видно из представленных данных, помимо высоких концентраций углерода и натрия в рассматриваемых отходах производства содержатся и полезные для процесса электролиза компоненты – фтор, кальций и алюминий. Таким образом, захоронение отходов на шламовых полях не только ухудшает экологическую обстановку в регионах присутствия алюминиевых заводов, но и приводит к нерациональному использованию ресурсов – земельных, водных и сырьевых.

Поэтому разработка ресурсосберегающих технологий получения вторичного сырья из фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства позволит решить ряд актуальных проблем, стоящих перед производителями алюминия – снижение экологической нагрузки в регионах присутствия, снижение экологических платежей и штрафов, получение вторичного фторуглеродсодержащего сырья и вовлечение его в электролизное производство и смежные отрасли промышленности.

Проведенный нами анализ показал, что использование фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства возможно в следующих областях: производство углеродсодержащего концентрата, производство глинозема из нефелиновой руды, получение легкоплавких синтетических флюсов для черной металлургии, использование в качестве минерализатора при производстве портландцементного клинкера и как сырья для получения безводного гидрофторида, необходимого в процессе обогащения урана, а также для получения дорогостоящего фтористого алюминия.

Так, вовлечение шламов газоочистки в процесс спекания содо-нефелино-известняковой шихты позволит уменьшить расход угольной пыли на отопление печей спекания, а также интенсифицировать процесс, улучшить качество получаемого спека и в целом повысить технико-экономические показатели спекания, на долю которого в структуре себестоимости глинозема приходится до 50 % затрат. Альтернативой данному способу является непосредственное спекание шламов газоочистки с последующим направлением получаемого спека на гидрометаллургический передел, конечной целью которого является извлечение глинозема.

Углеродсодержащий концентрат, получение которого возможно из хвостов флотации угольной пены, может использоваться в качестве сырья при производстве электродной продукции. Это возможно благодаря тому, что 92–95 % углерода, содержащегося в хвостах флотации, представлено в виде графита. При соблюдении ряда требований по качеству сырья для электродной продукции возможно производство угольных блоков, набивной и анодной массы, обожженных анодов. Поэтому углеродсодержащий концентрат должен содержать минимальное количество примесей, нежелательных в процессе электролитического получения алюминия и снижающих качественные характеристики электродной продукции.

Фторуглеродсодержащие отходы алюминиевого производства также могут выполнять функцию синтетического легкоплавкого флюса, используемого при выплавке чугуна и стали. Данный материал является высокоэффективным разжижителем шлака (благодаря наличию легкоплавких фторидов натрия и алюминия), может выступать в качестве десульфатора чугуна (благодаря содержанию активных соединений натрия), а также являться дополнительным источником топлива (высокое содержание углерода). Легкоплавкие флюсы используются на различных стадиях металлургического передела: в доменной печи, конвертере, электропечи, при внепечной обработке чугуна и стали, и должны удовлетворять требованиям каждого технологического процесса.

Братский алюминиевый завод активно сотрудничает с Западно-Сибирским металлургическим комбинатом в области переработки отработанной угольной футеровки электролизера (ОУФЭ). Так, ежегодный объем переработанного материала составляет порядка 10–12 тыс. т. На ЗСМК данный материал используется в качестве разжижителя шлака, а также выполняет функцию дополнительного теплоносителя для улучшения теплового баланса конвертерной плавки.

Известен опыт применения фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства в качестве минерализатора при производстве портландцементного клинкера с целью замены дорогого плавикового шпата, а также интенсификация обжига клинкера [2]. Проведенные ООО «Байкальский Алюминий» опытно-промышленные испытания по применению электродного бой в процессе производства цементного клинкера позволили установить:

1. Оптимальная добавка боя электродного в сырьевой шлам составляет 0,10–0,25 % в пересчете на фтор.

2. Бой электродный повышает растекаемость сырьевого шлама на 5–15 %, в зависимости от его реологических свойств. Это дает возможность снизить на несколько процентов содержание влаги в сырьевом шламе, за счет чего уменьшить расход топлива на обжиг клинкера.

3. Углерод, входящий в состав боя электродного, выполняет функцию выгорающей добавки, которая интенсифицирует процессы в среднетемпературной зоне печи спекания.

4. Введение боя электродного в сырьевой шлам при его неизменной влажности снижает удельный расход топлива на 4–6 кг/1 т клинкера и повышает производительность печей спекания на 2–4 %.

5. Клинкер, получаемый с добавкой боя электродного, имеет хорошую структуру основных клинкерных минералов и размолоспособность.

6. В отдельных случаях при введении боя электродного отмечается упрочнение или восстановление защитной обмазки на огнеупорной футеровке трубчатой вращающейся печи.

ООО «РУСАЛ ИТЦ» занимается разработкой технологий рециклинга фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства.

В лабораторных условиях изучены основные физико-химические свойства углеродсодержащих отходов электролизного производства. Подробно изучен элементарный, фазовый, минералогический состав образующихся отходов. Проведены исследования по сгущению и осаждению углеродсодержащих отходов, предложены рекомендации по повышению эффективности данного процесса.

Отдельным направлением исследований стала разработка технологии брикетирования углеродсодержащих отходов алюминиевого производства с целью их дальнейшего эффективного вовлечения в смежные отрасли промышленности. Основными задачами при разработке данной технологии являлись подбор оптимальной рецептуры брикета, а также связующего, необходимого для достижения требуемых прочностных характеристик. В качестве связующих материалов были испытаны цемент, отходы деревообрабатывающей промышленности, лигнин, известняк. На рис. 3 представлен внешний вид полученных брикетов.

Как альтернатива способу брикетирования рассматривался вариант с окомкованием углеродсодержащих отходов (рис. 4). Следует отметить, что полученные окатыши значительно уступали по механической прочности брикетам.

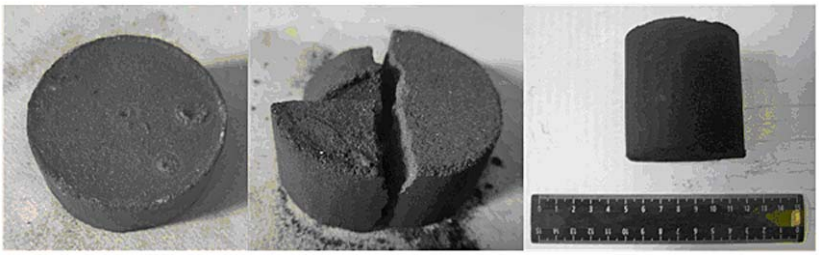


Рис. 3. Брикетированные углеродсодержащие отходы алюминиевого производства

Рис. 4. Установка для окомкования и внешний вид полученных окатышей

Использование окатышей возможно в технологических процессах, в которых не предъявляется особых требований к механической прочности используемого сырья.

В ходе проведенных исследований установлено, что из хвостов флотации угольной пены возможно получение графитизированного порошка (рис. 4). Так, при обработке хвостов флотации щелочными растворами по разработанной нами технологии получается продукт с содержанием графитизированного углерода свыше 92 %.

Применение графитизированного порошка возможно в следующих технологических процессах: производство тиглей, литейных форм, противопригорных красок, футеровочных материалов, производство электродов, смазочных, теплоизоляционных материалов, а также в производстве и обслуживании ядерной техники.

Однако, несмотря на широкий спектр возможных областей применения фторуглеродсодержащих отходов, для выстраивания эффективных взаимовыгодных отношений с потребителями продуктов, получаемых на основе переработки данных отходов, необходима дальнейшая разработка процессов эффективной подготовки вторичного сырья и внедрение их в промышленное производство.

Рис. 5. Внешний вид графитизированного
углеродсодержащего концентрата

Вектор развития современной промышленности должен быть направлен на разработку безотходных технологий, минимизацию воздействия на окружающую среду, энерго- и материалопотребления, что является одним из основных положений устойчивого развития. В связи с этим работы, направленные на поиск новых путей решения проблем утилизации промышленных отходов и обеспечения дефицитным сырьем, становятся в последние годы особенно актуальными.

Проводимые нами исследования подтверждают справедливость утверждения о том, что отходы производства первичного алюминия являются не только ценным вторичным сырьем для процесса электролиза, но и также могут успешно вовлекаться в смежные отрасли промышленности – черную металлургию, строительную, химическую промышленность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Современные проблемы переработки отходов алюминиевых производств / Баранов А. Н., Аникин В. В., Моренко А. В. // Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии: Сборник материалов 7-й Международной научно-практической конференции. – М.: ФГУП «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ», 2011.

2. Куликов Б. П., Николаев М. Д., Дитрих С. А. и др. Переработка фторсодержащих отходов и продуктов алюминиевого производства в цементной промышленности // Цветные металлы–2010: Сборник докладов второго международного конгресса.– Красноярск: Версо, 2010.

3. Волынкина Е. П. Развитие концепции управления отходами и разработка методологии ее реализации на металлургическом предприятии: автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук: 05.16.07 / Е. П. Волынкина; Сиб. гос. индустр. ун-т. – Новокузнецк, 2007.

СОЕДИНЕНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ ДЕТАЛЕЙ ОШИНОВКИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА «ГИБКИЙ КАТОДНЫЙ СПУСК – КАТОДНАЯ ШИНА»

Т. Т. Галемов, В. И. Кирко, А. М. Петров

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Изложены результаты исследования соединения алюминиевых деталей «катодного спуска с катодной шиной». На основании теоретического анализа и экспериментальных исследований предложен метод заливки соединяемых частей в изложнице перегретым расплавом. Предлагаемый метод позволяет изготовить качественное соединение без потери производительности серии электролизеров и снизить эксплуатационные затраты.

В металлургии, где используются мощные энергетические установки, остро стоит проблема уменьшения потерь при передаче электроэнергии от источника к потребляемому агрегату. Основные потери происходят на контактных соединениях. В частности, при передаче электроэнергии от ошиновки алюминиевого электролизера к катодным спускам.

В настоящее время для подключения электролизера после ремонтных работ к последовательной цепи электроснабжения корпуса электролизеров, вынуждены применять два основных метода:

1) Электродуговая сварка в аргоне, предварительно сформированной «алюминиевой бобышки» и гибкого спуска с шиной (рис. 1).
2) Формирование «бобышки», соединяющей шину и гибкий спуск заливкой жидкого алюминия в предварительно закрепленной на поверхности шины изложницы с последующим нагревом металла дугой угольного электрода до 1000 °С и перемешиванием, после чего алюминий кристаллизуется, создавая контактное соединение между гибким спуском и шиной.

В условиях сильных магнитных полей наличие потенциала приводит к тому, что при выполнении соединения через расплавленный металл (сварочную ванну), соединяющий шины, протекает часть технологического тока электролиза. Взаимодействие магнитного поля с определенно направленными поперечными составляющими внешнего электрического поля образует силу, выбрасывающую жидкий металл из зоны соединения.

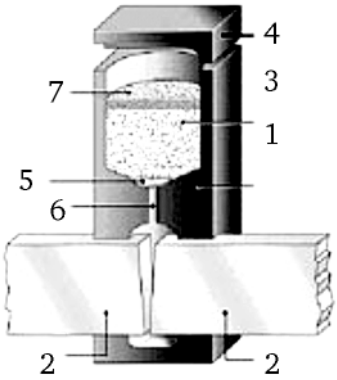
Данные методы не позволяют производить качественную сварку на шине действующего электролизера без снятия или понижения токовой нагрузки, что приводит к потере производительности электролизеров в серии и в конечном итоге уменьшению выпуска алюминия.

Одним из наиболее эффективных методов сварки алюминиевых деталей без использования электродуговой сварки в условиях сильных магнитных полей является метод, используемый фирмой Erico International Corporation of Solon, Огайо, США под торговой маркой ERICO [1]. Схема сварки приведена на рисунке 2.

Рис. 1. Предварительно сформированные «алюминиевые бобышки» (1) на гибких катодных спусках (2) перед соединением с катодной шиной сваркой в аргоне

В литейную форму 1 засыпается смесь присадочного компаунда и алюминия 3. В процессе используется экзотермическая реакция:

восстановитель + присадочные материалы + металлический компаунд =
= теплота + наплавленный металл + шлак + газы.



1 – литейная форма;
2 – алюминиевые шины;
3 – смесь присадочного компаунда и алюминия;
4 – крышка;
5 – алюминиевая пластина;
6 – полость плавки;
7 – инициирующий материал

Рис. 2. Схема сварки алюминиевых шин фирмой ERICO

В качестве восстановителя используется порошок алюминия, который может восстанавливать оксид металла (CuO) или его сульфат, образуя оксид алюминия (Al_2O_3). При этом выделяется около 400 ккал/моль тепла. Такая реакция является высокоэкзотермической, и при ее зажигании обеспечивается температура присадочных металлов выше их точек расплава. Присадочные материалы образуют расплав, направляемый в полость плавки (в литейную форму) после расплавления алюминиевой пластины 5. Расплав заливает полость плавки, где расположены соединяемые шины 2, и после кристаллизации обеспечивает хорошую сварку соединяемых деталей.

Данный способ соединения алюминиевых деталей может быть эффективно использован при сварке катодных спусков, однако обладает существенными недостатками. Во-первых, детали графитовых литейных форм дороги в изготовлении и недолговечны. Во-вторых, высокая стоимость присадочного и инициирующего материалов и их высокий расход ограничивают применение данной технологии в массовом порядке. В-третьих, при протекании экзотермической реакции происходит выделение большого количества газов (рис. 3). Последнее ограничивает использование данного способа в закрытых производственных помещениях в условиях действующего производства.

На рисунке 4 приведены некоторые примеры сварки тросов (а), пластин (в) и спусков (с) с помощью термитной сварки ERICO.

Рис. 3. Сварка алюминиевых шин способом фирмы ERICO

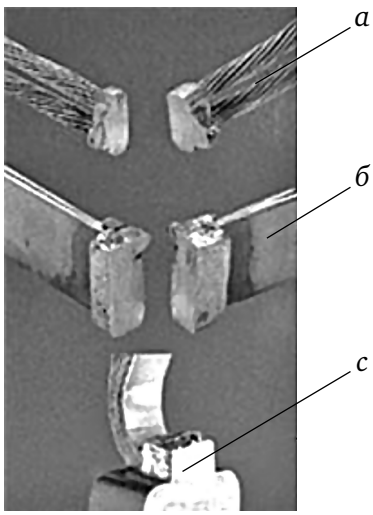


Рис. 4. Примеры сварки тросов *(а)*, пластин *(в)* и спусков *(с)* способом ERICO

Как было отмечено выше, в настоящее время на заводах ОАО «Русский алюминий» широко применяются два вида сварки:

А) дуговая сварка в инертном газе (аргоне);

Б) дуговая сварка угольным электродом.

На рисунке 5 представлены фотографии типовых соединений «катодный спуск – ошиновка».

Рис. 5. Типовые соединения «катодный спуск – ошиновка»

В первом и втором случаях в связи с неустойчивостью дуги в сильных магнитных полях приходится либо уменьшать токовую нагрузку на серии электролизеров на время процесса сварки, либо перераспределять ток в ошиновке. То и другое отрицательно сказывается на работе электролизеров, что ведет к уменьшению их производительности.

Общим для всех этих видов сварки является использование перегретого относительно температуры плавления алюминия (658 °С) присадочного материала.

В случае термитной сварки температура присадочного материала соответствует приблизительно 1600 °С. В случае сварки с применением угольного электрода концы катодных спусков прикрепляются на шинопровод, и вокруг них устанавливается опалубка. Жидкий металл, залитый в опалубку, нагревается дугой угольного электрода до 1000 °С и перемешивается для удаления оксидной пленки с поверхности соединяемых деталей, после чего жидкий алюминий кристаллизуется, создавая контактное соединение между спуском и шинопроводом.

Использование перегретого металла свидетельствует о том, что необходимым условием сварки является частичное проплавление соединяемых поверхностей ошиновки и катодного спуска через слой оксида алюминия. Только в случае разрушения оксидного слоя (Al_2O_3) возможно контактное соединение двух поверхностей.

В работе [2] показано что, равновесный краевой угол смачивания жидкого алюминия к монокристаллу Al_2O_3 непрерывно уменьшается с повышением температуры. Смачивание начинает происходить (Q = 90°) при температуре выше T_p = 1050 °С. На рисунке 6 приведена температурная зависимость угла смачивания монокристалла Al_2O_3 с жидким алюминием

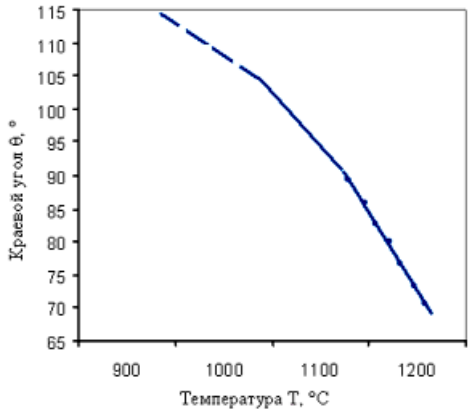


Рис. 6. Температурная зависимость угла смачивания монокристалла Al_2O_3 с жидким алюминием

В этой связи наилучший тепловой контакт с поверхностью оксидной пленки, исключающий возможность образования воздушной прослойки, будет обеспечен при температуре расплава $T_р > 1050\,^{\circ}C$.

Кроме того, как известно, оксид алюминия имеет несколько модификаций, основными из которых являются γ-фаза с кубической сингонией и плотностью 3,6–3,77 г/см^3 и α-фаза с ромбической или гексагональной сингонией и плотностью 4 г/см^3. Фазовый переход из γ-фазы в а-фазу начинается при температуре 1200 °С и заканчивается при $T_ф^{\alpha\to\gamma} = 1400\,^{\circ}C$. Уменьшение температуры фазового перехода может происходить до 800 °С в присутствии фторидов, таких, как AlF_3. Уменьшение удельного объема части оксидной пленки также способствует ее хрупкому разрушению за счет возникновения отрицательных внутренних напряжений.

В работе [3] было показано, что необходимым условием разрушения оксидной пленки является проплавление металла под ее слоем. Последнее, как следует из теплофизических расчетов, возможно при температуре заливаемого расплава $T \geq 1100\,^{\circ}C$.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что необходимая температура расплава для проплавления поверхностей алюминиевой шины и гибкого спуска зависит от теплофизических условий в ванне расплава (изложнице).

При заливке бобышки в ванне расплава возникает сильно турбулентный режим течения с числом Рейнольдса $Re = 10^6$ и магнитным числом Рейнольдса $Re_m > 10$.

То, что $Re_m >> 1$, свидетельствует о сильном влиянии в ванне расплава магнитного поля, создаваемого током в шине и превалирующем влиянии магнитной вязкости в формировании гидродинамического течения. В этом случае толщина пограничного слоя δ_n, между расплавом и оксидной пленкой ванны будет равна [4]:

$$\delta_n = \frac{1}{B}\sqrt{\frac{\eta_p}{\sigma_p}}, \tag{1}$$

где: В – индукция магнитного поля, $\eta_р$ – динамическая вязкость расплава, $\sigma_р$ – проводимость расплава.

Для $B = 10^{-3}$ Тл (100 Гс); $\eta_р = 0{,}574 \cdot 10^{-3}$ Па·с и $\sigma_р = 0{,}3 \cdot 10^8$ 1/Ом·м;

$$\delta_n = 4 \cdot 10^3 м \approx 4\ мм.$$

Для сравнения, в условиях отсутствия магнитного поля толщина пограничного слоя [4] $\delta_n = \frac{L}{\sqrt{\mathrm{Re}}} \cong 0{,}1\ мм.$

Касательное напряжение на стенку τ в случае ее обтекания турбулентным потоком расплава будет равно [3]:

$$\tau = \rho_p \nu_h' L \frac{dU_p}{dy}, \tag{2}$$

где ρ_p – плотность расплава, ν' – скорость перемешивания расплава, L – характерный размер ванны, $\frac{dU_p}{dy}$ – градиент скорости в турбулентном потоке, y – расстояние от стенки.

Для ванн $\nu' \approx U_p$, а $y \approx \delta_п$.

В этом случае для $U_p = 3$ м/с; $\delta_п = 4 \cdot 10^{-3}$м; $\rho_p = 2370$ кг/м^3 и $L = 0{,}1$ м получим $\tau = 0{,}5 \cdot 10^6$ Н/м^2 $= 0{,}5 \cdot 10^2$ Н/см^2 (5 кг/см^2), т.е. величина касательного напряжения недостаточна для срыва с поверхности твердого алюминия оксидной пленки, но вполне достаточна для потери ее устойчивости и вовлечения в гидродинамическое течение при проплавлении поверхности свариваемых деталей ошиновки.

В этом случае оксидная пленка вовлекается в турбулентный поток расплава, и отсутствует необходимость использования каких-либо флюсов при сварке шины и спуска.

Тепловой поток на стенку ванны q_p в условиях воздействия на нее турбулентного потока расплава [5] равен:

$$q_p = St\,\rho_p U_p H_p, \tag{3}$$

где St – число Стентона, $H_p = C_p T_p$ – энтальпия расплава. Число Стентона зависит от условий обтекания на стенке. В случае ламинарного обтекания, когда размер шероховатости стенки (а) меньше, чем толщина пограничного слоя $d_п$

$$St_{Л} = \frac{1}{8}(0{,}0032 + 0{,}221\mathrm{Re}^{-0{,}237}). \quad (4)$$

При турбулентном обтекании

$$St_{T} = \frac{1}{8(2\lg\frac{L}{a} + 1{,}74)^2}. \quad (5)$$

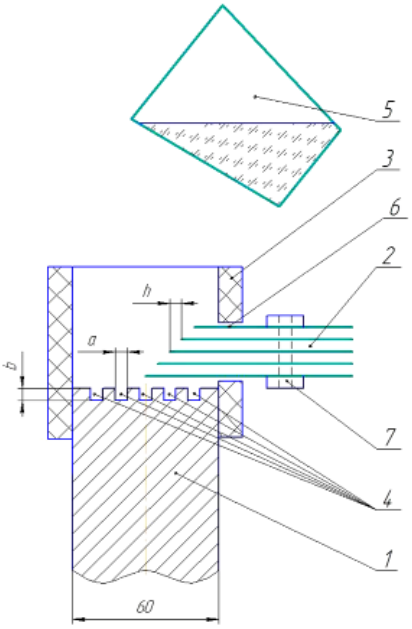
Как было показано выше, толщина пограничного слоя в нашем случае определяется магнитной вязкостью расплава и равна ≈ 4 мм, т.е. это величина во много раз больше размера шероховатости поверхности шины, если не создать на ней искусственную шероховатость.

Для случая, когда число Рейнольдса $\mathrm{Re} = 10^6$, $St_{Л} = 1{,}45 \cdot 10^{-3}$ и для температуры расплава $T_р$= 1200°С, конвективный тепловой поток на гладкую поверхность ошиновки будет равен $q_p = 7{,}6 \cdot 10^6$ Вт/м^2.

Увеличить значение теплового потока можно за счет искусственного создания турбулентного режима обтекания. Последнее предполагает создание на поверхности искусственной шероховатости размером не менее размера пограничного слоя, т.е. $a \geq 4$ мм.

Для этой цели необходимо на поверхности ошиновки предусмотреть поперечные канавки шириной и глубиной более 4 мм, а листы спуска укладывать в ванне в виде лестницы с напуском также более 4 мм.

На рисунке 7 приведена схема экспериментов получения соединений «катодного спуска с катодной шиной» методом заливки соединяемых частей в изложнице перегретым расплавом.



1 – шина,
2 – спуск,
3 – изложница,
4 – фрезерованные канавки,
5 – ковш с жидким алюминием,
6 – прямоугольное отверстие,
7 – стальной зажим

Рис. 7. Схема получения соединений «катодного спуска с катодной шиной» методом заливки перегретым расплавом

Расплав алюминия разогревался в индукционной печи до температуры 1200°С. Температура расплава контролировалась с помощью пирометра. Заливка осуществлялась с помощью ковша 5 с высоты ~ 25–30 см таким образом, чтобы сначала расплав «омывал» ступенчатую часть спуска 2, а затем попадал на ребристую поверхность шины 1. Количество листов алюминия в спуске было равно 11.

С целью контроля качества электрического соединения были проведены измерения электроконтактного сопротивления 4-контактным методом [3]. В измерениях использованы источники постоянного и переменного токов.

В таблицах 1 и 2 приведены результаты измерений на переменном и постоянном токе.

Таблица 1

Переменный ток

№	I (A)	U (V)	R (мкОм)
1	240	$132 \cdot 10^{-5}$	5,5
2	300	$168 \cdot 10^{-5}$	5,6
3	480	$265 \cdot 10^{-5}$	5,5

Среднее значение R = 5,53 ± 0,08 мкОм

Таблица 2

Постоянный ток

№	I (A)	U (V)	R (мкОм)
1	712	0,576	$2{,}16 \cdot 10^{-6}$
2	687	0,5506	$2{,}15 \cdot 10^{-6}$
3	678	0,5426	$2{,}12 \cdot 10^{-6}$

Среднее значение R = 2,14 мкОм

Из результатов таблицы 1 следует, что в случае переменного тока переходное сопротивление 11 листов спуска – катодная шина R = 5,53 ± 0,08 мкОм, или в пересчете на 1 лист составляет 60,83 мкОм/лист. При заливке 60 листов гибкого спуска (типовое количество листов для электролизеров С8БМ), переходное сопротивление соединения будет равно 1,01 мкОм. Из результатов таблицы 2 следует, что переходное сопротивление соединения тех же 11 листов спуска только при постоянном токе равно 2,14 мкОм, и при пересчете на 60 листов будет равно 0,4 мкОм (нормативное значение переходного сопротивления для электролизера С8БМ, равно 2,5 мкОм).

По результатам работ оформлена заявка на изобретение и получен патент РФ [6].

Выводы

Показано, что предлагаемая технология соединения «катодного спуска с катодной шиной» методом заливки соединяемых частей в изложнице перегретым расплавом, обеспечивает качественное соединение без понижения тока серии электролизеров. Ее применение позволяет:

1. Повысить производительность серии электролизеров (увеличение выхода металла по току).
2. Снизить потери электроэнергии в контакте катодный спуск – катодная шина.
3. Снизить эксплуатационные затраты связанные с установкой и снятием шунтов.
4. Исключить применения электродуговой сварки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гаман Н., Ньювелаар Н. Г. Процесс сварки алюминия и используемые в нем составы. Патент США № 6.316.125B1 от 13 ноября 2001 г.

2. Меткалф А. Поверхности раздела в металлических композитах. М.: Мир. 1978.

3. Отчет о научно-исследовательской и опытно-конструкторской работе «Разработка технических решений на контактное соединение стояк-анодная ошиновка без использования сварки (пайки)». I этап, 2005 г.

4. Кирко И. М., Кирко Г. Е. Магнитная гидродинамика несжимаемых сред. Пермь.: Изд. Пермского университета. 1980.

5. Л.Г. Лойцанский. Механика жидкости и газа. М.: Наука. 1973.

6. Манн В.Х., Чичук Е. Н., Петров А. М., Галемов Т. Т. Способ соединения токоподводов электролизеров для получения алюминия. Патент РФ № 2291916 от 22.07.2005 г.

ОЧИСТКА ОТ ПРИМЕСЕЙ ЦИНКА, ЖЕЛЕЗА, КРЕМНИЯ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ БАЙЕРОВСКИХ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ ПУТЕМ ИХ ОБРАБОТКИ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ВЫДЕРЖКИ В СГУСТИТЕЛЕ

Г. М. Рубинштейн [1], С. П. Яценко [1], Е. В. Пустынных [2]

[1] ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

[2] ОАО «СУАЛ» филиал «УАЗ-СУАЛ», г. Каменск-Уральский, Россия

Совместное удаление ряда примесей проводится при необходимости очистки от избытка ZnO байеровских алюминатных растворов (АР), полученных в процессе переработки цинксодержащих бокситов, например, из месторождений Ср. Тимана.

Очистка АР от ZnO и одновременно от кремния (SiO_2), железа (Fe_2O_3) и органических веществ (ОВ) проводится путем выдержки вареной разбавленной пульпы (РП) после соответствующей ее подготовки. Так как условия при выдержке РП полностью зависят от результатов очистки от ZnO, наши исследования были направлены на изучение его поведения в щелочно-алюминатных растворах.

Наиболее простым способом очистки АР от ZnO является связывание иона $Zn(OH)_4^{2-}$ и S^{2-} в нерастворимый сульфид цинка, который далее удаляется вместе с красным шламом [1, 3]. Ион сульфида – S^{2-} (осадитель) вводят в процесс в виде Na_2S. Возможно его образование за счет добавок в автоклавную шихту элементарной серы, сульфидсодержащих бокситов и др. продуктов, из которых при выщелачивании бокситов образуются Na_2S, но одновременно при этом образуются и другие серусодержащие соединения, являющиеся балластом. Этот способ очистки АР использует УАЗ. Но за этой простотой скрываются серьезные недостатки [3]. Практика показала, что для удаления малых (0,02–0,06 г/дм^3 ZnO) количеств оксида цинка в РП поддерживают концентрацию осадителя (сульфидный фон), в 20–30 раз превышающую стехиометрические отношения S: Zn, и, следовательно, концентрацию по S^{2-} иону, равную 0,25–0,35 г/дм^3. При этом повышается агрессивность растворов, ускоряется коррозионный износ оборудования. Имеются и другие недостатки. Поэтому после испытаний на заводе в г. Пин-Го (КНР) нашли, что этот способ очистки мало эффективен и затратен. Был разработан и внедрен в производство способ очистки от окиси цинка, основанный на выдержке в течение 3,5–4,0 часов РП при перемешивании в промежуточной емкости. Перед выдержкой РП в спокойном режиме обрабатывали воздухом, а подачу ее в емкость проводили самотеком. После выдержки концентрация ZnO снижалась с 0,0485 до 0,0201 г/дм^3, происходила очистка и от SiO_2 и Fe_2O_3 [4].

Однако в описании способа не приведены режимы, необходимые для разработки технологии очистки. Кроме того, велика продолжительность очистки и конечная концентрация ZnO, которая в 2 раза превышает заданную, равную 0,010–0,012 г/дм^3. Для получения необходимых данных, чтобы разработать комплексную очистку АР, на УАЗ'е и в ИХТТ УрО РАН, были проведены лабораторные исследования по изучению поведения малых количеств цинка при его взаимодействии с S^{2-} ионом в алюминатных растворах.

Установлено, что для быстрого, например, 5 минут образования ZnS избыток осадителя – S^{2-} иона, в АР превышает стократное значение. Но наибольшее влияние на образование ZnS оказывает концентрация в АР свободных ионов гидроксила, не связанных с Al_2O_3. Так, в промводе, содержащей 38 г/дм^3 $Na_2O_{ку}$ и 0,025 г/дм^3 ZnO, $\alpha_к = 1,7$ избыток осадителя был равен 1,5, но в АР при $Na_2O_{ку}$=141 г/дм^3 он увеличился до 127-кратного значения. На 40–50 % снижается избыток осадителя в синтетических АР в присутствии соды, ацетата и гуминовых кислот.

Лабораторные опыты подтвердили тот факт, что при выдержке АР в течение 2,5–2,7 часа при сульфидном фоне 0,15–0,19 г/дм^3 происходит самопроизвольные снижения концентраций ZnO с 0.025–0.030 г/дм^3 до 0,015–0,019. Полнота очистки от ZnO

значительно повышается при обработке перед выдержкой РП воздухом, подаваемом со скоростью 0,2–0,3 нл/дм^3 РП в течение 1–3 минут, при которой окисление S^{2-} иона не превышает 0,02–0,03 г/дм^3. Полнота очистки АР от цинка при выдержке увеличивается на 36 %, одновременно до 31 % увеличивается очистка от ОВ.

В производственных испытаниях РП выдерживали в сгустителе при постоянном протоке в течение 2,5 часов. Результаты очистки определяли сравнением концентраций ZnO в сливах сгустителей красного шлама – опытного и свидетелей.

В первом, кратковременном цикле испытаний, в котором сульфидный фон составлял 0,37 г/дм^3, концентрация ZnO в опытном сливе после выдержки была 0,0056 против 0,0114 г/дм^3 в сливах-свидетелях. Очистка от SiO_2 – 32 %. В цикле предприняли попытку интенсифицировать процесс очистки, обрабатывая исходную РП кавитацией, создаваемой воздухом и паром, а также специальным насосом. Результаты очистки от ZnO оказались отрицательными, но очистка от SiO_2 улучшилась.

Во втором цикле очистки при сульфидном фоне АР в диапазоне 0,12–0,16 г/дм^3, в среднем 0,14 г/дм^3 концентрации ZnO в сливах-свидетелях 0,0250 г/дм^3 концентрация в опытном сливе снизилась до 0,0176 г/дм^3. Очистка 29,6 %. При сульфидном фоне 0,24 концентрация ZnO в опытном сливе составила 0.0143 г/дм^3 против 0,0208 в сливе-свидетеле. Очистка 31,5 %. От Fe_2O_3 – 20 %, от SiO_2 – 28 %. Результаты опытов показывают на возможность получения АР содержащих 0,010–0,012 г/дм^3 ZnO при исходной концентрации ZnO в РП, равной 0,025–0,030 г/дм^3, и при сниженном до 0,12–0,14 г/дм^3 сульфидном фоне.

Указанная очистка с учетом снижения концентрации ZnO после контрольной фильтрации на постоянную величину – 0,003 г/дм^3– достигается при предварительной обработке РП воздухом в заданном режиме и без использования самотека пульпы. Одновременная очистка АР от ОВ составляет при этом более 20 %.

При выдержке РП изменяется состав красного шлама: на 3,4 % повышается содержание Fe_2O_3 и на 4,2 % – суммы определяемых анализов компонентов. По-видимому, происходит дегидратация шлама. При этом снижается и содержание в шламе Al_2O_3 и Na_2O, что наряду с повышением концентраций этих компонентов в сливе сгустителя (с учетом упарки РП при выдержке) позволяет надеяться на увеличение извлечения Al_2O_3 из боксита и на экономию щелочи. На способ очистки АР от примесей получен патент на изобретение [5].

Предложенный способ очистки АР позволяет снизить агрессивность технологических растворов и тем самым уменьшить расходы на ремонт оборудования и на осадитель, расширить сырьевую базу, а также, возможно, улучшить показатели технологии. Указанные преимущества намного превосходят расходы на внедрение способа: на увеличение числа аппаратов и на осуществление способа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Яценко С.П., Рубинштейн Г.М., Пягай И.Н. Химическая и электрохимическая очистка растворов глиноземного производства // Цветные металлы. 2009, № 2, с. 41–44.

2. Hansen R.M. Removal of zinc from Bayer Process liquors with sodium sulfide // J. Metals. 1968. V. 21. № 9. Pp. 32–34.

3. Пересторонина М.А., Зусман М.В. Очистка щелочно-алюминатных растворов от цинка при гидрохимической переработке боксита СТБР. // VIII Научно-практическая конференция «Алюминий Урала-2003». Краснотурьинск, БАЗ. 2003. С. 59.

4. Guoyao G. , Shijie Y. and Mingxing L. Research of zinc removal in the Bayer process. // Light Metals. 1999. Pp. 45–48.

5. Патент РФ № 2445265 от 24 августа 2010 г. Способ очистки алюминатных растворов от примесей. Рубинштейн Г.М., Яценко С.П., Пустынных Е.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ ГАЗООЧИСТНОЙ УСТАНОВКИ

Д. Сян, Л. Вэньин

Guiyang Aluminum Magnesium Design & Research Institute Co. Ltd, Китай

Аннотация

Алюминиевая промышленность не только потребляет большое количество энергии, но также производит серьезное загрязнение окружающей среды. Крайне важно осуществлять высокоэффективную очистку выбросов электролизного производства, поскольку они сильно загрязняют окружающую среду. В данной работе рассматривается возможность повышения эффективности очистки выбросов электролизного производства с точки зрения различных аспектов, таких как смешивание, контроль над полем течения внутри рукавного фильтра, контроль системы подачи импульсов. Работа основана на результатах исследований GAMI и практике успешной работы газоочистной установки на многих алюминиевых заводах. Более того, работа демонстрирует важность улучшения как способа подачи алюминия воздушным потоком, так и распределения потоков внутри фильтра. Наконец, в данной работе предлагается абсолютно новая технология контроля подачи импульсов. На данный момент после проведения ряда исследований GAMI удалось достигнуть концентрации выбросов фтороводорода из газоочистной установки ниже 0,8 мг/Нм^3 и концентрации выбросов порошка ниже 5 мг/Нм^3, а также успешного применения усовершенствованной газоочистной установки.

Введение

Как правило, в алюминиевой промышленности в качестве сырья используется песчаный глинозем среднего состава, который является идеальным абсорбентом из-за большого размера частиц, большой удельной поверхности и высокой рыхлости. Фтористый водород (HF) характеризуется высокой температурой кипения, высокой химической активностью и способностью легко быть поглощенным. Процесс поглощения фтористого водорода глиноземом включает в себя распределение газовой пленки, проникновение газа через микро-поры и и абсорбцию. Абсорбция – это процесс, при котором фтороводород находится в контакте вступает в реакцию с глиноземом и при определенных условиях формирует поверхностные соединения. Как правило, реакция поглощения при сухом способе очистки описывается следующим уравнением химической реакции:

$$Al_2O_3 + 6HF \underset{\log K977^{\circ}C = 1,64}{\overset{\log K127^{\circ}C = 37,2}{\rightleftharpoons}} 2AlF_3 + 3H_2O$$

Лучший способ повысить эффективность работы газоочистной установки – это достичь интенсивного перемешивания и взаимодействия между HF и глиноземом, предоставить HF большую возможность контакта с глиноземом и обеспечить более однородное перемешивание газа и глинозема в существующих технологических условиях.

Помимо обеспечения интенсивного смешивания и контакта газа и глинозема улучшить эффективность очистки можно также путем достижения однородности газоадсорбционного двухфазного потока в рукавном фильтре путем изучения поля течения и повышения коэффициента использования глинозема, оседающего на стенках фильтра.

Кроме того, полезным также может оказаться усовершенствование контроля над системой подачи импульсов и стабилизация соотношения глинозема и газа в смеси.

1. Исследование подачи глинозема

Для того, чтобы газ интенсивно смешивался с глиноземом, прежде всего, следует внести изменения в существующий процесс перемешивания глинозема, который оказался низкоэффективным. Поэтому необходимо проанализировать те физические силы, которые воздействуют на частицы глинозема. Частицы глинозема подвергаются

действию следующих сил: сопротивление, сила тяжести, плавучесть, ускорение, жидкостное неоднородное воздействие, сила электростатического поля и т. д. Поскольку глинозем является твердым, сыпучим материалом, чтобы смешать его с газом и достичь их активного взаимодействия, нужно учитывать как свойства данного материала и характеристики движения его частиц в потоке газа, так и воздействие потока газа на данный конкретный материал. Поток смеси, содержащей в себе газ и частицы глинозема, обладает следующими свойствами:

1) Частицы глинозема не обладают подвижностью сами по себе.
2) Когда скорость потока достаточно высока, мелкие частицы глинозема (0~150 μм), содержащиеся в потоке газа, обладают той же текучестью, что и сам газ.
3) Если частицы конкретного материала обладают малым размером, их поток можно рассматривать как жидкость; однако, если частицы большого размера, нужно также принимать во внимание особенности их собственного движения как твердых тел.

Частицы глинозема обладают широким диапазоном размеров. Отбор образцов показал, что свежий глинозем, произведенный в Китае, имеет максимальный размер частиц, равный 145 μм, средний – 87,23 μм и медианный – 83,37 μм [1].

Когда свежий глинозем попадает в поток газа, частицы большого размера под влиянием инерции и под действием газа медленно изменяют направление своего движения, продолжая поддерживать изначальное направление движения еще некоторое время (рис. 1.)

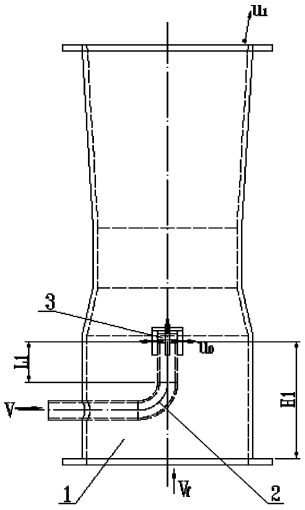


Рис. 1. Подача глинозема в центр газохода: 1 – сопло, 2 – реактивная трубка, 3 – концевая пластина наконечника

1.1. Экспериментальное устройство GAMI для смешивания газа и глинозема

При разработке способа подачи глинозема устройством подачи для того, чтобы глинозем интенсивно смешивался с газом, как средство подачи было решено применять технику впрыскивания под давлением [2], а также использовать метод радиального впрыскивания, чтобы способствовать смешиванию двух фаз.

Участок газохода, который функционирует как устройство подачи, был сконструирован как сопло Вентури [3], что улучшает смешивание глинозема и газа путем создания вихревого движения.

1.2. Расчет движения и результаты эксперимента по разработке смесителя глинозема и газа

Для достижения лучшего смешивания газа и глинозема следует, прежде всего, убедиться, что частицы глинозема в состоянии приблизиться к стенке реактора на выходе. Таким образом, размер конструируемого экспериментального устройства подачи является важным фактором для расчетов.

Расстояние от наконечника до стенки равно 110 мм, а до выхода реактора – 500 мм, скорость движения газа в газоходе – 18 м/с, на данном участке используется прямой газоход, и размер частиц глинозема равен 85 μм [4].

Методом упрощенного расчета было определено, что частицам требуется 0,0393 сек. для совершения радиального движения. Радиальная скорость частиц глинозема у выходного отверстия равна 18,5 м/с. и снижается до 3,67 м/с. по достижению преопределенной позиции для интенсивного перемешивания (края выхода реактора).

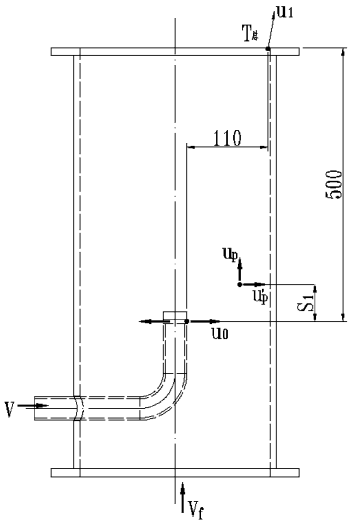


Рис. 2. Расчет движения частиц

Основываясь на вышеизложенных вычислениях, мы разработали лабораторную экспериментальную систему и провели ряд экспериментов. Усовершенствованное лабораторное экспериментальное устройство дало отличные результаты по смешиванию воздуха и глинозема. Мы провели ряд пробных экспериментов в промышленных условиях и установили, что:

а) когда радиальная скорость частиц на выходном отверстии устройства подачи остается неизменной, при увеличении размера реактора глинозем концентрируется в центральной части реактора, будучи неспособным достичь равномерного смешивания с воздухом внутри устройства;

б) т. к. количество подаваемого глинозема в промышленных условиях намного больше, нежели в лабораторных условиях, при пневматической подаче велик уровень потребления энергии. Таким образом, данный метод не слишком хорош для промышленного использования с точки зрения экономии электроэнергии. Поэтому мы разработали метод подачи, при котором для подачи глинозема используется сила тяжести, и соответствующее устройство подачи – гравитационный реактивный аппарат подачи обратного потока. Данное устройство подает глинозем при помощи сжатого воздуха, и благодаря отклонению воздуха от диска подачи к соплу реактора по радиальной траектории подача глинозема оказывается более эффективной и позволяет достичь лучших результатов смешивания двух фаз.

Результаты этих пробных промышленных экспериментов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты наблюдения за концентрацией порошка на выходе реактора

Точка замера	1		2		3		4	
Картридж фильтра №	013	003	005	010	004	009	002	008
Объем, $Нм^3$	94,8	99,5	105,8	98,9	97,8	93,6	92,6	88,7
Поток $м^3/ч$	55,639	58,305	62,249	57,961	57,408	54,612	54,028	52,229
Кинетическое давление, Па	293,8	326,8	367,6	318,8	315,3	285,5	279,6	263,3
Скорость м/с	18,6	19,5	20,9	19,4	19,2	18,3	18,1	17,5
Температура газа, °С	32	32	32	32	32	32	32	32
Площадь поперечного сечения, $м^2$	0,949	0,949	0,949	0,949	0,949	0,949	0,949	0,949
Время замера, мин	5	5	5	5	5	5	5	5
Вес порошка, г	2,1422	1,8277	1,8949	1,6033	1,2330	1,3314	2,1227	1,7049
Концентрация порошка, $мг/м^3$	22,592	18,356	17,898	16,202	12,595	14,210	22,903	19,220

2. Исследование поля течения в рукавном фильтре [5]

Поскольку промежутки между частицами глинозема существенно больше, чем размер частиц, и молекулы HF распределяются в данных промежутках, для газоочистной установки невозможно достичь более, чем 99-процентной эффективности очистки, полагаясь только на усовершенствование смешивания частиц глинозема и молекул газа. Помимо процесса смешивания частиц глинозема и молекул газа для достижения заявленной эффективности очистки усовершенствованию должны подвергнуться также процесс распределения пыли в отсеках фильтра и поле течения газоадсорбционного двухфазного потока.

Во время эксперимента по очистке выбросов электролизного производства воздушный клапан в лабораторной экспериментальной системе был помещен над пылевой воронкой. Когда газ, содержащий частицы глинозема, поступает через пылевую воронку, воздушный клапан создает высокоскоростное поперечное движение газа в фильтре, и в этом случае скорость движения газа между рукавами фильтра превышает вычисленную скорость восходящего воздушного потока, и таким образом картина движения газа в фильтре далека от картины идеального однородного восходящего движения газа.

В пробной экспериментальной промышленной системе используется рукавный фильтр с воздушным клапаном, который находится сбоку в средней части фильтра.

Средняя часть фильтра оборудована воздухопроводом, через который газ с частицами глинозема попадает в пылевую воронку мешочного фильтра (рис. 3). После того, как газ с частицами глинозема входит в пылевую воронку, он устремляется к стороне, противоположной от воздухопровода. Т.к. пылевая воронка имеет клинообразную форму, поток газа концентрируется в центре на стороне, противоположной от воздухопровода и формирует высокоскоростной восходящий поток, который приводит к локальной эрозии на внутренней стенке мешочного фильтра. На противоположной стороне от воздухопровода газ устремляется вверх и создает область обратного потока во всей полости мешочного фильтра. На той стороне, где находится воздухопровод, газ между отсеками фильтра в средней части меняет направление движения и устремляется вниз, что приводит к существенной неоднородности поля течения.

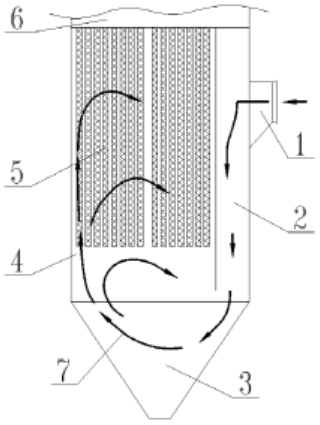


Рис. 3. Распределение потоков внутри экспериментального устройства очистки: 1 – воздушный клапан, 2 – воздухопровод, 3 – пылевая воронка, 4 – средняя часть, 5 – рукав фильтра, 6 – верхняя часть, 7 – направление движения газоадсорбционного двухфазного потока

2.1. Распределение потоков в предыдущей версии рукавного фильтра

Для того, чтобы точно описать распределения потока в старой версии рукавного фильтра, была определена скорость газа в одной горизонтальной плоскости в средней части под отсеками фильтра в контрольных точках, как можно увидеть на рис. 4.

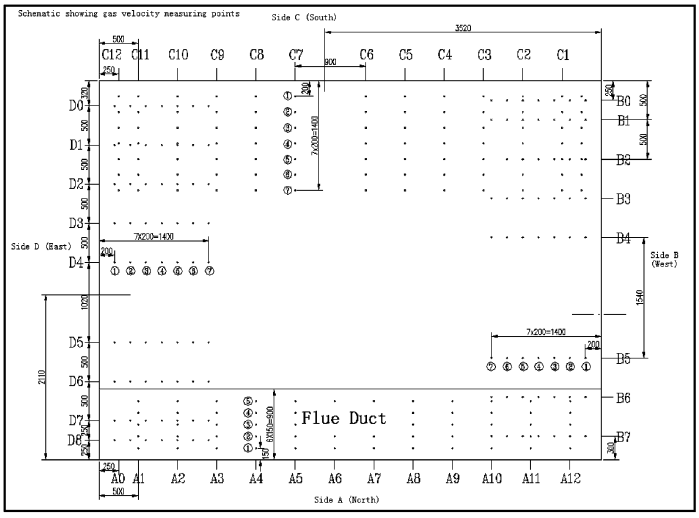


Рис. 4. Распределение точек замера в рукавном фильтре

На схеме выше распределение скорости газа на стороне воздуховода сравнительно однородно. Распределение скорости на противоположной стороне показано ниже (рис. 5).

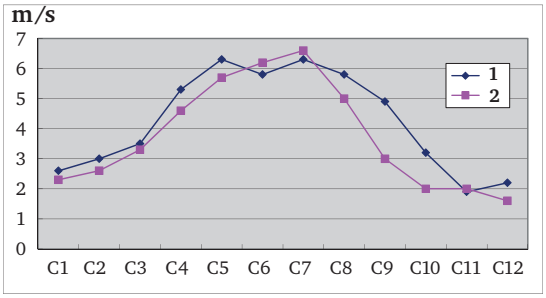


Рис. 5. Распределение скоростей газа на стороне, противоположной от воздуховода 1 – скорость газа в первом ряду точек замера; 2 – скорость газа во втором ряду точек

2.2. Распределение порошка на рукавах фильтра в предыдущей версии рукавного фильтра

На иллюстрации, показывающей распределение порошка глинозема на рукавах фильтра, слева находится наветренная сторона рукавов фильтра. Т. к. скорость газа в данной области весьма высока, порошок не может скапливаться на наветренной стороне рукавов фильтра. Некоторое количество порошка накапливается на поверхности рукавов фильтра и вскоре сдувается, и некоторое количество попадает в рукава фильтра под действием воздушного потока, поступает в верхнюю часть фильтра (отсек чистого газа) и выбрасывается в атмосферу. На правой части рисунка можно увидеть подветренную сторону, где скорость движения газа относительно невысока, и поток газа формирует небольшие вихри у подветренной стороны после совершения движения вокруг рукавов фильтра. Когда газ попадает в рукава фильтра, порошок остается на поверхности рукавов и постоянно накапливается там, что служит источником неравномерного распределения порошка на рукавах фильтра, как можно видеть на рис. 6. При прекращении работы вентилятора некоторое количество порошка на правой стороне рукавов отпадает из-за того, что его сцепление с поверхностью слабее действующей на него силы тяжести.

Рис. 6. Распределение порошка на рукавах оригинального фильтра

2.3. Усовершенствование поля течения в рукавном фильтре и распределение порошка после усовершенствования

После тщательного наблюдения за работой рукавного фильтра, анализа результатов экспериментов с полем распределения потоков и смоделированных при помощи компьютера экспериментов было принято решение снабдить рукавный фильтр диском для распределения газа внутри пылевой воронки.

На графике ниже показаны экспериментальные результаты измерения поля распределения потоков модифицированного рукавного фильтра, полученные при измерении в тех же контрольных точках (рис. 7). Результаты эксперимента показывают, что степень неравномерности распределения потоков газа в фильтре существенно снизилась, локальная чрезмерность скорости потока исчезла и распределение потоков газа в одной горизонтальной плоскости значительно улучшилось.

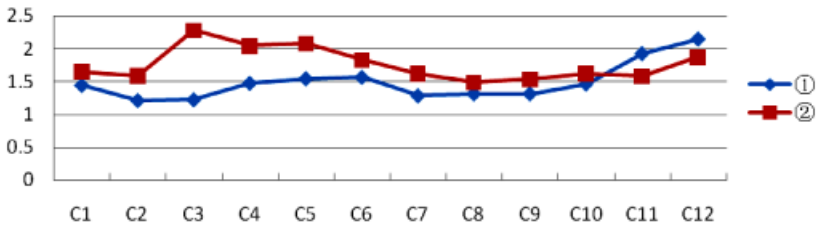


Рис. 7. Распределение скоростей газа на стороне, противоположной от воздуховода после усовершенствования. 1 – скорость газа в первом ряду точек замера; 2 – скорость газа во втором ряду точек замера

Рис. 8. Распределение порошка на рукавах модифицированного фильтра

За счет улучшения распределения потоков газа в рукавном фильтре было достигнуто относительно равномерное распределение порошка на рукавах фильтра. При эксперименте с рабочим сопротивлением системы, равным 1,700~1,900 Па, концентрация порошка на выходной трубке рукавного фильтра равно, соответственно, 0,8 мг/Нм^3, 1,7 мг/Нм^3, 2,5 мг/Нм^3, 4,4 и 1,7 мг/Нм^3 при температуре окружающей среды 36°C, что удовлетворяет плановому показателю по выбросу порошка, равному 5 мг/Нм^3.

3. Исследование контроля подачи импульса в газоочистной установке

3.1. Метод контроля подачи импульсов в предыдущей версии рукавного фильтра

В качестве метода контроля подачи импульсов в предыдущей версии рукавного фильтра использовался контроль разницы давлений либо временной контроль с прерывающийся подачей импульсов. Способ контроля подачи импульсов при помощи разницы давлений приводит к резкому снижению разницы давлений в тот момент, когда произошла подача импульса в отдельном отсеке. Из-за этого большое количество газа, которое будет распределено в другие камеры, попадает в камеру, на которую подаются импульсы, благодаря автоматическому регулированию, что приводит к неравномерному распределению газа в камерах.

Ранее контроль разницы давлений использовался для контроля подачи импульсов в рукавном фильтре газоочистной установки для первой серии проекта Джарсугудского алюминиевого завода индийской компании Vedanta, разработанного GAMI. Данный рукавный фильтр содержал 8 камер, расположенных в ряд, с подачей импульсов при разнице давлений, равной 1600 Па. Когда разница давлений в рукавах фильтра достигает установленной величины, инициируется цикл подачи импульсов. Таким образом, давление в других отделениях снижается как результат уменьшения потока газа, что приводит к прекращению подачи импульсов, поскольку давление снижается с 1600 до 1350 Па. Поток газа, предназначенного для очистки, уменьшается более чем на 8,1%. Уменьшение потока газа происходит в той камере, что только что была очищена.

Единовременно импульсы подаются только на 1 из 8 отделений, в 7 отделениях, на которые не подаются импульсы, поток газа уменьшается, а в одном, на которое подаются импульсы, увеличивается. Исходя из того, что во всех 7 отделениях происходит одинаковое уменьшение потока газа, можно сказать, что в отделении, на которое подаются импульсы, поток газа увеличивается на 56,7%. Определенное количество глинозема может очистить только лишь определенное количество газа. Т. к. поток газа в системе способен поддерживать баланс самостоятельно, данное изменение объема поступающего газа на 56,7% или около того происходит во всех отделениях по очереди случайным образом, что снижает эффективность очистки.

Т. к. подача импульсов осуществляется с перерывами, глинозем, который подается в систему постоянным потоком, в какой-то момент времени должен быть возвращен в емкость для обогащенного глинозема при помощи сжатого воздуха, что приводит к нестабильной подаче и кратковременным перегрузкам устройства подачи воздуха. Дополнительно к проблемам, создаваемым методом контроля разницы давлений, традиционный метод контроля по времени приведет к потере контроля разницы давлений в рукавном фильтре и низкой стабильности системы.

3.2. Метод временного контроля последовательности подачи импульсов

Принимая во внимание возникшие проблемы, в газоочистной установке для первой серии проекта Джарсугудского алюминиевого завода индийской компании Vedanta метод контроля разницы давлений был заменен на временной метод контроля путем смены последовательности подачи импульсов на электромагнитные клапаны. При данном методе поток газа остается стабильным и равномерным. Концентрация выброса порошка контролируется изменением интервала подачи импульсов с целью контроля над разницей давлений в рукавах фильтра. Модифицированный метод контроля выглядит следующим образом (последовательность электромагнитных клапанов):
Клапан 1 на камере 1 → клапан 1 на камере 2 …… клапан 1 на камере 8
→ клапан 7 на камере 1 → клапан 7 на камере 2 …… клапан 7 на камере 8 →
Клапан 13 на камере 1 → клапан 13 на камере 2 …… клапан 13 на камере 8
→ клапан 19 на камере 1 → клапан 19 на камере 2 …… клапан 19 на камере 8 →

Клапан 2 на камере 1 …… клапана 2 на камере 8 → клапан 8 в камере 1 …… клапан 8 на камере 8 → клапан 14 на камере 1 …… клапан 14 на камере 8 → клапан 20 на камере 1 …… клапан 20 на камере 8 →

Последовательность подачи импульсов происходит таким же образом: Клапан 6 на камере 1 …… клапан 6 на камере 8 → клапан 12 на камере 1 …… клапана 12 на камере 8 → клапан 18 на камере 1 …… клапан 18 на камере 8 → клапан 24 на камере 1 … клапан 24 на камере 8 → клапан 1 на камере 1

Если диск распределения газа в рукавном фильтре обладает надлежащей конструкцией, скорость восходящего потока в одной горизонтальной плоскости рукавного фильтра практически однородна, и скорость движения газа сравнительно невелика. Если подача импульсов выполняется, когда в одном отделении одновременно открыто некоторое число электромагнитных клапанов, лишь немного порошка остается на тех рукавах, которые только что очистились, что снижает сопротивление потока, и большое количество порошка остается на другой стороне фильтра, которая будет очищена в скором времени, что увеличивает сопротивление потока. Таким образом, создается неравномерное распределение газа внутри рукавного фильтра.

3.3. Результаты практического применения временного метода контроля последовательности подачи импульсов

При использовании модифицированной программы подачи импульсов в газоочистной установке для первой серии проекта Джарсугудского алюминиевого завода индийской компании Vedanta было достигнуто распределение давления в рукавном фильтре, приведенное ниже, на таблице 2. Смена режима подачи импульсов (интервала подачи импульсов) привела к разнице давлений между камерами ряда А и камерами ряда В. Из-за разницы в последовательностях клапанов в циклах подачи импульсов в некоторые камеры подавалось неравное количество глинозема, и бездействие некоторых из электромагнитных клапанов привело к разнице давлений в камерах одного ряда

Таблица 2

Сопротивление потока в рукавах фильтра газоочистной установки 1 (Па)

Камера №	1	2	3	4	5	6	7	8
Ряд А	1,716	1,703	1,807	1,771	1,770	1,808	1,870	1,749
Ряд В	1,668	1,749	1,810	1,746	1,601	1,666	1,711	1,633

Рис. 9 демонстрирует, что разница давлений изменяется синхронно во всех камерах, и, таким образом, модифицированная программа подачи импульсов устранила беспорядочные изменения разница давлений и неравномерное распределение газа в камерах одного ряда. Поскольку глинозем подается в каждую камеру одинаково и постоянно, равномерное распределение потока стабилизирует соотношение газа и твердых частиц в камерах и улучшает эффективность очистки.

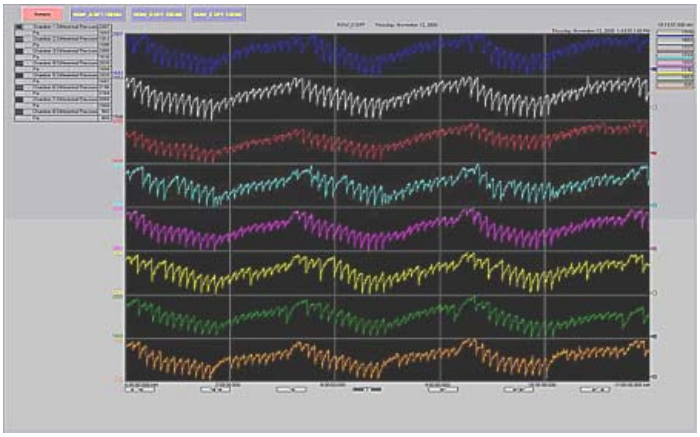


Рис. 9. Смена разницы давлений в ряде D, газоочистная установка-1

Заключение

Путем изучения работы реактора в устройстве газоочистки для алюминиевой промышленности было улучшено смешивание газа и глинозема и при этом снижено потребление энергии как системой, так и оборудованием, что позволяет производить быстрое и равномерное смешивание глинозема и газа после подачи глинозема и обеспечивает улучшение эффективности смешивания и абсорбции. Улучшение поля течения внутри рукавного фильтра позволило достичь более равномерного распределения газа и порошка в одной горизонтальной плоскости и более равномерного распределения порошка на рукавах фильтра, обеспечивая интенсивный контакт глинозема и газа и совершенствуя процесс фильтрации и очистки. Модификация систем контроля решила проблему неравномерного распределения потока газа между камерами в процессе работы, привела к более рациональному и стабильному распределению газа и глинозема и позволила сделать систему более стабильной, повысив эффективность очистки. По результатам, полученным системой наблюдения в режиме онлайн за устройством газоочистки для первой серии проекта Джарсугудского алюминиевого завода индийской компании Vedanta, концентрация выбросов не превышала 0,8 мг/Нм^3 (рис. 10).

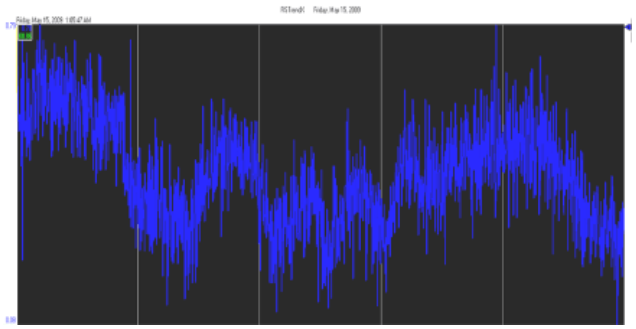


Рис. 10. Результаты наблюдения за выбросами фтороводорода в первой серии проекта Джарсугудского алюминиевого завода индийской компании Vedanta
Max. 0,79 мг/Нм^3 и min. 0,08 мг/ Нм^3

На данный момент GAMI добились определенных успехов в работе над газоочистной установкой. Концентрация выбросов на выходной трубе газоочистной установки GAMI соответствует требованиям для международных проектов. В настоящее время GAMI проводит дальнейшую работу над компонентами системы газоочистки с использованием систематического подхода, что позволит в дальнейшем улучшить способность реактора к смешиванию фаз. Поле течения газоадсорбционного двухфазного потока внутри рукавного фильтра будет в дальнейшем усовершенствовано и оптимизировано. Скорость восходящего потока и распределение порошка в рукавном фильтре будет сделано более рациональным. Давление сжатого воздуха для подачи импульсов, ширина импульсов, интервал импульсов и т. д. будут установлены более рациональным образом, и эффективность очистки рукавного фильтра будет далее повышена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yijie Guan and Zhanxiong Xing, Determination of Particle Size of Alumina Used for Dry Scrubbing, Environmental Technology, Jan. 1991.

2. N. Erdöl-Aydın and G. Nasün-Saygılı, Modelling of Trona Based Spray Dry Scrubbing of SO_2, Istanbul Technical University, Chemical and Metallurgical Engineering Faculty, Chemical Engineering Department, 34469 Maslak, Istanbul, Turkey. Sep. 2006.

3. Sudip Kumar Das and Manindra Nath Biswas, Studies on ejector-venturi fume scrubber. Chemical Engineering Department, University of Calcutta, Mar. 2006.

4. Kefa Cen and Jianren Fan, Theory and Calculation for Engineering Gas-Solid Two-Phase Flow, Publishing House of Zhejiang University, Hangzhou, 1990.

5. Heiberg, Anders B., Wedde, Geir, Bockman, Ole K., Strommen, Svein Ole. Pot Gas Fume as A Source of HF Emission from Aluminum Smelters – Laboratory and Field Investigations. Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA 1999. P. 255–261.

ПРОИЗВОДСТВО АЛЮМИНИЙ-ХРОМ-ВАНАДИЕВЫХ ЛИГАТУР

В. Ю. Бажин, Я. И. Косов, М. Б. Гейликман, Э. А. Волыхин

Национальный Государственный минерально-сырьевой университет «Горный»
г. Санкт-Петербург, Россия

Лигатуры на основе алюминия и ванадия нашли свое применение для производства изделий из высокопрочных титановых сплавов. Известно также использование хрома в качестве легирующей добавки в алюминиевые сплавы. Представляет научно-технический интерес изучение структуры алюминиевых сплавов Al-Cr-V для получения заготовки с механическими свойствами, равнозначными свойствам легированных сталей.

В настоящее время в отраслях автомобилестроения и машиностроения активно идут поиски альтернативной замены стальных деталей на более легкие из цветных металлов, которые, в первую очередь, связаны с использованием титановых и алюминиевых сплавов с высокими механическими характеристиками и антикоррозийной стойкостью.

В современных технологиях производства высокопрочных сплавов используют уникальные физико-химические свойства хрома и ванадия. Хром добавляют к алюминиевым сплавам для устранения негативного влияния железа. Лигатуры на основе алюминия и ванадия нашли свое применение для производства изделий из титановых сплавов в авиастроении. Степень изученности совместного влияния хрома и ванадия на структуру и свойства алюминиевых сплавов является низкой [1]. Представляет научно-технический интерес исследование структуры алюминиевых сплавов системы Al-Cr-V с получением сложных комплексных интерметаллических соединений для производства заготовки с механическими характеристиками, равнозначными свойствам легированных сталей.

Из ранее проведенных исследований [2] известно, что на диаграмме состояния Al-Cr со стороны алюминия в результате перитектической реакции образуется твердый раствор с содержанием 0,8 % Cr из Cr_2Al_7 и жидкости с 0,35 % Cr при 661,4 °C.

Ванадий добавляют в алюминиевые сплавы с целью измельчения зерен, что способствует повышению температуры рекристаллизации. В научной литературе практически нет данных по взаимодействию ванадия с хромом и алюминием и не описаны тройные диаграммы Al-Cr-V. В работе [3] изучено образование зародышей алюминиевого твердого раствора на фазе $Al_{10}V$. Фаза $Al_{10}V$ появляется в результате перитектического превращения при 735 °C с участием фазы Al_6V. Упрочняющее старение пересыщенных сплавов системы Al-V (полученных методам закалки из жидкого состояния) происходит только при повышенных температурах [1]. Добавки ванадия вызывают пресс-эффект в алюминиевых сплавах, но он по величине невелик и может быть обнаружен лишь при определенных режимах обработки. Снижение пластичности вызывается появлением большого количества частиц фаз, содержащих ванадий. Ванадий, в основном, повышает модуль упругости алюминия [4].

Синтез алюминиевых лигатур может быть осуществлен восстановлением углеродом оксида ванадия вместе со сплавом алюминий–хром, который протекает по схеме в условиях среднего вакуума:

$$2V_2O_5 + 4Al \cdot Cr + 5C \rightarrow 4Al \cdot Cr \cdot V + 5CO_2$$

Углерод использовали в виде сажи (–45 мкм), который выполняет роль восстановителя, а алюминий – коллектора. Эндогенный процесс восстановления протекает в объеме матрицы – алюминия, что обеспечивает получение тонкодисперсной гомогенной лигатуры с равномерным распределением интерметаллидов алюминия (Al_6V, Al_3Cr, Al_7Cr_3V или др.) по всему объему матрицы.

Исследование проводили на установке, состоящей из шахтной электропечи, герметичного стального реактора, термопары, вакуумного насоса, баллона с аргоном и пульта управления печи. В качестве исходных материалов использовали тонко измельченный оксид ванадия, металлическую стружку из хрома, углерод в виде сажи, отходы марганца, алюминий высокой чистоты А99.

Шихту после тщательного перемешивания предварительно переплавляли. Исходные компоненты помещали в фарфоровые тигли, которые располагали в герметичном реакторе и нагревали при температурах 900–1250 °С. После выдержки в заданном диапазоне температур в течение одного часа в условиях среднего вакуума (50 Па < Р < 80 Па) продукты взаимодействия охлаждали, отмывали и получали синтезированную лигатуру, которую исследовали на растровом и оптическом микроскопах после шлифовки образцов.

Приведены результаты исследования синтеза алюминиевых лигатур, содержащих хром, ванадий и марганец (табл. 1).

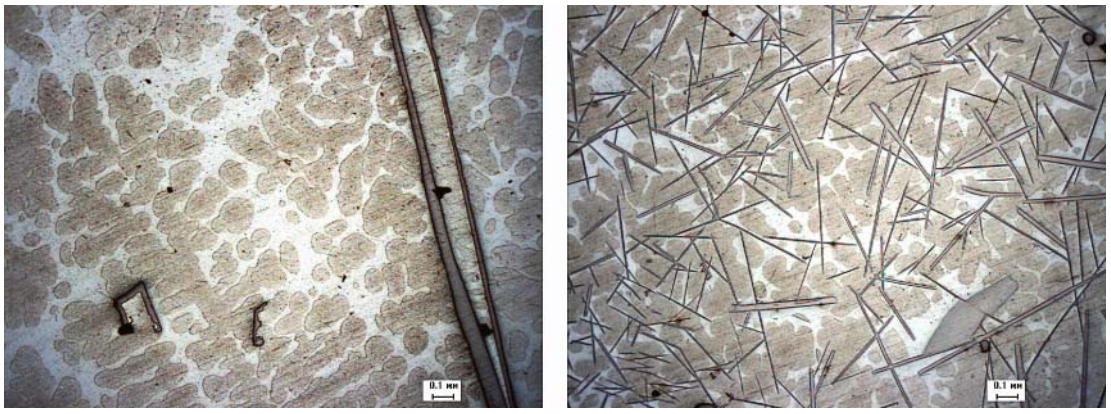
Таблица 1

Основные результаты синтеза алюминиевых лигатур

№	Масса углерода, масс. %	Шихта / металл	Легирующий компонент	Т, °С	Содержание элемента в лигатуре, %					
					Al	Cr	Mn	V	Fe	Mg
1	5	1,7	Cr	920	95,0	1,24	0,06	0,80	0,07	0,002
2	10	1,7	Cr	950	94,5	1,47	0,07	1,21	0,07	0,002
3	12	1,7	Cr	970	94,0	1,67	0,08	1,41	0,06	0,001
4	15	1,7	Mn+Cr	990	93,0	1,85	0,09	1,84	0,07	0,002
5	20	1,7	Mn+Cr	1010	92,0	2,60	0,75	2,82	0,07	0,002

После восстановления оксида ванадия углеродом температуру в печи снижали до 1000 °С и полученный расплав смешивали со сплавом Al-Cr. Наиболее высокая концентрация ванадия в лигатуре наблюдается при использовании в качестве восстановителя мелкодисперсного углерода с марганцем. Интерметаллиды в лигатуре состава Al_6V, а также $Al_{6,2}V$ – $Al_{6,7}V$ синтезируются в форме, приближенной к прямоугольной форме, и в центре наблюдается пространство, заполненное материалом матрицы состава, %: Al – 92–95, Cr – 1,2–2,6 и V – 0,6–2,9 (рис. 1).

В центральной части образца № 5 в интерметаллидах наблюдается свободное пространство, заполненное материалом матрицы, содержащей 0,3 % марганца и 1,5 % хрома. Добавки соединений ванадия в исходную шихту способствуют образованию отдельных дендритов из Al_6V. В случае наличия при загрузке повышенного содержания хрома в первую очередь синтезируются игольчатые кристаллы, состоящие из Al_7Cr_3V и Al_3CrMn_6 (рис. 1).



а *б*

Рис. 1. Микроструктура лигатуры Al-Cr-V для образца № 4: *а* – (×100); *б* – (×1000)

Исследование процесса получения алюминиевых лигатур с различным уровнем легирующих добавок показало, что другие интерметаллиды хрома и марганца (Al_3CrMn_6) эндогенно синтезируются в прямоугольной форме. Наличие неравновесных фаз $Al_{10}Cr_2$ снижает скорость перехода в равновесное состояние. Частицы Al_7Cr_2 являются зародышами кристаллов алюминия при переохлаждении лишь на несколько градусов, но при этом модифицирующий эффект хрома незначителен, поскольку он легко растворяется и создает в алюминиевой матрице устойчивые эвтектики Al-Cr.

При изменении состава основных компонентов сплава (железа, кремния), легирующих добавок, подбора различных режимов процесса (температуры, частоты перемешивания и др.) можно заранее прогнозировать технологические и рабочие характеристики синтезируемых лигатур на основе алюминия. В первую очередь, это связано с тем, что поверхности эндогеннообразованных интерметаллидов свободны от примесей и обладают повышенной активностью, при этом образуются металлические материалы с высокими технологическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мондольфо Л. Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Металлургия. М., 1979. С. 38–40.

2. Напалков В. Н. Легирование и модифицирование алюминия и магния / В. Н. Напалков, С. В. Махов // М.: Изд. МИСиС, 2002. 366 с.

3. Солнцев Ю. П. Металловедение и технология металлов / Ю. П. Солнцев, В. А. Веселов // Металлургия. М., 1988. 222 с.

4. Фридляндер И. Н. Материаловедение алюминия и его сплавов / Металлургия. М., 1971, 288 с.

ОБ УПРАВЛЕНИИ ЗАДАННЫМ НАПРЯЖЕНИЕМ НА АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ ОАО «РУСАЛ-БРАТСК»

С. И. Ножко

ОАО «РУСАЛ-Братск», г. Братск, Россия

В 2012 году в объеме двух серий корпусов на ОАО «РУСАЛ-Братск» был проведен активный эксперимент, направленный на оптимизацию алгоритма управления заданным напряжением. В рамках активного эксперимента было подвергнуто проверке правило управления заданным напряжением, основанное на изменении заданного напряжения в привязке к температуре электролита. В общем виде правило представлено в таблице 1.

Таблица 1

Опытный алгоритм управления заданным напряжением электролизеров

Температура	На >10 °С ниже целевой	На 7–10 ° ниже целевой	На 7–10 ° выше целевой	На >10 ° выше целевой
Изменение $U_{зад}$, мВ	+20	+10	-10	-20

Высокую адекватность проводимых изменений заданного напряжения электролизеров обеспечило использование доработанного в АРМ СМиТ блока автоматического управления величиной заданного напряжения с верхнего уровня. Изменение величины заданного напряжения электролизеров, согласно опытному алгоритму, производилось через 24 часа после проведения технологической обработки электролизера кругом на основании измерения температуры электролита на следующие после технологической обработки электролизера сутки. Это было сделано для исключения влияния возможных технологических нарушений на электролизере как причины изменения температуры электролита.

Для сравнения адекватности температурного отклика электролизеров электролизеры были разбиты на две группы: опытные электролизеры, на которых производилось изменение заданного напряжения согласно предлагаемому алгоритму, и группа электролизеров-свидетелей, на которых изменение заданного напряжения при тех же критериях не производилась. Данное разделение полностью себя оправдало, позволив вычленить вероятное искажение результатов, о чем будет доложено далее.

Итак, сравнение опытной группы электролизеров и группы электролизеров-свидетелей приведено на рис. 1 и 2 (в разрезе электролизеров типа С8Б и ШпВВ).

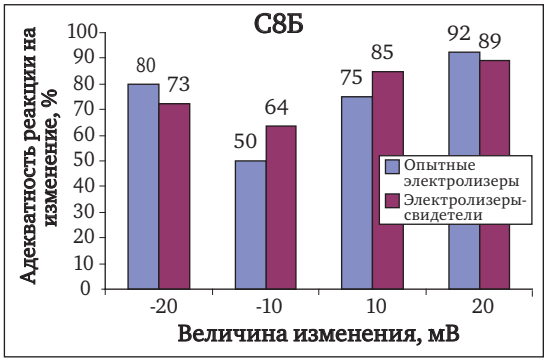


Рис. 1. Адекватность реакции электролизеров на изменение величины заданного напряжения на электролизерах типа С8Б

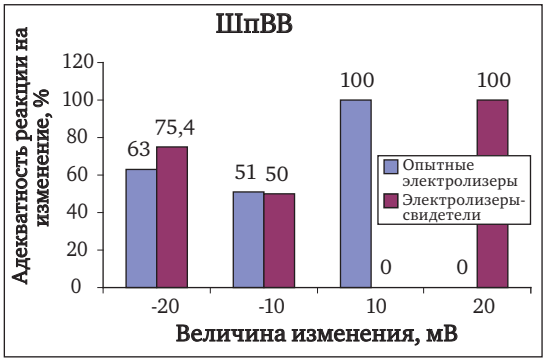


Рис. 2. Адекватность реакции электролизеров на изменение величины заданного напряжения на электролизерах типа ШпВВ

Беглый анализ рис. 1 и 2 показывает, что снижение заданного напряжения на 10 мВ на группе электролизеров С8Б в 50% случаев позволило снизить температуру электролита, при изменении заданного напряжения на 20 мВ количество адекватных откликов по температуре электролита увеличилось до 80%. Приблизительно такая же картина произошла и с электролизерами типа ШпВВ: при снижении заданного напряжения на 10 мВ на 51% электролизеров происходило снижение температуры электролита, при снижении заданного напряжения на 20 мВ снижение температуры электролита регистрировалось уже на 63% электролизеров. Вроде бы все последовательно и логично. Именно эти зависимости, найденные, вероятно, более ранними исследователями, определили нахождение алгоритмов изменения заданного напряжения по тренду температуры электролита на многих алюминиевых заводах.

Однако сравнение с группой электролизеров-свидетелей формирует иное мнение.

Как уже указывалось выше, группа электролизеров-свидетелей отличалась от группы опытных электролизеров тем, что при совпадении тех же входных условий изменение заданного напряжения на указанную в таблице 1 величину не производилось. Так, снижение температуры электролита при необходимом, но не проведенном на 10 мВ снижении на группе электролизеров С8Б происходило в 64% случаев! В случае с необходимым снижением на 20 мВ адекватное изменение температуры электролита отмечалось на 73% электролизеров. Т.е. отклики температуры электролита электролизеров как опытной группы, так и группы свидетелей были абсолютно идентичны! Соответственно, напрашивается вывод об отсутствии прямой связи между величиной заданного напряжения электролизеров и температурой электролита. Однако это мнение необходимо еще раз проверить.

Для проверки высказанной гипотезы об отсутствии взаимосвязи между изменением заданного напряжения и температуры электролита на тех же электролизерах (опытная группа электролизеров) были исследована динамика частоты анодных эффектов (ЧАЭ), полученные выводы в графическом виде приведены на рисунках 3 и 4.

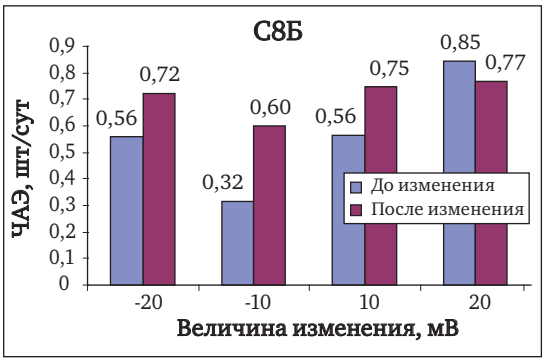


Рис. 3. Динамика изменения ЧАЭ на группе опытных электролизеров типа С8Б

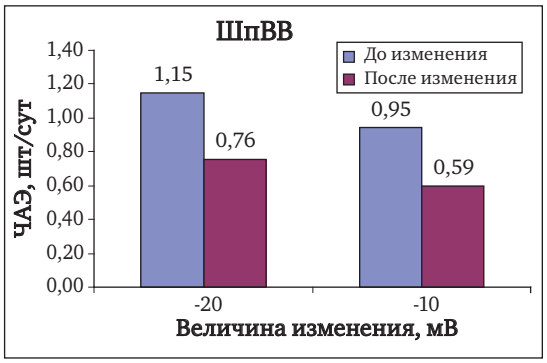


Рис. 4. Динамика изменения ЧАЭ на группе опытных электролизеров типа ШпВВ

Снижение заданного напряжения на группе электролизеров С8Б сопровождалось увеличением ЧАЭ. Вроде все логично, с одной стороны. А с другой, снижение заданного на 10 мВ приводило к увеличению ЧАЭ на 0,28, а снижение заданного на 20 мВ приводило к увеличению ЧАЭ на 0,26 мВ. Т. е. величина изменения заданного на величину изменения ЧАЭ вроде не коррелирует. При этом обращает на себя внимание, что увеличение заданного напряжения на 10 мВ приводило к увеличению ЧАЭ на 0,19, а при увеличении на 20 мВ отмечалось снижение ЧАЭ на 0,08. Т. е. на исчезающе малую величину. Результаты анализа отклика электролизеров типа ШпВВ на изменение заданного напряжения по технологическому параметру «ЧАЭ» качественно иные: снижение заданного напряжения на группе электролизеров типа ШпВВ приводило к… снижению ЧАЭ!!! Как в случае с изменением на 10 мВ, так и в случае со снижением на 20 мВ. Причем на сопоставимые 0,4 АЭ/сут.!

Известно, что наиболее значимое изменение величины заданного напряжения электролизеров происходит при использовании электролизеров в режиме «ванна-

матка». Так, согласно действующей нормативной документации ОАО «РУСАЛ-Братск», изменение заданного напряжения на электролизерах в режиме «ванна-матка» составляет 350 мВ. Соответственно, исследование отклика электролизера по температуре электролита на столь существенное изменение величины заданного напряжения весьма интересно.

В рамках данной работы были проанализированы отклики на изменение заданного напряжения электролизеров при постановке в режим «ванна-матка» в тот же временной период и на тех же группах электролизеров, полученные данные сведены в рисунок 5.

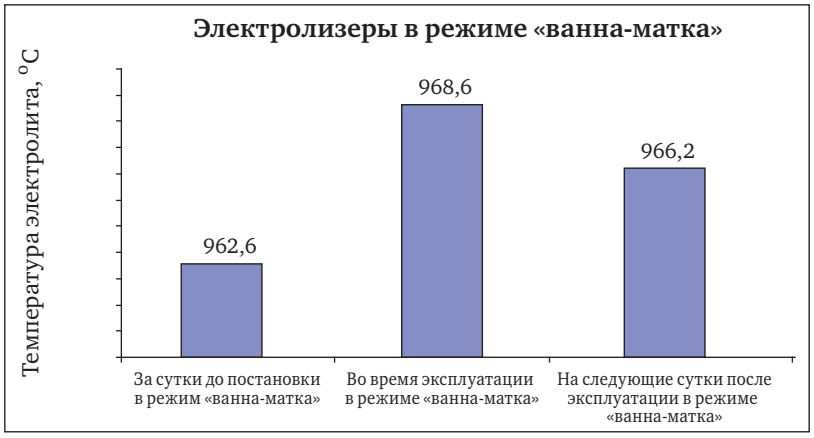


Рис. 5. Тепловые отклики электролизеров при постановке в режим «ванна-матка»

Итак, постановка электролизера в режим «ванна-матка» (в нашем случае трактуется как увеличение заданного напряжения на 350 мВ) приводит к увеличению температуры электролита в общем случае на 6 градусов Цельсия! Что можно трактовать как результат, не оправдавший первоначальных ожиданий. Если изменение заданного напряжения приводит к изменению температуры электролита буквально на несколько градусов, то вряд ли изменение, меньшее на порядок, приведет к более существенному изменению температуры электролита. Если вообще это изменение хоть как-то сопоставимо с конструктивной погрешностью измерительного комплекса (в данном случае, термопары).

Из всего вышесказанного следует простой, но более чем аргументированный вывод: изменение заданного напряжения электролизера в диапазоне несколько десятков милливольт к существенному отклику электролизера по технологическому параметру «температура электролита» не приводит. Это скорее психологический, нежели технологический момент.

Первопричина описанного температурного процесса кроется, собственно, в режиме работы самого электролизера. Электролизер не является энергетическим либо тепловым аккумулятором, поэтому изменение прихода тепла либо иного вида энергии (например, электрической), приводит к симметричному изменению отходу тепла путем изменения теплового потока вследствие изменения конфигурации профиля настыли.

Собственно, остался открытым вопрос, что, если не температуру электролита ставить основой управления электролизером по технологическому параметру «заданное напряжение»? Вероятнее всего, основой управления заданным напряжением электролизера необходимо ставить минимизацию данного параметра. Минимальное значение обеспечит в общем случае минимальный расход электроэнергии. Однако у данного минимального значения должна быть, по всей видимости, четкая критическая граница, прописанная в цифровом эквиваленте, так как понятно, что снижение величины заданного напряжения ниже критической величины приводит к резкому снижению токовой эффективности электролизера. По нашему мнению, наиболее эффективно для определения нижней границы регулирования величины заданного напряжения можно использовать величину МГД-нестабильности электролизера.

МГД-нестабильность электролизера («шум») достаточно корректно определяется существующими системами АСУТП и недвусмысленен изначально ввиду количественного описания величины. Определение нижней границы снижения заданного напряжения по величине МГД-нестабильности позволит эксплуатировать электролизеры с максимальной токовой эффективностью при минимальных затратах электрической энергии. В случае с электролизером типа С8Б (ШпВВ) минимальная граница МГД-нестабильности, при которой возможно снижение величины заданного напряжения выведенная для ОАО «РУСАЛ-Братск» эмпирическим путем, равна 20 мВ. При превышении данного значения, дальнейшее снижение заданного напряжения не рекомендуется.

Нижняя граница изменения заданного напряжения была определена эмпирически, однако определенное время оставался открытым вопрос о величине и кратности изменения заданного напряжения.

Проведенные испытания показали, что снижение величины заданного напряжения на 10 мВ абсолютно никаким образом не сказывается на тепловом отклике электролизера, поэтому является наиболее технологически безопасным. Кратность принятия решения о возможном снижении величины заданного напряжения следует оценивать в минимальном технологическом цикле работы электролизера (исполнении на нем всего комплекса технологических операций). По фактическому состоянию электролизеров ОАО «РУСАЛ Братск» минимальный технологический цикл равен 7 суткам. Соответственно, окончательный алгоритм снижения величины заданного напряжения следующий:

– снижение заданного напряжения на величину 10 мВ производится не чаще, чем 1 раз в 7 суток, при этом обязательным условием снижения заданного напряжения электролизеров является среднии уровень МГД-нестабильности электролизера за рассматриваемый период (т.е. последние 7 суток) менее предельной величины – 20 мВ.

– увеличение заданного напряжения на величину 20 мВ производится по необходимости в случае, если фактическая величина МГД-нестабильности превысила предельную величину, которая равняется 40 мВ.

– в случае, если МГД-нестабильность находится в управляемых пределах (больше 20 мВ, но ниже 40 мВ), изменение величины заданного напряжения не производится.

Факультативным параметром, по которому косвенно оценивается корректность трендового направления изменения заданного напряжения, является фактически измеренная величина перепада напряжения в междуполюсном зазоре (МПЗ) электролизера.

Применение данного алгоритма управления заданным напряжением электролизеров на ОАО «РУСАЛ-Братск» позволило снизить величину заданного напряжения электролизеров на 26 мВ, что не сопровождалось негативным изменением других технико-экономических показателей, в первую очередь, выхода по току. Снижение заданного напряжения на 26 мВ эквивалентно снижению расхода электроэнергии на 87 кВт·ч/т алюминия-сырца.

КОРРЕКТИРОВКА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА ФТОРИДОМ КАЛЬЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА НА ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ ОАО «РУСАЛ-БРАТСК»

М. В. Сидоренко, Р. С. Вибе, Д. В. Бохан

ОАО «РУСАЛ-Братск», г. Братск, Россия

Применяемая на ОАО «РУСАЛ-Братск» очистка отходящих газов электролизного производства «мокрым» способом приводит к наличию профицита производства регенерационного криолита на ОАО «РУСАЛ-Братск». Для решения данной проблемы было предложено производить из газоочистных растворов фторид кальция с последующим использованием для корректировки состава электролита. В ходе проведенных ранее лабораторных испытаний и опытно-промышленных испытаний [1, 2] была установлена принципиальная возможность получения фторида кальция из растворов газоочистки на УФС ОАО «РУСАЛ-Братск».

Данная программа испытаний подразумевала определение целесообразности и практической применимости фторида кальция производства УФС ОАО «РУСАЛ-Братск» в электролизном производстве ОАО «РУСАЛ-Братск».

Для проведения опытно-промышленных испытаний в электролизном производстве ОАО «РУСАЛ-Братск» была произведена опытная партия фторида кальция на УФС ОАО «РУСАЛ-Братск» в объеме 50 тонн, определен химический состав производимого фторида кальция (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав фторида кальция производства УФС ОАО «РУСАЛ-Братск»

	Определяемое вещество				
	Ca	F	SO_4	CO_3	% CaF_2
Кальций фтористый производства УФС «РУСАЛ-Братск»	33,4	24,2	1,4	4,8	65,13

Сопоставление химического состава фтористого кальция производства ОАО «РУСАЛ-Братск» и покупного плавикошпатового концентрата позволило вывести понижающий коэффициент для оптимального составления задания на корректировку химического состава электролита. Так, в покупном плавикошпатовом концентрате производства «ЯрГОК» содержание ценного компонента составляет 92 %, во фтористом кальции производства УФС ОАО «РУСАЛ-Братск» – порядка 65 %. На основании этих данных и был произведен пересчет расходного коэффициента по фториду кальция при использовании фторида кальция производства УФС ОАО «РУСАЛ-Братск», разработаны практические рекомендации по использованию фторида кальция производства УФС для корректировки химического состава электролита в корпусах электролиза ОАО «РУСАЛ-Братск». Следует отметить, что разность в содержании ценного компонента определяет содержащийся во фториде кальция вторичный криолит, потому несколько заниженное содержание фторида кальция компенсировано снижением расходного коэффициента по вторичному криолиту.

Далее была организована корректировка химического состава электролита (по содержанию CaF_2) в объеме четырех корпусов электролиза ОАО «РУСАЛ-Братск».

Эффективность проводимых мероприятий определялась по динамике разности фактического и целевого значений содержания фторида кальция в электролите, а также по динамике стандартного отклонения данной разности. Корректировка химического состава электролита фторидом кальция собственного производства была начата 12 декабря 2011 года, при этом не наблюдалось роста количества отклонений в абсолютном выражении, кроме того, стандартное отклонение разности фактической и целевой величин содержания фторида кальция в электролите существенно не изменилось, что свидетельствует о неизменном уровне управляемости процесса (рис. 1).

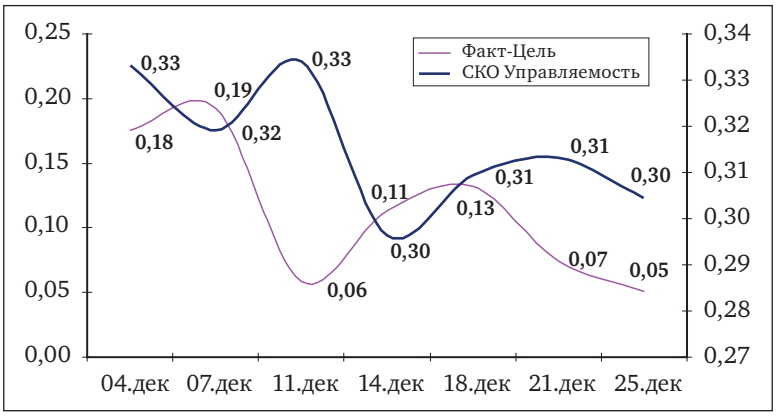


Рис. 1 Динамика разности фактического и целевого содержания фторида кальция в опытных корпусах, оценка управляемости по химическому составу электролита

Во время проведения эксперимента была оценена возможность корректировки химического состава электролита фторидом кальция производства УФС ОАО «РУСАЛ-Братск» механическим путем. Отдача фторида кальция производства УФС ОАО «РУСАЛ-Братск» с помощью МРФ (машина по раздаче фторсолей) на продольную сторону электролизера производилась без каких-либо затруднений, следует при этом отметить, что механическая корректировка фторидом кальция других поставщиков затруднена. Это связано с высокой насыпной плотностью материала. Наличие вторичного криолита в составе фторида кальция производства УФС ОАО «РУСАЛ-Братск» снижает насыпную плотность материала, что способствует механической отдаче при корректировке химического состава электролита.

Выводы

На ОАО «РУСАЛ-Братск» была оценена целесообразность и практическая применимость в электролизном производстве фторида кальция собственного производства.

Проведенные испытания показали принципиальную возможность использования фторида кальция собственного производства в электролизном производстве ОАО «РУСАЛ-Братск», ухудшения управляемости на группе опытных корпусов при проведении испытаний не отмечается.

Несомненным преимуществом фторида кальция собственного производства является меньшая насыпная плотность материала, что позволяет проводить корректировку химического состава электролита по содержанию фторида кальция с применением малой механизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ножко С. И. Термодинамическая оценка возможности регенерации газоочистных растворов алюминиевых электролизеров соединениями кальция / С. И. Ножко, А. В. Моренко, И. И. Пузанов// Цветные металлы. – 2011. – №1. – С. 43–45.

2. Ножко С. И. Изучение кинетики регенерации газоочистных растворов алюминиевых электролизеров соединениями кальция / С. И. Ножко, А. В. Моренко, Л. В. Гавриленко, В. В. Сомов // Экология и промышленность России. – 2010. – №12. – С. 11–13.

РАЗДЕЛ VI

ПРОИЗВОДСТВО БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА АГЛОМЕРАЦИОННОЙ ФЛОКУЛЯЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ НА ОСНОВЕ ЛИНЕЙНОЙ РЕГРЕССИИ

А. В. Макшанин, Н. К. Алгебраистова, Е. А. Гроо

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

В настоящее время сырьевая база характеризуется возрастанием переработки труднообогатимых руд, руд с низким содержанием ценного компонента и резким повышением требований к охране окружающей среды [1, 2].

Процесс агломерационной флокуляции позволяет извлекать ценный компонент как из руд с низким содержанием ценного компонента, так и из техногенного минерального сырья. Процесс основан на селективной смачиваемости предварительно загидрофобизированных частиц ценного компонента аполярным маслом по отношению к пустой породе в водной среде.

На процесс агломерационной флокуляции влияют следующие факторы: содержание твердого, расход ксантогената, расход дополнительного реагента-гидрофобизатора, расход синтетического носителя, температура процесса, время перемешивания, скорость перемешивания.

Оптимизация процесса агломерационной флокуляции с использованием математической модели проводилась на хвостах Коммунаровского рудника.

Усредненный химический и минералогический состав пробы хвостов рудника Коммунар приведен в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Минералогический состав хвостов Коммунаровского рудника

№ п/п	Минералы и группы	Массовая доля, %
1	Кварц	10,5
2	Карбонаты (кальцит, антерит)	5,9
3	Темноцветные минералы (роговая обманка, пироксены, эпидот)	7,4
4	Полевые шпаты, глинисто-медистые минералы, сидерит, каолин	69,9
5	Углистое вещество	0,6
6	Примеси (апатит, циркон)	ед.знак
7	Сульфиды (пирит, пирротин, халькопирит, арсенопирит)	14,0
8	Магнетит	0,3
9	Золото, г/т	0,3–0,35

Таблица 2

Химический состав хвостов Коммунаровского рудника

Элементы	SiO_2,%	Al_2O_3,%	Fe,%	Fe_2O_3,%	CaO,%	MgO,%	TiO_3,%	K_2O,%	C,%
Массовая доля	51,6	13,96	11,32	0,86	4,82	3,99	0,5	0,66	0,66
Элементы	As,%	Sb,%	Cu,%	Zn,%	Pb,%	S,%	SO_2,%	Au, г/т	Ag, г/т
Массовая доля	0,05	0,013	0,024	0,016	0,007	0,79	0,014	0,3–0,35	0,2–0,25

Как видно из таблиц, основными петрогенными компонентами в пробе являются оксиды кремния и алюминия. Массовая доля золота в пробе – 0,3 г/т.

Целью являлась разработка информационной системы, которая могла бы выдавать рекомендации по управлению технологическим процессом, с целью получения наилучшего результата (оптимизировать процесс агломерационной флокуляции) [4, 5].

Функцией отклика является эффективность процесса агломерационной флокуляции. Эффективность процесса рассчитывалась по формуле Хенкока-Люйкена:

$$E = 100\frac{\varepsilon - \gamma}{100 - \alpha},\% \quad (1)$$

Составлена регрессионная модель агломерационной флокуляции, которая имеет вид:

$$Y = -5{,}156w_0 - 0{,}646w_1 + 6{,}188w_2 + 1{,}702w_3 + 3{,}834w_4 + 4{,}628w_5 + 5{,}401w_6,$$

гле w_0 – содержание твердого, %; w_1 – расход ксантогената, г/т; w_2 – расход дополнительного реагента-гидрофобизатора, г/т; w_3 – расход синтетического носителя, кг/т; w_4 – температура процесса, C^0; w_5 – время перемешивания, мин; w_6 – скорость перемешивания, об./мин.

В соответствии с рекомендациями [6, 7] регрессионная модель подвергалась следующим проверкам:

- проверка статистической значимости коэффициентов уравнения регрессии;
- проверка общего качества уравнения регрессии;
- проверка предпосылок применения метода наименьших квадратов для множественной регрессии.

Анализируя математическую модель, можно сделать выводы, что все изучаемые факторы оказывают существенное влияние на процесс агломерационной флокуляции. Наибольшее влияние оказывают следующие параметры: расход реагента-гидрофобизатора, скорость и время перемешивания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Херсонская И. И. Переработка труднообогатимых руд, техногенных полупродуктов и отвалов – источник сырья и решение экологических проблем / И. И. Херсонская, М. И. Манцевич, А. С. Кузькин // Ресурсы, технологии, экономика. – 15.05.2005. – 5. – С. 20–27.

2. Чантурия В. А. Состояние и перспективы обогащения руд в России // Цветные металлы. 2002. – № 2. – С. 15–21.

3. Шубов Л. Я. Теоретические основы и практика применения аполярных масел при флотации / Л. Я. Шубов, А. С. Кузьмин, А. К. Лившиц. – М.: Недра, 1969. – 144 с.

4. Пугачев В. С. Теория вероятностей и математическая статистика: учеб.пособие / В. С. Пугачев.– М.: Наука. 1979.

5. Цымбал В. П. Математическое моделирование сложных систем в металлургии: учеб. для вузов / В. П. Цымбал. Кемерово: Кузбасвузиздат-АСТШ, 2006. – 431 с.

6. Эконометрика: Учебник / Под ред. И. И. Елисеевой. – М.: Финансы и статистика, 2006. – 576 с.

7. Доугерти К. Введение в эконометрику: Пер. с англ. – М.: ИНФРА-М, 1999. – 402 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИЕЙ

В. И. Брагин [1,2], И. И. Бакшеева [1], А. А. Глумова [1]

[1] ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

[2] ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

Традиционные методы, используемые при технологической оценке минерального сырья, не всегда позволяет получить полную и всестороннюю информацию об изучаемом объекте, что определяется минералогическими особенностями руд. Это ведет к необходимости применения специальных методов, к числу которых относится электронная микроскопия.

Электронная микроскопия включает в себя три технологических разновидности – сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), трансмиссионная электронная микроскопия (ТЭМ) и сканирующая трансмиссионная электронная микроскопия (СТЭМ).

Сканирующая электронная микроскопия широко используется для выявления микронеоднородности и строения рудных фаз, размера и формы содержащихся в них включений, что существенно влияет на технологические свойства руды и определяет последующее обогащение. Определенные успехи достигнуты при использовании методов электронной микроскопии при проведении минералого-технологической оценки нетрадиционных золоторудных объектов, золото в которых зачастую представлено наночастицами, поэтому диагностика форм его нахождения затруднена. Особенно эффективны электронные сканирующие микроскопы с встроенным рентгеновским спектрометром, позволяющим выполнять локальный анализ элементного состава образца.

Исследованию методом СЭМ были подвергнуты продукты магнитного обогащения фосфоритов Обладжанского месторождения и золотоносных кор выветривания Самсоновского месторождения (Верхнеталовский участок) на определение форм нахождения редких и благородных металлов. Предыдущими исследованиями была установлена корреляционная связь редких и благородных металлов с оксидами железа. Поэтому для их извлечения был использован метод высокоградиентной сепарации с предварительным измельчением материала до крупности –0,5 мм. Масс-спектрометрическим анализом в этих продуктах был обнаружен в промышленных количествах ряд редких и благородных металлов. Целью исследования было выяснение форм нахождения этих элементов.

По физико-механическим свойствам сырье месторождения Обладжан рыхлое землистое, комковатое и каменистое (наиболее богатое – 30–42 % P_2O_5). На части месторождения развиты рядовые карстово-делювиальные залежи сырья (12–15 % P_2O_5).

Материал Верхнеталовского участка Самсоновского рудного поля представлен красноцветной глиной: от оранжевой, кирпично-красной до темно-бордовой.

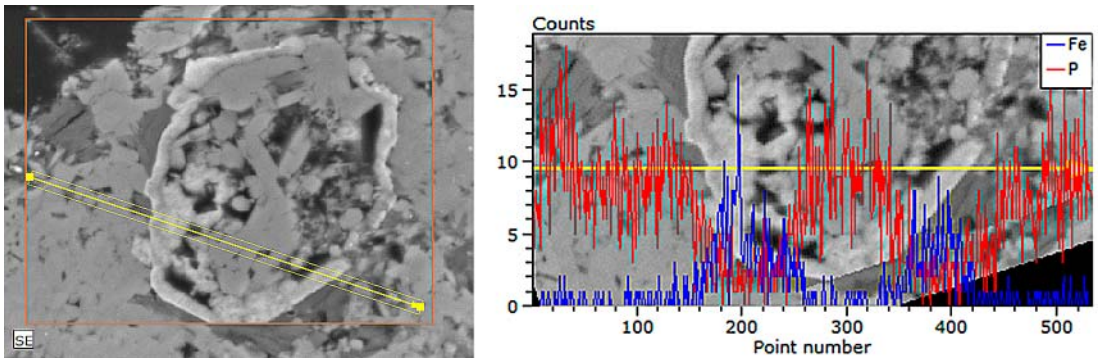


Рис. 1. Железо без примесей образует как бы «корочку» вокруг зерна апатита

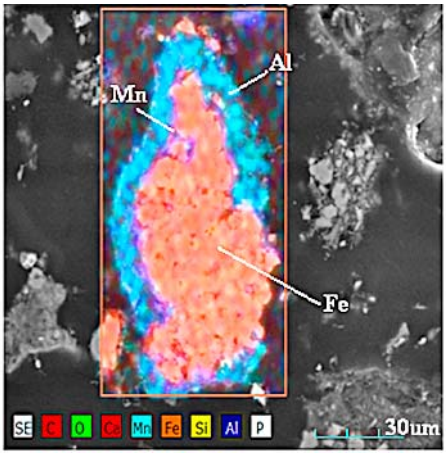


Рис. 2. Слоистое зерно:
ядро – оксид железа, далее – оксид марганца, оксид алюминия

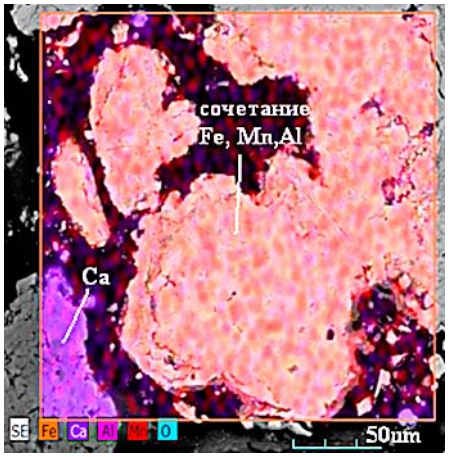


Рис. 3. Рыхлая масса оксидов железа, марганца и алюминия, зерно кальцита

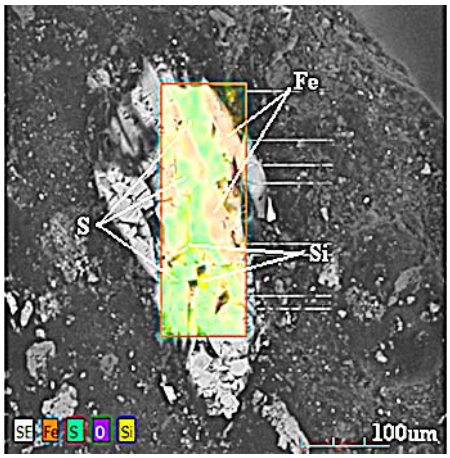


Рис. 4. Сульфид железа с включениями оксида кремния

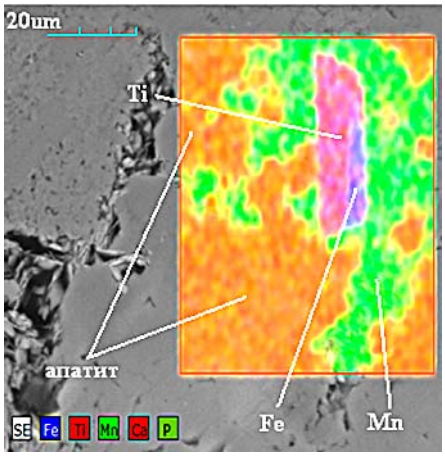


Рис. 5. В массе апатита выражено зерно титана с железом, окруженное массой оксида марганца

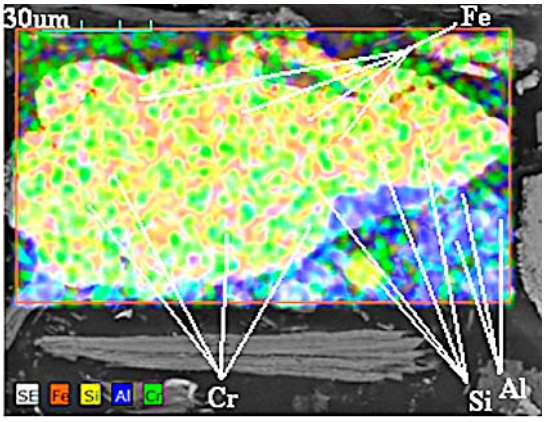


Рис. 6. Тонкое прорастание оксидов железа и хрома в сростке с алюмосиликатом

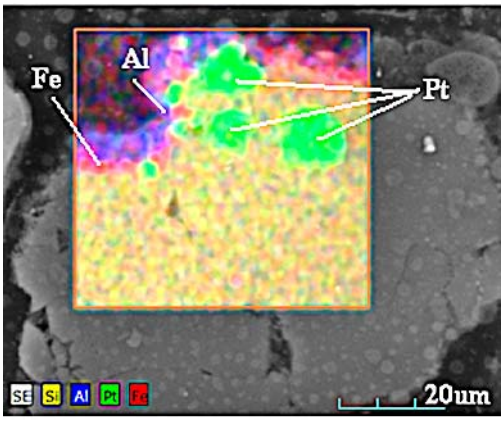


Рис. 7. Вкрапленники платины в зерне кварца. Сверху – примазки оксидов железа и алюминия

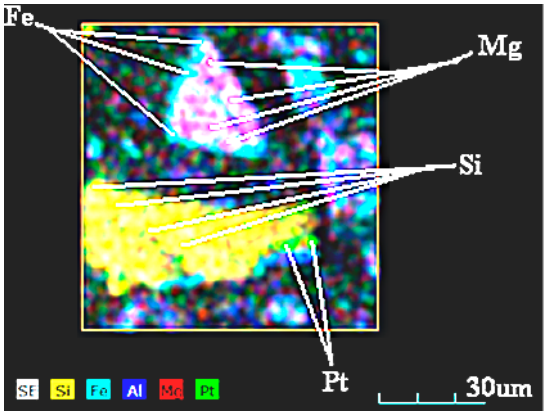


Рис. 8. Тонкое прорастание оксидов железа и хрома в сростке с алюмосиликатом

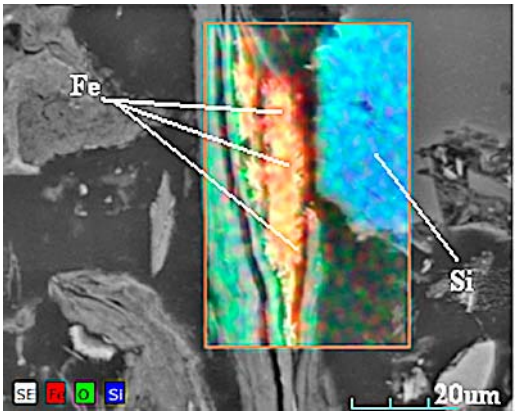


Рис. 9. Слоистая структура вторичных оксидов железа с кремнеземом в массе кварца

В структурных глинах золотоносной части коры выветривания из рудных минералов преобладает ильменит, замещенный лейкоксеном и марганцевые минералы. Редко отмечается пирит. Преобладает шлиховое золото сложных форм.

Результаты электронно-микроскопического исследования перечищенного магнитного продукта месторождения Обладжанское представлены на рисунках 1–5. Результаты электронно-микроскопического исследования перечищенного магнитного продукта месторождения Самсоновское представлены на рисунках 6–9.

По результатам электронной микроскопии, проведенной на магнитном продукте сепарации месторождения Обладжан, можно заключить вывод о том, что содержащиеся редкие металлы, согласно ранее проведенному химическому исследованию, находятся в особо трудноопределяемых формах, что требует применения наиболее высокоточных методов их определения.

По данным электронной микроскопии, проведенной на магнитном продукте сепарации Самсоновского месторождения, можно отметить наличие нановкрапленников платины, что требует особо тонкого измельчения и последующей дешламации, а далее проведения раздельной флотации песков и шламов с раздельной обработкой реагентами.

Исследования электронной микроскопии позволяют решать основные задачи при технологической оценке, такие как выявление и идентификация фаз, слагающих тонкодисперсные руды или образующих микровключения в минералах, определение их размеров, морфологии (от n до 0, n нм) и характера срастаний. Это имеет принципиальное значение при выборе оптимальной схемы переработки сырья для извлечения полезных минералов. В то же время, электронно-микроскопические исследования позволяют получать информацию о тонкодисперсных фазах, необходимую для решения конкретных минералого-технологических и технологических задач [1, 2]. Например, при определении воздействия различных процессов на минерал и руду в целом имеет значение размер и характер структурных элементов на поверхности минеральных фаз (структуры выщелачивания, гидратации и регидратации, переотложение вещества по трещинам и межблочным границам), устанавливаемых с помощью фрактографии в электронных микроскопах. Соотношение структурных элементов дает возможность судить об устойчивости того или иного минерала к растворению, гидратации, сорбционной способности поверхности (по интенсивности накопления на поверхности минерала переотложенного вещества). Известно, что особенности реального строения минералов в значительной степени влияют на технологические свойства руды в целом. Электронно-микроскопическим методом можно определить степень окисленности минерала, плотность и количество дислокаций, валентное состояние элементов, энергию связи элементов и распределение атомов по различным позициям в кристаллической структуре минерала, поведение и взаимодействие различных дефектов кристаллической решетки, механизм фазовых превращений, степень расслоения, особенности ориентационного взаимоотношения фаз, распад твердого раствора, характер псевдморфных и вид смешаннослойных

образований, политипные модификации минералов, элементный состав индивидов и закономерности распределения элементов в матрице минерала. Информация об особенностях реального строения минералов дает возможность не только определить физико-химические условия образования минералов и руд в целом, но и оценить их поведение в технологических процессах. Кроме этого, методами электронной микроскопии можно выявлять особенности микроструктуры, микростроения и характера взаимоотношений породообразующих и рудных фаз в тонкодисперсных рудах, которые определяют возможность раскрытия рудных минералов и их селективного выделения в отдельный продукт.

ЛИТЕРАТУРА

1. Изоитко В. М. Технологическая минералогия и оценка руд. СПб.: Наука, 1997. 582 с.

2. Петрова Н. В., Ожогина Е. Г., Рогожин А. А. Особенности минералого-технологического исследования руд химико-металлургическими методами // Результаты фундаментальных и прикладных исследований при разработке методик технологической оценки руд металлов и промышленных минералов на ранних стадиях геологоразведочных работ: Материалы первого Российского семинара по технологической минералогии. Петрозаводск, 2006. С. 54–60.

ИЗЫСКАНИЕ И ОЦЕНКА НОВЫХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ГЛИНИСТЫХ ТРУДНООБОГАТИМЫХ ПЕСКОВ

В. В. Коростовенко, В. А. Гронь, Н. М. Капличенко, Е. В. Будник

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Возможность замены щелочных цианидов другими растворителями золота и серебра, пригодными для применения в рудном металлургическом цикле, давно привлекает внимание исследователей и производственников. При этом имеется ввиду способность металлического золота образовывать значительное количество водорастворимых комплексных соединений, обладающих определенной химической устойчивостью. В настоящее время выявлен достаточно широкий круг растворителей, которые рассматриваются в качестве альтернативы цианистым солям в гидрометаллургических процессах извлечения золота и серебра из рудного сырья.

Изыскание и оценка новых растворителей благородных металлов производится не только из экологических соображений, но также преследует и другие цели, например, возможность гидрометаллургической переработки золото- и серебросодержащих руд (концентратов), трудно поддающихся цианистому выщелачиванию. Применительно к такого типа рудам интерес представляют следующие растворители: тиосульфаты, бромистые соединения, тиокарбамид, а также известково-серный реагент.

Исследования проводились в лабораторных условиях по растворению благородных металлов из различных типов руд новых месторождений Приангарья.

Тиокарбамидное выщелачивание привлекает наибольшее внимание исследователей. Тиокарбамид (тиомочевина) $CS(NH_2)_2$ представляет собой кристаллический порошок, хорошо растворимый в воде. Для выщелачивания золота приготовляют раствор, содержащий 0,5–2 % $CS(NH_2)_2$; 1–3 % H_2SO_4 и 0,3–0,4 % $Fe_2(SO_4)_3$. Сульфат оксида железа является окислителем. Руды с заметным содержанием кислоторастворимых минералов перед выщелачиванием тиомочевиной необходимо подвергать кислотной обработке с последующей промывкой водой, иначе эти минералы вызовут повышенный расход тиомочевины и, перейдя в раствор, замедлят растворение золота. Обработку тиомочевиной проводили при температуре не выше 20–25 °С во избежание чрезмерного разложения растворителя.

Тиомочевинные пульпы отличаются трудной сгущаемостью и фильтруемостью, поэтому при их обработке необходимо использовать полиакриламид и другие флокулянты.

По сравнению с цианированием обработка руд тиомочевиной имеет следующие преимущества: более быстрое выщелачивание золота, меньшая токсичность тиомочевины и более полное извлечение золота из глинистых руд. Например, зарубежные исследователи полагают, что тиомочевина как растворитель благородных металлов наиболее перспективна для кучного и подземного выщелачивания.

Наряду с преимуществами тиомочевинного выщелачивания имеются недостатки этого способа:

– относительно высокая стоимость и дефицитность реагента;

– потребность в кислотостойкой аппаратуре;

– значительный расход кислоты (120–180 кг/т H_2SO_4);

– разложение (окисление) тиомочевины, что приводит к увеличению расхода этого растворителя, а также отмывки кеков до нейтральной среды.

При использовании тиосульфатных растворов ($Na_2S_2O_3$ 36 г/л; окислитель – $CuSO_4$ 4 г/л; регулятор среды – NH_4OH 10 г/л) присутствие в исходном материале соединений сурьмы, меди, мышьяка и некоторых других минеральных примесей не оказывает заметного депрессирующего влияния на золото при выщелачивании. Для достижения приемлемых показателей извлечения золота в растворы необходимо повышение температуры обработки до 100–130 °С. Извлечение золота в раствор составляет до 95–97 %.

В принципе, как показали последующие исследования, тиосульфатное выщелачивание может быть осуществлено и при более низких температурах за счет значительного разбавления пульпы (до Ж:Т = 10:1), увеличения концентрации растворителя или применения к рудам совмещенного процесса: выщелачивание – сорбция золота из пульпы ионообменными смолами. Однако, в этих условиях резко возрастают расход реагентов и общие затраты на обработку руды. Указанные обстоятельства существенно затрудняют использование данного растворителя в технологических целях.

Одним из преимуществ бромного выщелачивания является значительно более высокая (по сравнению с цианированием) скорость растворения золота. При обработке обожженных золотосодержащих концентратов, содержащих от 100 до 220 г/т Au, бромными (Геобром-34 00 – 4 г/л; pH = 5–6) и щелочными цианистыми растворами (NaCN – 1 г/л, pH = 10,5–11) одинаковое извлечение золота (94–96%) достигнуто в первом случае – за 4–6 ч., во втором – за 24–48 ч. Этот фактор может иметь существенное значение при переработке руд и концентратов, содержащих химические депрессоры золота и серебра (например, глинистые составляющие, минералы меди, сурьмы или пирротин), когда определяющую роль начинает играть кинетика растворения благородных металлов. Положительное влияние бромного выщелачивания на извлечение золота из окисленных руд отмечается, в частности, в публикациях.

Следует, однако, отметить, что данный процесс еще недостаточно изучен как с научной, так и с технологической точки зрения. Применение брома связано с более высоким расходом реагента (поскольку, наряду с золотом, он окисляет и другие компоненты руды), необходимостью защиты оборудования от коррозии, пониженным извлечением серебра и другими проблемами, решение которых требует проведения более глубоких исследований и крупномасштабных экспериментов. Весьма спорными являются также высказывания в печати о «нетоксичности» брома и его соединений, поскольку последние, также как и многие другие нецианистые растворители золота и серебра, относятся к категории вредных веществ, и для них существуют достаточно жесткие нормы предельно допустимых концентраций в воздухе производственных помещений (Br_2 – 0,5 мг/м^3; HBr – 2 мг/м^3) и в сточных водах.

В свете вышесказанного, для совершенствования технологии растворения золота предлагается использовать известково-серный отвар, получаемый путем растворения серы в водной суспензии гидроксида кальция. Реагент нетоксичен и экологически безопасен.

Щелочно-серные растворы образуются при взаимодействии элементарной серы с растворами различных гидроксидов. Это многокомпонентные системы, содержащие в различных соотношениях моно- и полисульфиды, тиосульфаты металлов и свободную щелочь.

При взаимодействии элементарной серы с водной суспензией гидроксида кальция образуется известково-серный отвар (ИСО). Он представляет собой жидкость вишнево-красного цвета, содержащую гидросульфид – ион HS^-, тиосульфат – ион S_2O_3, полисульфид – ион S_n^{2-}.

Исследовались труднообогатимые руды с содержанием золота до 3 г/т. Было изучено влияние состава ИСО на извлечение золота. Исследования проводились на классе –0,074–0 мм исходных песков в широком интервале концентраций серы и гидроксида кальция: 0,5–200 г/л S; 12,5–200 г/л $Ca(OH)_2$.

Растворение золота известково-серными отварами протекает во всем исследуемом интервале концентраций серы и гидроксида кальция. Оптимальным составом ИСО следует считать раствор, в котором концентрация серы равна 5–100 г/л, а щелочи – от 100–200 г/л в зависимости от типа руд.

При этих условиях извлечение золота в раствор составляет 97–99%, содержание золота в кеках 0,003–0,004 г/т. Процесс выщелачивания проводили при комнатной температуре в течение 4–5 ч., соотношении Т:Ж = 1:2.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности использования ИСО с целью извлечения благородных металлов из труднообогатимых руд и концентратов. При выщелачивании золотосодержащих песков известково-серными растворами золото образует комплексные ионы $[Au_2(HS)_2S_n]^{2-}$, что обуславливает необходимость изучения процесса его осаждения из данных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лодейщиков В. В., Панченко А. Ф. Технологическая оценка некоторых растворителей золота // Цветная металлургия, 1967. – № 24. – с. 8–10.

2. Пат. РФ № 1788768. Способ извлечения золота из золотосодержащих продуктов выщелачивания / В. А. Гронь, 1993.

3. Смирнов И. И., Шиврин Г. Н., Сиркис А. Л. Автоклавная технология переработки пирротинового концентрата. – Красноярск: Изд-во Красноярского университета, 1986. – 256 с.

4. Dadgar A. / Refractor concentrate gold leaching: cyanide VS. Bromine //JOM 1989. № 12. – P. 37–41.

5. Kaljas seeking bromine breakthrough // Mining J., 1989. – № 8012. – P.226.

АВТОКЛАВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ ДВОЙНОЙ УПОРНОСТИ

П. В. Зайцев, Л. В. Чугаев, М. А. Плешков, Я. М. Шнеерсон, М. В. Клементьев

ООО «НИЦ «Гидрометаллургия», г. Санкт-Петербург, Россия

Аннотация

Рассмотрены причины упорности золотосодержащего сырья и особенности поведения углистого вещества в ходе автоклавного окисления концентратов. Рассмотрены химические процессы, приводящие к потерям золота в ходе автоклавно-гидрометаллургической переработки концентратов двойной упорности. Изучено влияние содержания в концентрате органического углерода на показатели автоклавно-гидрометаллургической переработки. Отмечено и исследовано влияние содержания хлорид-иона в жидкой фазе автоклавной пульпы на показатели извлечения золота из концентратов, содержащих органический углерод. Приведены результаты пилотных испытаний автоклавного окисления концентратов двойной упорности. Приведены способы оптимизации процесса автоклавного окисления концентратов, позволяющие получать высокие извлечения золота из сырья двойной упорности.

Введение

Современные тенденции в металлургии золота свидетельствуют о расширении переработки упорного золотосодержащего сырья. Наиболее распространенной причиной упорности является тесная ассоциация золота с сульфидами, как правило, с пиритом и арсенопиритом. Золото в таком сырье может быть связано с сульфидами следующими путями [1]:

- в виде тонко диспергированных частиц самородного металла;
- в виде твердого раствора золота в кристаллической решетке сульфидов [2, 3];
- в виде коллоидного золота, образовавшегося в ходе восстановления из гидротермальных растворов на поверхности сульфидов.

Прямое цианирование такого сырья не позволяет извлечь ассоциированное с сульфидами золото в раствор. С целью обеспечения доступа цианида к золоту применяют окислительное разрушение сульфидов. Наиболее распространенными способами переработки сульфидного сырья являются окислительный обжиг, биоокисление и автоклавное окисление.

Метод автоклавного окисления широко применяется в золотоизвлекательной промышленности. В последнее время он активно развивается и в России. Автоклавное окисление позволяет эффективно перерабатывать сырье различного минерального состава с получением высокого извлечения золота при последующем цианировании и выгодно отличается минимальным воздействием на окружающую среду.

Особую сложность для автоклавной переработки представляют руды двойной упорности, в которых помимо тонкой диспергации золота в сульфидах присутствует также углистое вещество. Прямое цианирование такого сырья дает низкие извлечения золота вследствие его ассоциации с сульфидами и эффекта прег-роббинга [4]. Автоклавное окисление таких материалов позволяет не только эффективно окислить арсенопирит и пирит, но и подавить прег-роббинг [5]. Несмотря на это, исследования и практика работы некоторых промышленных предприятий показывают, что негативное влияние органического углерода на извлечение золота при цианировании сохраняется и наиболее сильно проявляется в присутствии хлорид-иона в пульпе автоклавного окисления.

Лабораторные исследования

Для изучения особенностей автоклавного окисления сырья двойной упорности был поставлен ряд экспериментов. В качестве сырья использовали флотационные концентраты обогащения углистых сульфидных руд с различным содержанием органического углерода. Химический состав использованных концентратов приведен

в таблице 1. Концентраты промаркированы К1… К10 по мере возрастания содержания органического углерода в них.

Таблица 1.

Химический состав концентратов

Компонент	Концентрат									
	К1	К2	К3	К4	К5	К6	К7	К8	К9	К10
	Содержание компонентов (%)									
$Fe_{общ.}$	–	24,6	–	–	22,5	–	25,7	25,9	–	27,0
$S_{общ.}$	–	23,0	20,6	21,0	18,9	21,3	23,5	24,3	23,9	23,0
SS	–	22,8	20,5	20,9	18,8	21,1	23,3	24,2	23,7	23,0
$As_{общ}$	–	7,81	–	–	–	–	9,19	8,53	–	7,10
$C_{орг}$	0,31	0,41	0,62	0,77	1,10	1,14	1,20	1,48	2,04	2,40
Au (г/т)	21,2	22,0	28,6	24,4	24,3	24,6	24,3	23,8	25,7	23,5

Видно, что содержание органического углерода в исследованных концентратах изменяется в широких пределах: от 0,31 до 2,40 %. При этом содержание прочих основных компонентов изменяется значительно меньше.

Методика

Во всех проведенных лабораторных опытах использовали дистиллированную воду для исключения влияния примесей хлора, содержащихся в водопроводной воде.

Пробу концентрата массой 100 г измельчали в планетарной мельнице «Pulverizette» до крупности 90 % меньше 40 мкм. Измерение размера частиц проводили на лазерном анализаторе крупности «Analisette 22». Измельченную пробу распульповывали в воде до содержания твердого 20 % и проводили обработку концентрированной серной кислотой для удаления карбонатов до достижения значения pH 1,8–2,0. Полученную пульпу фильтровали, кек промывали водой на фильтре для удаления хлорид-иона, растворившегося из концентрата в ходе кислотной обработки. Промытый кек распульповывали водой до содержания твердого 14 % и загружали в лабораторный автоклав. Расчеты показывают, что при указанном содержании твердого сульфидной серы в концентрате достаточно, чтобы организовать промышленный процесс автоклавного окисления в автогенном режиме. Окисление проводили в титановом автоклаве фирмы Büchi Glass Uster емкостью 1100 $см^3$, снабженном турбинной мешалкой с регулируемым числом оборотов. Температура пульпы поддерживалась постоянной с помощью системы автоматического регулирования с точностью ± 0,5 градуса. Для контроля и регулирования расхода и давления кислорода использовали расходомер фирмы Bronkhorst. Окисленную пульпу охлаждали до температуры 95 °С и проводили кондиционирование в течение 2 часов. Полученную пульпу фильтровали, кек промывали на фильтре, репульпировали водой, проводили нейтрализацию и подвергали цианированию по стандартному методу RIL. По окончании цианирования из пульпы RIL выделяли твердую фазу и подвергали ее пробирному анализу на золото.

Результаты и их обсуждение

Результаты автоклавного окисления концентратов К1–К10 при температуре 225 °С и парциальном давлении кислорода 730 кПа приведены в таблице 2.

Концентрация хлорид-иона, приведенная в таблице 2, соответствует количеству хлорида, растворившегося из концентрата в ходе автоклавного окисления. В большинстве случаев она невысока и равна 2–4 $мг/дм^3$, что соответствует содержанию хлора в сырье на уровне12–30 г/т.

Графически зависимость извлечения золота при цианировании автоклавных кеков от содержания органического углерода в концентрате представлена на рисунке 1.

Видно, что с увеличением содержания органического углерода в концентрате извлечение золота из автоклавных кеков пропорционально снижается: для малоуглистого концентрата К1 оно составило 96,6 %, а для концентрата К10 – 84,3 %. При этом концентрация хлорид-иона во всех опытах практически одинакова.

Расчеты показывают [6], что в автоклавных условиях (сильнокислая среда, высокая температура, высокий окислительно-восстановительный потенциал) присутствие

Таблица 2.

Зависимость извлечения золота от содержания органического углерода в концентрате

Проба	$C_{орг.}$,(%)	Концентрация хлорид-иона в автоклавной пульпе, мг/дм^3	Извлечение золота, %
К1	0,31	2,0	96,6
К2	0,41	5,2	94,1
К3	0,55	4,0	94,9
К4	0,65	1,9	97,1
К5	1,10	3,5	91,5
К6	1,14	3,0	90,9
К7	1,20	3,0	89,5
К8	1,48	2,6	89,8
К9	2,04	3,0	84,6
К10	2,40	3,0	84,3

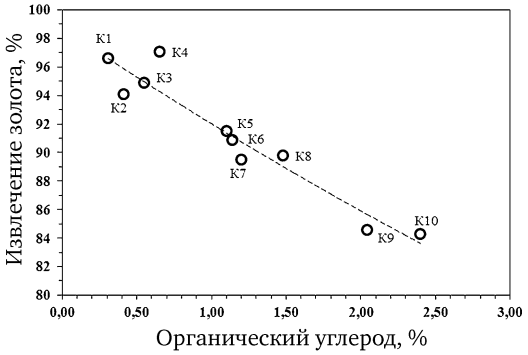


Рис. 1. Зависимость извлечения золота от содержания органического углерода в концентратах К1–К10

хлорид-ионов приводит к переходу золота в раствор в виде тетрахлоридного комплекса по реакции (1). При наличии углистого вещества образовавшийся комплекс способен сорбироваться на его поверхности и при охлаждении пульпы восстанавливаться до металла по реакции (2). Образовавшееся на поверхности угля металлическое золото не растворяется при последующем цианировании.

$$Au0 + 4Cl^- + 3Fe^{3+} \rightarrow AuCl^{4-} + 3Fe^{2+} \quad (1)$$

$$4\,AuCl_4^- + 6H_2O + 3C^0 \rightarrow 4Au + 16\,Cl^- + 12H^+ + 3CO_2 \quad (2)$$

Таким образом, повышенное содержание органического углерода в сырье способствует более активному восстановлению и «потерям» золота с углистым веществом, т.е. протеканию реакции (2).

В то же время, повышенное содержание хлорид-иона должно способствовать более активному протеканию реакции (1) и, как следствие, снижению извлечения золота из автоклавных кеков. Для подтверждения данного негативного эффекта был поставлен ряд опытов по автоклавному окислению концентратов в присутствии искусственно внесенного хлорид-иона в виде соли KCl.

Результаты автоклавного окисления концентратов при температуре 225 °С и парциальном давлении кислорода 730 кПа с различными добавками хлорида калия приведены в таблице 3.

Концентрация хлорид-иона, приведенная в таблице 3, складывается из количества хлорида, растворенного из концентрата в ходе автоклавного окисления, и хлорида, добавленного в пульпу с хлоридом калия.

Графически зависимость извлечения золота из автоклавных кеков при цианировании от концентрации хлорид-иона в автоклавной пульпе представлена на рисунке 2. Зависимости для концентратов К2–К3 и К5–К7 сгруппированы между собой, поскольку имеют близкий вид и содержание органического углерода.

Таблица 3

Зависимость извлечения золота от концентрации хлорид-иона

Проба	$C_{орг.}$, %	Концентрация хлорид-иона в автоклавной пульпе, мг/дм^3	Извлечение золота, %
К1	0,31	1,9	97,1
		2,0	96,6
		12,6	93,0
		15,5	91,9
К2	0,41	5,2	94,1
		12,4	89,3
		23,4	87,6
		35,9	85,8
К3	0,55	4,0	94,9
		12,6	89,6
К5	1,10	3,5	91,5
		7,4	87,2
		14,3	83,9
К7	1,20	3,0	89,5
		13,0	82,3
		27,2	75,5
К8	1,48	2,6	89,8
		5,7	89,2
		25,3	70,2
К10	2,40	3,0	84,3
		8,0	75,0
		13,0	65,0

Для всех исследованных концентратов наблюдается заметное снижение извлечения золота с увеличением содержания хлорида в автоклавной пульпе, что связано с протеканием реакции (1). При этом очевидно, что негативное влияние хлорид-иона проявляется в разной степени. Высокоуглистые концентраты гораздо более чувствительны к увеличению концентрации хлорида, чем малоуглистые. Например, увеличение содержания хлорид-иона в автоклавной пульпе концентрата К1 на 10 мг/дм^3 приводит к снижению извлечения при цианировании на 4%, тогда как аналогичный рост концентрации хлорида в пульпе концентрата К10 снижает извлечение на 20%. Видимо, имеет место комбинированное негативное влияние хлорид-иона (реакция (1)) и углистого вещества (реакция (2)).

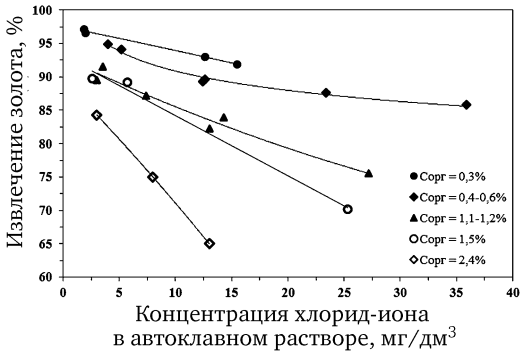


Рис. 2. Зависимость извлечения золота из концентратов с различным содержанием органического углерода от концентрации хлорид-иона

Пилотные испытания

С целью проверки и подтверждения выявленных в ходе лабораторных исследований зависимостей и более глубокого изучения процесса был проведен ряд опытов по непрерывному автоклавному окислению упорного сырья. В качестве сырья использовался сульфидный углистый концентрат, химический состав которого приведен в таблице 4.

Таблица 4

Химический состав концентрата

Содержание компонентов (%)					
$Fe_{общ.}$	$S_{общ.}$	S_S	$As_{общ.}$	$C_{орг.}$	Au (г/т)
23–24	21–23	21–22	6,5–7,0	0,5	22–23

Методика

Непрерывное окисление концентрата осуществляли на пилотной автоклавной установке, схема которой приведена на рисунке 3.

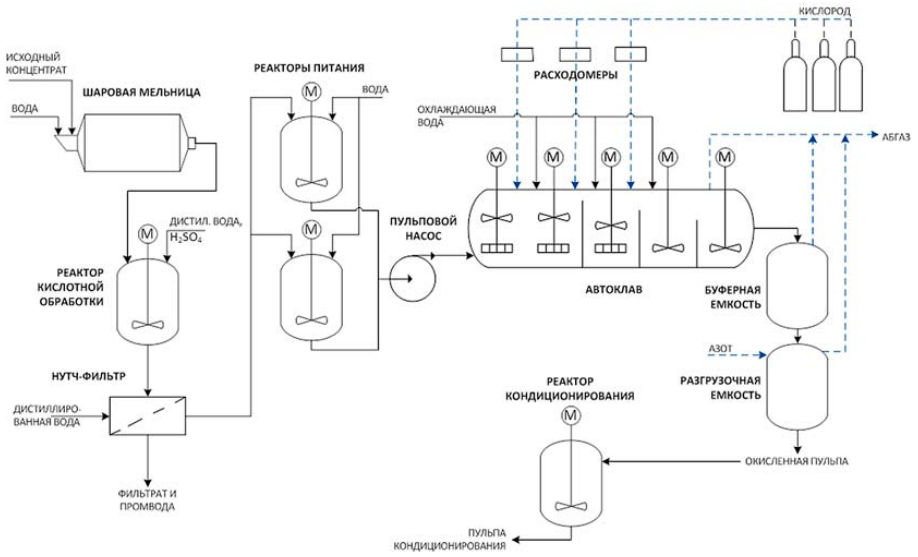


Рис. 3. Принципиальная схема пилотной установки

Во всех проведенных лабораторных опытах использовали дистиллированную воду для исключения влияния примесей хлора, содержащихся в водопроводной воде.

Флотационный концентрат измельчался в шаровой мельнице до крупности 90% меньше 40 мкм. Измерение размера частиц проводили на лазерном анализаторе крупности «Analisette 22». Измельченный концентрат распульповывали в воде до содержания твердого 30% и проводили кислотную обработку концентрированной серной кислотой до достижения значения pH 1,8–2,0. Полученную пульпу фильтровали, кек промывали водой на фильтре для удаления хлорид-иона, растворившегося из концентрата в ходе кислотной обработки. Промытый кек распульповывали водой до содержания твердого 45% и загружали в реакторы питания пилотного автоклава. Подача пульпы в автоклав осуществлялась непрерывно насосом высокого давления фирмы Netzsch. Окисление проводили в непрерывном режиме в титановом четырехсекционном автоклаве емкостью 50 дм^3, снабженном пятью мешалками с регулируемым числом оборотов. Температура пульпы поддерживалась равной 225 °C путем подачи охлаждающей «острой» воды в автоклав. Для регулирования расхода кислорода использовали расходомер фирмы Bronkhorst. Общее давление в автоклаве поддерживалось на уровне 3 250 кПа путем непрерывного сброса абгаза. Окисленную пульпу охлаждали до температуры 95 °C и проводили кондиционирование в течение 2 часов. Полученную пульпу фильтровали, кек промывали на фильтре, репульпировали водой, проводили нейтрализацию и подвергали цианированию по стандартному методу RIL. По окончании цианирования из пульпы RIL выделяли твердую фазу и подвергали ее пробирному анализу на золото. В ходе процесса из каждой секции автоклава отбирали пробы пульпы, которые обрабатывались аналогично пульпе разгрузки автоклава. Для каждой секции автоклава определялось среднее время пребывания материала в ней путем деления объема секции на сумму поступившей туда пульпы (исходной либо из предыдущей секции) и охлаждающей воды.

Результаты и их обсуждение

Для изучения влияния хлорид-иона на извлечение золота из кеков непрерывного автоклавного окисления углистого концентрата был поставлен ряд опытов. В таблице 5 приведены результаты трех опытов.

Опыты 1 и 2 отличаются производительностью автоклава по концентрату. В опыте 1 она заметно выше, вследствие чего время пребывания материала в автоклаве (34 минуты) ожидаемо меньше, чем в опыте 2 (71 минута). Концентрация хлорид-иона соответствует количеству хлорида, растворенного в ходе окисления из самого концентрата.

Таблица 5

Результаты непрерывного автоклавного окисления концентрата

Опыт	Секция автоклава	Концентрация хлорид-иона, мг/дм^3	Время пребывания, мин.	Извлечение золота, %
1	1		18	71,6
	2		25	81,1
	3		30	87,1
	4		34	91,2
	Разгрузка	3,0	34	92,2
2	1		32	91,5
	2		48	89,6
	3		62	86,3
	4		71	84,5
	Разгрузка	5,7	71	82,9
3	1		21	76,0
	2		30	85,1
	3		37	82,1
	4		42	79,4
	Разгрузка	15,5	42	81,5

Опыт 3 отличается тем, что в исходную пульпу и охлаждающую воду перед началом опыта была внесена добавка хлорида в виде KCl. Вследствие этого концентрация хлорид-иона в автоклавной пульпе этого опыта соответствует суммарному количеству хлорида, растворенного из концентрата и привнесенного с добавкой.

Графически зависимость извлечения золота от времени пребывания концентрата в автоклаве приведена на рисунках 4–6.

На рисунке 4 видно, что извлечение золота постепенно растет с увеличением продолжительности окисления. Очевидно, это связано с продолжающимся окислением сульфидов и вскрытием золота. В опытах 1 и 2 извлечение достигает максимума (92 %) при продолжительности окисления 30–35 мин.

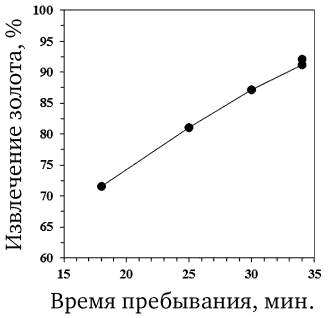


Рис. 4. Зависимость извлечения золота от времени пребывания в опыте 1

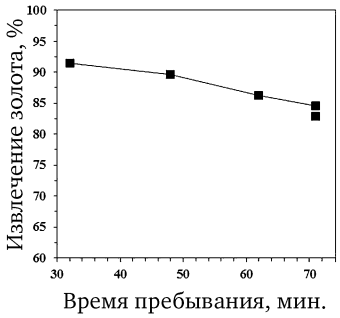


Рис. 5. Зависимость извлечения золота от времени пребывания в опыте 2

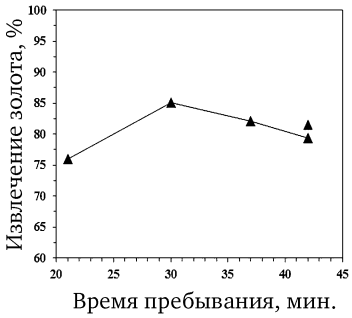


Рис. 6. Зависимость извлечения золота от времени пребывания в опыте 3

Дальнейшее увеличение времени окисления, как видно на рисунке 5, приводит к постепенному снижению извлечения золота. При продолжительности окисления 70 минут оно составляет 83 %, что на 9 % ниже достигнутого максимума. Вероятно, этот эффект связан с отмеченным ранее в ходе лабораторных исследований комбинированным негативным влиянием углистого вещества и хлорид-иона. С увеличением продолжительности окисления растет доля разложившихся сульфидов и вскрытого золота, что позитивно сказывается на извлечении последнего из автоклавных кеков. Одновременно с этим растет доля трехвалентного железа в автоклавной пульпе. Последнее создает благоприятные условия для протекания реакции (1) комплексообразования золота и хлорида. Связанное в комплекс золото затем восстанавливается на угле и становится недоступным для цианирования.

Таким образом, обнаруженные в лаборатории закономерности подтверждаются в ходе укрупненного непрерывного процесса окисления. Особенностью непрерывного процесса окисления углистых материалов является необходимость ограничивать продолжительность окисления. Времени окисления должно быть достаточно, чтобы вскрыть большую часть золота из сульфидов и при этом не допустить «переокисления» материала.

Вид зависимости извлечения золота от времени пребывания в опыте 3 с добавкой хлорида соответствует закономерностям, отмеченным в опытах 1 и 2. Однако вследствие заметно большего содержания хлорид-иона в автоклавной пульпе общий уровень извлечения золота ниже. Максимум извлечения золота также наблюдается в районе 30 минут, но составляет всего 85 %. Дальнейшее «переокисление» концентрата также приводит к падению извлечения золота. Однако степень негативного влияния хлорида, связанная с его повышенной концентрацией, в данном опыте заметно выше: уже за первые 10 минут «переокисления» извлечение падает на 4 %.

Выводы

В результате проведенных исследований показано, что органический углерод, содержащийся в сырье двойной упорности, способен оказывать негативное влияние на извлечение золота из кеков автоклавного окисления. Доказано, что это влияние напрямую связано с присутствием в автоклавной пульпе хлорид-иона. Хлорид связывает вскрытое из сульфидов золото в тетрахлоридный комплекс, который сорбируется углистым веществом сырья и восстанавливается до металлического золота. Восстановленный металл недоступен для последующего цианирования. Таким образом, повышенные содержания как органического углерода в сырье, так и хлорида в пульпе приводят к снижению извлечения золота.

В ходе непрерывного процесса отмечено, что формирование основных потерь золота происходит в конце процесса окисления сульфидов, когда создаются благоприятные условия для протекания реакций (1) и (2). К последним в дополнение к высокой температуре относятся наличие свободного вскрытого золота и значительная доля Fe^{3+}.

По результатам исследования при формировании технологии переработки углистого сульфидного сырья для достижения высокого извлечения золота необходимо принять следующие меры:

- при обогащении сырья двойной упорности обеспечить не только переход в конечный продукт сульфидов, но минимально возможное содержание в нем органического углерода;
- обеспечить отмывку сырья от содержащихся в нем хлоридов до автоклавного окисления и организовать водооборот таким образом, чтобы не происходило накопления хлоридов в цикле;
- в ходе автоклавного окисления не допускать «переокисления» материала.

Авторы статьи выражают благодарность руководству ГК «Петропавловск» за возможность проведения данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов / С. С. Набойченко, Я. М. Шнеерсон, Л. В. Чугаев, М. И. Калашникова. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2008. Т. 1. 376 с.

2. Меретуков М. А. Золото: химия, минералогия, металлургия. М.: Руда и металлы, 2008. 528 с.

3. Chryssoulis S. L., McMullen J. Mineralogical investigation of gold ores // Advances in gold ore processing. Ed. M. D. Adams. Development in mineral processing 15. Series ed. B. A. Wills. Elsevier. 2005. P. 21–72.

4. Miller J. D., Wan R.-Y., Diaz X. Preg-robbing Gold Ores // Developments in Mineral Processing, 2005. Vol. 15. P. 937–972.

5. Simmons G. L. Pressure oxidation process development for treating carbonaceous ores at Twin Creeks // Proc. Randol Gold Forum'96. Randol Int., Golden.– Colorado, 1996. P. 199–208.

6. Некоторые особенности автоклавного вскрытия углистых золотосодержащих руд и концентратов / Я. М. Шнеерсон, Л. В. Чугаев, М. А. Плешков // Цветные металлы. 2011. № 3. С. 62–67.

ДВУХСТАДИАЛЬНОЕ АВТОКЛАВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ УПОРНЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ПРИ УМЕРЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Г.А. Битков, А.Ю. Лапин, Я.М. Шнеерсон

ООО «НИЦ «Гидрометаллургия», г. Санкт-Петербург, Россия

Аннотация

Предложена замкнутая технологическая схема переработки упорных сульфидных золотосодержащих концентратов. Основа технологии – автоклавное окисление упорных сульфидов в два этапа: низкотемпературное выщелачивание (НТВ) и автоклавное окисление элементарной серы (АОС) из кека АОВ. Оба этапа характеризуются умеренными температурами окисления – 110–150 °С.

Обоснована необходимость второй автоклавной стадии и представлены результаты исследований по оптимизации циркуляции растворов с непредельными формами серы в предложенной технологической схеме.

Основная тенденция развития металлургии – вовлечение в переработку упорного и сложновскрываемого сырья. Это связано, прежде всего, с уменьшением количества «легких» месторождений, ростом значения рационального использования недр и возросшим уровнем технической оснащенности. Вместе с тем, рациональная переработка упорного сырья невозможна без разработки новых технологических схем и методов. В данном докладе представлены результаты оптимизации двухстадиальной автоклавно-гидрометаллургической переработки золотосодержащих сульфидных материалов при пониженных температурах.

Предпосылки к разработке подобной схемы и результаты разработки первой стадии автоклавного окисления на примере упорного сульфидного золотосодержащего флотоконцентрата достаточно полно изложены в [1]. Результатом дальнейшей разработки технологии было получение патента [2].

Основным недостатком данной технологии является продолжительность автоклавных процессов. Длительность АОВ обусловлена полнотой вскрытия сульфидов и не может быть сокращена. Необходимость же АОС и ее длительность являлись целью данного исследования.

Исходные данные

Исследования проводили на двух флотационных концентратах одного из месторождений России, составы которых отличались незначительно (таблица 1).

Таблица 1

Химические составы используемых флотоконцентратов

концентрат	Содержание, %							
	$Fe_{общ}$	$S_{общ}$	$As_{общ}$	Zn	Cu	Pb	$C_{орг.}$	Au, г/т
I	25,90	24,30	8,53	0,11	0,10	0,031	1,5	22,5
II	25,70	23,30	9,19	0,10	0,11	0,029	1,2	24,0

Исходный флотоконцентрат подвергали доизмельчению и механической активации. Крупность флотоконцентрата, поступающего на НТВ после доизмельчения, составляла 80 % класса –10–15) мкм.

Наличие в исходном концентрате карбонатов предопределило необходимость введения операции их удаления путем обработки его серной кислотой, разбавленной до соотношения 1:1, при следующих условиях: Ж:Т = 6, температура 60 °С до достижения конечного pH = 2,0–2,2.

В схемах, где изучается многостадиальный процесс и главное внимание уделяется последней стадии (в данном случае АОС), весьма важным фактором является идентичность сырья, поступающего на эту стадию. Наиболее корректно такая задача может

быть решена путем проведения головных операций в укрупненном масштабе для наработки единой пробы, используемой далее при отработке конечной стадии. Поэтому все исследования второй стадии начинались с наработки усредненного кека после НТВ.

Для этого низкотемпературное выщелачивание проводили в 8 л автоклаве при следующих параметрах: температура – 130 °С; Ж : Т = 3; P_{O_2} = 1,0 МПа; продолжительность – 2 часа. Пульпа фильтровалась и тщательно промывалась водой.

Полученный кек усредняли, отбирали пробу на химический анализ, а затем делили квартованием на 8 частей для исследования процесса АОС в автоклаве емкостью 1 л.

Изучение возможности организации безавтоклавного растворения серы

Для проверки возможности организации безавтоклавного растворения серы был проведен многостадиальный эксперимент с растворением элементарной серы при температуре 90–95 °С. Процесс растворения серы в извести при температурах до 100 °С хорошо известен из литературы [3, 4]. Получаемые известково-серные отвары (ИСО) используются, в частности, для осаждения цветных металлов в гидрометаллургии меди, никеля, кобальта.

Схема всего эксперимента представлена на рисунке 1. Суть его сводится к отказу от второй автоклавной операции (АОС) и окислении непредельных форм серы на стадии НТВ. При этом предстояло выяснить возможность достаточно полного окисления серусодержащих щелочных растворов в условиях низкотемпературного выщелачивания и оценить те изменения, которые данный прием может оказать на процесс НТВ. Кроме того, необходимо было определить, как скажется такая технология на извлечении золота в раствор при цианировании кека ИСО. Все это делалось в условиях поциклового оборота серощелочного раствора, образованного при варке ИСО, на головную стадию – автоклавное окислительное выщелачивание сульфидов.

Всего проведено 3 идентичных опыта, изображенных на рисунке 8, первый из которых можно назвать наработкой раствора для следующего цикла.

Результаты поциклового эксперимента приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты циклических опытов с варкой ИСО и утилизацией его раствора на стадии НТВ

цикл	показатели кека после НТВ, %				состав раствора после НТВ, г/л			извл. Au, %
	$S_{общ}$	S^0	переход серы в S^0	Выход кека	Fe	$S_{общ.}$	H_2SO_4	
наработка	13,0	12,0	24,0	46,7	76,1	59,0	21,6	83,12
I цикл	13,3	11,3	34,2	73,5	56,2	56,1	22,5	75,64
II цикл	12,3	10,7	31,82	72,26	55,2	54,2	18,5	67,82

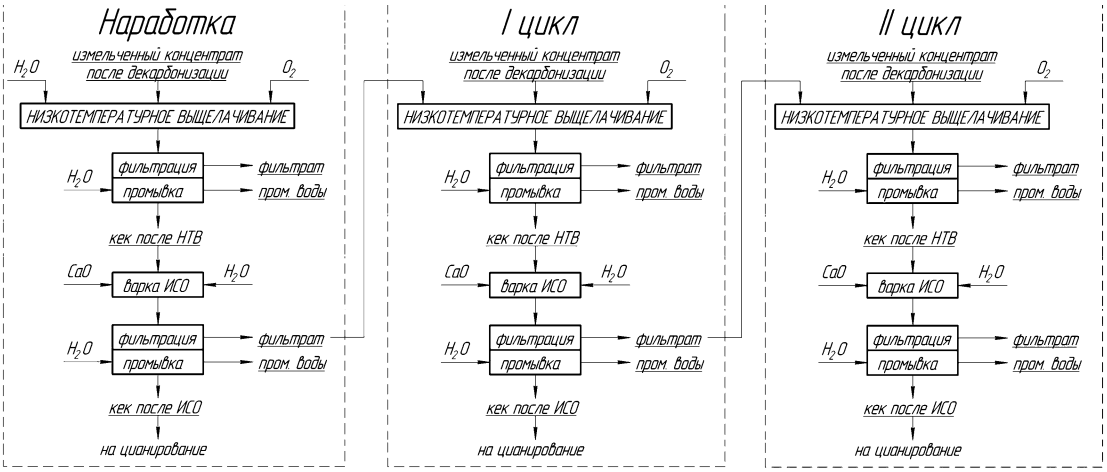


Рис. 1. Схема серии опытов с варкой ИСО и оборотом раствора на низкотемпературное выщелачивание (3 цикла)

После каждого цикла НТВ растворы анализировали на содержание всех непредельных форм серы. Результаты химических анализов подтвердили предположение о полном окислении в автоклаве всех недоокисленных форм: тиосульфата, сульфида, полисульфида, сульфита. Указанные ионы не были обнаружены в растворах окисленных пульп, вся сера была представлена высшей степенью окисления.

Оборот неокисленных форм серы на окислительное выщелачивание приводит к образованию дополнительного количества элементарной серы, в результате чего переход $S \rightarrow S^0$ на стадии НТВ заметно увеличивается. Важным фактором является отсутствие накопления непредельных форм серы в рециркулируемом растворе.

Однако, оборачиваемый раствор ИСО оказывает негативное влияние на поведение золота при последующем цианировании, снижая извлечение металла на 7–8% после каждого цикла. Причиной такого явления может быть одновременное и продолжительное присутствие в автоклаве НТВ золота, уже освобожденного из структуры сульфидов, и форм серы, еще не окисленных кислородом. Наиболее активными к взаимодействию с золотом являются ионы $S_2O_3^{2-}$ и S_n^{2-} [5]. Они же и труднее всего окисляются даже в автоклавных условиях под давлением кислорода. Все это создает возможность для образования химически связанных композиций указанных компонентов, которые впоследствии не полностью разлагаются при цианировании.

Обращает на себя внимание факт снижения извлечения золота даже в цикле наработки ИСО. Это является подтверждением, что автоклавная обработка материала после НТВ является необходимой стадией технологической схемы.

Изучение возможности сокращения времени АОС

Для исследования стадии АОС с имитацией непрерывного процесса с оборотом получаемого раствора на АОС проводились цикличные опыты по следующей общей методике:

1. Кек после НТВ распульповывался водой с известью (расход CaO 150–200 кг/т исх. концентрата) до Ж:Т = 4–5.

2. При необходимости проводилось предварительное растворение элементарной серы (варка известково-сернистого отвара (ИСО)), причем, варка ИСО осуществлялась в автоклаве.

3. Сваренный ИСО подвергали автоклавному окислению (стадия АОС) при следующих общих условиях: температура – 130 °С; P_{O_2} = 1,0 МПа.

4. После опыта пульпа фильтровалась и промывалась, небольшая аликвота фильтрата отправлялась на химический анализ, остальная часть раствора отправлялась на распульповку кека с известью (п. 1). Кек после АОС отправлялся на химический анализ и цианирование с дальнейшим пробирным анализом на золото.

Опыты на I концентрате включали в себя 3 серии и все они предполагали операцию предварительного растворения серы – варку ИСО. В первой серии (оп. 1–3) эту операцию проводили при температуре 90–95 °С в соответствии со схемой на рисунке 2. При этом продолжительность автоклавной стадии была сокращена до 30 мин. Для простоты эксперимента опыты по варке ИСО проводили в том же автоклаве, что и по окислению серы, не выгружая пульпу из аппарата.

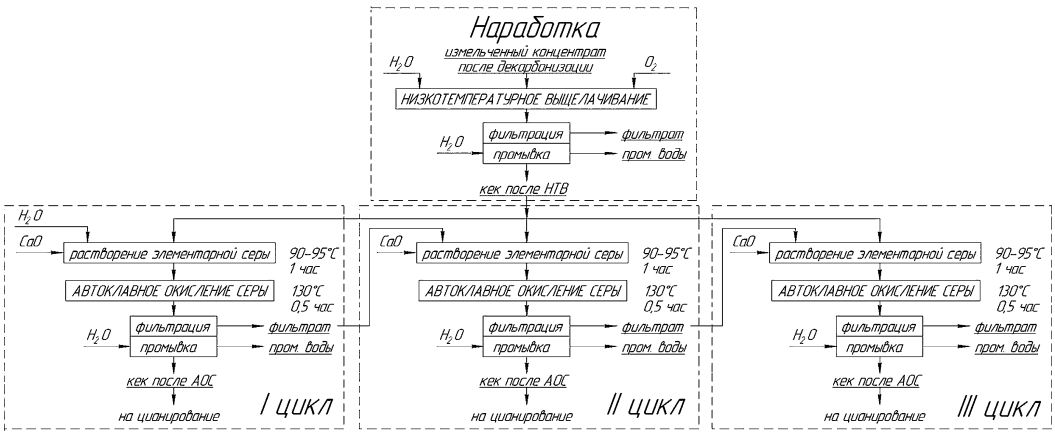


Рис. 2. Схема серии опытов 1–3 с растворением элементарной серы и последующим АОС пульпы с оборотом жидкой фазы вновь нарастворение элементарной серы (3 цикла)

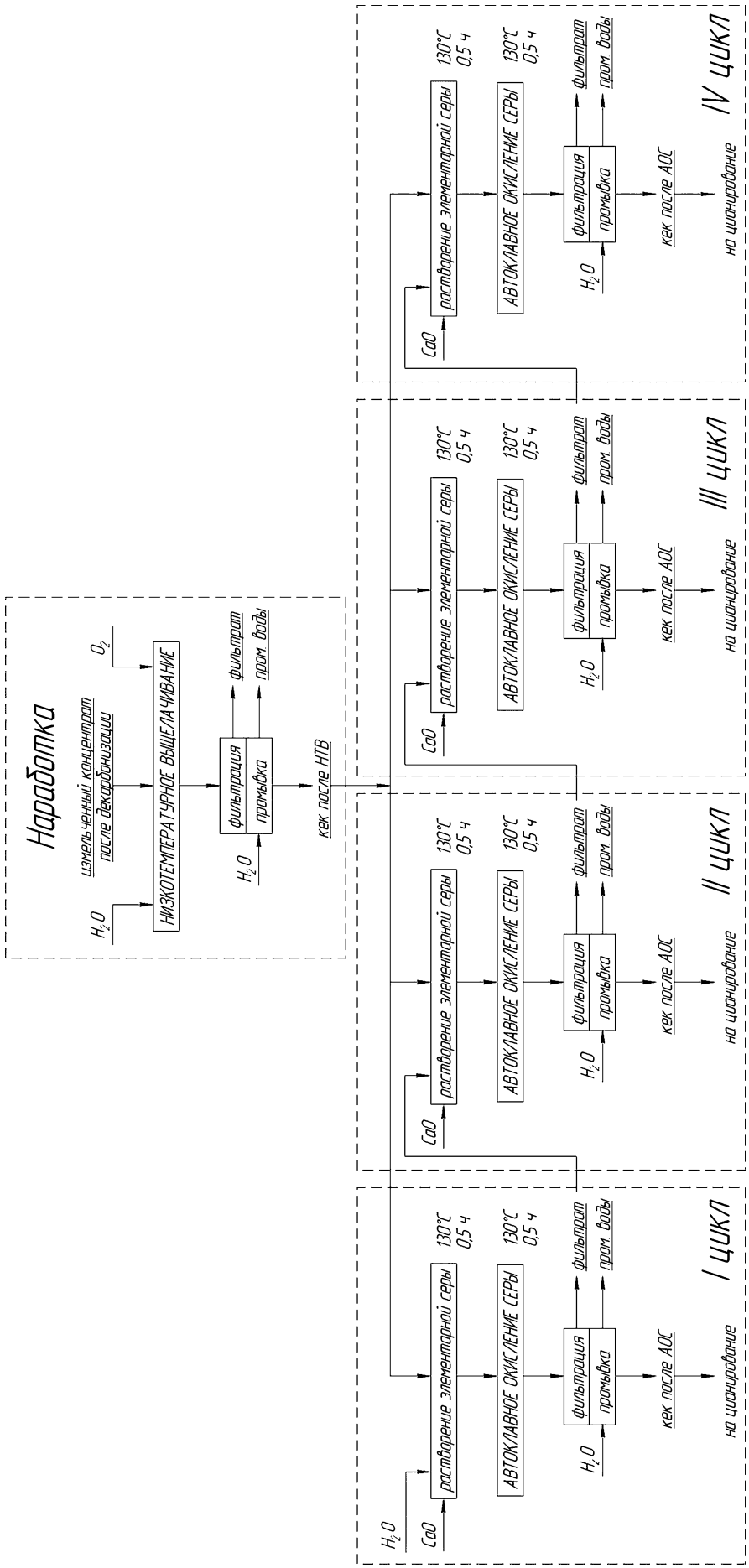


Рис. 3. Схема серии опытов 6–9 с растворением элементарной серы при 130 °С и последующим АОС пульпы с оборотом жидкой фазы вновь на растворение элементарной серы (4 цикла)

Вторая серия опытов, проведенная на том же материале, отличалась от первой увеличенной до 1 часа продолжительностью операции автоклавного окисления серы и состояла только из 2 циклов, опыты 4 и 5.

Третья серия, состоящая из 4 циклов (оп. 6–9), отличалась от предыдущих тем, что температура варки ИСО составляла 130 °С (рис. 3). Продолжительность каждой стадии в этой серии была сокращена до 30 мин.

Расход извести, задаваемой в процесс, первоначально рассчитывался, исходя из содержания в кеке элементарной серы и основных сульфатов железа. При необходимости он корректировался в последующих опытах.

Опыты на II флотационном концентрате (оп. 10–16) проводили без предварительного растворения серы, но также с поцикловым оборотом окисленного раствора вновь на стадию АОС. В первой серии (оп. 10–12) было проведено 3 последовательных цикла, схема которых представлена на рисунке 4. Вторая серия (оп. 13–16) отличалась пониженным расходом извести и включала 4 идентичных цикла обработки.

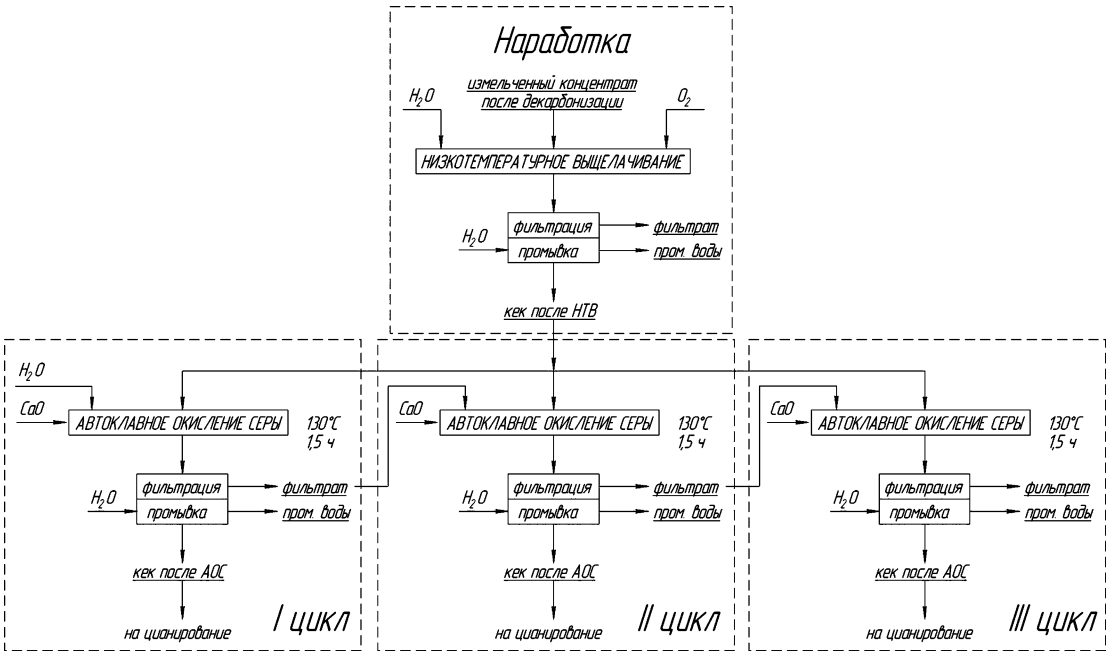


Рис. 4. Схема серии опытов 10–12 с оборотом окисленного раствора вновь на стадию АОС (3 цикла)

Результаты всех цикличных опытов приведены в таблице 3.

В таблице 3 под № 1Б обозначен опыт сравнения, проведенный без предварительного растворения серы. Из данных первой серии опытов № 1–3 следует, что разделение процессов растворения и последующего окисления серы при одновременном сокращении времени обеих стадий до 0,5 часа не дало ожидаемого результата. Растворение S^0 происходит достаточно полно, содержание ее в конечном кеке не превышает 0,2 %. Но окисления непредельных форм серы из раствора не происходит. Концентрация самого трудно окисляемого иона $S_2O_3^{2-}$ находится на весьма высоком уровне 3,9–5,8 г/л и имеет явную тенденцию к увеличению от цикла к циклу.

Как следствие, в этих опытах последовательно возрастает концентрация золота, перешедшего в тиосульфатный раствор. В третьем опыте цикла в этом растворе оказывается уже основная часть исходного золота – 62,75 %, и только 23,7 % металла переходит в раствор при цианировании. Интересно, что общее извлечение золота в оба раствора достаточно высоко 86,5 % и приближается к результату базового опыта (88,7 %). Такое явление может быть следствием попадания остатков тиосульфата на передел цианирования. Известен факт увеличения извлечения золота в раствор при использовании тиосульфат-цианидных растворов [6].

В следующей серии опытов (№ 4 и 5), проведенной на том же материале, время каждой операции увеличили с 0,5 до 1 часа, оставив все остальные параметры

Таблица 3

Результаты опытов с поцикловым оборотом раствора на автоклавное окисление серы

№ оп.	Характеристика исходного сырья				Расход CaO, кг/т конц.	Варка ИСО		Время АОС, мин.	Показатели АОС					Извлечение Au, %		
	концентрат	Кек после НТВ							Характеристика раствора				S^0 в кеке, %	в раствор АОС	в цианистый раствор	Σ
		$S_{общ.}$, %	S^0, %	$S^{2-} \rightarrow S^0$, %		t, °C	Время, мин.		$S_2O_3^{2-}$, мг/л	Au, мг/л	pH	eH, мВ				
Опыты с предварительным растворением элементарной серы (варкой ИСО)																
1Б	I	15,2	14,5	29,1	153	-	-	107	180	1,26	7,83	125	0,2	15,42	73,28	88,70
1					153	90–95	30	30	3960	<0,01	9,67	-107	0,2	0,12	79,55	79,67
2					153	90–95	30	30	5050	4,04	11,74	-54	0,2	51,47	30,28	81,75
3					153	90–95	30	30	5770	7,07	10,17	-14	<0,1	62,75	23,75	86,50
4					153	90–95	60	60	150	0,45	9,10	82	0,2	5,51	86,98	92,49
5					153	90–95	60	60	390	0,35	9,67	0	0,1	4,28	82,67	86,95
6	I	16,0	15,2	32,5	189	130	30	30	6,850	0,08	10,89	-57	<0,1	0,97	83,43	84,40
7					189	130	30	30	3420	2,88	10,44	-29	<0,1	36,29	36,03	72,32
8					189	130	30	30	730	7,51	8,17	80	<0,1	72,83	15,90	88,73
9					189	130	30	30	56	1,80	7,90	90	<0,1	12,60	77,49	90,09
Опыты без предварительного растворения элементарной серы																
10	II	15,7	15,2	32,4	200	-	-	90	211	<0,01	12,30	-151	0,2	0,19	93,32	93,51
11					200	-	-	90	521	<0,01	12,58	-142	0,5	0,19	92,83	93,02
12					200	-	-	90	586	<0,01	12,75	-138	0,1	0,19	93,20	93,39
13					187	-	-	90	667	0,03	12,41	-140	0,1	0,61	91,93	92,54
14					173	-	-	90	168	0,03	11,55	-120	0,1	0,53	89,77	90,30
15					160	-	-	90	55	0,02	10,39	-123	0,2	0,34	92,52	92,86
16					160	-	-	90	28	<0,01	8,48	-31	0,1	0,19	91,18	91,37

[1] Опыт сравнения (базовый) без варки ИСО

без изменения. Это привело к заметному улучшению главных показателей: содержанию $S_2O_3^{2-}$ в конечном растворе и переходу золота в тиосульфатный раствор. В оп. 4 достигнут абсолютный максимум суммарного извлечения Au в раствор для данного материала – 92,5 %. Тем не менее, потери золота с тиосульфатным раствором слишком высоки – 5,5 %, что не позволяет рассматривать данный способ как конкурирующий с базовым режимом. Количество тиосульфат-иона в растворе АОС в данной серии также заметно уменьшилось. Однако оно все равно осталось на высоком уровне и сохранило тенденцию к увеличению во втором цикле до 390 мг/л.

Поскольку фактор времени оказался недостаточно эффективным, в следующей серии опытов была увеличена температура на стадии варки ИСО до 130 °С. При этом время варки ИСО и последующего АОС вновь было уменьшено до 0,5 часа для каждой операции. Как следует из таблицы 3, повышение температуры варки ИСО с последующим автоклавным окислением раствора позволило за 4 стадии циклических опытов окислить почти весь тиосульфат, доведя его концентрацию до 56 мг/л. Выделяющаяся при окислении кислота заметно понижает pH среды с 10,9 до 7,9. Содержание S^0 в конечном кеке также снизилось до уровня чувствительности анализа 0,1 %.

К конечным циклам общее извлечение золота в суммарный раствор вновь достигло высоких значений 89–90 %, но опять за счет перехода значительной части металла (12,6–72,8 %) в тиосульфатный раствор.

Все опыты, проведенные с предварительным растворением элементарной серы и последующим окислением ИСО в автоклаве, показали, что добиться снижения продолжительности автоклавной стадии процесса таким образом не удается без снижения основного показателя – извлечения золота в цианистый раствор. Разделение операций растворения серы и ее окисления неизбежно приводит к потерям золота с тиосульфатными растворами.

В следующей серии опытов (оп. 10–16) предварительная варка ИСО не применялась. В первом опыте серии было установлено, что время процесса можно сократить со 107 мин. (как в оп. 1Б) до 90 мин.

В этой серии опытов обращает на себя внимание высокое извлечение золота в базовом опыте – 93,51 %. Поскольку отличий на стадии НТВ не было, а стадию АОС проводили в одинаковых условиях, то столь высокое извлечение золота можно связать с пониженным содержанием углистого вещества, обуславливающего двойную упорность концентратов.

Изначально в этом эксперименте был принят завышенный расход извести; конечное значение pH во всей серии более 12. Это стало причиной постепенного накопления в растворе тиосульфат-иона от 211 до 586 мг/л. Однако, накопление тиосульфата не сказалось на переходе золота в раствор – во всех опытах содержание этого металла в растворе оказалось ниже предела обнаружения.

Подобное поведение и тиосульфата, и золота связанно, вероятно, с избытком извести, поскольку известно, что в сильнощелочных растворах тиосульфат становится более устойчивым к окислению, а повышение значения pH свыше 12 подавляет тиосульфатное выщелачивание золота.

Несмотря на большой избыток извести, растворению подверглась не вся элементарная сера, остаточное содержание ее в кеке составило 0,1–0,5 %. Однако накопления S^0 в кеке от цикла к циклу не происходит, что позволяет прогнозировать приемлемые показатели по остаточной элементарной сере в кеке, поступающем на цианирование.

Для уточнения данных, полученных в серии опытов 10–12, была проведена еще одна серия опытов 13–16, отличающихся от предыдущей лишь количеством циклов (4 цикла) и откорректированным расходом извести. Методически порядок проведения данной серии опытов был полностью идентичен предыдущему. В первых трех циклах расход извести постепенно снижали, ориентируясь на значение pH после АОС.

Результаты опытов 13–16 показывают, что отрицательные явления, отмеченные в предыдущих сериях опытов, сведены к минимуму, а именно:

- накопления тиосульфат-иона в конечном растворе не происходит, а его концентрация к 3-му циклу стабилизируется на уровне, не превышающем 55 мг/л;
- накопления золота в растворе АОС также не происходит;
- извлечение Au в цианистый раствор при многоцикловом эксперименте остается на уровне базового опыта (оп. 13) и составляет 91–92 %.

Элементарная сера в этих опытах растворяется практически полностью и не создает проблем при последующем цианировании остатка.

Выводы

Таким образом, из проведенных серий опытов следует вывод о неприемлемости предварительного растворения элементарной серы с целью сократить время окисления, поскольку во время варки ИСО золото обрабатывается раствором, содержащим высокие концентрации непредельных форм серы, в первую очередь, тиосульфат-иона. Основное значение при образовании тиосульфатных золотосодержащих растворов, очевидно, имеет не время контактирования золота с тиосульфатом, а максимальная концентрация $S_2O_3^{2-}$. При варке ИСО концентрация тосульфат-иона достигает 16 г/л, в то время как в совмещенном процессе АОС содержание $S_2O_3^{2-}$ не превышает 3,5 г/л. В последнем случае при одновременном протекании реакций растворения и окисления серы концентрация тиосульфата не успевает достичь высоких (более 3,5 г/л) значений. Такая концентрация $S_2O_3^{2-}$ в данных условиях, вероятно, оказывается недостаточной для количественного перехода золота в тиосульфатный раствор.

Таким образом, снизить продолжительность АОС путем выделения из него стадии растворения серы, реализуемой при атмосферном давлении, невозможно без потерь золота с сернистыми растворами. Процесс растворение-окисление серы следует проводить в одном автоклавном агрегате под давлением кислорода, не допуская превышения концентрации тиосульфат-иона по ходу процесса. Максимально допустимая концентрация $S_2O_3^{2-}$ в растворах АОС находится в пределах 3,5–4 г/л.

Одним из наиболее важных параметров АОС является удельный расход извести, задаваемой в процесс. Превышение расхода CaO сверх требуемой величины сопровождается неполным окислением непредельных соединений серы, что, в свою очередь приводит к невозможности утилизации конечных растворов АОС в схеме водных потоков всей технологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Автоклавно-гидрометаллургическая переработка упорных золотосодержащих сульфидных материалов при пониженных температурах / А. Ю. Лапин, Г. А. Битков, Я. М. Шнеерсон // Цветные металлы. 2011. № 12. С. 39–44.

2. Пат. 2434064 Россия. МПК C22B 11/08. Способ переработки упорного сульфидного золотосодержащего сырья / Я. М. Шнеерсон, А. Ю. Лапин, Л. В. Чугаев, Г. А. Битков (РФ). № 2010131295/02. Заявл. 26.07.2010; Опубл. 20.11.2011. 9 с.

3. Лаптев Ю. В., Сиркис А. Л., Колонин Г. Р. Сера и сульфидообразование в гидрометаллургических процессах. Новосибирск: Наука. 1987. – С. 159.

4. Михнев А. Д. Сериков А. П. и др. О составе известково-серных отваров. Известия вузов. Цветная металлургия, 1980. –№ 1. С. 127–128.

5. Corby G Anderson., Alkaline sulfide recovery of gold utilizing nitrogen species catalyzed pressure leaching // Hydrometallurgy 2003 – Fifth International Conference in Honor of Professor Ian Ritchie – Volume 1: Leaching and Solution Purification. Pp. 75–87.

6. Семенченко Г. В., Мукушева А. С., Осиповская Л. Л. Прямое выщелачивание благородных металлов из упорных руд Казахстанских месторождений // Второй международный конгресс «Цветные металлы-2010». г. Красноярск. Раздел IV. Производство благородных металлов. С. 288–291.

КОМПЛЕКСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ: БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ И АВТОКЛАВНОЕ ДООКИСЛЕНИЕ

Я. М. Шнеерсон[1], М. Т. Жунусов[2], Л. В. Чугаев[1], А. В. Маркелов[1], С. В. Дроздов[3]

[1] ООО «НИЦ «Гидрометаллургия», г. Санкт-Петербург, Россия

[2] Polyus Gold International, г. Москва, Россия

[3] ЗАО «Полюс», г. Красноярск, Россия

Аннотация

Бактериальное окисление является одним из признанных методов вскрытия упорных золотосодержащих концентратов. Однако бактериальный метод не позволяет полностью окислить золотосодержащие сульфиды и сопровождается образованием значительных количеств элементной серы. Это приводит к уменьшению извлечения золота и повышению расхода цианида. Решением данной проблемы может стать доокисление образующейся элементной серы и остаточных количеств сульфидной серы в автоклаве. В настоящей работе рассмотрены результаты исследований в данном направлении. Объектом исследований был продукт биовыщелачивания (биокек), содержащий 8,9% элементной и 6,4% сульфидной серы. В лабораторных исследованиях изучено влияние технологических параметров на кинетику автоклавного этого материала. Показано, что автоклавное доокисление биокека при температуре 225 °С и парциальном давлении кислорода 0,5–0,7 МПа позволяет практически полностью окислить сульфидную и элементную серу и повысить извлечение золота при последующем сорбционном цианировании с 86 до 96%. Расход цианида снижается с нескольких десятков до 3–6 кг/т. Проведены пилотные испытания автоклавного доокисления биокека, подтвердившие результаты лабораторных опытов.

Введение

Бактериальное выщелачивание широко используется на золотоизвлекательных предприятиях как метод вскрытия упорных золотосодержащих концентратов. В настоящее время во всем мире по этому методу работают более 10 предприятий [1, 2].

В ЗАО «Полюс» разработана и в течение многих лет применяется технология бактериального окисления БИОНОРД® [3, 4, 5]. Однако в последние годы в связи с повышением в рудах содержания сульфидов, в том числе пирита, в окисленном продукте заметно возросло содержание остаточных сульфидов и элементарной серы. Цианирование такого продукта сопровождается снижением извлечения золота и повышением расхода цианида. Попытки доокислить содержащуюся в биокеке элементную серу предпринимались неоднократно, однако полностью решить эту проблему до сих пор не удалось. Другой недостаток биотехнологии заключается в том, что при бактериальном окислении достаточно полно окисляются лишь наиболее химически активные сульфиды – пирротин и арсенопирит, тогда как более упорный пирит вскрывается не полностью. Поэтому для тех руд и концентратов, в которых значительная часть золота ассоциирована с пиритом, бактериальное окисление не обеспечивает полного вскрытия золота.

Один из вариантов решения данной проблемы заключается в следующем: упорный золотосодержащий концентрат подвергается последовательно бактериальному, а затем автоклавному выщелачиванию. В процессе бактериального окисления вскрывается золото, ассоциированное преимущественно с химически активным арсенопиритом и пирротином, при автоклавном выщелачивании доокисляется более упорный пирит и окисляется образовавшаяся при биовыщелачивании элементная сера. Такая технология применялась в Бразилии на заводе Сао Бенто [6]. Она дает возможность использовать преимущества как бактериального, так и автоклавного выщелачивания. Эта же технология выбрана компанией «Кинросс Голд Корпорейшн» (Канада) [7] для

извлечения золота из пиритно-арсенопиритного концентрата на обогатительной фабрике по переработке полиметаллической руды месторождения Олимпиас в Греции.

Достоинствами этой комбинированной технологии по сравнению с чисто бактериальным вариантом являются:

– высокое извлечение золота (за счет более полного вскрытия золотосодержащего пирита);
– снижение расхода цианида.

По сравнению с чисто автоклавным вариантом такая комбинированная технология имеет следующие преимущества:

– уменьшается объем необходимой автоклавной аппаратуры (за счет сокращения количества подлежащей окислению сульфидной серы);
– снижается расход компримированного кислорода (часть сульфидной серы окисляется кислородом воздуха при бактериальном окислении).

В 2010 и 2011 годах в ООО «НИЦ «Гидрометаллургия» были проведены лабораторные и укрупнено-лабораторные испытания этой технологии, в 2011 году на базе института Гипроникель были проведены полупромышленные испытания. В работе широко использовался метод математического моделирования.

Ниже приводятся результаты этой работы, в том числе методика расчета кинетических характеристик и построение математической модели.

Лабораторные исследования

Исходный материал представлял собой продукт бактериального окисления сульфидного концентрата (биокек). Химический состав материала приведен в таблице 1. Рентгенофазовый анализ биокека показал, что в его составе преобладают гипс, α-кварц, пирит (примерно 5–10 %), арсенопирит, слюда. Часть материала находится в рентгеноаморфном состоянии, что не позволяет достоверно определить его состав, предположительно это элементная сера.

Таблица 1

Химический состав биокека

Содержание компонентов, %								Au, г/т
Fe	$S_{общ.}$	S^0	S (SO_4)	S^{2-}	As	Sb	$C_{орг}$	
14,9	19,4	8,9	4,0	6,4	5,6	4,7	3,2	116

Видно, что почти 50 % серы находится в материале в элементной форме, остальная часть примерно поровну распределена между сульфидной и сульфатной формами. Очевидно, что основными факторами, затрудняющими цианирование биокека, являются высокое содержание в нем элементной серы (до 9 %) и присутствие значительных количеств недоокисленных сульфидов (содержание сульфидной серы до 7 %). В биокеке присутствует также органический углерод.

Определение крупности биокеков, проведенное на лазерном дифрактометре «Analysette 22 COMPACT» продемонстрировало, что биокеки представляют собой весьма тонкий материал: P80 ~ 12 мкм.

Как показывает расчет, биокек содержит достаточное количество элементной и сульфидной серы для того, чтобы при промышленной реализации проводить процесс в автогенном режиме (без затрат тепла извне). В соответствии с расчетом автогенный режим достигается при Ж : Т, близком к трем, поэтому все опыты по автоклавному выщелачиванию проводили при этом Ж : Т.

Лабораторные опыты проводили в титановом автоклаве фирмы Buchi Glas Uster (Швейцария) объемом 1,1 литра. В автоклав загружали навеску биокека и расчетное количество воды. После разогрева до заданной температуры в автоклав подавали кислород и начинали отсчет времени. В процессе опыта непрерывно фиксировался расход кислорода (расходомер фирмы Bronkhorst). Температура, давление и скорость вращения мешалки (800 об./мин.) регулировались автоматически.

Выщелоченную пульпу фильтровали под вакуумом, кек промывали водой и подвергали сорбционному цианированию. Условия цианирования: Ж : Т = 4 : 1; pH 10,5–11,0; сорбент – смола АМ-2Б; концентрация анионита в пульпе 5 %; начальная концентрация CN^- 0,1–0,12 %, продолжительность 24 ч. (в некоторых опытах 48 ч.).

Элементную серу в исходных биокеках и автоклавных остатках определяли экстракцией четыреххлористого углерода. Пробирную плавку, купелирование и аналитическое определение золота в король осуществляли стандартными методами (с применением весового метода или ICP).

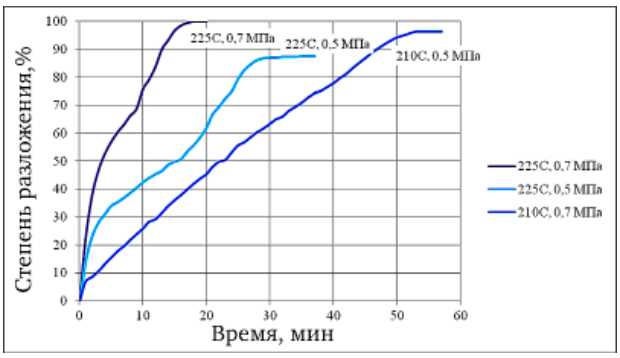


Рис. 1. Кинетика окисления биокека при различных параметрах температуры и парциального давления кислорода

В каждом опыте получали зависимости степени окисления материала, которая пропорциональна расходу кислорода, от времени проведения процесса. Примеры таких зависимостей приведены на рисунке 1.

Следует отметить, что в окислительных автоклавных процессах, где присутствует или образуется элементная сера, последняя часто вызывает нарушения, связанные с образованием серо-сульфидных гранул. В настоящей работе ни в одном из опытов образование гранул не наблюдалось. Это объясняется проведением автоклавного выщелачивания при температурах выше 200 °С, что, как известно, является наиболее действенным средством предотвращения образования гранул. Таким образом, проведение процесса при температуре 225 °С и парциальном давлении кислорода 0,7 МПа обеспечивает быстрое и полное окисление сульфидов.

Выход твердого остатка после автоклавного окисления находится в интервале 60–65 %. Элементная сера окисляется практически полностью, ее остаточное содержание в твердом остатке не превышает 0,5 %. Переход мышьяка в раствор составил 17–25 %, железа 25–40 %, серы 55–70 %. Сурьма в раствор практически не переходит.

Цианирование исходного биокека дало извлечение золота только 86,0 % при расходе цианида ~89 кг/т. Результаты цианирования автоклавных остатков показали, что извлечение золота из остатков превышает 95 %, а при доизмельчении биокека даже 96,5 %. По-видимому, некоторое количество золота в биокеке находится в виде включений в кварце или других породообразующих минералах. Расход цианида в этих опытах лежал в пределах 6–16 кг/т.

Расчет кинетических характеристик процесса

Результаты лабораторных опытов использовались для построения математической модели, основанной на понятии кинетической функции. В качестве кинетической характеристики процесса используем зависимость доли нерастворившегося компонента ω от безразмерного времени x. Безразмерное время x равно отношению продолжительности растворения t к времени полного (максимально достижимого) растворения τ ($x = t/\tau$). Зависимость $\omega(x)$ будем называть кинетической функцией [8]. Понятие кинетической функции впервые было предложено Е. М. Вигдорчиком и А. Б. Шейниным [8].

Важнейшим свойством кинетической функции является ее инвариантность относительно условий проведения процесса, другими словами, для любых значений температуры, давления и концентрации реагента кинетическая функция имеет один и тот же вид [8]. Технологические условия оказывают влияние на величину времени полного растворения, которое является масштабным коэффициентом для приведения кинетической функции к реальному времени.

Все кинетические данные, получаемые из опытов, приводились к зависимости доли нерастворившегося компонента от относительного времени. После чего

аппроксимировались полиномом 5 степени. Полученная кинетическая функция представлена уравнением (1):

$$\omega(x) = (1 - x)(1 - 2{,}93x + 12{,}9x^2 + 25{,}9x^3 + 16{,}2x^4)$$

где: ω – доля нерастворившегося компонента,

x – безразмерное время, равное отношению продолжительности растворения t ко времени полного (максимально достижимого) растворения τ ($x = t/\tau$).

Для полного описания кинетики окисления материала необходимо рассчитать порядок реакции по активному компоненту, кислороду, и энергию активации [8, 9]. В основу расчета порядков реакции по концентрации активных реагентов и энергии активации положено уравнение:

$$\tau = \tau_0 \left(\frac{P_0}{P}\right)^{\alpha_O} \cdot \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (2)$$

где: t – время полного растворения материала при температуре T, парциальном давлении кислорода P;

τ_0 – то же при T_0, P_0;

E – кажущаяся энергия активации процесса;

α_O – порядок реакции по кислороду;

R – универсальная газовая постоянная.

T_0, P_0 соответствуют «стандартным» условиям, которые выбираются произвольно, в нашем случае это давление кислорода 1 ати и температура 225 °C.

Для определения порядка реакции уравнение (2) примет вид:

$$\tau = \tau_0 \left(\frac{P_0}{P}\right)^{\alpha_O}. \quad (3)$$

После логарифмирования получаем:

$$\ln(\tau) = \ln(\tau_p) - \alpha_O \ln\left(\frac{P}{P_0}\right). \quad (4)$$

Строится зависимость $\ln(\tau)$ от $\ln(P/P_0)$. Набор точек аппроксимируется прямой в соответствии с уравнением (4). P_0 при этом принимается равным 1 атм. По уравнению прямой легко можно рассчитать порядки реакций по кислороду и времена полного растворения.

Определение энергии активации проводится аналогичным образом. Сопоставляются результаты опытов проведенных при одном давлении и разных температурах.

Из уравнения (2) следует:

$$\tau = \tau_P \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]. \quad (5)$$

В уравнении (5) τ_P означает время полного растворения при $T = T_0$ и парциальном давлении кислорода P. После логарифмирования уравнения (5) получаем:

$$\ln\tau = \ln\tau_P + \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) = \ln\tau_P - \frac{E}{R}\cdot\frac{1}{T_0} + \frac{E}{R}\cdot\frac{1}{T} = k + \frac{E}{R}\cdot\frac{1}{T}. \quad (6)$$

Полученное уравнение используется при определении энергии активации E. Экспериментальные данные наносятся на график в системе координат $\ln(t) = f(1/T)$. Набор точек аппроксимируется прямой в соответствии с уравнением (6).

По уравнениям (3) и (4) рассчитывался порядок реакции по кислороду для температуры 225 °C. Порядок реакции составил 2,83. Это кажущийся порядок реакции, так как окисление биокека невозможно описать одной химической реакцией. Эта величина отражает влияние концентрации кислорода на совокупность реакций окисления – окисление сульфидов, окисление элементарной серы. Окисление сульфидов может дополнительно замедляться при низких значениях концентрации кислорода, парциального давления за счет присутствия элементарной серы, которая не успевает окисляться и обволакивает сульфиды. В случае высоких значений концентрации кислорода окисление элементарной серы идет быстрее, и ее влияние на окисление остального материала не такое сильное. Кажущаяся энергия активации составила 36,4 кДж/моль.

Математическая модель каскада реакторов

Полученные кинетические зависимости были использованы для расчетов промышленного автоклава для работы в непрерывном режиме. Исходя из общей практики применения автоклавной технологии, для расчетов был выбран 5-секционный автоклав. Газовая смесь подается преимущественно в первую секцию автоклава, абгаз сбрасывается из последней секции. Тепловой баланс в автоклаве регулируется подачей острой воды в секции аппарата. Теплообменники в автоклаве отсутствуют из-за возможности образования на их поверхности отложений, ухудшающих теплообмен. Для обеспечения лучшего теплового баланса первой секции автоклава она имеет двойной объем. Такой прием часто применяют в промышленности. В эту секцию подается большее количество окисляющейся твердой фазы и выделяется большее количество тепла. Это позволяет подавать в автоклав более холодную пульпу. При этом большая доля избыточного тепла расходуется на нагрев исходной пульпы. Поскольку общее количество выделяющегося тепла остается неизменным, для отвода избыточного тепла необходимо подавать меньше холодного оборотного раствора.

Для варианта автоклавного доокисления биокека были приняты следующие технологические параметры:

Температура исходной пульпы и острой воды – 20 °С

Содержание кислорода в исходном газе – 98 %

Степень использования кислорода – 89 %

Температура в автоклаве – 225 °С

Парциальное давление кислорода – 0,7 МПа

Общее давление в автоклаве – 3,25 МПа

Исходное – Ж : Т = 1

Условная производительность автоклава – 40 тонн биокека в час.

Стехиометрический расход кислорода для данного состава биокека составляет 7,92 моль/кг, суммарный тепловой эффект реакции окисления биокека составляет 766 ккал/кг.

Результаты расчета приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты математического моделирования

№ ступени	$P_э/P_{O_2}$	ω,%	$Q_{хим.}$, ккал/кг	$Q_н$, ккал/кг	$Q_{исп.}$, ккал/кг	Ж : Т	P_{O_2}, МПа
1	0,73	35,00	497,6	356,9	125,4	1,45	0,55
2	0,86	15,20	151,9	197,9	-51,1	2,53	0,61
3	0,94	5,78	72,2	93,6	-24,3	3,05	0,60
4	0,98	2,00	29,0	37,0	-9,8	3,25	0,59
5	0,99	0,63	10,4	12,8	-3,5	3,32	0,58

где: ω – нерастворившаяся доля минералов;

$Q_{хим}$ – тепло химической реакции;

$Q_н$ – количество тепла, пошедшего на нагрев пульпы, включая оборотный раствор или воду;

$Q_{исп}$ – количество тепла, пошедшего на испарение воды или выделившегося при конденсации;

P_{O_2} – парциальное давление кислорода в ступени.

$P_э/P_{O_2}$ – это отношение дает возможность определить, в какой области протекает исследуемый процесс. Если $P_э/P_{O_2}$ близко к 0, то скорость процесса лимитируется транспортом кислорода из газовой фазы в объем раствора (диффузионная область). Если $P_э/P_{O_2}$ близко к 1, то диффузионные ограничения несущественны (кинетическая область).

Пилотные испытания

Математическая модель была подтверждена в ходе пилотных испытаний. Аппаратурная схема испытаний представлена на рисунке 2. Она включает электрически обогреваемые емкости с перемешивающим устройством для приготовления пульпы пп. 1; насос высокого давления п. 2 для подачи в каскад автоклавов готовой пульпы биокека; теплообменник предварительного нагрева пульпы п. 3, обогреваемый высокотемпературным теплоносителем (подогревается отдельным подогревателем, не показанным на схеме); каскад автоклавов пп. 4–7 из четырех секций, в который с помощью специальной дозирующей аппаратуры подается кислород из баллонов; теплообменник охлаждения выгружаемой пульпы п. 8, охлаждаемого водой; приемные пластиковые сосуды п. 9 для сбора и отстаивания автоклавной пульпы; реактора п. 10 для нейтрализации пульп и растворов известковым молоком и фильтра для разделения твердых и жидких фаз пульп.

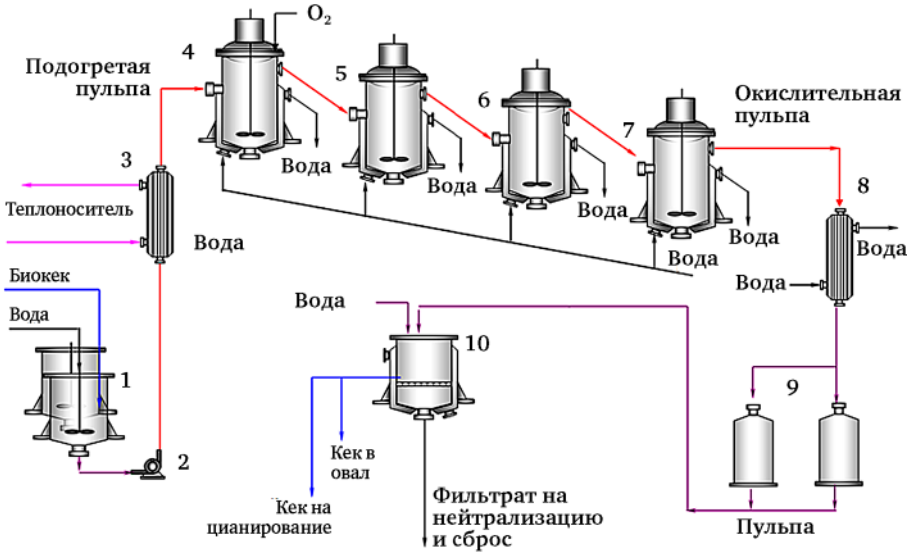


Рис. 2. Схема пилотной установки

Было проведено три пилотных испытания, их параметры приведены в таблице 3. Результаты испытаний показали, что даже при наибольшей из испытанных производительностей автоклавное выщелачивание обеспечивает высокую степень окисления элементной серы и сульфидов. Автоклавные остатки содержали $< 0{,}5\,\%\ S^{o}$ и $< 0{,}2\,\%\ S_s^{2-}$. Извлечение золота из автоклавных остатков составило 96 % при расходе цианида 3–5 кг/т.

Таблица 3

Параметры пилотных испытаний

Поток твердого, кг/ч	Ж:Т	Поток пульпы, л/ч	Температура, °С	$P_{общ.}$, МПа	P_{O_2}, МПа	Время вытеснения, ч.	Время опыта, ч.
11	3	36,5	225	3,25	0,7	4,1	3
15	3	50	225	3,25	0,7	3,0	3
21	3	70	225	3,25	0,7	2,1	3

Результаты пилотных испытаний подтвердили, что оптимальными условиями для проведения промышленного процесса являются температура 225 °С и парциальное давление кислорода 0,7 МПа (общее давление в автоклаве 3,25 МПа). Процесс может быть реализован в автогенном режиме (за счет тепла экзотермических реакций), т. е. без подвода тепла извне.

Все испытания на каскаде первоначально просчитывались с помощью математической модели. После проведения опыта по результатам химического анализа твердых остатков строилась зависимость окисления серы по секциям каскада, которая потом

сравнивалась с модельными данными. В таблице 3 приведены зависимости степени разложения серы по опытам 1–2 и теоретические значения, полученные по результатам расчетов. Графически эти зависимости приведены на рисунке 4.

Таблица 4

Сравнение данных по степени окисления серы в реальных опытах и по модели

№ секции	Реальные данные по опытам		Данные математического моделирования	
	опыт 1	опыт 2	опыт 1	опыт 2
1	84,2%	85,7%	80,2%	86,6%
2	95,3%	97,9%	97,5%	98,7%
3	96,9%	97,8%	99,7%	99,9%
4	97,3%	100,0%	100,0%	100,0%

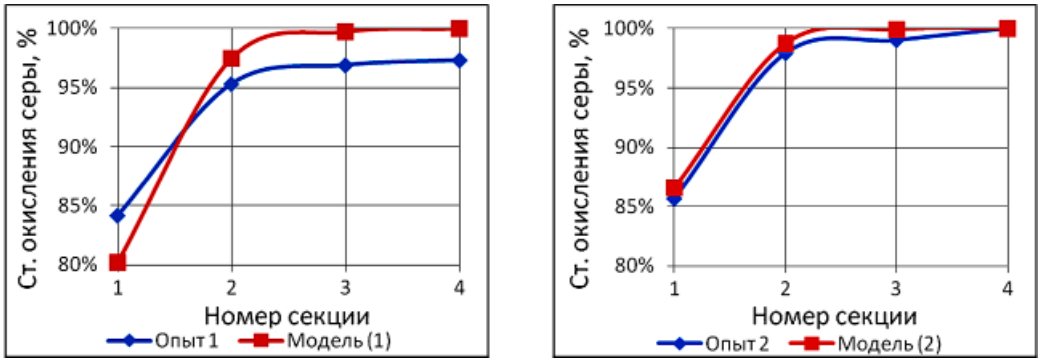


Рис. 3 . Сравнение модели и реальных данных по 1 и 2 опыту

Из представленных выше рисунков и таблицы хорошо видно, что модель достаточно хорошо предсказывает реальную степень окисления серы в ходе непрерывного процесса.

Таким образом, для промышленной реализации данного процесса необходим горизонтальный автоклав рабочим объемом 90 м^3. Внутреннее пространство автоклава разделено на 5 секций, первая из которых имеет удвоенный объем по сравнению с последующими. В автоклаве установлено 6 турбинных мешалок с торцевыми уплотнениями, из них две в первой секции. Кислородно-воздушная смесь подается под каждую мешалку, что обеспечивает хорошие условия для аэрации пульпы. Сюда же вводится холодная вода в количестве, необходимом для снятия избыточного тепла, выделяющегося при окислении сульфидов.

Принципиальная технологическая схема доокисления биокека в кислой среде представлена на рисунке 4:

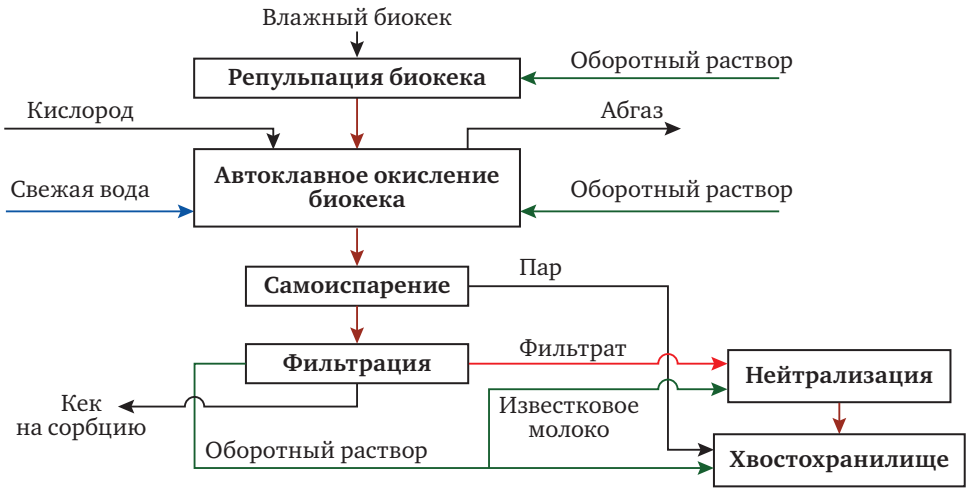


Рис. 4 . Принципиальная технологическая схема доокисления биокека

ЛИТЕРАТУРА

1. A Mintek perspective of the past 25 years in minerals bioleaching / M. Gericke, J.W. Neale, and P.J. van Staden // The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2009, Volume 109, 567–585.

2. How will biomining be applied in future? / C.L. Brierley // Transactions of nonferrous metals society of China. 18, 2008, 1302–1310.

3. Переработка золотоносных руд с применением бактериального окисления в условиях Крайнего Севера / В.К. Совмен, В.Н. Гуськов, А.В. Белый, С.В. Дроздов и др. Новосибирск: Наука, 2007. 144 с.

4. Патент 2256712 РФ, МПК C22B11/08, 03/18. Способ переработки первичных золотосульфидных руд / ЗАО «Полюс».– Заявл. 29.12.2004; Опубл. 20.07.2005.

5. Патент 2275437 РФ, МПК C22B11/08. Способ извлечения золота из упорных золотосодержащих руд / ЗАО «Полюс». – Заявл. 19.04.2005; Опубл. 27.04.2006.

6. Process modifications to the São Bento concentrator of Eldorado Gold / L. Silva, R. Guimaraes, J. Milbourne // Pressure Hydrometallurgy 2004. Proc. Int. Conf. on the use of pressure vessels for metal extraction and recovery. 34th Annual Hydrometallurgy Meeting of CIM. October 23rd–27th. 2004, Banf, Alberta, Canada. P. 781–794.

7. Pilot plant evaluation of a hybrid biological leaching-pressure oxidation process for auriferous arsenopyrite/pyrite feedstocks / I. Dymov, C.J. Ferron, W. Phillips // Pressure Hydrometallurgy 2004. Proc. Int. Conf. on the use of pressure vessels for metal extraction and recovery. 34th Annual Hydrometallurgy Meeting of CIM. October 23rd–27th. 2004, Banf, Alberta, Canada. P. 765–780.

8. Вигдорчик Е.М., Шейнин А.Б. Математическое моделирование непрерывных процессов растворения. – Л.: Химия, 1971.

9. Zhmarin E.E. Mathematical modeling of continuous leaching process in reactor train. In the Proceedings of the 8th International Conference on Environment and Mineral Processing, June 24–26, 2004. VSB – TU OSTRAVA, Czech Republic.

АВТОКЛАВНАЯ ПИЛОТНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ ПО ОКИСЛЕНИЮ СУЛЬФИДНЫХ ФЛОТАЦИОННЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД

С. И. Лях, М. В. Клементьев, Я. М. Шнеерсон

ООО «НИЦ «Гидрометаллургия», г. Санкт-Петербург, Россия

В настоящее время перспективой развития золотодобывающей промышленности России является вовлечение в переработку более сложного по минералогическому и вещественному составу упорного сырья. Значительная часть разведанных запасов золота находится в виде трудновскрываемых сульфидных руд. Извлечение золота при прямом цианировании таких руд остается весьма низким – на уровне 15 %. Причина низкого извлечения в том, что минералы сульфидов и сульфоарсенидов – пирита, арсенопирита и прочих – экранируют тонкодисперсные частички золота.

В мировой практике для переработки упорных золотосодержащих руд нашли основное применение окислительный обжиг, бактериальное и автоклавное выщелачивание. Первые два способа обладают рядом существенных недостатков, к которым можно отнести следующие: выбросы в атмосферу мышьяксодержащих газов и пыли, высокая чувствительность бактерий к химическому составу сырья и условиям проведения окисления и т.д. Наиболее перспективным из гидрометаллургических способов является автоклавное окислительное выщелачивание (АОВ) сульфидных флотоконцентратов, позволяющее повысить извлечение золота до 90–95 %.

Разработка процессов автоклавного окисления золотосодержащего сырья основана на проведении обширных лабораторных исследований, математическом моделировании полученных результатов, выборе оптимальных технологических показателей и их проверке и уточнении в условиях непрерывного процесса.

Для проведения исследований высокотемпературных гидрометаллургических процессов на базе «НИЦ «Гидрометаллургия» (далее НИЦ) в 2008 г. была создана лаборатория, оснащенная современным оборудованием, центром которой является автоклавный участок. В лаборатории установлены автоклавные комплексы периодического действия швейцарских производителей «Buchi» и «Premex». Данные установки характеризуются большим диапазоном возможностей регулирования режимов высокотемпературных процессов.

Лабораторные исследования в автоклавах периодического действия НИЦ позволяют определять влияния различных технологических параметров (температура, давление кислорода, условия перемешивания и т. д.) на основные показатели АОВ. Цель таких исследований – поиск оптимальных технологических режимов АОВ, обеспечивающих максимальное извлечение золота из минерального сырья различного состава. С помощью математического моделирования полученных результатов возможен расчет объема промышленных агрегатов и их производительности. Для этих целей в НИЦ разработана специальная матмодель высокотемпературных процессов. Адекватность модели реальному процессу АОВ подтверждена высокой степенью сходимости расчетных и экспериментальных данных.

Промышленная реализация автоклавного выщелачивания предусматривает проверку и корректировку результатов, полученных на стадии лабораторных исследований в автоклавах периодического действия малого объема, в режиме непрерывных испытаний в многосекционных аппаратах с несколькими перемешивающими устройствами. Главное отличие периодического процесса от непрерывного заключается во времени пребывания частиц в объеме агрегата. Периодический опыт характеризуется фиксированным временем пребывания всех частиц, в непрерывном оно может изменяться от 0 до ∞. Испытания в непрерывном режиме позволяют получить более представительные данные о параметрах окислительного выщелачивания и точнее рассчитать размеры и производительность промышленного автоклава.

Автоклавная пилотная установка

Назначение и устройство

С начала 2010 г. в НИЦ начались работы по проектированию автоклавной пилотной установки (АПУ) и закупке импортных дорогостоящих комплектующих, необходимых для ее реализации. Поскольку большая часть оборудования относится к категории нестандартного из-за маленьких материальных потоков и высоких параметров АОВ, сроки изготовления и поставки некоторых агрегатов достигали 6–8 мес.

После поступления всех деталей начался этап сборки и проверки работы в тестовом режиме всех узлов и аппаратов АПУ. В результате пуско-наладочных работ в феврале-апреле 2011 г. была собрана и запущена уникальная, не имеющая аналогов в мире автоматизированная АПУ (рис. 1) на базе опытного цеха по обогащению руд ОАО «Покровский рудник» в г. Благовещенске.

АПУ состоит из нескольких технологических узлов:

– приготовления пульпы;
– подачи в автоклав и подогрева пульпы;
– подачи воды, реагентов и/или оборотных растворов в автоклав;
– подачи кислорода в автоклав;
– разгрузки пульпы из автоклава;
– разгрузки абгаза из автоклава;
– автоматизированной системы контроля и управления.

Основным агрегатом установки является горизонтальный титановый автоклав (40 л) с 5 перемешивающими устройствами, предназначенный для окислительного выщелачивания сульфидов при температуре 180–230 °С и давлении кислорода 2,4–2,5 МПа (рис. 2). Автоклав снабжен 4 внешними электронагревателями мощностью 8 кВт (1 ТЭН) и 4 кВт (2–4 ТЭН). Корпус автоклава разделен на 4 секции съемными перегородками, первая секция по объему в два раза больше остальных. Каждая секция снабжена перемешивающим устройством, для каждой мешалки предназначен отдельный электродвигатель, который по ременной передаче приводит их в движение. Скорость вращения для всех мешалок одинаковая и изменяется в интервале 0–1500 об./мин.

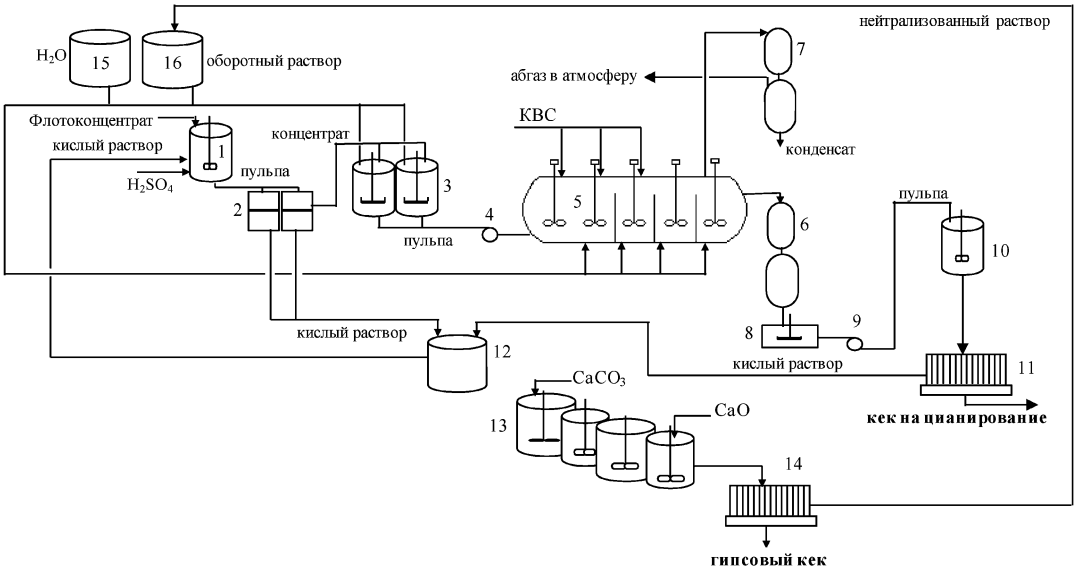


Рис. 1. Схема цепи аппаратов АПУ:
1 – реактор кислотной обработки; 2 – нутч-фильтры; 3 – реакторы репульпации; 4 – насос высокого давления; 5 – горизонтальный автоклав; 6 – сосуды выгрузки пульпы; 7 – сосуды выгрузки абгаза; 8 – приемник пульпы; 9 – насос; 10 – реактор кондиционирования; 11, 14 – фильтр-пресс; 12 – сборник кислых растворов; 13 – реакторы нейтрализации растворов; 15 – сборник дистиллированной воды; 16 – сборник оборотных растворов

На АПУ предусмотрена возможность непрерывной подачи жидких и газообразных реагентов. Пульпа с необходимым соотношением Ж : Т непрерывно подается шнековым насосом «NETZSCH» производительностью 7–25 л./час. Расход контролируется и регулируется расходомером пульпы. Предусмотрена система подогрева пульпы перед автоклавом, которая представляет собой 4 алюминиевых нагревательных элемента, установленных непосредственно на металлическом трубопроводе.

Для окисления используется технический кислород из баллонов. Предусмотрена возможность подачи кислорода только под три мешалки. Обычно кислород подают под первые три мешалки в жидкую фазу, остальные работают по принципу самовсасывающих мешалок. Конструкция кислородных линий и отверстий во всех крышках мешалок позволяет использовать для работы любые конфигурации подачи кислорода как в жидкую, так и в газовую фазу. Расход кислорода под каждую мешалку устанавливается и контролируется индивидуальным расходомером газа BRONKCHORST.

Рис. 2. Горизонтальный автоклав с перемешивающими устройствами

Поддержание заданной температуры в автоклаве осуществляется с помощью подачи «острой» охлаждающей воды в каждую секцию отдельным насосом-дозатором. Обычно окисление 80–90% сульфидов происходит уже в первой секции автоклава, что приводит к большому тепловыделению за счет протекания экзотермических реакций, следовательно, расход охлаждающей воды в ней наибольший. В связи с этим установленные насосы-дозаторы имеют разную производительность по секциям (45, 25, 10 и 4 л./час).

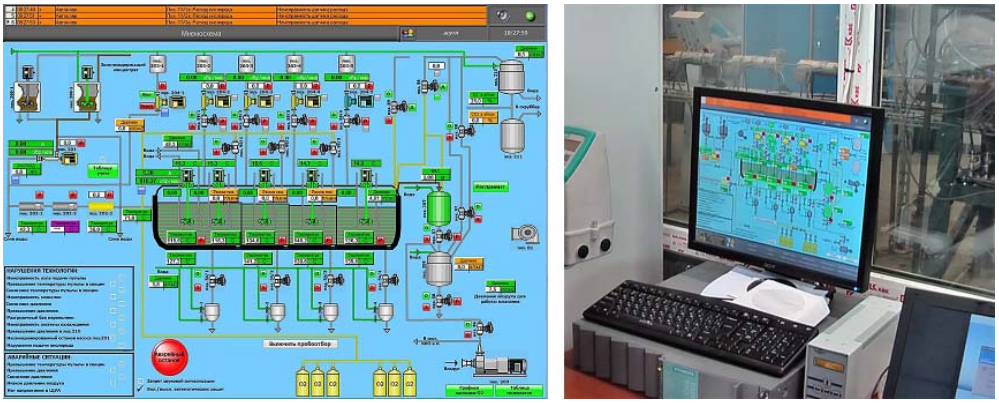
В ходе работы автоклава в непрерывном режиме необходимо постоянно разгружать автоклав для предотвращения возможности его переполнения. Для этих целей предусмотрена система выгрузки пульпы, состоящая из двух титановых сосудов, верхнего (12 л) и нижнего (20 л), и весоизмерительного устройства. Верхний сосуд соединен непосредственно с автоклавом, в ходе работы он находится под постоянным воздействием температуры и давления. Нижний сосуд используется, когда наполнился верхний, сигналом служат показания весоизмерительного устройства. Для этого нижний сосуд заполняют сжатым воздухом или азотом, после чего давление в них уравнивается, и пульпа самотеком перетекает в нижнюю емкость. Нижний сосуд снабжен системой подачи воды в рубашку для охлаждения пульпы.

Система разгрузки абгаза используется в ходе всего опыта. По мере подачи технического кислорода (95–98% O_2) в автоклаве накапливается азот и CO_2, тем самым снижается парциальное давление кислорода и замедляется скорость окисления. Для избежания негативного их влияния и поддержания давления на заданном уровне регулировочным клапаном избыточные газы сбрасываются в линию выгрузки абгаза, состоящую из двух сосудов. Верхний сосуд снабжен системой подачи воды в рубашку для охлаждения горячих газов и пара. Пар конденсируется на его внутренних стенках и стекает в приемник конденсата (нижний сосуд).

Остальное технологическое и контрольно-измерительное оборудование обеспечивает работу автоклава в непрерывном режиме в заданных технологических условиях, а также фиксацию результатов испытаний.

Управление АПУ

Для обеспечения безопасности обслуживающего персонала АПУ имеет высокую степень автоматизации контроля и управления ходом технологического процесса в дистанционном, ручном и автоматическом режимах. Управление процессом осуществляет оператор (квалифицированный технолог, имеющий необходимые допуски и разрешения) с персонального компьютера (рис. 3б), находящегося за пределами автоклавной. На экран монитора выведена графическая система управления – мнемосхема (рис. 3а). На мнемосхеме в режиме реального времени отображаются основные численные значения технологических показателей процесса.



а *б*

Рис. 3. Управление АПУ
а) Мнемосхема; *б*) Рабочее место оператора (технолога)

Оператор перед началом работы убеждается в исправности всего контрольно-измерительного оборудования и работы автоматической системы управления (АСУ), проверяет адекватность отражения на мнемосхеме всех параметров (состояние оборудования, режим управления КИП и А и т. д.). Все оборудование находится в выключенном стоянии (ручной режим). Для включения какого-лидо прибора или агрегата оператор включает его по месту, на экране монитора отображается – оборудование находится в режиме ожидания. При нажатии на мнемосхеме на графическое изображение прибора появляется окно его параметров, в котором можно вносить изменения перед началом и по ходу его работы.

Перед запуском оператор задает всему контрольно-измерительному оборудованию численные значения их параметров (уставки) в зависимости от конкретного технологического режима и меняет режим управления с ручного на автоматический. В штатном режиме работы установки контроль за ходом процесса осуществляет АСУ. Оператор вмешивается в управление процессом при сбое технологического режима с целью изменения определенных параметров или при возникновении нештатной ситуации.

При нарушении технологии и возникновении аварийной ситуации АСУ выдает звуковой сигнал с его отображением на мнемосхеме (поле в нижней левой части монитора). Данные ситуации могут возникать при остановке или поломке агрегатов или КИП. Оператор предпринимает квалифицированные меры к их устранению или принимает решение о завершении процесса. Порядок действий в таких ситуациях четко прописан в соответствующих инструкциях.

Испытания и работа АПУ

Первые испытания работы АПУ по высокотемпературному выщелачиванию начались в апреле 2011 г. на концентратах месторождения «Пионер». По результатам лабораторных исследований установлено, что эти концентраты не являются сложным сырьем для автоклавного выщелачивания, извлечение золота находилось на высоком уровне – 97–99 %. С точки зрения отработки высокотемпературного выщелачивания данное сырье являлось оптимальным.

Первые попытки проведения экспериментов осложнялись в основном механическими проблемами и отсутствием опыта работы большинства сотрудников НИЦ на сложном уникальном оборудовании. Узким местом установки на первом этапе стали подшипники перемешивающих устройств. Проектом изначально было предусмотрено использование для центровки валов мешалок открытых керамических подшипников качения без нанесения смазки. Подшипники данного типа не выдерживали больших температурных воздействий и сильного механического износа, разрушались по ходу опыта с повреждением титановых валов.

Решение этой проблемы заняло около месяца. За это время на АПУ в условиях высоких температур (200–225 °С) и давления (3,0–3,3 МПа) было протестировано несколько типов подшипников, включая графитовые подшипники скольжения. В качестве основных подшипников (нижняя пара) выбраны керамические с сепаратором, которые используются в комплекте с металлическими (верхняя пара) с использованием смазки на основе фторопластовых полимеров. Модернизация подшипниковых узлов позволила значительно повысить срок их работы до 70–80 ч.

Одновременно с этой проблемой приходилось решать ряд других. Проектная конфигурация перемешивающих устройств при проектном уровне заполнения автоклава пульпой и подаче кислорода в газовую фазу не обеспечивала требуемой скорости окисления сульфидов.

В мае 2011 г. в НИЦ была изготовлена модель секции пилотного автоклава в натуральную величину с моделированием формы перемешивающего устройства и прочих элементов, работающих внутри автоклава. Проведены лабораторные исследования по изучению аэрационных характеристик перемешивающих устройств пилотного автоклава с визуальной оценкой условий перемешивания и количественным определением их «сульфитных» чисел в зависимости от скорости вращения вала, уровня заполнения, расположения перемешивающих устройств, способа подачи газа.

Снижение диффузионных ограничений по подводу кислорода в реакционную зону окисления для нашего пилотного автоклава может достигаться при следующих условиях:

- уровень заполнения 1 и 2 секций одинаковый, пространство секций объединено через отверстие в перегородке;
- скорость вращения мешалок – 800–850 об./мин.;
- первые три мешалки двухъярусные (верх – турбинка, низ – импеллер), 4 и 5 мешалки – одноярусные (импеллер);
- подача кислорода под первые 3 мешалки в жидкую фазу, 4 и 5 мешалки – самовсос.

Решение механических проблем в июле-августе 2011 г. давало возможность проведения экспериментов в стабильных технологических режимах и получения корректных результатов. При выщелачивании сульфидных флотоконцентратов месторождения «Пионер» в непрерывном режиме достигнута высокая степень разложения сульфидов (98–99 %), при содержании сульфидной серы в исходных концентратах 10–25 %. Показано, что ей соответствует высокая степень извлечения золота из кеков автоклавного выщелачивания – на уровне 97–99 %.

Высокие показатели по извлечению золота (более 95 %) достигались при условиях отличающихся от рассчитанных по матмодели. Прежде всего это касается отношения Ж : Т на загрузке и, как следствие, времени пребывания частиц в автоклаве. Ж : Т пульп пилотного автоклава было существенно меньше расчетных значений, 4–5 против 6–7. Это обусловлено несоответствием тепловой модели пилотного автоклава промышленному агрегату. Ввиду значительных потерь тепла и, как следствие этого, меньшего разбавления охлаждающей водой автоклавные пульпы получались значительно более густыми, а растворы – концентрированными, нарушался материальный баланс процесса, изменялся состав продуктов выщелачивания. Время пребывания частиц в пилотном автоклаве было в 1,2–1,5 раза больше, чем в промышленном. Потери тепла пилотного автоклава, рассчитанные по матмодели, могли достигать 20–40 %. Основные теплопотери пилотного автоклава: потери излучением через стенки металлоконструкций, с сбрасываемым абгазом, с охлаждающей водой подшипниковых узлов перемешивающих устройств и с выгружаемой пульпой.

Для возможной компенсации теплопотерь и увеличения потока «острой» воды до расчетных значений Ж : Т на загрузке были предприняты следующие мероприятия:

– теплоизоляция корпуса автоклава и верхнего сосуда выгрузки пульпы;
– подогрев «острой» воды до 90–95 °С;
– подогрев пульпы на входе до 110–120 °С;
– поддержание температуры внешних электронагревателей в ходе всего опыта на уровне 200–250 °С.

В январе-феврале 2012 г. комплекс этих мероприятий позволил стабильно поддерживать соотношение Ж : Т на загрузке на уровне расчетных значений, материальный баланс АОВ стабилизировался.

За один год эксплуатации удалось четко наладить методику работы на АПУ, включающую: подготовку сырья (доизмельчение, декарбонизация, отмывка от водорастворимых хлоридов), высокотемпературное выщелачивание сульфидных флотоконцентратов различного химического состава, проборазделку, сгущение и фильтрацию пульп после АОВ, цианирование кеков автоклавного выщелачивания, нейтрализацию пульп и растворов АОВ. Сотрудники НИЦ совместно с персоналом Опытного цеха ОАО «Покровский рудник» приобрели практические навыки и большой опыт работы на уникальном оборудовании.

В настоящее время на АПУ проводятся полупромышленные испытания по окислению сульфидных флотоконцентратов м/р «Маломыр». Показано, что в условиях приближенных к проектным извлечение золота достигает стабильно высоких показателей – на уровне 90 %.

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ПОТЕРЬ ЗОЛОТА ПРИ АВТОКЛАВНОМ ОКИСЛЕНИИ И ПОСЛЕДУЮЩЕМ ЦИАНИРОВАНИИ КОНЦЕНТРАТОВ ДВОЙНОЙ УПОРНОСТИ

И. В. Фоменко, М. А. Плешков, Л. В. Чугаев, Я. М. Шнеерсон

ООО «НИЦ «Гидрометаллургия», г. Санкт-Петербург, Россия

Аннотация

Объектом исследований служил упорный углистый золотосодержащий концентрат, получаемый из руд одного из отечественных месторождений. Установлено, что содержащееся в концентрате углистое вещество практически не проявляет сорбционной активности по отношению к золотоцианистому комплексу. После автоклавного окислительного выщелачивания (АОВ) оно также остается пассивным. В процессе АОВ часть вскрываемого золота образует с хлорид-ионами комплексы и сорбируется на углистом веществе, не извлекаясь при последующем цианировании. Основными факторами, влияющими на степень развития этого процесса, являются степень окисления материала, соотношение Fe^{+3}/Fe^{+2}, температура и концентрация хлорид-иона. Показано, что снижение кислотности приводит к снижению концентрации Fe^{+3} в растворе и уменьшению негативного влияния хлорид-иона.

Введение

В упорных сульфидных золотосодержащих рудах часто большая часть золота тесно ассоциирована с сульфидными минералами, что является причиной его низкого извлечения в цианистом процессе. При их непосредственном цианировании извлечение золота обычно не превышает 10–30 %. Присутствие природного органического вещества нередко дополнительно затрудняет выделение золота вследствие своей сорбционной активности по отношению к цианидному комплексу *Au(I),* в этом случае принято говорить о двойной упорности сырья.

Золотосульфидные руды обычно хорошо поддаются обогащению гравитационными и флотационными методами, что позволяет сконцентрировать сульфидные минералы и вывести часть органического углерода в хвосты. Однако полностью разделить органический углерод и золотосодержащие сульфиды зачастую не удается, в результате приходится перерабатывать концентраты двойной упорности.

В промышленной практике для выделения золота из таких материалов успешно зарекомендовали себя три метода разрушения сульфидов с последующим цианированием образующегося остатка: автоклавное окислительное выщелачивание (АОВ), биоокисление и обжиг [1, 2]. Среди них автоклавное окисление – это одна из наиболее эффективных технологий, которая нашла широкое применение за рубежом, а в последние годы активно развивается в России.

В ходе автоклавного окисления происходит разрушение кристаллической решетки сульфидных минералов, золото высвобождается и становится доступным для цианирования. В оптимальных условиях его извлечение из остатков автоклавного вскрытия может достигать 98–99 %. Однако, во многих случаях при автоклавном выщелачивании концентратов двойной упорности цианирование остатков дает заметно меньшие извлечения золота. Имеющиеся литературные данные показывают, что это снижение связано с одновременным присутствием органического углерода и хлоридов в пульпе АОВ [3–7].

В настоящей работе представлены результаты изучения механизма формирования потерь золота при автоклавном окисления сырья двойной упорности. В качестве сырья использовали концентрат флотационного обогащения золотосульфидной руды, содержащей органический углерод, химический состав которого представлен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав концентрата

Содержание основных компонентов, % масс.					
Au, г/т	S (общая)	S (сульфидная)	Fe	As	C (органический)
24,3	23,5	23,3	25,7	9,19	1,20

Экспериментальная часть

Для подготовки к автоклавному вскрытию пробы концентрата измельчали в планетарной мельнице «Pulverizette» до крупности 90 % меньше 40 мкм. Измерение размера частиц проводили на лазерном анализаторе крупности «Analysette 22». Измельченную пробу распульповывали в воде до содержания твердого 20 % и проводили обработку разбавленным раствором серной кислотой для удаления карбонатов до достижения значения pH 1,8–2,0. Полученную пульпу фильтровали, кек промывали водой на фильтре.

Промытый кек распульповывали в дистиллированной воде (в отдельных случаях с добавкой заданного количества хлорида калия) до заданного содержания твердого. Автоклавное выщелачивание проводили в титановом автоклаве фирмы *Büchi* (Швейцария) емкостью 1,1 дм^3, снабженном нагревательной рубашкой и имеющем турбинную мешалку с переменным числом оборотов. Температура пульпы поддерживалась постоянной с помощью системы автоматического регулирования с точностью ± 0,5 градуса. Автоклав оснащен контрольно-измерительной аппаратурой фирмы *Bronkhorst* (Голландия) – регулятором давления и расходомером для измерения расхода кислорода. Регулятор поддерживает постоянное давление путем подачи в автоклав кислорода. Мгновенный расход подаваемого кислорода непрерывно измеряется расходомером и при помощи программы пересчитывается на суммарный расход по опыту. Для получения заданной степени окисления материала проводили окисление с ограничением суммарного расхода кислорода в автоклав. Фактически полученную степень окисления рассчитывали по анализу автоклавного кека на содержание сульфидной серы.

Окисленную пульпу охлаждали до температуры 95 °С и проводили кондиционирование (перемешивание) в течение 2 часов для стабилизации состава твердой фазы. Полученную пульпу фильтровали, кек промывали на фильтре, репульпировали водой и использовали в дальнейших экспериментах.

Извлечение золота из автоклавных остатков оценивали по результатам стандартного лабораторного сорбционного цианирования с использованием в качестве сорбента анионита АМ-2Б. Золото в хвостах цианирования определяли пробирным анализом.

Известно, что природный органический углерод проявляет высокую сорбционную активность к цианистому комплексу золота (прег-роббинг). Явление прег-роббинга при цианировании углистых материалов заставило исследователей искать способы для количественной оценки этого явления. Однако, большое разнообразие исследуемых материалов по содержанию золота, химическому составу, содержанию, природе и активности углистого вещества затрудняет создание универсальной методики для количественной оценки прег-роббинга. В настоящее время предложено несколько методов оценки прег-роббинга [2, 3, 8, 9].

В настоящей работе для оценки сорбционной активности органического углерода в пробах использовали комплексную методику, условия которой были подобраны так, чтобы минимизировать влияния собственного цианируемого золота и обеспечить воспроизводимость в лабораторных условиях. Для этого с каждой пробой исследуемого образца проводили три параллельных теста:

1. Непосредственное цианирование материала (схема теста представлена на рисунке 1а), которое позволяет оценить совместно влияние прег-роббинга и переход в раствор собственного золота из материала.
2. Стандартное сорбционное цианирование материала с использованием анионита АМ-2Б в качестве сорбента. Эти данные использовали в качестве точки отсчета для оценки прег-роббинга, полагая, что собственная сорбционная активность материала полностью подавлена избытком анионита. Схема теста аналогична представленной на рисунке 1а и отличается от нее только добавкой анионита в пульпу до начала цианирования.

3. Цианирование пробы тестируемого материала с добавкой золотоцианистого раствора после удаления золота, растворимого в сульфите натрия (схема теста представлена на рисунке 1б). Известно, что в сульфите растворяется только окисленное золото [10]. Проведенное исследование показало, что в изучаемых автоклавных остатках до 80% золота растворяется в сульфите, то есть находится в окисленной форме. Таким образом, сульфитная обработка позволяет избавиться от 70–80% золота, содержащегося в остатках АОВ, и тем самым нивелировать влияние цианирования собственного золота на показатели прег-роббинга.

По результатам тестов рассчитывали количественные показатели сорбционной активности $ПР_{SP}$ (схема 3):

$$ПР_{SP} = Au_{SP} - Au_{RIL,} \quad (1)$$

где $ПР_{SP}$ – показатель сорбционной активности по тесту с добавкой золотоцианидного раствора, %; Au_{SP} – золото, оставшееся в кеке в тесте с добавкой золотоцианидного раствора, %; Au_{RIL} – золото, оставшееся в кеке после стандартного сорбционного цианирования, %; и $ПР_{CN}$ (схема 2)

$$ПР_{CN} = Au_{CN} - Au_{RIL} \quad (2)$$

где $ПР_{CN}$ – показатель сорбционной активности по тесту с непосредственным цианированием, %; Au_{CN} – золото, оставшееся в кеке после прямого цианирования, %; Au_{RIL} – золото, оставшееся в кеке после стандартного сорбционного цианирования, %.

На значение $ПР_{CN}$ оказывает значительное влияние количество свободного доступного цианированию золота, поскольку масса золота, сорбированного на углистом веществе, зависит от концентрации золота в растворе. Показатель $ПР_{SP}$ свободен от этого недостатка, так как большая часть доступного для цианирования золота удалена в результате сульфитной обработки, а далее в растворе создается одинаковая концентрация золота путем добавки золотоцианистого раствора.

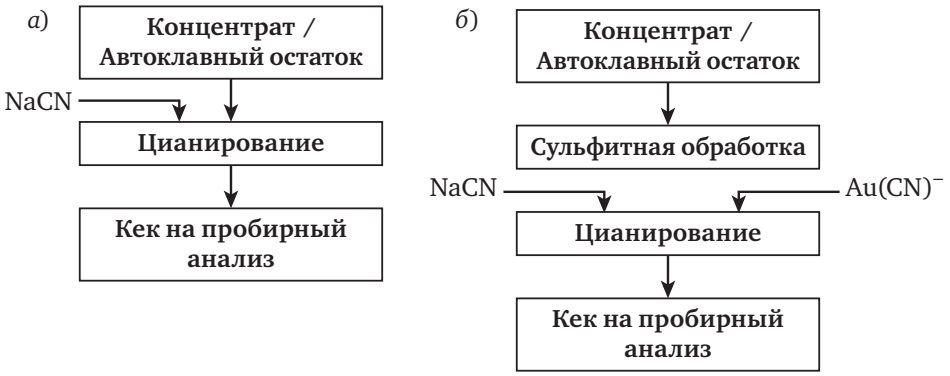


Рис. 1. *а*) схема непосредственного цианирования материалов;
б) схема с добавкой золотоцианидного раствора после удаления золота, растворимого в сульфите натрия

Результаты и их обсуждение

Исследование сорбционной активности углистого вещества

Изучение автоклавного вскрытия концентратов двойной упорности показало, что помимо наличия органического углерода, наиболее значимый фактор, влияющий на извлечение золота при цианировании автоклавных остатков – это концентрация хлорид-ионов в пульпе АОВ. Поэтому в настоящей работе сравнение сорбционной активности было выполнено для автоклавных остатков, полученных при АОВ как с добавками хлоридов (25 мг/дм^3), так и без них (отмытый флотоконцентрат, распульпованый в дистиллированной воде).

Очевидно, что продолжительность АОВ должна оказывать влияние на состояние углистого вещества в автоклавном остатке. В связи с этим тестировались также кеки автоклавного окисления, полученные при различной продолжительности автоклавного окисления. Согласно этим соображениям были проведены опыты, условия которых даны в таблице 2.

Результаты этих опытов (табл. 3) показывают, что в пределах погрешностей эксперимента обе методики тестирования сорбционной активности образцов автоклавных остатков дают сходные результаты. Наблюдаемая сорбционная активность углистого вещества по отношении к золотоцианистому комплексу оказывается низкой как до, так и после вскрытия.

Таблица 2

Режимы автоклавного выщелачивания концентратов, использованные при изучении влияния условий АОВ на сорбционную активность автоклавных остатков

№	Ж:Т	t, °C	P_{O_2}, атм.	Продолжительность, мин.			Добавка Cl^-, мг/дм^3	Выход остатка, %
				вскрытия	переокисления	кондиционирования		
1	6,3	225	7,3	6	0	0	0	83,7
2	6,3	225	7,3	12	0	0	0	90,3
3	6,3	225	7,3	12	20	0	0	94,5
4	6,3	225	7,3	12	20	120	0	65,2
5	6,3	225	7,3	12	20	120	25	56,9

Таблица 3

Результаты сравнительного тестирования сорбционной активности кеков автоклавного выщелачивания, полученных в различных условиях

Шифр опыта	Исходный концентрат	Опыт 1**	Опыт 2**	Опыт 3**	Опыт 4**	Опыт 5**
Исходный кек *	100%	100%	100%	100%	100%	100%
Золото в кеке после RIL (Au_{RIL})	91%	33%	9%	9%	7%	28%
Золото в кеке после цианирования без сорбента (Au_{CN})	91%	35%	20%	16%	20%	37%
Золото в кеке после обработки сульфитом, а затем цианирование с добавкой золота (Au_{SP})	95%	40%	18%	15%	13%	28%
Добавка золота	206%	221%	216%	214%	223%	222%
Показатель $ПР_{SP}$	4%	7%	9%	6%	6%	0%
Показатель $ПР_{CN}$	0%	2%	10%	7%	13%	9%

*В таблице все показатели пересчитаны в % относительно количества золота в исходном кеке.
** Условия АОВ см. таблицу 2.

Показатели $ПР_{SP}$ и $ПР_{CN}$ показывают, что исходный флотационный концентрат проявляет минимальную сорбционную активность к золотоцианидному комплексу. Причиной низкой сорбционной активности органических компонентов в исходном флотоконцентрате, очевидно, является их малая доступность действию цианистого раствора из-за того, что вследствие тонкого взаимного прорастания частицы сульфидов и породы экранирует большую часть углистого вещества.

Для автоклавных остатков показатели $ПР_{SP}$ и $ПР_{CN}$ несколько выше, однако, так же остаются на низком уровне. Это, вероятно, связано с тем, что либо присутствующее в данном материале органическое вещество по своей природе не проявляет сорбционной активности, либо оно успевает потерять основную часть своей сорбционной активности вследствие окисления поверхности в процессе АОВ. Ограниченная точность тестирования не позволяет определить разницу в сорбционной способности у автоклавных остатков с различной степенью окисления поверхности углистого вещества.

Таким образом, явлением прег-роббинга нельзя объяснить причины значительных потерь золота в автоклавной технологии переработки концентратов двойной упорности. Наблюдаемая картина зависимости извлечения золота при сорбционном цианировании и тестировании сорбционной активности от наличия хлорид ионов доказывает, что механизм формирования потерь золота в процессе сорбционного цианирования автоклавных остатков не связан с прег-роббингом, а носит иной, более сложный характер.

Изучение влияния степени окисления материала

Дальнейшие исследования были направлены на изучение влияния условий автоклавного выщелачивания на потери золота. В ряде работ [3–5] отмечается, что среди причин этих потерь особое место занимают степень окисления сульфидов и присутствие в жидкой фазе автоклавной пульпы хлорид-ионов.

Источником хлорид-ионов в автоклавном производстве могут быть природная вода, оборотные растворы и сам концентрат. Хлорид может входить в решетку силикатов, апатита и других минералов, входящих в состав концентрата. При автоклавном выщелачивании эти минералы частично разлагаются, загрязняя раствор хлорид-ионами.

Опыты, проведенные на дистиллированной воде, показали влияние степени окисления сульфидов в процессе АОВ на извлечение золота при последующем цианировании. Как и следовало ожидать, извлечение золота минимально из исходного неокисленного концентрата – 8%. При окислении ~ 50% сульфидов оно возрастает до 67, при полном окислении – до 90–92%. Добавка же в процесс АОВ 25 мг/дм^3 хлорид-ионов при полном окислении сульфидов снижает извлечение золота с 90–92 до 72%.

Многие авторы считают, что при автоклавном окислении сульфидных концентратов и руд возможно также частичное окисление содержащегося в нем золота. Окислителем золота некоторые авторы называют кислород [11], другие – железо (III) [4], в этом случае кислород необходим только для поддержания высокой концентрации Fe^{+3}. Все авторы сходятся на том, что для эффективного окисления золота необходимо присутствие в растворе ионов Cl^-. Известно, что Cl^- образует устойчивые комплексы с Au(I) и Au(III).

За счет образования комплексов потенциал окисления золота в присутствии Cl^- значительно снижается. С увеличением температуры устойчивость комплексов $AuCl_4^-$ и $AuCl_2^-$ растет, что еще сильнее снижает потенциал окисления золота [11]. Предполагается, что механизм потерь золота заключается в том, что окисленное золото в виде хлоридных комплексов сорбируется на углистом веществе, восстанавливается до Au^o и в таком состоянии не растворяется при последующем цианировании.

В отсутствии восстановителей, таких как пирит и арсенопирит, практически все железо в растворе находится в трехвалентном виде, вследствие чего окислительно-восстановительный потенциал раствора значительно возрастает. Таким образом, в конце автоклавного окисления создаются условия для перехода золота в раствор.

Для уточнения условий, при которых происходит окисление золота, были проведены опыты АОВ с различной степенью окисления сульфидов. Эксперименты проводились на том же материале, что и при исследовании прег-роббинга. Результаты этих опытов показаны в таблице 4 и на рисунке 2.

Видно, что при степени окисления 70% низкое извлечение золота связанно с неполным разложением сульфидного материала и не зависит от присутствия хлорид иона.

При степени окисления 90% появляются различая между опытами с добавкой Cl^- и без нее. В опыте с добавкой Cl^- извлечение золота на 3,2% ниже, чем без добавки. Это свидетельствует о том, что при такой степени окисления сульфидов уже начинает действовать механизм переноса золота на углистое вещество.

При окислении 99% сульфидов в отсутствии восстановителей этот процесс заметно ускоряется. Извлечение золота снижается с 90 до 75,5%.

Таблица 4

Влияние степени окисления сульфидов и добавок хлорид-ионов на извлечение золота при последующем цианировании

№	Добавка хлорид-ионов, мг/дм^3	Продолжительность окисления, мин.	Расход кислорода, нл/кг	Степень окисления сульфидов, %	Извлечение золота, %
6	0	7	260	70	79,1
7	20	8,1	261	70	77,9
8	0	11,1	320	91	90,1
9	20	11,1	320	91	86,9
10	0	13,8	347	99	89,0
11	20	14	343	99	75,5

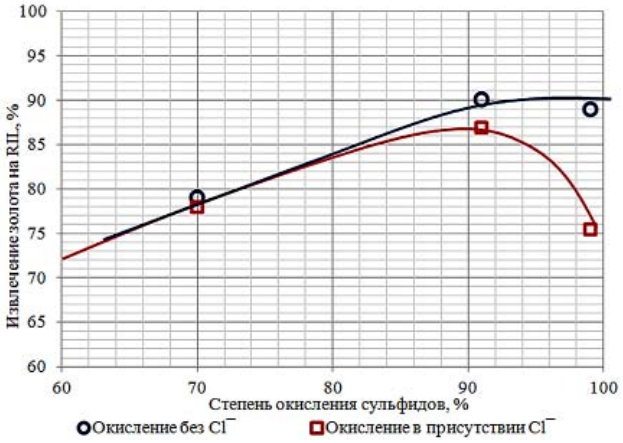


Рис. 2. Зависимость извлечения золота от степени окисления материала и присутствия хлорид-иона в растворе

Были проведены аналогичные опыты АОВ с другими отечественными концентратами (в настоящем сообщении не рассматриваются), не содержащими органического углерода ($C_{орг.}$<0,2%). Эти опыты показали высокое извлечение золота даже при добавках хлорид-ионов до 200 мг/л. Это доказывает, что необходимыми факторами для проявления рассматриваемого механизма потерь золота являются присутствие в растворе ионов Cl^- и органического углерода в концентрате.

Представляет интерес вопрос о том, в какой момент происходит взаимодействие между растворенным золотом и органическим углеродом:

– либо непосредственно в процессе окисления и перехода золота в раствор оно сорбируется углистым компонентом;

– либо в процессе охлаждения пульпы окислительные условия резко уменьшаются, стабильность хлоридных комплексов уменьшается и потенциала системы становится не достаточно для удержания золота в растворе. При этом золото восстанавливается на поверхности органического углерода, который можно рассматривать как один из немногих восстановителей, оставшихся в пульпе после автоклавного окисления.

Влияние кислотности автоклавного раствора на извлечение золота

Так как наличие кислорода и высокая конечная степень окисления материала являются неотъемлемыми требованиями АОВ, то воздействовать на потери золота можно только изменением состава раствора. Очевидно, что для снижения окислительно-восстановительного потенциала раствора необходимо уменьшить концентрацию свободного Fe^{+3}. Добиться этого можно путем уменьшения кислотности раствора.

Таблица 4

Влияние промежуточной нейтрализации автоклавной пульпы на извлечение золота

№	Первый этап, окисление до 70%			Второй этап, окисление до 100%			Выход кека на АОВ, %	Выход кека на цианировании, %	Извлечение золота, %
	Продолжительность, мин.	Удельный расход кислорода, нл/кг ф.к.	Расход известняка, г/кг ф.к.	Продолжительность, мин.	Удельный расход кислорода, нл/кг ф.к.	Содержание Cl^-, мг/л			
12	7	257	230	6	110	6,6	102,9	100,4	93,2
13	8	257	230	8	128	20,9	108,0	98,4	89,0

Для исследования возможности такого воздействия на процесс был проведен ряд экспериментов с добавкой известняка в автоклавную пульпу. Методика опытов автоклавного окисления была аналогична описанной выше. Отличие заключалось в том, что по достижении 70% степени окисления материала (что определялось по расходу кислорода) подачу кислорода останавливали и охлаждали автоклав до 80°С. Затем в него добавляли расчетное количество известняка для нейтрализации 80% кислоты. После 30-минутной выкрутки автоклав снова герметизировали, нагревали до рабочей температуры 225°С, подавали кислород и проводили процесс до полного окисления. Завершение эксперимента вели по обычной схеме.

Из таблицы 4 видно, что добавка известняка повышает извлечение золота. Даже в эксперименте 12, который проводился без добавки хлорида, извлечение увеличилось на 3% по сравнению с опытом 10, проведенным без промежуточной нейтрализации. Повышение извлечения показывает, что достигаемое добавкой известняка снижение кислотности раствора заметно подавляет негативное влияние хлорида, содержащегося непосредственно в концентрате.

В эксперименте 13, проведенном с добавкой хлорида, было получено извлечение золота на 14% выше, чем в аналогичном опыте 11, проведенном с такой же добавкой хлорида, но без промежуточной нейтрализации раствора. Этот результат показывает, что снижением кислотности раствора удается практически полностью избавиться от отрицательного влияния хлорида.

Примером использования известняка для снижения кислотности пульпы в промышленном масштабе может служить завод Macraes [5, 6]. На этом заводе в автоклав подают смесь углисто-сульфидного концентрата с известняком, тем самым снижая кислотность раствора на протяжении всего процесса.

Следует, однако, учитывать, что подача известняка непосредственно в процессе окисления имеет и ряд отрицательных моментов: происходит образование настылей на внутренних конструкциях автоклава [5], из-за выделения CO_2 снижается степень использования кислорода [6].

Выводы

В результате проведенного исследования было показано, что углистое вещество не проявляет сорбционной активности к золотоцианистому комплексу как до автоклавного окисления материала, так и после него. Непосредственно в автоклавных условиях золото активно сорбируется на углистом веществе в виде хлоридного комплекса. Выявлены необходимые условия для растворения золота в автоклавных условиях – высокая степень окисления материала, высокое соотношение Fe^{+3}/Fe^{+2} и высокая температура. Показано, что снижение кислотности приводит к уменьшению негативного влияния хлорид-иона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов / С.С. Набойченко, Я.М. Шнеерсон, Л.В. Чугаев, М.И. Калашникова. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2008. Т. 1. 376 с.

2. McMullen J., Thomas K.G. Gold roasting, Autoclaving or Bio-Oxidation Process Selection Based on Bench-Scale and Pilot Plant Test Work and Costs. Mineral processing plant design, practice, and control proceedings, 2002. Pp. 214–216.

3. Simmons G.L. Pressure oxidation process development for treating carbonaceous ores at Twin Creeks // Proc. Randol Gold Forum'96. Randol Int., Golden, Colorado, 1996. P. 199–208.

4. G.L. Simmons et al. Pressure Oxidation Problems and Solutions: Treating Carbonaceous Gold Ores Containing Trace Amounts of Chloride (Halogens) // Mining Engineering, 1998, vol. 50 (1), pp. 69–73.

5. Giraudo T.S., Cadzow M.D., Lunt D.J., Quaife T.W. Design and commissioning of the Macraes pressure oxidation circuit // Minproc Limited – Gold & Silver Forum 2000. P. 197–205.

6. La Brooy S.R., Cadzow M.D., Giraudo T.S. Start up of pressure oxidation at Macraes Gold Project // Proc. SME Annual Meeting. 2000 Feb 28 – March 1. Salt Lake City. Littleton: SME, 2000.

7. Некоторые особенности автоклавного вскрытия углистых золотосодержащих руд и концентратов / Я. М. Шнеерсон, Л. В. Чугаев, М. А. Плешков // Цветные металлы. 2011. № 3. С. 62–67.

8. Miller J. D., Wan R.– Y., Diaz X. Preg-robbing gold ores // Advances in gold ore processing (developments in mineral processing) / under ed. M. D. Adams, B. A. Wills. Elsevier, 2005. P. 937–972.

9. Болотова Л. С., Романенко А. Г. Технологии RIP/RIL/RIS в гидрометаллургии золота // Обогащение руд. 2006, № 5. С. 12–15.

10. Чугаев Л. В., Корженевская М. М. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1972. № 5. С. 57–62.

11. Qing Liu J. and Nicol M. J. Thermodynamics and kinetics of the dissolution of gold under pressure oxidation conditions in the presence of chloride // Canadian Metallurgical Quarterly. Vol. 41, No 4, 2002. Pp. 409–416.

ОСОБЕННОСТИ АВТОКЛАВНОГО ВСКРЫТИЯ УПОРНЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ СЕРЫ

А. В. Маркелов, А. С. Богинская, Л. В. Чугаев, Я. М. Шнеерсон

ООО «НИЦ «Гидрометаллургия», г. Санкт-Петербург, Россия

Рассмотрена возможность переработки высокосернистых концентратов автоклавными методами. Изучено влияние различных параметров выщелачивания (температуры, давления), а также предварительной обработки (измельчения) на кинетику процесса автоклавного окисления. Изучена природа процесса кондиционирования автоклавных пульп, показана целесообразность проведения этой операции.

Введение

В последнее время все большее распространение получают гидрометаллургические методы вскрытия упорного золотосодержащего сырья – автоклавный и бактериальный. Их достоинствами являются отсутствие газовых выбросов и перевод мышьяка в относительно безвредный арсенат железа, который можно складировать в обычных хвостохранилищах. Оба метода имеют близкие капитальные и эксплуатационные затраты, однако бактериальный метод более чувствителен к минералогическому составу сырья и не всегда обеспечивает достаточно высокое извлечение золота. Поэтому в мировой практике все более широкое распространение получает автоклавный метод.

Исходный материал

Объектом исследования являлась проба упорного золотосодержащего сульфидного концентрата, полученного флотационным обогащением руды одного из отечественных месторождений. Химический состав флотоконцентрата представлен в таблице 1. Основными золотосодержащими минералами являются арсенопирит и пирит. Расчетное содержание арсенопирита составляет 7,3 %, пирита – 49 %.

Таблица 1

Химический состав исходного флотоконцентрата

Содержание компонентов, %														Au, г/т
Al	As	Fe	S	$S(SO_4^{2-})$	Ca	Zn	Si	Mg	Sb	Mn	Ni	Na	K	
1,9	3,4	28,9	29	1,5	2,2	0,04	8,1	1,4	0,5	0,05	0,14	0,15	0,64	28,7

Крупность исходного флотоконцентрата определялась на лазерном анализаторе фирмы Fritsch Analysette 22 Compact. Данные гранулометрического анализа показали, что концентрат достаточно мелкий, P_{80} = 15 мкм, поэтому в большинстве опытов материал не доизмельчали.

Высокотемпературное (200–230 °С) автоклавное окисление пирита и арсенопирита протекает с образованием сульфат-иона [1]:

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O = 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 \quad (1)$$

$$4FeAsS + 13O_2 + 6H_2O = 4FeSO_4 + 4H_3AsO_4 \quad (2)$$

При более низких температурах возможно частичное окисление с образованием элементарной серы:

$$FeAsS + 2O_2 + 2H_2O = [FeAsO_4 \cdot 2H_2O] + S \quad (3)$$

Образующийся сульфат железа (II) окисляется до сульфата железа (III):

$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2SO_4 = 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O. \quad (4)$$

При высоких температурах активно протекает гидролиз ионов железа (III) с образованием основного сульфата, ярозита и оксида железа:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O = 2Fe(OH)SO_4 + H_2SO_4 \quad (5)$$

$$3Fe_2(SO_4)_3 + 14H_2O = 2H_3O \cdot Fe_3(SO_4)_2(OH)_6 + 5H_2SO_4 \quad (6)$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O = Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 \quad (7)$$

Осаждается также часть мышьяка:

$$2H_3AsO_4 + Fe_2(SO_4)_3 = 2FeAsO_4 + 3H_2SO_4 \quad (8)$$

По сравнению с другими соединениями мышьяка арсенат железа считается наименее токсичной формой, и складирование хвостов, содержащих арсенат железа, допускается в обычных хвостохранилищах.

Основной сульфат железа и гидроксоний ярозит не устойчивы в щелочной среде, в которой ведут цианирование (pH 10–11). Разрушение этих соединений приводит к увеличению расхода извести по реакциям (9) и (10), а также к нестабильности pH в процессе цианирования и увеличению расхода цианида.

$$Fe(OH)SO_4 + Ca(OH)_2 + 2H_2O = Fe(OH)_3 + CaSO_4 \cdot 2H_2O \quad (8)$$

$$[H_3O]Fe_3(SO_4)_2(OH)_6 + 2Ca(OH)_2 + 2H_2O = 3Fe(OH)_3 + 2CaSO_4 \cdot 2H_2O \quad (9)$$

Во избежание этих нежелательных явлений был предложен процесс кондиционирования автоклавной пульпы [2, 3].

Методика проведения лабораторных опытов

Тестовые опыты по автоклавному выщелачиванию проводили в титановом автоклаве фирмы *Büchi Glass Uster* (Швейцария) емкостью 1,1 дм^3, имеющем турбинную мешалку с регулируемым числом оборотов. Контроль и регулирование температуры пульпы осуществляли с помощью системы автоматического регулирования, включающей рубашку нагрева и охлаждения реакционного сосуда. Для перемешивания и аэрации пульпы использовали турбинную мешалку диаметром 60 мм, скорость перемешивания (800 мин$^{-1}$) задавали с помощью контроллера. Кислород подавали в жидкую фазу.

Для контроля и регулирования давления и расхода подаваемого в автоклав кислорода использовали аппаратуру фирмы *Bronkhorst* (Голландия). Регулятор поддерживал заданное общее давление в автоклаве путем подачи кислорода. Количество подаваемого кислорода непрерывно измерялось расходомером. Расход кислорода непрерывно фиксировался на экране компьютера в виде графиков текущего и суммарного расхода, по которым судили о скорости и степени завершенности процессов окисления.

Методика опытов по автоклавному выщелачиванию заключалась в следующем. Навеску флотоконцентрата распульповывали в воде и подвергали декарбонизации в кислой среде (pH~1,5–2,5) при температуре 50–60 °C в течение 0,5–1 ч. Назначение этой операции – разложение карбонатов. Пульпу переносили в автоклав. Автоклав герметизировали, продували кислородом и нагревали при включенной мешалке. По достижении рабочей температуры начинали подачу кислорода и фиксировали начало автоклавного выщелачивания. В течение опыта температуру в автоклаве поддерживали постоянной с точностью ±1 градус. В некоторых опытах по истечении заданного времени выщелачивания проводили кондиционирование автоклавной пульпы. Для этого автоклав охлаждали до 95 °C, сбрасывали давление до атмосферного и перемешивали выщелоченную пульпу в течение 2 ч.

По завершении кондиционирования автоклав охлаждали до 40–50 °C, пульпу фильтровали, кек промывали водой. Фильтрат (без промывных вод) анализировали на $Fe_{общ}$, Fe^{2+}, As, H_2SO_4, кек – на Fe, As, S_{SO_4}, $S_{общ.}$, в некоторых случаях и на S^0.

В отдельных опытах флотоконцентрат подвергали доизмельчению в планетарной мельнице «Пульверизетте 6» (фирма Fritch, Германия). Гранулометрическая характеристика получаемых продуктов определялась с помощью лазерного анализатора.

Для изучения качества вскрытия золота при автоклавном выщелачивании автоклавные остатки подвергали сорбционному цианированию, которое проводили в стеклянном сосуде при перемешивании пульпы механической мешалкой, вращающейся со скоростью 250 об./мин. Цианирование проводили при Ж : Т = 4–5:1, pH 10,5–11

и концентрации цианида 0,1 % в течение 24 часов. Объемная концентрация анионита в пульпе составляла 3 %. По окончании опыта из пульпы выделяли сорбент (на сите с размером ячейки 0,4 мм), пульпу фильтровали, твердую фазу промывали и подвергали пробирному анализу на золото.

Автоклавное окисление концентрата

Первоначально были изучены особенности кинетики окисления флотоконцентрата. Исходное Ж : Т во всех опытах составляло 5,2 : 1.

Стехиометрический расход кислорода, рассчитанный по реакциям (1), (2) и (4), составляет 380 литров на тонну концентрата.

Параметры опытов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Технологические параметры лабораторных опытов по окислению флотоконцентрата

№ оп.	Условия АОВ							Кондиц., (95 °С), час.
	Конц-т, г	ж/т	Темп., °С	P_{O2}, бар	$P_{общ}$, бар	V_{O2}, л	τ, мин.	
1	120,0	5,2	225	5,0	29,5	42,2	27	2
2	120,0	5,2	225	5,0	29,5	44,4	22	2
3	120,0	5,2	225	5,0	29,5	44,6	29	0
4	120,0	5,2	210	5,0	23,1	42,5	47	2
5	120,0	5,2	200	5,0	19,5	43,4	70	2
6	120,0	5,2	225	7,0	31,5	46,9	28	2
7	120,0	5,2	225	5,0	29,5	45,00	28	2 (85 °С)
8	120,0	5,2	225	5,0	29,5	44,8	30	2 (70 °С)

Для сравнения опыт 2 проведен с предварительным доизмельчением материала, а опыт 3 без кондиционирования. Влияние технологических параметров на кинетику окисления показано на рисунках 1–3.

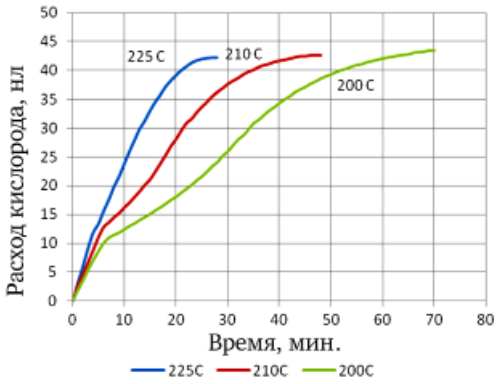


Рис. 1. Влияние температуры на кинетику окисления флотоконцентрата

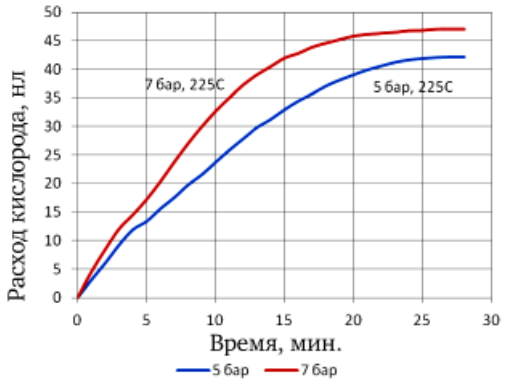


Рис. 2. Влияние парциального давления кислорода на кинетику окисления

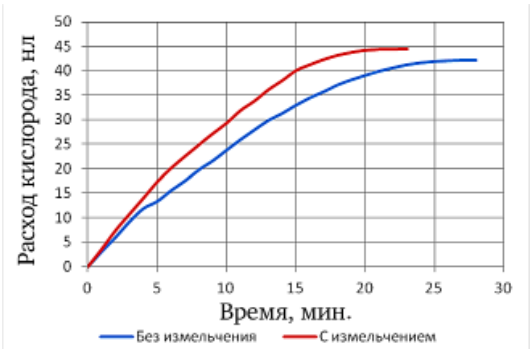


Рис. 3. Влияние крупности исходного материала на скорость окисления

Видно, что температура очень сильно сказывается на скорости окисления материала. Так, при 200 °С для полного окисления флотоконцентрата необходимо 70 минут, а при 225 °С только 27 (рис. 1). Доизмельчение концентрата уменьшает продолжительность до 22 минут (рис. 3). Увеличение парциального давления кислорода мало сказывается на продолжительности окисления, но влияет на полноту протекания процесса (рис. 2).

В опыте 5, проведенном при 200 °С, наблюдалось образование небольшого количества серосульфидных гранул крупностью 1–5 мм. Хотя выход гранул не превышал 1–2 % от массы концентрата, такой режим нельзя считать пригодным для промышленной реализации процесса. Забивая выходные отверстия автоклава, гранулы будут нарушать работу всего автоклавного передела. Содержащаяся в гранулах элементарная сера приведет к повышению расхода цианида.

В большинстве случаев образование элементарной серы (и, следовательно, гранул) удается предотвратить проведением автоклавного выщелачивания при температурах выше 180–190 °С [3]. Как видно из результатов опытов, для исследуемого концентрата этот прием оказывается недостаточно эффективным – образования гранул не удается избежать даже при температуре автоклавного выщелачивания 200 °С. Очевидно, что это связано с высоким содержанием в концентратах сульфидной серы (~30 %). Поэтому оптимальной температурой автоклавного выщелачивания исследуемого концентрата является температура 225 °С, гарантирующая отсутствие гранул. Следует отметить, что повышение температуры автоклавного выщелачивания не приведет к повышению энергопотребления, так как процесс автоклавного выщелачивания является автогенным, т. е. не требует подвода тепла извне и идет за счет тепла экзотермических реакций окисления сульфидов.

Результаты химического анализа твердых и жидких продуктов автоклавного окисления приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3

Результаты химического анализа растворов после автоклавного окисления флотоконцентрата

№ оп.	Содержание компонентов, г/л							
	As	$Fe_{общ.}$	$S_{общ.}$	H_2SO_4	Fe^{2+}	Fe^{3+}	pH	Eh, mV
1	4,97	46,9	53,4	42,2	1,90	45,00	0,5	559
2	4,76	47,9	54	38,2	2,57	45,33	0,72	546
3	1,36	11	34,2	53,39	0,45	10,55	0,76	550
4	4,34	43,7	49,5	33,5	2,37	41,33	0,39	540
5	5,07	48,5	54,6	38,8	3,66	44,84	0,48	550
6	5,16	46,7	54,9	40,2	0,85	45,85	0,43	587

Таблица 4

Результаты химического анализа кеков после АОВ

№ оп.	Анализ кека, %				Выход кека, %
	As	Fe	$S_{общ.}$	$S(SO_4^{2-})$	
1	1,38	4,87	6,31	5,63	33 %
2	1,24	3,11	3,05	2,57	27 %
3	2,98	23,80	12,80	11,6	93 %
4	2,24	8,03	4,17	3,09	33 %
5	2,2	8,39	4,23	2,98	31 %
6	2,05	9,77	4,52	4,2	31 %

При высоких температурах автоклавного выщелачивания усиливается гидролиз ионов Fe^{3+}. Образующиеся продукты гидролиза (основной сульфат, ярозит, гематит, гидроксид) повышают выход автоклавного остатка. Это не только увеличивает нагрузку на передел цианирования, но и приводит к повышению расхода извести при нейтрализации автоклавного остатка. Это связано с тем, что значительное количество извести тратится на перевод основного сульфата железа в гидроксид.

$$Fe(OH)SO_4 + Ca(OH)_2 = Fe(OH)_3 + CaSO_4$$

Аналогично ведет себя ярозит.

Очевидно, что при переработке концентратов, имеющих высокое содержание серы и требующих поэтому проведения автоклавного выщелачивания при высоких температурах (во избежание гранулообразования), эти негативные явления могут проявляться особенно сильно. Кондиционирование имеет целью сократить выход автоклавных остатков и уменьшить расход извести и цианида при последующем цианировании. При кондиционировании происходит растворение образовавшихся при автоклавном выщелачивании основного сульфата железа и ярозита, так как при температурах ниже 100°С эти соединения становятся неустойчивыми:

$$2Fe(OH)SO_4 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O,$$

$$2H_3O \cdot Fe_3(SO_4)_2(OH)_6 + 5H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 14H_2O.$$

В промышленных условиях кондиционирование в значительной степени проходит уже в самоиспарителях при охлаждении пульпы до температуры ~100 °С. Однако при автоклавном выщелачивании высокосернистых концентратов образование основного сульфата и ярозита столь велико, что кондиционирование автоклавной пульпы целесообразно выделить в отдельную операцию для максимально полного растворения этих соединений. Из таблицы 4 видно, что при кондиционировании выход кека снижается с 93 до 31–33 %. Это говорит о том, что в автоклавном остатке содержится около 60 % основного сульфата, для разложения которого по реакции (11) потребовалось бы затратить ~ 200 кг извести на 1 т автоклавного остатка.

Была проведена серия опытов для определения оптимальной температуры кондиционирования. Исследовались температуры 95, 85 и 70 °С. Составы растворов и твердой фазы до и после кондиционирования приведены в таблицах 5 и 6. Видно, что в результате кондиционирования в растворе снижается концентрация серной кислоты и повышается концентрация железа и мышьяка. Это свидетельствует о том, что происходит растворение гидроксидных форм железа и арсената железа. О степени разложения основного сульфата можно ориентировочно судить по изменению состава твердой фазы. Содержание сульфатной серы при кондиционировании снижается с 11,6 до 2–5,8 %. С учетом резкого уменьшения выхода кека степень разложения основного сульфата составляет не менее 80 %. Видно также, что в ходе кондиционирования разлагается более 75 % арсената железа. Это, однако, не должно вызывать опасений, так как на последующих стадиях нейтрализации мышьяк снова перейдет в осадок в виде арсената железа.

Таблица 5

Состав жидкой фазы до и после кондиционирования

№ оп.	Температура кондиционирования, °С	Содержание компонентов, г/л							
		As	$Fe_{общ.}$	$S_{общ.}$	H_2SO_4	Fe^{2+}	Fe^{3+}	pH	Eh, mV
3	Без кондиц.	1,36	11	34,2	53,39	0,45	10,55	0,76	550
1	95	4,97	46,9	53,4	42,2	1,90	45,00	0,5	559
7	85	5,99	52,5	59,2	42,3	2,30	50,20	0,56	543
8	70	5,45	46,7	56,2	45,32	0,80	45,90	0,69	570

По полученным результатам можно сделать вывод, что температура проведения кондиционирования незначительно сказывается на растворении основного сульфата.

Различия в составе обеих фаз до и после кондиционирования существенны. Как видно из таблиц 5 и 6, почти 80 % железа в процессе кондиционирования удается перевести из кека в раствор, в связи с чем отрицательное влияние основного сульфата железа резко снижается. Также необходимо отметить, что кондиционирование приводит к существенному уменьшению выхода кека, почти в три раза, что в промышленном масштабе даст снижение капитальных затрат на передел цианирования.

Таблица 6

Состав твердой фазы до и после кондиционирования

№ оп.	Температура кондиционирования, °С	Анализ кека, %				Выход кека, %	Извлечение в раствор $S(SO_4^{2-})$, %	Извлечение в раствор As, %
		As	Fe	$S_{общ.}$	$S(SO_4^{2-})$			
3	Без кондиц.	2,98	23,80	12,80	11,6	93	-	-
1	95	1,38	4,87	6,31	5,63	33	83	83
7	85	1,42	5,99	3,17	2,07	28	94	85
8	70	1,91	12,20	6,04	5,82	37	80	75

Таким образом, кондиционирование приводит к следующим положительным эффектам:

– существенное снижение расхода дорогостоящих реагентов;
– уменьшение выхода кека;
– уменьшение капитальных затрат на передел цианирования;
– стабилизация параметров процесса цианирования.

Выводы

Исследования показали, что автоклавное вскрытие упорных высокосернистых концентратов возможно, но требует соблюдения особых условий. Во избежание образования элементарной серы и серосульфидных гранул температура автоклавного выщелачивания должна быть достаточно высокой (225 °С). Это, а также высокая концентрация в растворе железа и сульфат-ионов приводит к интенсивному гидролизу солей железа с образованием гидроксидных форм, в особенности основного сульфата железа. При последующей нейтрализации окисленного остатка (перед цианированием) основной сульфат взаимодействует с известью, что резко повышает расход этого реагента. Во избежание этого выгруженную из автоклава окисленную пульпу целесообразно подвергать кондиционированию (выкрутке) при температуре 95 °С в течение 2–3 ч. При этом происходит обратное растворение основного сульфата железа, ярозита и частично арсената железа. В результате резко сокращается расход извести (для нейтрализации растворов может быть использован более дешевый известняк), уменьшается выход автоклавного остатка и соответственно сокращается нагрузка на сорбционный передел.

ЛИТЕРАТУРА

1. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов / С. С. Набойченко, Я. М. Шнеерсон, М. И. Калашникова, Л. В. Чугаев. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2008. Т. 2. С. 354.

2. King et al. Reduction of lime consumption when treating refractory gold ores or concentrates. Patent No: US 7604783 B2 Oct. 20, 2009.

3. Fleming C. A. Basic iron sulphate – a potential killer for pressure oxidation processing of refractory gold concentrates is not handled appropriately. Minerals & Metallurgical Processing Journal May 2010 – Volume 27, No. 2. P. 81.

ПРИМЕНЕНИЕ КОМБИНИРОВАННОГО ПАВ В ОПЕРАЦИИ АВТОКЛАВНО-ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ НИКЕЛЬ-ПИРРОТИНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ – ПЕРСПЕКТИВНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ ПОВЫШЕНИЯ ПОЛНОТЫ ЦЕЛЕВОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

М. Н. Нафталь [1], *С. С. Набойченко* [2], *Л. Н. Ерцева* [3]

[1] ОАО «ГМК «Норильский никель» , г. Москва, Россия

[2] ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина» г. Екатеринбург, Россия

[3] ООО «Институт Гипроникель», г. Санкт-Петербург, Россия

Основу минерально-сырьевой базы металлов платиновой группы (МПГ) в России составляют комплексные сульфидные медно-никелевые месторождения, в которых заключено ~ **97**% запасов этих ценных элементов. Около **98%** разведанных запасов МПГ в России сосредоточено в трех месторождениях Норильского промышленного района (Норильск-1, Талнахское и Октябрьское), добыча руд в которых осуществляется крупнейшим производителем на этом рынке – ГМК «Норильский никель» [1–4]. Компания сохраняет безусловное лидерство среди российских продуцентов МПГ, обеспечивая более **95**% производства этих металлов в стране (палладия ~ **100**%, платины – порядка **82**%). Содержание суммы МПГ в «богатых» и «медистых» рудах Талнахского и Октябрьского месторождений составляет 8,8–12,8 г/т. Эти два месторождения заключают в себе около **83**% разведанных российских запасов МПГ [2].

Наиболее распространенным минералом «богатых» медно-никелевых руд Талнахского и Октябрьского месторождений являются пирротины – нестехиометрические сульфиды железа ($Fe_{1-x}S$) [3]. Промышленная ценность никель-пирротинового концентрата (НПК), выделяемого при обогащении этих руд, во многом определяется повышенным содержанием в нем МПГ [5, 6]. Вследствие значительного выхода НПК он представляет собой уникальный источник получения платиноидов, в том числе редких платиновых металлов (РПМ). Все редкие металлы этой группы – родий, иридий, осмий, рутений – встречаются исключительно в форме твердых растворов в пирротине и пентландите, причем содержатся в обоих минералах в равных концентрациях. Поскольку количество пирротина в рудах Талнаха ~ в 5–7 раз выше, чем пентландита, основная часть РПМ ассоциирована с пирротином [3, 4] и, соответственно, концентрируется в НПК.

Автоклавная гидрометаллургия пирротинов, запущенная на Надеждинском металлургическом заводе (НМЗ) в 1979 году [5, 6] – одно из наиболее перспективных направлений переработки сырья с высоким содержанием пирротина. Это энерго- и ресурсосберегающая экологически чистая технология, имеющая колоссальный потенциал совершенствования [7–9].

Никель-пирротиновый концентрат, поступающий в переработку по технологии автоклавно-окислительного выщелачивания (АОТ), имеет следующий химический состав: 1,3–1,5% никель; 0,3–0,5% медь; 0,095–0,098% кобальт; 45–50% железо; 24–30% сера; 10–20% пустая порода; 4–6 г/т сумма МПГ. При его переработке получают автоклавный сульфидный концентрат (АСК), техническую серу и отвальные железогидратные хвосты. Автоклавная гидрометаллургия НПК – это процесс химического обогащения исходного сырья, в ходе которого выделяемый АСК (целевой продукт технологии) содержит никеля в 7–10 раз больше, чем в исходном концентрате. Полученный АСК поступает в процесс автогенной плавки в составе шихты рудных никелевых концентратов. Около 30% серы НПК извлекается в товарную элементную серу. С отвальными железогидратными хвостами АОТ выводится практически вся пустая порода и 80–90% железа.

Автоклавно-окислительное выщелачивание (АОВ) исходного НПК – «головную» операцию АОТ – осуществляют в водной пульпе при Ж : Т = (1,0–1,5) : 1 в высокотемпературном режиме (130–150 °С) с подачей кислородо-воздушной смеси (80 % O_2) при $P_{общ.}$ = 1,2–1,3 МПа.

Химизм процесса окисления пирротина (условно FeS) может быть описан суммарной реакцией [10]:

$$5FeS + 5O_2 + 2xH_2O \rightarrow 2Fe_2O_3 \cdot xH_2O + FeSO_4 + 4S^o, \quad (1)$$

стехиометрические коэффициенты которой отражают примерное распределение компонентов между жидкой и твердой фазами пульпы (х изменяется от 0 до 2 в зависимости от параметров процесса). Из уравнения (1) следует, что по стехиометрии 80 % окисленной серы пирротина переходит в элементную форму.

Суммарные реакции окисления пентландита и халькопирита описываются уравнениями [11]:

$$9NiFeS_2 + 30O_2 + 4H_2SO_4 \rightarrow 9NiSO_4 + 9FeSO_4 + 4S^o + 4H_2O \quad (2)$$

$$5CuFeS_2 + 9{,}5O_2 + 7H_2SO_4 \rightarrow 5CuSO_4 + 5FeSO_4 + 7S^o + 7H_2O, \quad (3)$$

откуда видно, что ~ 22 % окисленной серы пентландита и 70 % серы халькопирита переходит в элементную форму, а остальные 78 и 30 % соответственно в сульфатную.

В условиях высокотемпературного режима АОВ расплавленная сера ($t_{пл.}$ = 112,8–119,3 °С) обладает способностью избирательно смачивать поверхность сульфидов, препятствуя доступу к ней растворенного кислорода. Данный фактор оказывает значительное влияние на кинетику разложения пирротина. По мере накопления элементной серы процесс АОВ замедляется вплоть до полной остановки [6, 11–13]. Потребовалась добавка специального ПАВ, исключающего окклюдирование сульфидов серным расплавом и способного предотвратить образование серосульфидных конгломератов, превышающих предельный размер флотационного класса крупности (+150 мкм) [6, 13–16]. В качестве ПАВ, обладающего указанными свойствами, для промышленного использования в АОВ НМЗ был определен сульфит-целлюлозный щелок (СЦЩ), основным активным ингредиентом которого являются лигносульфонаты щелочноземельных металлов [14, 17].

Использование СЦЩ в виде концентрата сульфитно-дрожжевой барды (КСДБ), а позднее в виде лигносульфонатов технических (ЛСТ), обеспечило возможность пуска и освоения АОВ на НМЗ в режиме высокотемпературного выщелачивания (ВТВ) [5] и достаточно надежной работы технологии при переработке НПК стандартного состава – с умеренным содержанием серы (< 31 %) и меди (< 1,5 %) [11, 12]. К числу достоинств данного ПАВ относятся: доступность, относительно низкая стоимость, безопасность и простота промышленного применения [5, 14].

Вместе с тем, добавка ЛСТ в процесс АОВ существенно изменила физико-химические характеристики окисленной пульпы, создав серьезные проблемы в операциях серосульфидной флотации (ССФ) [18, 19] и серного передела ГМП НМЗ [20]. Это, прежде всего, обусловлено тем, что лигносульфонаты в условиях ВТВ адсорбируются на границе раздела фаз «вода-жидкая сера», создавая структурно-механический барьер [21] и вызывая эмульгирование серы [16]. При повышенных расходах ЛСТ, характерных для переработки концентратов с высокой крупностью и серосодержанием, происходит переизмельчение серы с резким увеличением в окисленной пульпе ошламованной серосульфидной фазы нефлотационных классов крупности (< 10 мкм) [19, 21]. Результаты шламового анализа показывают [22], что в обычных условиях выщелачивания около 70 % твердой фазы окисленной пульпы от ВТВ представлено классами минус 5 мкм, состоящими, в основном, из оксидов железа. Элементная сера преимущественно сосредоточена во фракции –20+10 мкм. Содержание серы в этой фракции составляет 60–65 %, а ее извлечение – около 55 %. При повышенных расходах ЛСТ степень диспергации серы существенно увеличивается. Высокодисперсные частицы серы вступают во взаимодействие с оксидами железа, и это дополнительно ухудшает показатели разделения серосульфидной фазы и оксидов железа при ССФ [21, 22].

Несмотря на потенциальные возможности и неоспоримые преимущества АОТ по сравнению с другими вариантами переработки НПК, действующая технология, реализованная в варианте непроектной («короткой») схемы, имеет серьезный недостаток – недопустимо высокий уровень безвозвратных потерь МПГ с отвальными хвостами [7].

В последние годы в связи с усложнением структуры и минерального состава пирротинового сырья, обусловленного значительным обеднением НПК текущего производства и увеличением объемов вовлечения в переработку «лежалых» техногенных материалов, наблюдается тенденция к увеличению потерь МПГ с отвальными хвостами АОТ НМЗ. Так, в 2008 году при переработке шихты пирротиновых материалов (1,2–1,5 % Ni; 3–4 г/т МПГ), в которой платиновые металлы в основном были представлены изоморфной формой в пирротине, средний уровень извлечения суммы МПГ в автоклавный сульфидный концентрат составил только ~ **49 %**, при этом извлечение РПМ (Rh, Ru, Ir) находилось на уровне **21**–**35** % [23].

В ближайшей перспективе проблема комплексной переработки НПК приобретет особую остроту. Это обусловлено увеличением производительности рудника «Таймырский» и вводом в эксплуатацию рудника «Скалистый». Богатые руды в поле этих рудников представлены высокосернистой пирротиновой и халькопирит-пирротиновой разновидностями, содержащими в среднем ~50–60 % пирротина. Предполагаемая тенденция роста доли пирротина в перерабатываемой руде, подтверждаемая данными минералогического прогноза, неизбежно приведет при обогащении к увеличению выхода НПК и, как следствие, к более высокому переходу в этот продукт цветных и драгоценных металлов [7, 24].

В этой связи научный поиск, направленный на повышение целевого извлечения МПГ в АОТ, приобретает все большую актуальность.

Значительные резервы совершенствования АОТ НМЗ лежат в сфере автоклавно-окислительного выщелачивания. Именно на стадии АОВ происходят основные фазовые превращения, формируются потери ценных компонентов и определяются показатели разделения серосульфидного промпродукта [5–9, 11–13].

Поведение платиноидов в АОТ во многом зависит от формы их нахождения в пирротиновом сырье [25].

Известно [3, 4, 25, 26], что МПГ могут встречаться в НПК в двух формах – в виде собственных минералов и в рассеянной форме.

Собственноминеральная форма характерна для платины и в меньшей степени палладия. Это самородные металлы, интерметаллиды, арсениды, теллуриды и т.п. По разным оценкам, доля минеральных форм для платины в НПК составляет 80–90 % [6, 25, 26]. Для палладия минеральная форма существенно менее весома. По одним данным [25], этот металл склонен к рассеянию в пентландите и плохо растворим в пирротине, по другим [6, 26] – около 50 % платины и 70 % палладия ассоциированы именно с пирротином. Единого мнения о соотношении минеральной и рассеянной форм палладия в настоящее время также не существует. При этом около 30 % палладия и более 90 % РПМ находится в НПК в рассеянной форме.

Установлено [25, 27, 28], что поведение платиновых металлов в АОТ определяется формами нахождения их в рудном сырье и существенно различно для металлов, образующих собственные соединения, и металлов, находящихся в виде твердых растворов в главных рудообразующих сульфидах.

По имеющимся литературным данным о химии МПГ в сульфатных растворах и предлагаемым механизмам окислительного выщелачивания пирротинов, поведение основных форм платиновых металлов в процессе высокотемпературного выщелачивания можно представить следующим образом [25, 28]:

а) ***Собственно минеральная форма***, практически не затрагиваемая (или в очень малой степени затрагиваемая) в ходе выщелачивания. Именно она характерна для платины, отчасти для палладия. По современным представлениям, эта составляющая проходит через процесс ВТВ без изменений. В итоге ее распределение зависит, главным образом, от флотируемости тонкодисперсных минералов платины и палладия.

б) ***Рассеянная форма в невскрываемых минералах*** или в невскрываемых частях минералов (таких, как халькопирит, магнетит, частично – пирротин и пентландит). Распределение МПГ, находящихся в таких минералах, также зависит от их флотируемости. Поскольку большая часть сульфидных минералов попадает в пенный продукт, а основная часть магнетита – в камерный, можно считать, что распределение этой формы МПГ между концентратом и хвостами флотации обусловлено соотношением в окисленной пульпе сульфидных и оксидных минеральных форм.

в) ***Рассеянная форма во вскрываемых минералах*** (пирротин, растворяемая в ходе выщелачивания часть пентландита и халькопирита). Именно эта форма превалирует для РПМ, и ее поведение наиболее сложно. Подавляющая часть этой формы переходит в окисленную часть пульпы и в конечном итоге теряется с отвальными хвостами. Накопление РПМ в хвостах с позиций электрохимического механизма АОВ можно представить следующим образом: платиноиды переходят в раствор при разрушении кристаллической решетки минерала-носителя и далее соосаждаются с твердыми компонентами пульпы. Поскольку в ходе выщелачивания поверхность окисленных продуктов растет, а поверхность сульфидных продуктов в результате развивающегося процесса окисления непрерывно сокращается, распределение осаждающихся РПМ, естественно, сдвинуто в сторону окисленной части, несмотря на то, что по сорбционной способности сульфидные и оксигидратные коллекторы в условиях выщелачивания примерно одинаковы [25]. В результате того, что соосаждение сопровождается параллельно идущим процессом роста окисленных агрегатов, платиноиды распределяются по всему их объему, а не концентрируются на поверхности твердых частиц.

С позиций топохимического механизма окисления пирротина [29, 30], представляющего собой, в сущности, замену серы на кислород, находящиеся в кристаллической решетке минерала-носителя РПМ остаются внутри зерна образующегося оксида железа [25].

Анализ имеющихся экспериментальных данных показывает, что именно совокупность обоих представлений наиболее достоверно описывает все наблюдающиеся особенности поведения РПМ.

При поиске новых направлений совершенствования АОТ, в котором задача повышения целевого извлечения МПГ имеет первостепенное значение, основное внимание сконцентрировано на применении новых ПАВ в операции АОВ [13, 31, 32]. Несмотря на различие в подходах при выборе ПАВ и оценках результативности их действия, все специалисты сходятся во мнении, что эффективность реагентного режима ВТВ является ключевым фактором в показателях автоклавной переработки сульфидного сырья [31].

Использование новых ПАВ рассматривается в двух вариантах технологической схемы:

– в варианте «полной» (проектной) схемы АОТ НМЗ, включающей операцию автоклавной агрегации (сваривания);
– в варианте «короткой» схемы – без стадии агрегации – находящейся в настоящее время в промышленной эксплуатации в ГМП НМЗ.

Оба технологических направления основываются на способности расплавленной серы избирательно смачивать и коллектировать реликтовые сульфиды цветных металлов и собственные минералы МПГ. При этом подбирают ПАВ, способствующие усилению этой способности [6, 17, 25, 33].

Проблема поиска многофункционального ПАВ, способствующего росту извлечения цветных и драгоценных металлов при АОТ, возникла уже на начальной стадии разработки «полной» схемы ГМП НМЗ, причем первоначально – для операции автоклавной агрегации. Поиск значительно интенсифицировался с момента начала разработки ВТВ, когда, наряду с проблемой повышения комплексности переработки НПК, возникла дополнительно необходимость подавления диспергирующего действия ЛСТ, вызывающего «срыв» процесса формирования серосульфидных гранул [5, 6].

Значительный объем исследований по разработке «полной» схемы АОТ в условиях режима ВТВ, выполнен Н. В. Серовой в работе [17]. Предложен комплекс приемов и способов, направленных на повышение эффективности процесса автоклавной агрегации, включая совмещение двух операций – ВТВ и автоклавной агрегации – в одном автоклаве и использование унифицированных органических ПАВ, способствующих коалесценции капель расплавленной серы: полиакриламида, ГКЖ-10, «контакта Петрова», сульфорецинатов и др.

Большой объем лабораторных работ и полупромышленных испытаний АОВ в варианте «полной» схемы АОТ был также проведен специалистами ГМОИЦ Норильского комбината и института «Гипроникель». Основная цель исследований состояла в определении возможности полной или частичной замены ЛСТ в операции АОВ, поскольку использование данного ПАВ, стабилизирующего серные эмульсии [21], сделало процесс агрегации крайне неустойчивым и практически неуправляемым даже

в условиях лабораторного масштаба [17]. Объектом поиска являлись новые ПАВ, способствующие увеличению выхода и крупности гранул, улучшению селективности процесса, повышению извлечения элементной серы, цветных и драгоценных металлов в гранульный продукт.

В течение последних 30 лет были испытаны десятки ПАВ различной природы и классов, в том числе селективные экстрагенты (сорбенты) соединений МПГ. Наиболее детально, включая полупромышленные испытания, были исследованы следующие ПАВ:

– гетероцепной полиалкиленмоносульфид, относящийся к классу полимерных тиоэфиров (коммерческое название – «СУЛЬФАН»), синтезированный на основе дихлорэтана, формалина и формальдегида с использованием сернистого натрия и сероводорода в качестве сульфидизирующей добавки [35–41];
– кубовый остаток ректификации 2-этилгексанола (коммерческое название – «КЭТГОЛ»), в состав которого входят: первичные спирты (70–90 %), альдегиды (10–30 %) алифатического и олефинового ряда разветвленного строения с числом атомов углерода C_7-C_8, C_{11}-C_{15} [42, 43];
– группа перфторированных ПАВ (фторорганических соединений) в сочетании с добавкой в АОВ элементной серы [44–48].

Для совмещенного процесса «ВТВ-агрегация» с разделением стадий разложения пирротина и формирования серосульфидных гранул во времени была также исследована большая группа ПАВ, представляющих собой вещества, известные из технической литературы и патентов, в том числе такие как хелатообразующие реагенты по отношению к МПГ: вещества из группы анилиновых красителей [49]; жирная кислота фракции C_7–C_{16} [50]; производные класса фталиевой и себациновой кислоты лоты (диметил- и дибутилфталаты) [51]; а также фторсодержащий оксиэтилат (Emulsogen OTL); диалкилфосфиновая кислота (R_2POOH); пирогаллол (1,2,3- триоксибензол) – $C_6H_4(OH)_3$; фракции органических сульфидов; серия экстрагентов производства «Clariant», используемых для экстракции урана, некоторых тяжелых и драгоценных металлов (Hoe S-4326, Hostarex A-324, Hostarex A-327) [52, 53] и др.

Из всего многообразия исследованных ПАВ наибольшую эффективность при ВТВ и агрегации, включая избирательность по отношению к МПГ, проявили реагенты на основе сероорганических соединений как природных, так и синтезированных путем осернения и сульфирования различных нефтепродуктов [31, 32, 34].

Вместе с тем, обнадеживающие результаты в варианте «полной» схемы АОТ были получены только в лабораторных экспериментах. При переходе к полупромышленному масштабу испытаний добиться воспроизводимости результатов и устойчивого формирования гранульного продукта за счет добавки ПАВ в непрерывном режиме не удалось ни в одной из проведенных кампаний.

Обобщенный анализ современного уровня технологической и аппаратурной проработки варианта «полной» схемы АОТ свидетельствует об отсутствии у него практической перспективы. Кроме этого, по мнению специалистов ООО «Институт Гипроникель» [54], все имеющиеся на сегодня данные свидетельствуют о том, что задача получения высокого извлечения МПГ в рамках «гранульной» схемы АОТ входит в противоречие с необходимой степенью обогащения АСК. Одновременно решить эти две задачи экономически приемлемыми способами не удается.

Таким образом, проблему повышения комплексности переработки НПК за счет применения новых ПАВ и их комбинаций в операции АОВ имеет смысл рассматривать в контексте совершенствования существующей («короткой») схемы АОТ.

Исследований, посвященных поиску многофункциональных ПАВ для ВТВ, имеющих целью повышение извлечения МПГ в условиях «короткой» схемы АОТ, сравнительно немного. Применение в этих целях ПАВ, испытанных для АОВ в «полной» схеме АОТ, в частности полимерных тиоэфиров (СУЛЬФАНов), КЭТГОЛа, перфторированных соединений и др., для «короткой» схемы переработки НПК видимого положительного эффекта не обнаружило. Несмотря на большой объем экспериментального материала, данные о влиянии этих ПАВ на показатели распределения МПГ в «короткой» схеме АОТ остаются довольно противоречивыми.

Положительные результаты получены при использовании ПАВ на основе модифицированных нефтяных сульфидов и азотоорганических соединений [55, 56].

Так, в работе [55] в качестве ПАВ для ВТВ были использованы продукты окисле-

ния нефтяных сульфидов – нефтяные сульфоны, содержащие в своем составе окисленные гомологи моно-, би- и трициклических сульфидов (65–70 %). Нефтяные сульфоны получены окислением нефтяных сульфидов, выделенных из товарной фракции дизельного топлива ($t_{кип.}$ = 190–360 °С) смеси нефтей. Показано, что при выщелачивании НПК с использованием данного ПАВ по сравнению с «базовым» опытом (ПАВ при ВТВ – продукты разгонки газового конденсата) извлечение суммы МПГ в серосульфидный концентрат повысилось на 3,0–39,4 % абс., а прирост извлечения элементной серы составил 3–7 % абс. Оптимальный расход нефтяных сульфонов – 2–20 кг/т НПК.

В способе [56] для повышения извлечения платиновых металлов в качестве ПАВ при ВТВ использовали смесь, содержащую элементную серу и хелатообразующий азотоорганический реагент – продукт поликонденсации эпихлоргидрина с полиэтиленполиамином (коммерческое наименование – ЭПА-82). Оптимальный расход ЭПА-82 – 5–25 кг/т НПК, соотношение серы и ЭПА-82 в смеси составляет (3–5):1. Реагент ЭПА-82 получают реакцией эпихлоргидрина с полиэтиленполиаминами путем смешения указанных ингредиентов при температуре 20–50 °С. В лабораторных условиях показано, что использование смеси, состоящей из S° и ЭПА-82 при массовом соотношении (3–5):1, обеспечивает одновременно достаточную глубину разложения пирротина – 98,2–98,9 % и высокий уровень извлечения МПГ – на 15–18 % абс. превышающий уровень промышленных показателей АОТ НМЗ.

Результаты этих исследований укрепили в уверенности, что с помощью соответствующего подбора реагентов в рамках «короткой» схемы АОТ НМЗ реально достижимо значительное повышение целевого извлечения МПГ. Вместе с тем, общим серьезным недостатком работ [55, 56] явилось отсутствие экспериментальных данных о последующей переработке ССК, в частности о результатах автоклавной выплавки серы. По опыту использования ЭСОМФ в качестве ПАВ при АОВ с большой долей вероятности можно предположить, что вследствие высокого расхода предлагаемых ПАВ (нефтяных сульфонов, ЭПА-82) в операции ВТВ неизбежно произойдет накопление высококипящих сероорганических соединений в промпродуктах серного передела. Как и в случае с ЭСОМФ это вызовет проблему автоклавной выплавки серы (АВС) [31, 32] и загрязнение технической серы тяжелыми органическими примесями [41].

В промышленной практике автоклавной гидрометаллургии сульфидных материалов перспективным направлением в решении ряда конкретных проблем считается совместное использование при ВТВ двух (или более) ПАВ различной природы и характера действия [57].

На основании исследований механизма действия ЛСТ на процессы формирования серосульфидной и серной фаз при ВТВ и АВС [21] была выдвинута идея о целесообразности применения в операции АОВ НМЗ **комбинированного ПАВ**, сочетающего в себе ингредиенты контрастного действия, обладающие технологическим «антагонизмом» в отношении воздействия на водно-серные эмульсии [58].

Априорная оценка эффективности ПАВ при ВТВ представляется чрезвычайно затруднительной ввиду сложности многокомпонентной системы, наличия окислителя и высокой температуры процесса.

Требования, предъявляемые к комбинированному ПАВ для использования в операции АОВ в условиях «короткой» схемы АОТ НМЗ, сформулированы в работе [31].

Особое значение при реализации идеи комбинированного ПАВ имеет выбор ингредиента-деэмульгатора серы, обеспечивающего появление синергетического эффекта и способствующего росту извлечения драгоценных металлов.

Одним из первых удачных результатов поиска комбинированного ПАВ, имеющего промышленное значение, явилась система реагентов, состоящая из ЛСТ и моторного топлива (МТ) марки ДТ (ГОСТ 1667–68) [59].

Совершенствование АОТ НМЗ на основе оптимизации реагентного режима автоклавных операций первоначально преследовало две цели:

– поиск в операции АОВ комбинированного ПАВ, содержащего ингредиент, ограничивающий стабилизирующее действие лигносульфонатов на стадии выщелачивания НПК, при автоклавной дезинтеграции ССК и в операции АВС;

– выбор для операций АОВ и АВС поверхностно-активной добавки, разрушающей структурно-механический барьер на поверхности капель серы и способствующей их коалесценции.

Исследования в данном направлении были развернуты в начале 80-х гг. прошлого столетия под руководством В. И. Горячкина (ин-т «Гинцветмет») при участии ВНИИ НП (Б. А. Энглин). Удалось определить группу высококипящих нефтепродуктов, действующих с той же эффективностью, что и МТ. На основе анализа взаимосвязи группового состава этих продуктов и данных гранулометрического состава образующейся серосульфидной фазы установлено, что основным активным компонентом данных ПАВ, способствующим коалесценции серы при АОВ и АВС (противодействующим ЛСТ), являются нефтяные адсорбционные смолы (АС) с числом атомов углерода в молекуле (С) более 25. Такие смолы накапливаются в остаточных продуктах нефтеперегонки [60].

Выбор высокомолекулярных нефтепродуктов в качестве ингредиента комбинированного ПАВ, наряду с их эффективным деэмульгирующим действием, во многом был предопределен высоким химическим сродством и экстракционной активностью АС по отношению к цветным и драгоценным металлам, обусловленный высокой полярностью этих соединений.

С целью дальнейшего повышения эффективности комбинированного ПАВ был осуществлен поиск ингредиента-деэмульгатора серы, обладающего рядом улучшенных свойств по сравнению с нефтяными АС. К таким свойствам были отнесены: повышенное сродство к МПГ, улучшение смачивания минералов цветных металлов и МПГ расплавленной серой, ограничение образования внутренних настылей в ходе ВТВ, стабильность химического состава реагента, минимальный удельный расход. Одновременно рассматривалась возможность синтеза нового ингредиента ПАВ с использованием технологического и аппаратурного ресурса Норильского комбината.

В результате многолетнего поиска предложена группа сульфированных органических соединений, проявивших повышенную селективность по отношению к МПГ при ССФ [61] и способность к интенсификации процесса коалесценции серы в операции АВС. Этот реагент испытывали как в виде сульфированных нефтепродуктов, в частности – МТ, так и в виде товарных присадок к маслам, выпускаемых ООО «НПП «КВАЛИТЕТ» (ДП-4 и ДП-4 СМ).

Добавка к ЛСТ адсорбционных смол (С > 25) или маслорастворимой присадки (ДП-4) обеспечила следующие преимущества при ВТВ [31]:

- возросла флотоактивность серосульфидной фазы за счет роста ее извлечения в продукт крупностью –150+10 мкм;
- улучшилось коллектирование высокодисперсных сульфидных частиц и ошламованных минералов МПГ, присутствующих в окисленной пульпе;
- усилилась гидрофобность (серофильность) поверхности частиц сульфидов и минералов МПГ, что способствовало их экстрагированию расплавленной серой на конечной стадии выщелачивания и образованию флотоактивных сростков.

Применение комбинированного ПАВ обеспечивает одновременно: высокую кинетику операции АОВ, регламентную глубину разложения пирротина (≥ 96%) и извлечение серосульфидной фазы в классы оптимальной флотационной крупности (–150+10 мкм) на уровне 98–99%.

В исследуемом диапазоне соотношений ингредиентов (ЛСТ: АС; ЛСТ: ДП-4) и расхода комбинированного ПАВ отмечено значительное улучшение качества серосульфидного концентрата (ССК) и снижение потерь ценных компонентов с хвостами ССФ. Наиболее высокие показатели получены при использовании сочетания ЛСТ с присадкой ДП-4. Рост извлечения ценных компонентов в ССК составил: никеля – 6,3% абс.; суммы МПГ – 21,5% абс.; серы элементной – 14,5% абс. При этом одновременно на 8,1% отн. снижено содержание в ССК оксидного железа. Автоклавная выплавка серы при использовании комбинированного ПАВ проходит с высокими показателями: в обоих вариантах была получена сера регламентного качества с извлечением 93,5 и 97,2%. Выплавленная сера содержит 0,17–0,20% органических примесей и отвечает требованиям ГОСТ к сорту 9950 [32]. Наиболее высокий прирост извлечения МПГ в ССК (~ 30% абс.) достигнут при использовании комбинированного ПАВ на основе ЛСТ и присадки ДП-4СМ.

Исследовано влияние комбинированного ПАВ различного состава на экстрагирующую способность жидкой серы по отношению к сульфидным минералам цветных металлов и МПГ при автоклавно-окислительном выщелачивании НПК. С этой целью изучали: фазовый состав, строение и состав компонентов, формирующихся серосульфидных «песков» и гранул («песково»-гранульного серосульфидного продукта – ПГССП).

Исследования проводили с применением методов растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) [34].

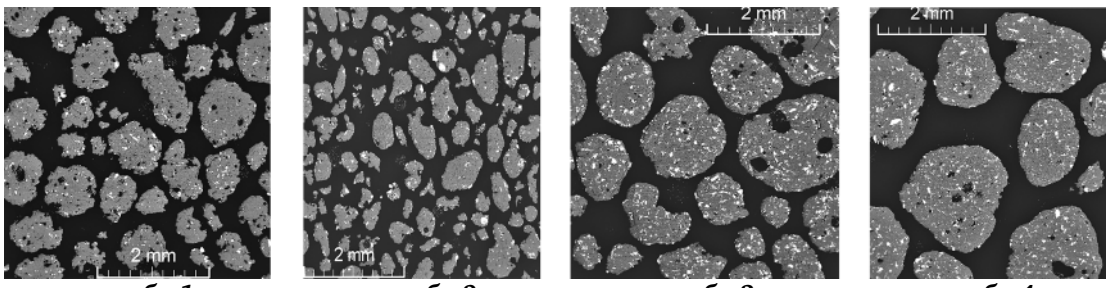
Для исследования методами РЭМ и РСМА были сформированы пробы ПГССП, полученные в представительных балансовых экспериментах при различных составах комбинированного ПАВ. Наилучшие результаты показал эксперимент, проведенный при использовании комбинированного ПАВ на основе ЛСТ и ДП-4СМ. Извлечение в ПГССП составило, %: 86 Ni; 94 Cu; ~ 80 суммы МПГ; 75 Au; 51 Ag. Элементная сера на 95 % была сосредоточена в классах +150 мкм, что явилось одним из благоприятных факторов, обеспечивших повышенный уровень коллектирования основного количества цветных и драгоценных металлов в ПГССП.

Все пробы имеют одинаковый общий вид (рис. 1) и близкое строение, отличаясь размерами гранул, объемным содержанием сульфидных компонентов (минералов) и их соотношением. Минеральные включения, пронизывающие массу элементной серы, представляют собой частицы сульфидов и их срастания. Сульфидные частицы распределены по объему элементной серы практически равномерно, их концентрирование в центральных либо периферийных зонах отсутствует.

Строение пробы ПГССП, полученной в опыте с применением при АОВ сочетания ЛСТ и присадки ДП-4СМ, показано на рис. 2. Пентландит, халькопирит и пирротин в пробе являются первичными минералами сырья, тогда как пирит, виоларит и кубанит могут быть как первичного, так и вторичного происхождения.

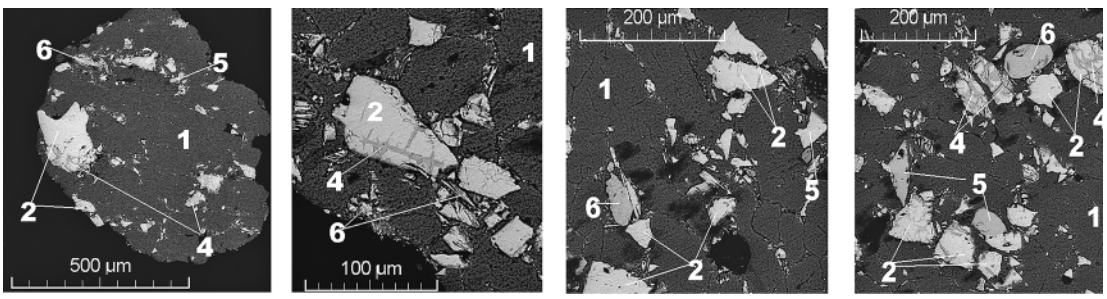
Отмечены следующие общие особенности строения и вещественного состава ПГССП, формирующегося в окисленной пульпе АОВ при использовании комбинированного ПАВ:

- сульфидные минералы в основном представлены первичными сульфидами цветных металлов (пентландитом, халькопиритом, кубанитом), являющимися природными коллекторами МПГ, золота и серебра;
- в пробах наряду с сульфидами цветных металлов диагностированы собственные минералы металлов платиновой группы (Pt-As; Pd-Bi-Te);
- серосульфидные частицы интенсивно насыщены сульфидными минералами равномерно по всему объему;
- содержание пирротина весьма незначительно.



проба 1 ***проба 2*** ***проба 3*** ***проба 4***

Рис. 1. Общий вид проб «песково»-гранульных серосульфидных продуктов АОВ (класс +150 мкм)



а ***б*** ***в*** ***г***

Рис. 2. Строение пробы ПГССП от эксперимента АОВ с использованием в качестве ПАВ комбинации реагентов ЛСТ и присадки ДП-4СМ.
1 – сера элементная; 2 – пентландит; 3 – кубанит; 4 – виоларит; 5 – пирротин; 6 – халькопирит

Полученные данные подтвердили факт положительного влияния всех исследованных нефтеорганических добавок на экстракционную способность расплавленной элементной серы по отношению к минералам цветных и драгоценных металлов, присутствующим в окисленной пульпе. В отличие от действия таких «монокомпонентных» ПАВ, как ЛСТ или ЭСОМФ [62], применение нефтяных АС и маслорастворимых сульфонатов в сочетании с ЛСТ существенно усиливает окклюзию реликтовых сульфидов расплавленной серой и способствует коалесценции образующихся глобул. При этом указанные добавки способствуют избирательному иммерсионному смачиванию сульфидов расплавленной серой и объемному насыщению серосульфидных глобул частицами минералов цветных и драгоценных металлов.

Большое количество элементной серы, наблюдаемой в поле зрения исследуемых проб, незначительное содержание в них остаточного пирротина и относительно малый размер недовыщелоченных сульфидных частиц наглядно свидетельствуют о том, что процесс выщелачивания в присутствии комбинированного ПАВ во всех опытах протекал весьма интенсивно [34].

Комбинированный ПАВ (ЛСТ + сульфированная органическая добавка) успешно прошел испытания в лабораторном масштабе и был рекомендован к промышленным испытаниям на НМЗ.

В 2009–2010 гг. в ГМП НМЗ проведены две продолжительные кампании (4 месяца) полномасштабных промышленных испытаний усовершенствованной АОТ с использованием в операции АОВ комбинированного ПАВ на основе сочетания ЛСТ и присадки ДП-4СМ. Результаты испытаний [23] подтвердили высокую эффективность нового реагентного режима, в том числе с точки зрения повышения извлечения МПГ.

В 1-й кампании испытаний при переходе на комбинированный ПАВ в операции АОВ (расход ДП-4СМ – 30 г/т НПК) потери МПГ по сумме пяти элементов (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir) с отвальными хвостами ГМП НМЗ снизились на 8,43 % абс. по сравнению со стандартным режимом. При этом на 10,98 % сократились потери золота и на 6,9 % – серебра. Автоклавный сульфидный концентрат (АСК), полученный в период испытаний, содержал, %: 9,48 Ni; 3,41 Cu; 0,367 Co; 25,60 S. Извлечение цветных металлов в АСК составило, %: 87,20 Ni; 78,47 Cu; 84,26 Co. Процесс автоклавной выплавки серы протекал устойчиво со средним выходом серы с плавки ~ 4,5 тонн.

Во 2-й кампании испытаний расход ДП-4СМ в операции АОВ варьировали от 50 до 100 г/т НПК. Показано, что наиболее высокие результаты достигаются при удельном расходе присадки, равном 80 г/т НПК. В этом режиме извлечение ценных компонентов в ССК составляло, %: 90,3–91,8 Ni; 86,1–87,8 Cu; 81,7–85,3 Co и 78,7–81,1 S°. Прирост извлечения драгоценных металлов в ССК составил, % абс.: 6,0 платины; 11,4 палладия; 10,1 суммы МПГ; 17,5 золота; 2,0 серебра. Промышленные испытания в этой кампании сопровождались несколькими сериями лабораторной флотации, проводимой на промышленной пульпе. Результаты лабораторной флотации хорошо корреспондировались с показателями промышленных испытаний. Извлечение драгоценных металлов в ССК по отношению к показателям базового периода увеличилось на, % абс.: 13,9–18,8 платины; 13,6–16,2 палладия; 12,0–14,9 суммы МПГ; 9,9–18,0 золота.

По предварительным оценкам, при внедрении в операции АОВ НМЗ комбинированного ПАВ (ЛСТ+ДП-4СМ) ожидаемое увеличение годового производства металлов в АСК за счет снижения их безвозвратных потерь с хвостами технологии составит: 450–600 кг суммы МПГ и 300–400 тонн никеля. Ожидаемый экономический эффект от реализации данной технической разработки, рассчитанный в ценах 2011 года, составляет ~ 0,5 млрд рублей в год.

Высокое извлечение цветных металлов, платины, палладия и золота в ПГССП от выщелачивания НПК, наблюдаемое при использовании комбинированного ПАВ на основе ЛСТ и нефтеорганических добавок, свидетельствует о перспективности данного направления и необходимости поиска новых ПАВ, повышающих коллектирующую способность жидкой серы в отношении реликтовых минеральных комплексов ценных компонентов. Указанное взаимодействие является важнейшей составной частью автоклавной гидрометаллургии пирротинов.

Полученные результаты исследований могут быть использованы при разработке эффективных реагентных режимов АОВ для широкого круга сульфидных материалов, содержащих драгоценные металлы.

Выводы

Повышение эффективности реагентного режима АОВ – одно из ключевых направлений улучшения показателя комплексности переработки НПК.

В условиях автоклавно-окислительного выщелачивания никель-пирротиновых материалов применение комбинированных ПАВ на основе ЛСТ и нефтеорганических добавок, содержащих соединения серы (адсорбционные смолы, маслорастворимые сульфонаты):

– способствуют заметному усилению коллектирующего эффекта расплавленной элементной серы в отношении сульфидных минералов цветных и драгоценных металлов;
– обеспечивают высокое извлечение цветных металлов, платины, палладия и золота в автоклавный сульфидный концентрат без снижения его качества.

Согласно сведениям о топографическом расположении сульфидных минералов в частицах ПГССП, комбинированные ПАВ, содержащие нефтяные АС и маслорастворимые сульфонаты, в отличие от ранее известных ПАВ (ЛСТ, ЭСОМФ) способствуют избирательному иммерсионному смачиванию сульфидов расплавленной серой и объемному насыщению серосульфидных глобул частицами минералов цветных и драгоценных металлов.

Наиболее высокое извлечение ценных компонентов в ПГССП и, соответственно, в АСК обеспечивают присадки ДП-4 и ДП-4СМ. Применение этих добавок при АОВ в режиме рассредоточенной подачи обеспечит не только снижение расхода используемых реагентов (ПАВ, металлизованных железных окатышей) на последующих стадиях автоклавной технологии (осаждении и серосульфидной флотации), но и повысит извлечение ценных компонентов в АСК за счет усиления коллектирующей способности расплавленной серы при выщелачивании НПК. Сравнительные данные о влиянии различных ПАВ на экстрагирующую способность жидкой серы в отношении сульфидных минералов цветных и драгоценных металлов положены в основу разработки эффективного реагентного режима АОВ.

Перспективно и необходимо продолжить поиск новых ПАВ, повышающих коллектирующую способность жидкой серы в отношении реликтовых минеральных комплексов ценных компонентов.

Полученные результаты исследований могут быть использованы при разработке эффективных реагентных режимов АОВ для широкого круга сульфидных материалов, содержащих драгоценные металлы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Додин Д. А., Чернышов Н. М., Яцкевич Б. А. и др. Состояние и проблемы развития минерально-сырьевой базы платиновых металлов // Платина России. – М.: Геоинформмарк, 1995. – С. 7–48.

2. Минеральное сырье: от недр до рынка: в 3-х т. – Т. 1 Благородные металлы и алмазы. Золото, серебро, платиноиды, алмазы / Коллектив авторов; отв. ред. А. П. Ставский. – М.: Научный мир, 2011. – С. 229–304.

3. Генкин А. Д., Дистлер В. В., Гладышев Г. Д. и др. Сульфидные медно-никелевые руды Норильский месторождений. – М.: Наука, 1981. – 234 с.

4. Стехин А. И. Эколого-геологическая типизация и оценка богатых медно-никелевых руд при управлении качеством минерального сырья //Автореф. дисс. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. – М.: 1992. – 16 с.

5. Воронов А. Б., Волков В. И., Горячкин В. И. и др. Разработка и освоение автоклавно-окислительной технологии для переработки пирротиновых концентратов Норильского горно-металлургического комбината/ Описание работы на соискание Государственной премии СССР 1987 года. – Норильск, 1986. – 79 с.

6. Борбат В. Ф., Воронов А. Б. Автоклавная технология переработки никель-пирротиновых концентратов. – М.: Металлургия, 1980. – 185 с.

7. Нафталь М. Н., Шестакова Р. Д. Платиносодержащие пирротиновые концентраты Норильска – новый взгляд на проблему комплексной переработки // Цветные металлы. – 2001. – № 6. – С. 43–48.

8. Нафталь М.Н, Шур М.Б., Асанова И.И. и др. // Цветные металлы. – 2005. – № 10. – С. 81–90.

9. Нафталь М.Н, Шур М.Б., Выдыш А.В. и др. // Цветные металлы. – 2007. – № 7. – С. 60–67.

10. Корсунский В.И., Горячкин В.И., Китай А.Г. и др. // Цветные металлы. – 1988. – № 4. – С. 31–33.

11. Смирнов И.И., Шиврин Г.Н., Сиркис А.Л. Автоклавная технология переработки пирротинового концентрата. – Красноярск: Изд-во Краснояр. ун-та, 1986. – 256 с.

12. Борбат В.Ф., Лещ И.Ю. Новые процессы в металлургии никеля и кобальта. – М.: Металлургия, 1976. – С. 59.

13. Набойченко С.С., Ни Л.П., Шнеерсон Я.М., Чугаев Л.В. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. – Екатеринбург: ГОУ УГТУ-УПИ, 2002. – 940 с.

14. Горячкин В.И., Серова Н.В. Способ переработки сульфидных полиметаллических материалов // А.с. СССР № 508551. – Опубл. в БИ. – 1976. – № 12 (откорр. ред. опубл. в БИ. – 1987. – № 48).

15. Онацкая А.А., Шнеерсон Я.М. Взаимодействие серы с твердыми компонентами пульпы автоклавного выщелачивания пирротиновых концентратов // Комплексное использование минерального сырья. – 1982. – № 4. – С. 36–41.

16. Шнеерсон Я.М., Шнеерсон А.А., Ткаченко Е.П. и др. Исследование механизма действия поверхностно-активных веществ при автоклавном окислительном выщелачивании пирротиновых концентратов // Комплексное использование минерального сырья. – 1981. – № 3. – С. 56–62.

17. Серова Н.В. Исследование и разработка автоклавных операций выщелачивания и агрегации в технологии Надеждинского металлургического завода Норильского ГМК / Диссертация на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. – М.: 1978. – 168 с.

18. Манцевич М.И., Малинский Р.А., Яковлев В.В. и др. // Цветные металлы. – 1982. – № 7. – С. 88–90.

19. Совершенствование аппаратурно-технологического режима флотационных операций // Отчет по НИР института «ГИНЦВЕТМЕТ» (промежуточный) / Выявление резервов производства и повышение технико-экономических показателей I очереди НМЗ Норильского ГМК за 1983 г. – Тема № 2–83–017. – № ГР 01830055665. – Том II. – МЦМ СССР. ГИНЦВЕТМЕТ. – М.: 1984. – С. 97–135.

20. Совершенствование реагентного режима операций дезинтеграции и выплавки серы на НМЗ. Определение состава парогазовой смеси промышленных автоклавов-сероплавильников. Лабораторное испытание сульфида кальция в качестве заменителя сернистого натрия // Отчет по НИР института «ГИНЦВЕТМЕТ» / Выявление резервов производства и повышение технико-экономических показателей I очереди НМЗ Норильского ГМК за 1983 г. – Тема № 2–83–017. – № ГР 01830055665. – МЦМ СССР. ГИНЦВЕТМЕТ. – Норильск-М., январь 1984. – С. 44–86.

21. Нафталь М.Н., Выдыш А.В., Сухобаевский И.Ю. Воздействие лигносульфонатов на поведение элементной серы в технологии автоклавной гидрометаллургии никель-пирротиновых концентратов // Цветные металлы. – 2009. – № 1. – С. 25–33.

22. Макаров А.П. Интенсификация автоклавно-декантационной технологии переработки никельсодержащих пирротиновых концентратов / Дисс. на соиск. канд. техн. наук. – Норильск, 1987. – 261 с.

23. Нафталь М.Н., Бельский А.Н., Кудрин Е.Г. и др. // Цветные металлы. – 2010. – № 7. – С. 18–24.

24. Нафталь М.Н, Шур М.Б., Выдыш А.В. и др. // Цветные металлы. – 2007. – № 7. – С. 60–67.

25. Разработка научных основ и проверка технологических процессов, обеспечивающих повышение извлечения металлов платиновой группы на Норильском ГМК // Отчет по НИР инта «МИТХТ» / Изучение особенностей поведения металлов платиновой группы при переработке пирротиновых концентратов. – Тема № 082–64–41. – ГР № 8175825. – М., 1982. – 56 с.

26. Борбат В.Ф. Металлургия платиновых металлов. – М.: Металлургия, 1977. – 167 с.

27. Матевич Т.Н., Кропачев Г.А., Седыгина А.А. и др. // Цветные металлы. – 1986. – № 1. – С. 20–22.

28. Дистлер В.В., Давыдов И.Ю., Волков В.И. и др. // Цветные металлы. – 1989. – № 10. – С. 16–21.

29. Китай А.Г. Поведение железа и серы при автоклавно-окислительном выщелачивании пирротиновых концентратов Норильского ГМК / Дисс. на соиск. канд. техн. наук. – Москва: Гинцветмет, 1977. – 127 с.

30. Медведев А. В., Китай А. Г., Исаев В. А. // Цветные металлы. – 1985. – № 6. – С. 30–33.

31. Нафталь М. Н., Набойченко С. С. Подбор эффективного ПАВ для автоклавно-окислительного выщелачивания никель-пирротиновых концентратов // Цветные металлы. – 2010. – № 6. – С. 56–62.

32. Нафталь М. Н. Применение комбинированного поверхностно-активного вещества – перспективное направление совершенствования технологии автоклавно-окислительного выщелачивания никель-пирротиновых концентратов // Цветные металлы. – 2011. – № 10. – С. 47–53.

33. Исследование механизма и кинетических особенностей выщелачивания никель-пирротиновых концентратов // Отчет по НИР ин-та «Гипроникель» (этап 1,2). Тема 3–91–074т. / Разработка технологии переработки никель-пирротиновых концентратов в гидрометаллургическом производстве НМЗ. – ГР № 0191.0020296. – ГИПРОНИКЕЛЬ. – С. – Петербург: 1991. – 67 с.

34. Нафталь М. Н., Ерцева Л. Н., Набойченко С. С. Строение и состав серосульфидных фаз автоклавно-окислительного выщелачивания никель-пирротинового концентрата с применением комбинированных ПАВ // Цветные металлы. – 2012. – № 2. – С. 40–46.

35. Разработка технологии переработки никель-пирротиновых концентратов в гидрометаллургическом производстве НМЗ // Расширенная аннотация по НИР ин-та «Гипроникель», тема 3–91–074 т (этап 2.2.1.) / Разработка способа получения ПАВ -СУЛЬФАНа в условиях НГМК. – СПб. 1992. – 18 с.

36. Петрухин О. М. Сорбция платиновых металлов полимертиоэфиром // ЖАХ. – 1983. – № 38 (2). – С. 250–255.

37. Исследование механизма действия ПАВ – СУЛЬФАНа в процессе выщелачивания концентрата и формирования серных гранул // Отчет по НИР (заключительный) ин-та «Гипроникель» / Раздел 2.2: Разработка технологии переработки никель-пирротиновых концентратов в гидрометаллургическом производстве НМЗ. Тема № 3–91–074т. – ГР № 0191.0020296. – СПб. 1992. – 188 с.

38. Отработка технологических параметров процессов, обеспечивающих прирост извлечения МПГ при переработке никель-пирротиновых концентратов // Отчет по НИР ин-та «Гипроникель», этап 4 х/д № 38 н / Провести исследования и обосновать выбор оптимального варианта реконструкции ГМП НМЗ для переработки никель-пирротинового концентрата. – СПб. 1994. – 69 с.

39. Малофеева Г. И., Петрухин О. М., Муринов Ю. И. и др. Гетероцепные полимеры – комплексообразующие сорбенты нового типа // Химия и химическая технология. (Изв. ВУЗов). – 1988. – т. 31 (5). – С. 3–14.

40. Исследование механизма и кинетических особенностей выщелачивания никель-пирротиновых концентратов // Отчет по НИР ин-та «Гипроникель» (этап 1,2). Тема 3–91–074т. / Разработка технологии переработки никель-пирротиновых концентратов в гидрометаллургическом производстве НМЗ. – ГР № 0191.0020296. – ГИПРОНИКЕЛЬ. – С. – Петербург: 1991. – 67 с.

41. Шнеерсон Я. М., Цуканова Т. Л., Кунаева И. В. и др. Повышение эффективности гидрометаллургического обогащения пирротинов с использованием новых поверхностно-активных веществ // Сб. научн. тр. ин-та «Гипроникель» / Экология и комплексное использование сырья в никель-кобальтовой подотрасли. – Л.: ГИПРОНИКЕЛЬ, 1990. – С. 42–49.

42. Евлаш Ю. Н., Острожная Е. Е., Волков В. И. и др. Способ переработки сульфидных полиметаллических материалов // А.с. СССР № 1839194. – Опубл. в БИ. – 1993. – № 47–48.

43. Евлаш Ю. Н., Волков В. И., Нафталь М. Н. и др. Способ переработки сульфидных полиметаллических пирротинсодержащих материалов, содержащих металлы платиновой группы // Служебное изобретение Норильского ГМК № 65 с приор. от 01.12.94 г. («ноу-хау»).

44. Результаты лабораторных исследований по автоклавно-окислительному выщелачиванию пирротиновых концентратов ТОФ по гранульной схеме с последующим автоклавным осаждением цветных металлов и выделением серосульфидного гранульного продукта // Справка ГМОИЦ ЛАП-16–2004. – ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель». – Норильск, 2004. – 31с.

45. Результаты лабораторных исследований по автоклавно-окислительному выщелачиванию пирротиновых концентратов ТОФ по гранульной схеме с выделением серосульфидного продукта // Справка ГМОИЦ ЛАП-22–2005. – ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель». – Норильск, 2005. – 23с.

46. Отработка в лабораторном масштабе схемы, включающей автоклавно- окислительное выщелачивание никель-пирротинового концентрата, последующую агрегацию с выделением серосульфидных гранул // Аннотированный отчет ЛГ ГН – 40–2007 по НИР Норильского

филиала «Институт «Норильскпроект» ООО «Институт Гипроникель» (промежуточный). Этап 1. Договор № 66–209 нф / Разработка технологии автоклавного выщелачивания никель-пирротинового концентрата по гранульному варианту. – Норильск, 2007. – 18 с.

47. Лабораторные исследования по оптимизации режима АОВ пирротинового концентрата с использованием перфторированных ПАВ // Аннотированный отчет ЛГ ГН – 39–2007 по НИР Норильского филиала «Институт «Норильскпроект» ООО «Институт Гипроникель» (промежуточный). Этап 2. Договор № 21–132 нф / Исследование процесса автоклавно-окислительного выщелачивания пирротинового концентрата на гидрометаллургическом переделе Надеждинского металлургического завода с применением различных образцов перфторированных поверхностно-активных веществ. – Норильск, 2007. – 21с.

48. Разработка и синтез новых образцов перфторированных ПАВ // Аннотационный отчет. Этап 1 / Поисковые исследования по синтезу перфторированных ПАВ для технологии автоклавно-окислительного выщелачивания с целью повышения ее эффективности. – ЗАО «СТФ». – Новосибирск, 2005 г.

49. Евлаш Ю. Н., Дмитриев В. Г., Ширшов Ю. А. и др. Способ переработки сульфидных полиметаллических материалов // А.с. СССР № 1423616. – Опубл. в БИ. – 1988. – № 34.

50. Евлаш Ю. Н., Дмитриев В. Г., Сухобаевский Ю. Я. и др. Способ переработки сульфидных полиметаллических материалов // А.с. СССР № 1609162. – Опубл. в БИ. – 15.04.1994.

51. Евлаш Ю. Н., Дьяченко В. Т., Евлаш Я. Ю., Нафталь М. Н. и др. Способ переработки сульфидных полиметаллических материалов // Служебное изобретение Норильского ГМК № 133 с приор. от 21.07.97 г. («ноу-хау»).

52. Поисковые исследования процесса переработки рудных медных концентратов по автоклавно-окислительной технологии // Отчет по НИР ГМОИЦ (Конфиденциально). – АО «Норильский горно-металлургический комбинат». – Норильск, 1998. – 185 с.

53. Результаты лабораторных исследований по автоклавно-окислительному выщелачиванию коллективного медно-никелевого концентрата Талнахской обогатительной фабрики по гранульной схеме // Справка ГМОИЦ ЛАП-2003. (Конфиденциально) – ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель». – Норильск, сентябрь 2003. – 65с.

54. Переработка пирротиновых концентратов по гранульной технологии // Справка ООО «Институт Гипроникель» по договору № 21–103/192–3078/06 от 27.11.2006 г. – СПб. 2007. – 10 с.

55. Никитин Ю. Е., Гуров А. Н., Кунаева И. В. и др. Способ переработки полиметаллических ферросульфидных материалов // А.с. СССР № 1319574. – МКИ4 С22В3/00 по заявке № 3891579/22–02 от 06.05.1985.

56. Никитин Ю. Е., Кунаева И. В., Гуров А. Н. и др. Способ переработки пирротинового концентрата, содержащего тяжелые цветные и платиновые металлы // А.с. СССР № 1508586. – МКИ4 С 22 В 11/04 по заявке № 3891849/31–02 с приор. от 06.05.1985.

57. Набойченко С. С. Автоклавная переработка медно-цинковых и цинковых концентратов. – М.: Металлургия, 1989. – 112 с.

58. Выявление резервов производства и повышение технико-экономических показателей I очереди Надеждинского металлургического завода Норильского ГМК// Отчет по НИР инта «Гинцветмет» (заключительный). / Тема № 2–83–017. Часть 1. Том 1: Выщелачивание. – ГР № 01830055665 – Москва, ноябрь 1986. – С. 90–94.

59. Нафталь М. Н., Марков Ю. Ф., Горячкин В. И. и др. Способ переработки сульфидных полиметаллических железосодержащих материалов // А.с. СССР № 1795657. – МКИ5 С 22 В 3/04 по заявке № 4863702/02 с приор. от 04.09.1990.

60. Нафталь М.Н., Куляшев Ю. Г., Лохов Б. А. и др. Способ автоклавной выплавки серы // А.с. СССР № 1269427. – МКИ4 С 01В 17/027 по заявке № 3708834 с приор. от 06.03.1984.

61. Нафталь М. Н., Телешман И. И., Манцевич М. И. и др. Способ коллективной флотации сульфидов, содержащих благородные металлы, из полиметаллических железосодержащих материалов // Патент РФ № 2100095 с приор. от 27.06.1995.

62. Исследования по поиску новых поверхностно-активных веществ в технологии I очереди НМЗ и полупромышленные испытания технологии с использованием на выщелачивании экстракта селективной очистки масляных фракций перегонки нефти // Промежуточный отчет по НИР ин-та «Гипроникель». Этапы 6, 8 темы 3–80–020т, «Усовершенствовать технологию переработки пирротиновых концентратов НГМК» / ГР № 80013402 – МЦМ СССР. ВПО «СОЮЗНИКЕЛЬ». ГИПРОНИКЕЛЬ. – Л.: 1980. – 99 с.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЗОЛОТА ПОЛИТИОНАТАМИ (НОВЫЕ НЕТОКСИЧНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ)

В. В. Смолянинов[1], *Г. В. Шехватова*[1], *М. Б. Вайнштейн*[2]

[1] НПФ «Гамма», г. Пущино, Россия

[2] ИБФМ РАН, г. Пущино, Россия

Введение

В течение длительного времени считали, что соединения состава $H_2S_xO_6$ в форме некоторых солей весьма нестабильны в водных растворах. В течение многих лет считалось, что x = 3–6, известных как политионовые кислоты, ограничивались первыми четырьмя соединениями. Политионаты игнорировали в течение многих лет из-за их нестабильности и из-за того, что они образуют сложные смеси. Определение индивидуальных политионатов в растворе в течение долгого времени было утомительной, а во многих случаях невозможной задачей.

Однако они играют важную роль в технических процессах, в химии окружающей среды, метаболизме серы некоторых серных бактерий и, главное, во многих основных реакциях неорганической химии серы. Следовательно, аналитическая химия политионатов имеет практическое применение как для общей химии, так и для промышленности.

На основании полученного нами экспериментального материала и открытия реакций окисления тиосерной кислоты моно- или полиатомной серой в присутствии ониевых соединений (аммониевых, сульфониевых, фосфониевых) оказалось возможным рассмотреть вопрос о путях образования политионовых кислот при распаде тиосерной кислоты (реакция Волынского-Смолянинова). Также удалось экспериментально установить, что взаимодействие SO_2 и H_2S в этаноле в присутствии органических оснований приводит к образованию политионовых кислот с выходом, близким к количественному (реакция Смолянинова).

К сожалению, химические реакции, в которых структура органического основания определяет структуру неорганической кислоты, оказались незамеченными, хотя они позволяют получить новые химические соединения с очень интересными и ранее не известными свойствами (в частности, реагенты для гидрометаллургических процессов), а также по-новому подойти к анализу серных источников (в том числе вулканического происхождения), промышленных и бытовых стоков.

Образование пентатионатов при действии кислот на тиосульфаты в присутствии некоторых органических оснований

Нами было замечено, что при подкислении растворов тиосульфата в присутствии солей некоторых высших аминов или солей аммониевых оснований выпадает осадок в виде масла, и реакционная смесь имеет запах сероводорода [1].

Образование пентатионовой кислоты при подкислении тиосульфата в присутствии солей некоторых аминов и четвертичных аммониевых оснований протекает по следующим уравнениям:

$$2H_2S_2O_3 \rightarrow 2H_2SO_3 + 2S \rightarrow 2H_2SO_3 + S_2 \quad (1)$$

$$2H_2S_2O_3 + S_2 \text{ (соль органического основания)} \rightarrow H_2S_5O_6 + H_2S \quad (2)$$

$$5H_2S_2O_3 = 2H_2S_5O_6 + 3H_2O \quad (3)$$

Выделяющийся по реакции (2) сероводород тотчас реагирует с сернистым газом, образовавшимся ранее при распаде тиосерной кислоты. При этом вновь выделяется сера и весь процесс повторяется сначала до полного превращения тиосерной кислоты в пентатионовую кислоту по суммарному уравнению (3). Реакция (2) в литературе не описана.

Образование тетра- и пентатионатов при действии кислот на тиосульфаты в присутствии солей некоторых органических оснований

В связи с изучением превращений тиосерной кислоты в присутствии органических оснований [1] нами синтезирован ряд хлористых N-алкилпиридиниев, N-алкилхинолиниев и диметилалкилфениламмониев, содержащих в алкильной цепи от 5 до 10 атомов углерода [2], и более подробно изучена зависимость между образованием политионовых кислот и строением азотистых оснований. Наши исследования показали [3], что в присутствии солей диметилдецил-, диметилнонил-, диметилоктилфениламмония тиосерная кислота превращается в пентатионовую по уравнению (3).

Под влиянием ионов N-алкилпиридиния и N-алкилхинолиния из тиосерной кислоты образуется как пентатионовая, так и тетратионовая кислота, причем во многих случаях имеет место преимущественное образование тетратионовой кислоты. Превращение тиосерной кислоты в тетратионовую (или пентатионовую) при комнатной температуре происходит с достаточно высокими выходами в присутствии ионов органических оснований, содержащих алкильную цепь, не менее чем 7–6 атомов углерода. Дальнейшее уменьшение длины алкильной цепи приводит к резкому уменьшению выходов тетратионатов (и пентатионатов) и соответственному увеличению выходов серы по реакции (1).

Под влиянием катализатора, иона органического основания моноатомная сера, образовавшаяся при частичном разложении тиосерной кислоты по уравнению (4), приобретает более сильно выраженные окислительные свойства, в связи с чем становится возможной реакция (5), которая в литературе не описана. Нетрудно видеть, что реакция (5) аналогична реакции окисления тиосерной кислоты иодом. Выделяющийся сероводород вступает во взаимодействие с H_2SO_3, а образующаяся при этом сера вновь реагирует по уравнению (5). Процесс описывается уравнением (6):

$$H_2S_2O_3 \rightarrow H_2SO_3 + S \quad (4)$$

$$2H_2S_2O_3 + S \rightarrow H_2S_4O_6 + H_2S \quad (5)$$

$$9\ H_2S_2O_3\ (\text{ион органического основания}) \rightarrow 4H_2S_4O_6 + 2H_2S + 3H_2O \quad (6)$$

Представляет интерес выяснить, насколько специфично каталитическое действие аммониевых ионов и не является ли оно частным случаем общего явления, заключающегося в каталитическом влиянии ониевых ионов на окислительную способность моно- и диатомной серы, и было найдено, что сульфониевые [4] и фосфониевые ионы проявляют в рассаматриваемом процессе активность, аналогичную активности аммониевых ионов.

Образование политионатов органических оснований

Проведенные нами исследования влияния структуры органических оснований на преимущественное образование тетра- или пентатионовой кислоты при подкислении водного раствора тиосульфата натрия и соли органического основания позволяют сделать ряд общих выводов [5]:

1. Первичные амины не способствуют образованию политионовых кислот [6].
2. Вторичные амины не способствуют образованию политионовых кислот [6], но при наличии хотя бы одного достаточно длинного углеводородного радикала возможно образование тетратионовой кислоты. В присутствии вторичного бутилоктадециламина нами было установлено образование тетратионовой кислоты.
3. Третичные амины с одним углеводородным радикалом, содержащим более 5 атомов углерода, способствуют образованию тетратионатов [3], а третичные амины с 2 или 3 такими углеводородными радикалами образуют пентатионаты, причем с увеличением длины углеводородных цепей выходы возрастают [1].
4. Четвертичные аммониевые основания при наличии двух достаточно длинных алкильных цепей способствуют образованию пентатионатов [1].
5. N-алкилхинолинии, начиная с N-гексилхинолиния, способствуют преимущественному образованию тетратионовой кислоты [3].
6. N-алкилпиридинии, начиная с N-гексилпиридиния, образуют смесь политионатов [3].

7. Диметилалкилфениламмонии, начиная с диметилгексилфениламмония, образуют пентатионаты [3].
8. N-метил-8-алкоксихинолинии и 8-алкоксихинолинии с алкильным радикалом, содержащим 5 атомов углерода и более, образуют тетратионаты [6].
9. Диизоамил-β-ацилоксиэтиламмониевые ионы и диизоамил β-алкилоксиэтиламмониевые ионы образуют пентатионаты [7].
10. Сульфониевые ионы в зависимости от структуры образуют тетра- и пентатионаты [4].

Во всех случаях образовывались только средние соли политионовых кислот. Таким образом, была открыта реакция образования политионатов органических оснований при подкислении тиосульфата в присутствии солей органических оснований:

$$2R_1R_2R_3NH\,Hal + 2Na_2S_2O_3 + 2HCl \rightarrow (R_1R_2R_3NH)_2S_nO_6 + 2NaCl + 2Na\,Hal \quad (7)$$

где $R_1R_2R_3$ – углеводородные радикалы от C_1 до C_{18}, при этом один из них не менее C_6;
N может быть сульфоний, фосфоний, гетероатомный азот;
Hal – Cl, Br, J, NO_3 и другие анионы;
n – число атомов серы от 3–6, в основном 4–5.
В литературе это уравнение представлено впервые;

Эта реакция Волынского-Смолянинова была запатентована без аналогов и прототипов как «Способ получения политионатов высших аминов и ониевых соединений» (Авторское свидетельство № 175956 от 20 января 1962 г., опубликовано в Бюллетене № 21 1965 г.) [12].

Для получения политионатов органических оснований тиосерная кислота или сернистая кислота берутся в избытке, что приводит к образованию кислых солей этих кислот. Окисление образующихся солей моно-, двух-, трехатомной и полиатомной серой приводит к образованию тритионатов, тетратионатов, пентатионатов и т.д.

Наличие органического основания способствует возрастанию окислительной способности серы, а количество углеводородных цепей и их длина определяют доступность водорода кислоты для окислителя и устойчивость образующейся соли. При предположении, что алкильные радикалы защищают цепочку серы от гидролиза, становится понятным, почему 2 или 3 длинных алкильных радикала в третичных аминах или четвертичных аммониевых основаниях сдвигают реакцию в сторону образования более длинных политионовых кислот, а при наличии ОН-групп в алкильных цепях политионаты не образуются и низшие амины при подкислении тиосульфата также не способствуют образованию политионатов.

Длина цепочки из 5 С почти равна цепочке 4 S, и это, по-видимому, определяет минимальную длину алкильных цепей в основаниях, начиная с которой становится возможным образование политионовых кислот при подкислении тиосульфата в присутствии органических оснований. Избыток ионов HSO_3^- или $HS_2O_3^-$ и структура органического основания определяют в конечном итоге преимущественный выход той или иной политионовой кислоты [9, 10, 11]. Эти экспериментальные данные впервые показали, что длина цепочки S_n в политионатах органических оснований зависит от длины углеводородных радикалов и их количества.

Всего при изучении реакций образования политионатов органических оснований при подкислении тиосульфата и соли органического основания в воде и политионатов органических оснований при взаимодействии органического основания с SO_2 и H_2S в спирте было синтезировано и описано около 140 новых химических соединений. Очень немногие синтезы политионатов органических оснований, осуществленные до настоящего времени, являются реакциями обменного разложения с политионатами калия или натрия.

Политионаты в производстве золота

Политионаты предлагают использовать в качестве эффективных элюентов золота с анионообменника после выщелачивания тиосульфатом [12,13]. Тиосульфатное выщелачивание золота – потенциально привлекательная альтернатива соответствующему процессу цианирования, по крайней мере, для трех типов золотосодержащих руд. Во-первых, в золотосодержащих рудах, которые содержат органический углеродный

материал, извлечение золота тиосульфатным выщелачиванием обычно существенно выше из-за того, что тиосульфатный комплекс золота совершенно не чувствителен к preg robbing. Во-вторых, золото-, медьсодержащие руды часто не подходят для процесса цианирования из-за высокого потребления цианидов медью в руде, которое приводит к неприемлемо высокой стоимости. Тиосульфат не реагирует легко с медным минералом, и меньшая стоимость реагента и потребление тиосульфата, в сравнении с цианидами, приводит к существенно более низкой стоимости в данной ситуации. Наконец, имеются некоторые слои золотосодержащей руды, которые не могут быть обработаны цианированием из-за того, что они находятся в чувствительной окружающей среде. Тиосульфатное выщелачивание снижает нагрузку на окружающую среду, т.к. химические реагенты, используемые в данном процессе, уже используют в качестве удобрения в сельском хозяйстве.

Нами предложено использовать политионаты органических оснований для элюции золотосодержащего комплекса с сорбента [14, 15].

Способ получения золота из сульфидных золотосодержащих руд [14]. Изобретение относится к способу получения золота из сульфидных золотосодержащих измельченных руд после их вскрытия бактериальным выщелачиванием или окисленным обжигом или автоклавным окислением. Способ включает выщелачивание раствором смеси гидросульфита и тиосульфата натрия и аммония, сорбцией комплекса тиосульфат-золото на сильноосновном аниоките и отделении сильноосновного анионита. Причем сорбцию проводят через 2–10 часов после выщелачивания. Затем проводят элюирование комплекса тиосульфат-золото раствором политионатов органических и неорганических оснований, имеющим концентрацию 0,2–10%. Из полученного золотосодержащего элюата выделяют золото обменным разложением или электрохимическим методом. При этом обменное разложение проводят металлами, такими как магний, цинк или железо, или сульфидами.

Затем проводят регенерацию сильноосновного анионита раствором смеси сульфита и сульфида натрия и аммония. После регенерации сильноосновного анионита его направляют на сорбцию комплекса тиосульфат-золото. Технический результат заключается в ускорении выщелачивания, увеличении выхода золота и уменьшении расхода выщелачивающего агента.

Способ получения политионатов органических оснований [15]. Изобретение относится к способу получения политионатов органических оснований, применяемых в качестве фунгицидов [16], выравнителей при электрохимическом фрезеровании магниевых сплавов [17], при механической обработке нержавеющих и высоколегированных сталей [18], в биогидрометаллургических процессах [14]. Известным способом невозможно получить политионаты, хорошо растворимые в воде, т.к. для успешного протекания процесса необходимо, чтобы в органическом основании имелся, по крайней мере, один алифатический радикал с числом углеродных атомов не менее 7. Предлагается способ получения политионатов органических оснований, согласно которому раствор органического основания в органическом растворителе обрабатывают сернистым газом и затем сероводородом. После отделения выпавшей серы и отгонки органичесокго растворителя получают политионат органичесокго основания. В данном случае нет ограничений по структуре органических оснований (9).

В общем виде реакцию образования политионатов органических оснований (реакция Смолянинова) можно записать:

$$2R_1R_2R_3N + 3SO_2(\text{газ}) + H_2S(\text{газ}) \rightarrow (R_1R_2R_3N)_2H_2S_4O_6, \qquad (9)$$

где $R_1R_2R_3$ – углеводородные радикалы, C_1–C_{18};

N – не только аммоний, но и другие ониевые соединения.

В частном случае при использованиии триэтиламина:

$$2(C_2H_5)_3N + 3SO_2 + H_2S = [(C_2H_5)_3N]_2H_2S_4O_6$$

Получается тетратионат триэтиламмония – бесцветная маслянистая жидкость очень похожая на глицерин. Так как структура политионовой кислоты зависит от структуры основания, то число атомов серы может быть иное, т. е. 3, 5, 6 и т. д.

В научно-технической литературе это уравнение представлено впервые.

Бактериальное выщелачивание для добычи металлов

Классический метод добычи металлов из руд известен с античных времен, он основан на выплавлении металла из минерального сырья при высоких температурах. В соответствии с методом процесс известен под названием пирометаллургия. В противоположность ему низкая концентрация металлов исключает возможность их добычи плавкой: разогревание пустой породы слишком дорога, а малая продукция может быть утеряна внутри минерального сырья. Однако руды могут быть разрушены и частично расворены водными растворами – в этом случае металлы экстрагируются и переходят в раствор как катионы. Добыча металлов с помощью водных растворов известна как гидрометаллургия, которая обычно включает три стадии: 1) собственно выщелачивание с переносом металлов из твердого минерального материала в раствор, 2) обработку раствора и концентрирование металла и 3) извлечение металла из раствора. В зависимости от размещения и локализации процесса выщелачивание описывают как: 1) кучное выщелачивание, т.е. выщелачивание в потоке, проходящем через кучу отвалов, 2) чановое выщелачивание – с перемешиванием в емкости или 3) выщелачивание на месте – например, подземное выщелачивание урана из руд с его низким содержанием. Первые патенты по добыче золота методами выщелачивания были оформлены в 1887 г. в Великобритании и в 1889 г. в США [19]. Скорость выщелачивания определяется составом минерального сырья, составом раствора, температурой, pH и окислительно-восстановительным потенциалом (аэрацией). Использование микробных штаммов может катализировать некоторые химические реакции выщелачивания. Примером биовыщелачивания является бактериальное окисление нерастворимых сульфидов металлов с местным образованием серной кислоты. Различные виды микроорганизмов способны образовывать также другие серные соединения (политионаты и др.) [20]. Низкая концентрация сульфидов металлов не создает проблем бактериям, которые игнорируют остальную окружающую пустую породу. Большое количество современных биотехнологий выщелачивания ориентировано на использование суперацидофильных бактерий, таких как *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *A. thiooxidans*, которые образуют серную кислоту и могут жить при pH ниже 1,0!

Существует широкое таксономическое разнообразие промышленных микробных штаммов, которые принадлежат к империям: Bacteria (бактерии) и Archaea (археи). Например, представители следующих родов (т.е. формальных групп, идентифицируемых по их генетическим и метаболическим свойствам) могут быть использованы для окисления сульфидов с целью добычи металлов: *Acidothiobacillus, Halothiobacillus, Thiobacillus, Leptospirillum, Acidiphilium, Sulfobacillus, Ferroplasma, Sulfolobus, Metallosphaera* и *Acidianus*. Таким образом, существуют два основных пути для развития биотехнологий биовыщелачивания: 1) улучшение организации процесса (оптимизация аэрации, температуры, предподготовки сырья и т. д.) и 2) скрининг и селекция новых штаммов с более высокой активностью, более широким спектром pH, более простых для культивирования и т. д.).

Типичный подход остается одним для dcuj биовыщелачивания в целом, вне зависимости от выщелачиваемых металлов и не только для сульфидных руд, которые были упомянуты в виде примера. Однако технологические условия варьируют для различных типов руд и для различных вариантов штаммов. Например, обычный одноэтапный процесс биовыщелачивания предполагает температуры не выше, чем 40–45 °C [21], в противном случае мезофильные бактерии погибнут. В противоположность этому термофильные и супертермофильные бактерии нуждаются в высокой температуре (например: 70 °C для *Sulfolobus spp.* [22, 23]). Использование суперацидофильных бактерий предполагает, что pH обрабатываемой пульпы не выше 2. С другой стороны, существуют бактерии, которые могли бы окислять сульфиды металлов руд при более нейтральных и щелочных условиях [24, 25]. В целом мы можем заключить, что каждый тип минерального сырья и каждый вариант используемых технологических условий соответствуют каким-то селектированным штаммам.

Инновации в биовыщелачивании могут быть определены как развитие технологий в четырех областях, а именно: 1) предобработка сырья, 2) оптимизация технологических условий, 3) внесение добавок для активизации аборигенных или/и вносимых микроорганизмов и 4) селекция новых промышленных штаммов. Некоторые совре-

менные патенты объединяют различные подходы, например: добавление солей для химической обработки и углеродного субстрата для микробного роста [26]. Некоторые методические приложения имеют большое значение сразу для химического и биологического выщелачиваний. Увеличение температуры сказывается на скорости химических реакций. Оно влияет также на биохимические реакции, однако, биовыщелачивание при высоких температурах требует применения термофильных бактерий (т.е. растущих лучше при температурах выше 45–50 °C) или, по крайней мере, термотолерантных (устойчивых к высокой температуре). Некоторые патенты не включают латинские наименования штаммов, но указывают температурный диапазон роста [27, 28].

Другими воздействующими агентами для регуляции и химических, и биохимических реакций являются pH и Eh (окислительно-восстановительный потенциал) среды. Обычно их регулируют добавлением минеральных кислот и аэрацией. Соответственно, каждый тип минерального сырья и каждый вариант промышленных микробных штаммов нуждаются в оптимизации pH и Eh.

Развитие методологии и технологии выщелачивания дешевле, когда оно использует не новые химические добавки или увеличение температуры и аэрации, а новые промышленные штаммы. Поиск, скрининг и селекция новых штаммов являются основой прогрессивной биогеотехнологии. Первые промышленные бактериальные штаммы традиционно принадлежали к классической группе тионовых («тиобациллам»). Все патенты 90-х включали эти виды: *Thiobacillus* (в настоящее время переименован в *Acidithiobacillus*) *thiooxidans*, *T. (A.) ferrooxidans* и *Leptospirillum ferrooxidans* [29, 30]. Однако с началом текущего столетия список промышленных видов расширился, и патент включает представителей разных родов: *T. ferrooxidants, T. thiooxidans, L. ferrooxidants*, *T. caldus, Acidimicrobium sp.* и *Sulfolobus sp.* [31]. Появление последних в тексте патента связано с их способностью окислять серные соединения при высокой температуре. Данные по активности промышленных выщелачивающих штаммов при различных температурах является общеим объектом обсуждения в исследовательских статьях, публикуемых при подготовке патентов [32]. В последнее время особое внимание уделялось роду архей *Sulfolobus*, включающему *S. metallicus*, который растет при 70 °C и устойчив к токсичности растворенных тяжелых металлов и флотирующих агентов [33, 34]. Токсичность выщелачиваемых тяжелых металлов не является лимитирующим фактором, так как бактерии могут быть адаптированы [35] или модифицированы с помощью специальных плазмид устойчивости [36].

Микробиологические методы позволяют также увеличить добычу металлов с помощью создания штаммов-мутантов, примером является трансформация выщелачивающего промышленного термофильного штамма *Acidianus brierleyi* (ранее *Sulfolobus*) [37]. В целом мы можем заключить, что биовыщелачивание является быстро развивающейся областью гидрометаллургии.

Настоящая работа поддержана ФЦП, госпроект 14.740.11.0414.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волынский Н. П Образование пентатионатов при действии кислот на тиосульфаты в присутствии солей некоторых органических оснований // ЖОХ, т. 29, вып. 7. С. 2115–2119, 1959.

2. Волынский Н. П., Смолянинов В.В. Получение хлористых N-алкилпиридиниев, N-алкилхинолиниев и диметилалкилфениламмониев // ЖОХ, том 33, вып. 5. С. 1461–1462, 1963.

3. Волынский Н. П., Смолянинов В.В. Образование тетра- и пентатионатов при действии кислот на тиосульфаты в присутствии солей некоторых органических оснований // ЖОХ, т. 33, вып. 5, 1456–1461, 1963.

4. Волынский Н. П. Превращение тиосерной кислоты в тетратионовую и пентатионовую в присутствии сульфониевых ионов // ЖОХ, т. 35, вып. 2. С. 282–285, 1965 г.

5. Смолянинов В. В. Образование политионатов органических оснований // ЖОХ, т. 41, вып. 12. С. 2596–2599, 1971.

6. Волынский Н. П., Дружинина Н.К. Связь между строением и активностью аммониевых ионов как катализаторов превращения тиосерной кислоты в политио-

новые кислоты // ЖОрХ, т. 2, вып. 4, 1966. С. 587–590.

7. Волынский Н.П, Дружинина Н.К. Превращение тиосерной кислоты в пентатионовую в присутствии диизоамил-β-алкоксиэтиламмониевых ионов // ЖОХ, т. 35, вып. 3. 1965. С. 469–471.

8. Смолянинов В.В., Волынский Н.П. Способ получения политионатов высших аминов и ониевых соединений. Авторское свидетельство № 175956 от 20 января 1962 г., Опубликовано в Бюллетене № 21, 1965 г.

9. Smolyaninov V.V. Electrophoresis and Thin-Layer Chromatography of Organic Base Polythionates // J. Chromatography, 53, 1970. С. 337–343.

10. Смолянинов В.В. Образование политионовых кислот в жидкости Вакенродера в присутствии органических оснований // ЖОХ, т. 41, вып.5. 1971. С. 937–940.

11. Смолянинов В.В. Способ получения политионатов аминов или ониевых соединений», Авторское свидетельство № 327807 от 13 февраля 1970 г. Не опубликовано.

12. Fleming C. et al. Process for recovering gold from thiosulfate leach solutions and slurries with ion exchange resin. Патент США № 6344068, февраль 2002 г.

13. J.Matthew. Process for recovering metals from resins. International Application No PCT|AU2007|00070, 22.05.2007.

14. Смолянинов В.В., Шехватова Г.В., Смагин В.А. Способ получения золота из сульфидных золотосодержащих руд. Патент РФ № 2385959, приоритет от 28.10.2008 г, опубликовано 10.04.2010 г., Бюллетень № 10.

15. Смолянинов В.В., Шехватова Г.В., Смагин В.А. Способ получения политионатов органических оснований. Патент РФ № 2404948, приоритет от 12.09.2008 г., опубликовано 27.11.2010 г., Бюллетень № 33.

16. Абылгазиев Б. Экспериментальные данные по токсикологии бисдиизобутиламин тетратионата (тетратион) // Советское здравоохранение Киргизии», том 3, стр. 27–30, 1967 г.

17. Смолянинов В.В.,.Волынский Н.П, Соколов А.М, Кирсанов Л.Н. Раствор для химического фрезерования магния и его сплавов на основе азотной кислоты», Авторское свидетельство № 153635, от 16 марта 1962 г. Опубликовано в Бюллетене № 6 за 1963 год.

18. Смолянинов В.В., Волынский Н.П, Мартьянов С.А. Охлаждающе-смазывающая жидкость для обработки металлов. Авторское свидетельство № 160560 от 6 апреля 1962 года. Опубликовано в Бюллетене № 4 за 1964 год.

19. McArthur J.C., Forrest R.W., Forrest W. Process obtaining gold and silver from ores. Brit. patent 14174, 1887; US Patent 403202, 1889.

20. Schippers A., Jozsa P.– G., Sand W. Sulfur chemistry in bacterial leaching of pyrite. Appl. Environ. Microbiol. 1996. V. 62 (9), p. 3424–3431/

21. Dew D.W., van Buuren C., McEwan K., Bowker C. Bioleaching of base metal sulphide concentrates: A comparison of mesophile and thermophile bacterial cultures. Process Metallurgy, 1999, V. 9 (1), p. 229–238.

22. Jordan H., Sanhueza A., Gautier V., Escobar B., Vargas T. Electrochemical study of the catalytic influence of Sulfolobus metallicus in the bioleaching of chalcopyrite at 70 °C. Hydrometallurgy, 2006, V.83 (1–4). P. 55–62.

23. Mikkelsen D., Kappler U., Webb R.I., Rasch R., McEwan A.G., Sly L.I. Visualisation of pyrite leaching by selected thermophilic archaea: Nature of microorganism–ore interactions during bioleaching. Hydrometallurgy, 2007, V. 88 (1–4). P. 143–153.

24. Ostrowski M, Sklodowska A. 1996. Acid leaching in alkaline environment. Bulletin of the Polish Academy of Sciences, Biol Sci 44: 279–283; Microbial processing from metal sulfides. Eds: E.R. Donati, W. Sand. 2007, Springer, the Netherlands. 314 p.

25. Xia J., Penga A., Hea H., Yanga Y., Liu X., Qiu G. A new strain Acidithiobacillus albertensis BY-05 for bioleaching of metal sulfides ores. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, V. 17 (1), p. 168–175.

26. Young T.L., Greene M.G., Rice D.R., Karlage K.L., Premeau S.P. Methods for leaching of ores. US Patent Application 20030075021, 2003.

27. Spencer P.A., Budden J.R., Barrett J., Hughes M.N., Poole R.K. Oxidation of metal sulfides using thermotolerant bacteria. US Patent 5429659, 1995.

28. Kohr W.J., Shrader V., Johansson C. High temperature heap bioleaching process. US Patent Application 20020194962, 2002.

29. Hackl R.P., Wright F. R., Bruynesteyn A. Chemical/biological process to oxidize multimetallic sulphide ores. US Patent 4987081, 1991.

30. Hackl R.P., Wright F. R., Bruynesteyn A. Bacteria for oxidizing multimetallic sulphide ores. US Patent 5089412, 1992.

31. Dew D.W., Miller D. M. Copper, nickel and cobalt recovery. US Patent 6245125, 2001.

32. Dewa D.W., van Buurena C., McEwana K., Bowkera C. Bioleaching of base metal sulphide concentrates: A comparison of mesophile and thermophile bacterial cultures. Process Metallurgy. 1999. V. 9 (1). P. 229–238.

33. Jordana H., Sanhuezaa A., Gautiera V., Escobara B., Vargas T. Electrochemical study of the catalytic influence of Sulfolobus metallicus in the bioleaching of chalcopyrite at 70 °C. Hydrometallurgy. 2006. V. 83 (1–2). P. 55–62.

34. Dopsona M., Sundkvistb J.– E., Lindström a E. B. Toxicity of metal extraction and flotation chemicals to Sulfolobus metallicus and chalcopyrite bioleaching. Hydrometallurgy. 2006. V. 81 (3–4). P. 205–213.

35. Astudillo C., Acevedoa F. Adaptation of Sulfolobus metallicus to high pulp densities in the biooxidation of a flotation gold concentrate. Hydrometallurgy. 2008. V. 92 (1–2). P. 11–15.

36. Filonov A., Akhmetov L., Vatsurina A., Vainshtein M. Isolation of plasmids of nickel resistance from indigenous thiobacteria inhabiting nickel ores. The 3rd Congress of European Microbiologists, Gothenburg, Sweden, June 28-July 2, 2009.

37. Meng Ch., Shia X., Lina H., Chena J., Guoa Y. UV induced mutations in Acidianus brierleyi growing in a continuous stirred tank reactor generated a strain with improved bioleaching capabilities. Enzyme and Microbial Technology. 2007. V. 40 (5). P. 1136–1140.

СОСТАВ И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ С СУЛЬФИДНЫМИ МИНЕРАЛАМИ

А. С. Романченко, О. Ф. Гайнуллова, Ю. Л. Михлин

ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН,
г. Красноярск, Россия

Введение

Месторождения металлов платиновой группы (МПГ) имеют, в основном, магматическое происхождение, и долгое время взаимодействие водных растворов МПГ с сульфидными минералами не принималось во внимание. Позднее мобильность платины и палладия для сульфидных систем в геохимических условиях была обнаружена, и взгляды на важность гидротермальных процессов были пересмотрены. Тем не менее, признание этого факта не привлекло серьезного внимания исследователей к изучению этих процессов.

Помимо геологических и соответствующих модельных систем сорбция или осаждение комплексов платиновых металлов на поверхности сульфидных минералов может иметь место в техногенных средах, в частности, при обогащении, гидрометаллургической переработке сульфидных концентратов меди и никеля или промпродуктов пиро- и гидрометаллургических технологий их переработки, при выветривании в хвостохранилищах и т. п. [1–5]. Во всех случаях сульфидные минералы железа – пирит, FeS_2, и пирротин, $Fe_{1-x}S$, в том числе частично окисленные, являются одним из основных компонентов массы твердого вещества.

Нам известны единичные работы по исследованию адсорбции МПГ сульфидными минералами. В работе [1] с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) изучалось осаждение палладия из раствора Na_2PdCl_4 на галените (PbS), сфалерите (ZnS) и пирите. Было показано, что на поверхности сульфидов протекают два процесса – сорбция комплексных ионов Pd (II) и восстановление Pd (II) до Pd (0). Важную роль в процессе осаждения Pd играют концентрации ионов H^+ и Cl^-, поскольку они влияют на концентрацию активных форм $PdCl_2(H_2O)_2$ и/или $PdCl_2(H_2O)(OH)^-$. Осаждение платины, роль состояния поверхности на процесс осаждения, состав и свойства продуктов остались неизученными.

В работе была поставлена цель – изучить спонтанное осаждение хлоридных комплексов платины и палладия на поверхности пирротина, пирита, в том числе и окисленные при различных условиях. А также изучить превращения и поведение образующихся продуктов осаждения при электрохимическом воздействии. Полученные сведения помогут понять особенности поведения растворяющихся МПГ в процессах переработки сульфидных минералов, при хранении хвостов и ряде других технологических процессов.

1. Осаждение платины и палладия на сульфидные минералы

В экспериментах использовались образцы природного гексагонального пирротина Норильского месторождения, содержавшие примеси пентландита, $(Ni, Fe)_9S_8$, до 5% масс. и халькопирита (1–2%) и монокристаллический пирит месторождения Сухой Лог размерами примерно $2\times5\times5$ мм^3. Непосредственно перед осаждением платины или палладия рабочую поверхность минералов (у кристаллов пирита – случайно ориентированная) шлифовали на наждачной бумаге, промывали дистиллированной водой и протирали влажной фильтровальной бумагой для удаления тонких частиц и шлифовального порошка. Далее образец помещали в растворы H_2PtCl_6 (типичная концентрация 10^{-3} М, если не указано иное) и H_2PdCl_4 (обычно $3{,}3\cdot10^{-4}$ М) при pH = 2 на различные интервалы времени до 2 суток. После обработки образец промывали дистиллированной водой и переносили в фотоэлектронный спектрометр или микроскоп для изучения поверхности. Для изучения электрохимического поведения осажденных

продуктов платины и палладия, образец прикреплялся к медной проволоке обратной стороной и погружали в раствор 1 М HCl, после чего выполняли развертку потенциала от компромиссного до интересующего значения потенциала. Фотоэлектронные спектры записывали при возбуждении немонохроматизированным излучением Mg K_α анода рентгеновской трубки при энергии пропускания 20 эВ для обзорных спектров или 8 эВ (узкие сканы) полусферического энергоанализатора PHOIBOS 150 MCD9 фотоэлектронного спектрометра SPECS. Разложение спектров выполняли с помощью программного пакета CasaXPS после вычитания нелинейного фона по Ширли с использованием гауссовско-лоренцевской формы максимумов. Количественный анализ результатов РФЭС проводили с учетом коэффициентов чувствительности базы данных CasaXPS. Исследования методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактной моде проводили с помощью мультимодового сканирующего зондового микроскопа Solver P-47 (НТ-МДТ, Москва) на воздухе при комнатной температуре. Зондом служил кремниевый кантилевер с резонансными частотами 120–250 кГц. Ряд образцов был охарактеризован методом растровой электронной микроскопии на микроскопе ТМ-1000, укомплектованном рентгеновским дисперсионным микроанализатором с разрешающей пространственной способностью порядка 4 мкм^3.

2. Растровая электронная и атомно-силовая микроскопия

Характерные изображения поверхности пирротина после осаждения палладия, полученные методом растровой электронной микроскопии, приведены на рисунке 1. Можно видеть, что распределение продуктов осаждения по поверхности неоднородно и зависит от характера поверхности самого минерала. Частицы микронных размеров ассоциированы с различными неоднородностями и дефектами поверхности, причем более мелкие частицы (из видимых) часто наблюдаются на межзеренных границах, возле трещин и шероховатостей фазы самого пирротина. Крупные скопления продуктов осаждения палладия связаны также с включениями пентландита (рис. 1, справа).

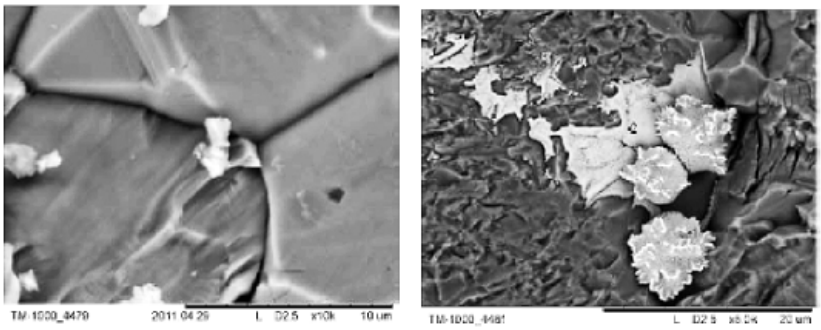


Рис. 1. РЭМ изображение поверхности пирротина после 18 час. осаждения палладия из раствора 0,33 мМ H_2PdCl_4. Цифрами обозначены участки, проанализированные методом рентгеновского энергодисперсионного анализа (табл. 1)

Как показал микрозондовый анализ, во втором случае палладий образует, как минимум, два типа продуктов, одними из которых, судя по данным анализа (табл. 1), являются, по-видимому, кристаллы металлического палладия, имеющие вид сростков с поперечными размерами 5–8 мкм. Другими продуктами являются оксигидроксид или сульфид палладия (см. далее данные РФЭС), представляющие собой плоские островки типа пленки. Металлические кристаллы располагаются поверх этой пленки либо рядом с ней, из чего можно сделать предположение, что формирование оксигидоксида (сульфида) предшествует образованию металла.

Таблица 1

Данные рентгеновского энергодисперсионного анализа Pd-содержащих продуктов осаждения на пирротине (18 ч.) из 0,33 мМ H_2PdCl_4

Элемент	Si	Al	S	Fe	Pd
% масс. (точка 1)	0,4	0,3-	5,1	14,7	79,8
% масс. (точка 2)	0,4	–	22,2	45,3	31,8

Анализ поверхности пирротина после осаждения палладия на участках, не содержащих видимых в РЭМ частиц, обычно показывает следовые концентрации палладия, что говорит о присутствии более мелких, наноразмерных частиц либо адсорбированного комплекса. После осаждения платины, как на пирите, так и на пирротине методом РЭМ не удалось обнаружить видимых продуктов осаждения.

Для изучения более тонких образований палладия и платины был использован метод АСМ. На примере пирротина показан характер продуктов, осаждающихся после взаимодействия с раствором палладия (рис. 2) и платины (рис. 3).

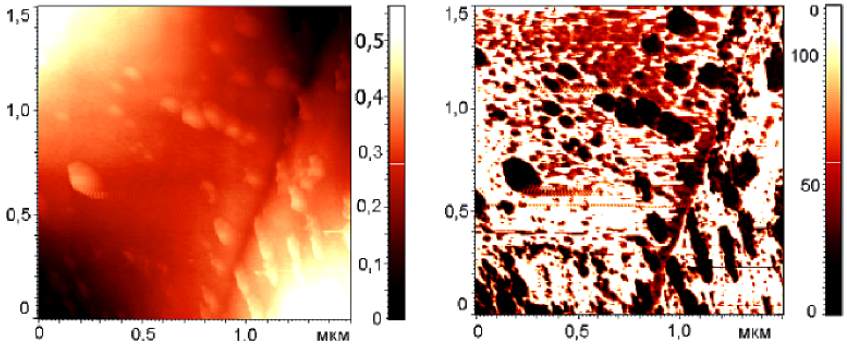


Рис. 2. АСМ изображения поверхности пирротина после 4 час. взаимодействия с раствором H_2PdCl_4 $3{,}3 \cdot 10^{-4}$ М при комнатной температуре (слева рельеф, справа – фазовый контраст)

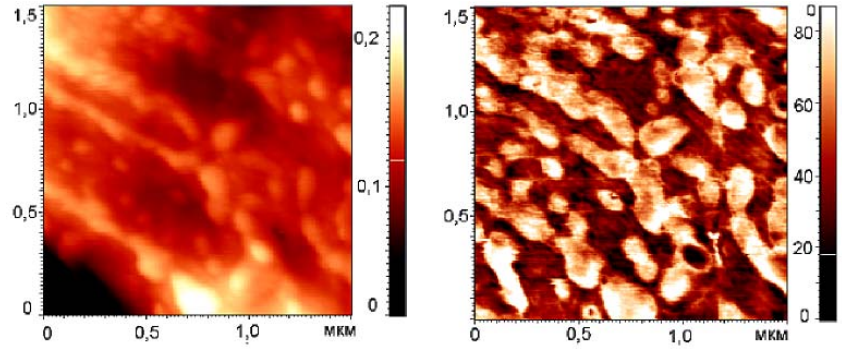


Рис. 3. АСМ изображения поверхности пирротина после 14 час. взаимодействия с раствором 10^{-3} М H_2PtCl_6 (слева рельеф, справа – фазовый контраст)

После 4 час. осаждения палладий образует сферические либо продолговатые частицы, имеющие поперечные размеры до 150 нм (основная масса около 100 нм). Платина осаждается на пирите и пирротине гораздо медленнее палладия, близкие по размерам частицы Pt-содержащих продуктов образуются после 14 часов осаждения (рис. 3). Частицы более однородны по размерам и распределены не равномерно по всей поверхности минералов, а сконцентрированы на отдельных участках.

3. Изучение продуктов осаждения палладия на сульфидных минералах методом РФЭС

Было изучено осаждение палладия на железосодержащие сульфидные минералы пирит, пирротин и, для сравнения, на галенит из растворов H_2PdCl_4. Количество палладия, закрепляющегося на поверхности минералов (табл. 2) увеличивается со временем осаждения, причем скорости процесса растут в ряду пирит – пирротин – галенит. При взаимодействии с раствором палладия поверхности минералов окисляются, при этом моносульфидная сера галенита на 80% переходит в ди- и полисульфидную формы. Предварительное окисление пирита приводит к заметному дальнейшему осаждению палладия, окисление пирротина практически не влияет на количество осаждающегося палладия. При наложении положительного электрохимического потенциала происходит постепенное растворение продуктов осаждения палладия с поверхности сульфидов.

Таблица 2

Относительные концентрации палладия на поверхности сульфидных минералов после взаимодействия с раствором H_2PdCl_4 (по данным РФЭС)

Образец и время реакции	Пирит 30 мин.	Пирит 1 час	Пирит 2 часа	Пирротин 2 часа	Пирротин, предв. окисленный при –50 мВ (н.х. с.– э.) в 1 М HCl 10 мин., 2 часа
Pd/S	0,029	0,039	0,054	0,149	0,141
Cl/S	сл.	0,04	0,050	0	0,152
Образец и время реакции	Пирротин 4 часа	Пирит 48 час.	Пирит, Предв. окисл. 0,25 М $FeCl_3$, 30 минут при 50 °С, 2 ч.	Пирротин 2 часа Последующая развертка потенциала до 0,5 В	Пирротин 2 часа Последующая развертка потенциала до 0,85 В
Pd/S	0,35	1,1	0,177	0,15	0,069
Cl/S	0,1	0,62	0,354	0,214	0,200

Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рис. 4) показывают, что палладий осаждается на поверхности, как минимум, в двух химических формах, т.к. спектры линии Pd $3d_{5/2,3/2}$ содержат обычно две компоненты (два дублета). Низкоэнергетическая компонента имеет энергию связи Pd $3d_{5/2}$ примерно 336,9 эВ и может отвечать сульфиду PdS либо оксигидроксидам PdO или $PdO \cdot xH_2O$ [1]. Вторая, высокоэнергетическая полоса имеет энергии связи в области 338–339 эВ и отвечает атомам Pd, связанным с хлорид-ионами. Хлор присутствует на поверхности практически всех образцов, причем его количество явно не достаточно, чтобы считать, что весь палладий связан в хлориды, но коррелирует с относительной интенсивностью линии около 338 эВ. Кроме того, на начальных стадиях взаимодействия комплексов палладия с пиритом можно выделить слабую линию с более высокой, около 339 эВ, энергией связи, которую следует отнести на счет Pd в степени окисления (III) или (IV). Металлический палладий (энергия связи около 335, 5 эВ), о котором как главном компоненте сообщали авторы [1], на поверхности минералов при относительно небольших временах и степенях осаждения не наблюдается. Из сопоставления приведенных результатов можно заключить, что на начальных стадиях взаимодействия с сульфидными минералами Pd сорбируется в виде хлоридных комплексов, а затем происходит их гидролиз с образованием оксигидроксида или сульфида Pd (II). Энергии связи Pd 3d для сульфида на несколько десятых эВ ниже, чем оксида, и различить их достаточно трудно. Судя по спектрам серы пирротина и галенита, сульфид платины образуется при достаточно высоких степенях осаждения; атомам серы, связанным с Pd, видимо, отвечает компонента с энергией связи S $2p_{3/2}$ около 162,4 эВ (нужно отличать от линии дисульфидной серы исходного пирита). С другой стороны, наличие полисульфидной формы серы на минералах указывает на окисление поверхности сульфидов. Поскольку Pd (II) на этих стадиях не восстанавливается до металла, можно предположить, что окислителем является кислород, а соединения Pd играют роль катализатора. В целом, вопрос о соотношении кислород- и серусодержащих форм Pd (II) не решается однозначно на основании данных РФЭС.

Линия Pd (0) появляется на пирите после 4 час. осаждения, ее относительный вклад уменьшается, но абсолютное количество сохраняется примерно постоянным после 48 час. реакции с раствором (рис. 5). Общая концентрация палладия на поверхности при этом возрастает более чем на порядок. Восстановителем являются, скорее всего, сульфид-ионы или другие соединения серы, которые накапливаются в водной фазе при взаимодействии с кислыми растворами, а не поверхностные атомы твердой фазы. В противном случае трудно объяснить, почему восстановление Pd (II) не происходит на «свежей», не окисленной поверхности сульфидов на начальных стадиях процесса.

Нужно учитывать также, что, судя по данным РЭМ и микрозондового анализа, металлический палладий образует крупные, микронные частицы, а палладий, связанный с хлором, является поверхностной формой, поскольку хлор не обнаруживается микрозондовым методом. Таким образом, РФЭС не дает достоверной количественной информации о соотношении химических форм палладия на поздних этапах его осаждения.

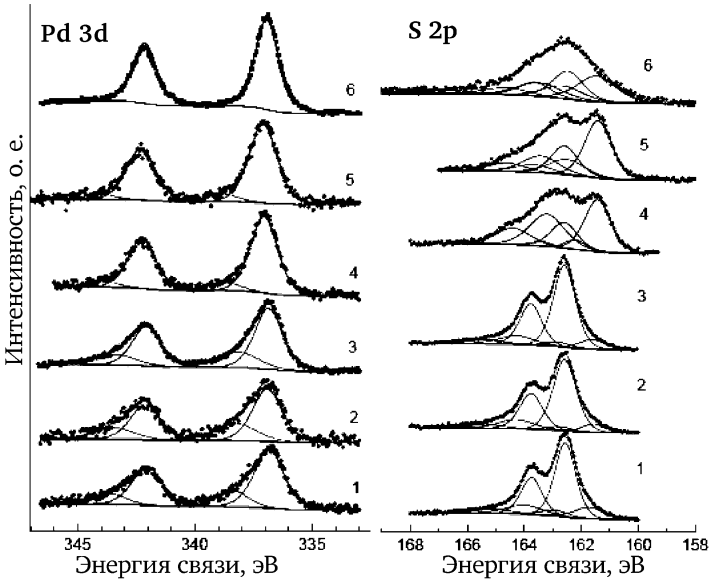


Рис. 4. Рентгенофотоэлектронные нормированные спектры Pd 3d и S 2p образцов сульфидов после осаждения палладия из раствора H_2PdCl_4 $3{,}3 \cdot 10^{-4}$ М на пирите 30 мин. (1), 1 час (2), 2 часа (3), на пирротине 30 мин (4) и 1 час (5), на галените в течение 30 мин. (0,001 М H_2PdCl_4) (6)

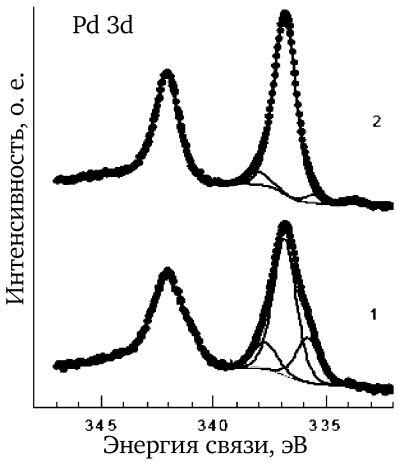


Рис. 5. Рентгеновские фотоэлектронные спектры Pd 3d после 4 час. (1) и 48 час. (2) взаимодействия пирита с раствором $3{,}3 \cdot 10^{-4}$ М H_2PdCl_4

Таблица 3

Результаты разложения фотоэлектронных спектров Pd 5d и S 2p после осаждения палладия сульфидных минералах

Образец	Pd $5d_{5/2}$		S $2p_{3/2}$	
	Энергия связи (эВ)	Интенсивность (%)	Энергия связи (эВ)	Интенсивность (%)
Пирит, 30 минут осаждения	336,8 338,4	78 22	161,73 162,56 164,00	15 71 14
Пирит, 1 час	336,9 338,3	69 31	161,56 162,58 164,27	9 76 15
Пирит, 2 часа	336,9 338,1	73 27	161,63 162,59 164,25	10 77 13
Пирит 48 часов	335,5 336,8 338	4 90 6	161,6 162,2 163,3 165,5	16 49 27 8
Пирротин, 30 минут	337,0 338,7	89 11	161,42 162,20 163,19	50 8 42
Пирротин 1 час	337,1 338,8	91 9	161,40 162,50 163,41	56 21 22
Пирротин 4 часа	335,8 336,8 337,7	21 65 14	161,4 162,3 163,3 165,6	32 42 21 5
Галенит 30 минут	336,9	100	161,45 162,47 163,46 166,77	38 33 22 7

2. Изучение продуктов осаждения платины на пирротине и пирите

Предварительные эксперименты методами РФЭС и АСМ показали, что платина осаждается на сульфиды (кроме халькопирита) в достаточном для изучения количестве из растворов H_2PtCl_6 концентраций 10^{-5}–10^{-3} М за времена порядка часа. Количество платины, осаждающейся на пирротине и пирите, по данным РФЭС, приведено в таблице 4 как атомные соотношения Pt и S. Можно видеть, что увеличение концентрации платины в растворе и времени экспозиции приводят к сравнительно небольшому линейному росту количества осажденной платины. В то же время, предварительная обработка пирротина в течение 10 мин. в 1 М HCl при –50 мВ (при данных условиях на поверхности пирротина образуется устойчивый металлдефицитный слой) и, еще в большей мере, предварительное окисление поверхности пирротина, например солями Fe (III), способствует значительному ускорению осаждения платины.

Таблица 4

Относительные содержания платины на поверхности пирротина после осаждения из раствора H_2PtCl_6

Образец	10^{-5} М H_2PtCl_6, 1 час	10^{-3} М, 1 час	10^{-3} М, 2 часа	10^{-3} М 2 часа, 2 мин. Ar^+ травления	10^{-3} М 4 часа
Pt/S	0,016	0,015	0,030	0,011	0,020
Pt/Cl	сл.	0,066	0,130	0,083	0,127
Образец	10^{-3} М, 2 часа после обработки в 1 М HCl (–50 мВ, 10 мин.)	10^{-3} М, 2 часа после обработки в 0,25 М $FeCl_3$ + 1 М HCl (30 мин., 50°С)	10^{-3} М 12 час.	10^{-3} М, 2 часа, последующее окисление – развертка до 1 В (н.х.– с.э.)	10^{-3} М, 2 часа, последующее окисление – развертка до 1,7 В (н.х.– с.э.)
Pt/S	0,038	0,061	0,052	0,015	0,08
Pt/Cl	0,180	0,242	0,108	0,118	сл.

В спектрах Pt 4f имеется, по крайней мере, две компоненты (дублета), первая при Pt $4f_{7/2}$ 72,5–73 эВ, вторая – при 74,8 эВ (рис. 6). Более слабую высокоэнергетическую компоненту, доля которой составляет 15–30% отн., следует приписать атомам Pt (IV), связанным, по-видимому, в основном с хлором. Более интенсивную линию с меньшей энергией связи следует отнести к Pt (II). При малых поверхностных концентрациях платины ее энергия (73,1 эВ) соответствует хлоридным комплексам Pt (II) или соли $PtCl_2$. С ростом количества поверхностной платины линия смещается к 72,4 эВ, что отвечает оксиду или гидроксиду Pt (II). В промежуточных случаях комплексы Pt, возможно, содержат как хлор, так и ОН-группы. При контакте пирротина с раствором H_2PtCl_6 происходит постепенное окисление минерала, на что указывает появление (усиление) в спектрах S 2p компонент, отвечающих дисульфидной и полисульфидной сере (рис. 6, табл. 5). Обнаружить серу, связанную, возможно, с атомами Pt не удается на фоне многократно более сильного сигнала от серы модифицированной поверхности пирротина, к тому же образование сульфидов платины на сильно окисленной поверхности сульфида представляется мало вероятным.

На пирите закрепляется несколько более высокие количества платины, чем на пирротине, отношения Pt/S найдены равными 0,024 и 0,04 после 2 час и 4 часов осаждения, соответственно. Предварительная окислительная обработка пирита, в отличие от пирротина, снижает эти величины, в частности, анодная поляризация в 1 М HCl при 0,7 В почти в 10 раз. Типичные спектры платины и серы для образцов пирита после взаимодействия с раствором 0,001 М $PtCl_6^{2-}$ показаны на рис. 7, а результаты их разложения даны в табл. 6.

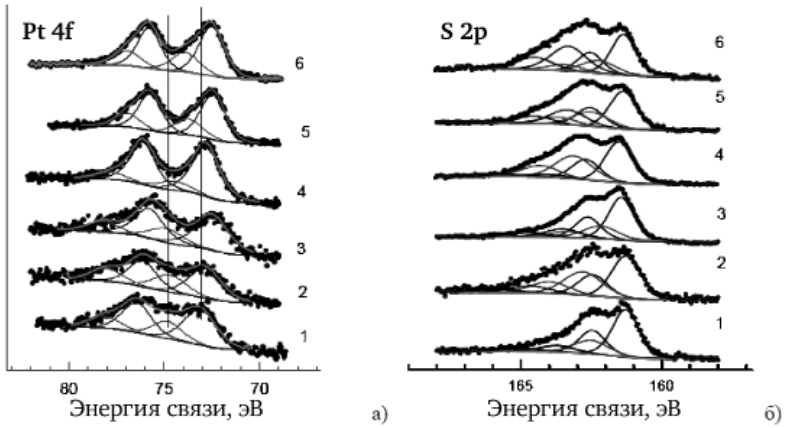


Рис. 6. Рентгенофотоэлектронные спектры Pt 4f и S 2p линии (нормированные по высоте) после осаждения на пирротине платины. 1 – из раствора 10^{-5} М H_2PtCl_6 в течение 1 часа, 2 – 2 часа из раствора 10^{-3} М H_2PtCl_6, 3 – образец 2 после 2 мин. травления ионами Ar^+, 4 – 4 часа из 10^{-3} М H_2PtCl_6, 5 – 2 часа из раствора 10^{-3} М в H_2PtCl_6 на пирротине, предварительно обработанном 1 М HCl (–50 мВ, 10 мин., 20 °С), 6 – 2 часа из раствора 10^{-3} М H_2PtCl_6 на пирротине, предварительно окисленном в 0,25 М $FeCl_3$+1М HCl (30 мин., 50 °С)

Таблица 5

Данные разложения фотоэлектронных спектров Pt 4f после осаждения платины на пирротин

Образец	Pt $4f_{7/2}$	
	Энергия связи (эВ)	Интенсивность (%)
10^{-5} М P_2PtCl_6, 1 час	73,2 74,9	70 30
10^{-3} М 2 часа	72,8 74,8	65 35
-«- после 2 мин. Ar^+ травления	72,5 74,9	75 25
10^{-3} М H_2PtCl_6 4 часа	72,9 74,4	85 15
10^{-3} М H_2PtCl_6, 2 часа после предварительной обработки пирротина в 1 М HCl (–50 мВ, 10 мин.)	72,5 73,7	70 30
10^{-3} М H_2PtCl_6, 2 часа после предварительной обработки пирротина в 0,25 М $FeCl_3$ + 1 М HCl (30 мин., 50 °С)	72,5 73,9	70 30

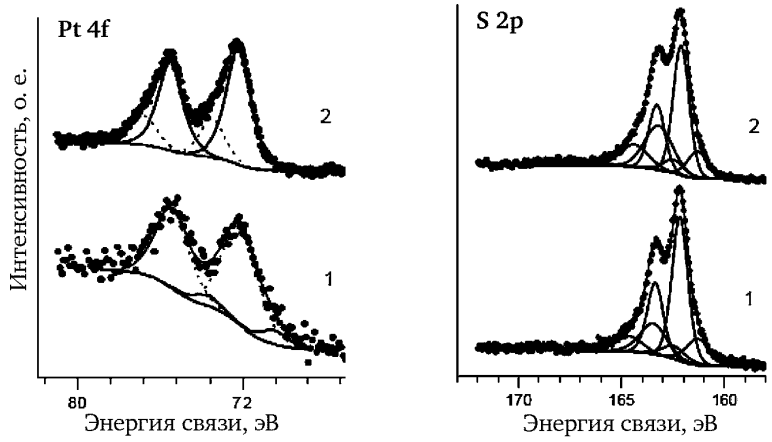


Рис. 7. Рентгенофотоэлектронные спектры Pt 4f и S 2p линии серы (б), на пирите после осаждения платины (1) 2 часа осаждения и (2) 12 часов осаждения из раствора 0,001 М K_2PtCl_6

Основная линия Pt $4f_{7/2}$ с энергией связи 72,2–72,5 эВ должна быть отнесена на счет Pt (II) в кислородных соединениях, скорее всего, гидроксиде, а компонента при 73,45 эВ – приписана хлоридному или смешанному комплексу Pt (II). Форма линий платины не исключает образование небольшого количества металла на ранних стадиях осаждения, хотя это нельзя утверждать однозначно. В спектрах серы преобладающей остается линия дисульфида (162,2 эВ), хотя в результате окисления возникают и более слабые линии поли- (163,2–163,5 эВ), тиосульфата (167 эВ), и возрастает интенсивность линии моносульфидной серы (161,3 эВ). В целом, поверхность пирита окисляется слабее, чем пирротина, что вполне согласуется с ее меньшей реакционной способностью и большей устойчивостью. Тем удивительнее, что пирит оказывается явно более сильным восстановителем и лучшим коллектором по отношению к комплексам Pt (IV), чем пирротин; данное явление заслуживает дальнейшего изучения.

Таблица 6

Результаты разложения рентгеновских фотоэлектронных спектров Pt 4f и S 2p после осаждения платины на поверхности пирита

Образец	Pt $4f_{7/2}$		S $2p_{3/2}$	
	Энергия связи (эВ)	Интенсивность (%)	Энергия связи (эВ)	Интенсивность (%)
Пирит 2 часа	70,8 72,5	10 90	161,3 162,2 163,5	17 61 22
Пирит 12 часов	72,2 73,5	75 25	161,3 162,1 163,2 167,0	13 51 31 5

Заключение

Палладий и платина из растворов хлоридных комплексов Pd (II) и Pt (IV) сорбируются и осаждаются на поверхности сульфидных минералов на начальных стадиях в виде хлоридов. По мере протекания процесса палладий образует наноразмерные частицы оксигидроксида и (или) сульфида, а затем более крупные частицы металла, по-видимому, за счет восстановительного действия растворяющихся сульфид-ионов. Платина из растворов K_2PtCl_6 осаждается медленнее, причем пирит оказывает более сильное восстанавливающее действие, и на нем Pt закрепляется лучше, чем на пирротине. Осаждение металлов сопровождается значительным окислением поверхности минералов. Предварительная обработка пирротина, как кислотная неокислительная, так и окислительная солями Fe (III), увеличивает осаждение Pt; напротив, окисление пирита его уменьшает.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-5193.2011.5 и Проекта 89 партнерских фундаментальных исследований СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hyland M. M., Bancroft G. M. Palladium sorption and reduction on sulphide mineral surfaces: An XPS and AES study// Geochim. Cosmochim. Acta. – 1989. – V.54. – P. 117–130.

2. Van Schalkwyk R. F., Eksteen J. J., Petersen J., Thyse E. L., Akdogan G. An experimental evaluation of the leaching kinetics of PGM-containing Ni-Cu-Fe-S Peirce Smith converter matte, under atmospheric leach conditions // Miner. Eng. – 2011. – V. 24. – P. 524–534.

3. Jones R. T., Geldenhuys I. J. The pros and cons of reductive matte smelting for PGMs //Miner. Eng. – 2011. – V. 24 – P. 495–498

4. Adams M., Liddell K., Holohan T. Hydrometallurgical processing of Platreef flotation concentrate // Miner. Eng. – 2011. – V. 24. – P. 545–550

5. Aberasturi D. J. de, Pinedo R., Larramendi I. R. de, et al.. Recovery by hydrometallurgical extraction of the platinum-group metalsfrom car catalytic converters // Miner. Eng. – 2011. – V.24. – P. 505–513.

ПОИСК ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ СУРЬМЯНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЗОЛОТА

Е. А. Степанов[1], *А. И. Загудаев*[2], *А. В. Лапин*[3], *С. В. Поваренкин*[3], *Р. Н. Худолий*[3], *Б. Н. Смирнов*[2], *В. В. Орнатов*[1]

[1] Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

[2] ОАО « Уралгипромез», г. Екатеринбург, Россия

[3] ОАО «Сарылах-сурьма», г. Москва, Россия

Открытие в 60-х годах XX века месторождений золотосурьмяных сульфидных руд позволило СССР к середине 70-х годов сделать количественный прорыв в области производства сурьмы и ее соединений. Так, доля Сарылахских руд (Якутия) в объеме сырья Кадамджайского сурьмяного комбината (КСК, Киргизия) к концу 70-х – началу 80-х годов возросла до 82%. Объем производства сурьмы высших марок вырос в 1,6 раза, триоксида сурьмы – в 2,3 раза; полностью был удовлетворен спрос отечественных потребителей, значительные объемы поставлялись за рубеж (Бельгия, Япония и др.).

Поставки золотосурьмяных концентратов на Кадамджайский сурьмяный комбинат продолжались до 1996 года. Но из-за значительных потерь золота при использовании технологий, применяемых на КСК, поставки были прекращены.

В настоящее время руды, аналогичные Сарылахским, открыты в Сибири (Читинская обл.).

Однако концентраты, получаемые из золотосурьмяных руд, в России практически не перерабатывают, а продают за рубеж, так как отсутствуют отечественные промышленные предприятия, способные эффективно перерабатывать сурьмяные концентраты с высоким содержанием золота.

Попытка организовать экономически эффективное производство сурьмы и ее соединений из золотосурьмяных руд на территории современной России (г. Орск, Оренбургская обл., ЮУНК) не увенчалась успехом. Фьюминговая технология выделения сурьмы из Сарылахских руд с окислением последней до возгонов не позволила количественно выделить золото и, следовательно, в дальнейшем переделе (восстановительная плавка) оно переходило в металлическую сурьму (прямые потери). В настоящее время лишь одно предприятие России «Рязцветмет» (г. Рязань) пытается решить вопрос переработки золотосурьмяных руд с получением высококачественного продукта.

Цель настоящей работы – рассмотрение возможности организации на территории России производства сурьмы и ее соединений из золотосурьмяных руд. Для этого нами был проведен анализ существующих в мире технологий производства сурьмы, а затем разработаны и уточнены условия пирометаллургических стадий извлечения сурьмы из золотосурьмяных концентратов. Мы проводили выбор не только технологии, но и оборудования для ее реализации.

В процессе выбора технологии получения триоксида сурьмы, металлической сурьмы и одновременного извлечения золота нами был исследован ряд процессов, которые применяют в настоящее время для переработки руд цветных металлов, в том числе и золотосурьмяных руд.

Прежде всего, была изучена возможность удаления серы из флотоконцентрата при его обжиге во вращающей печи. Исследуемый золотосурьмяный флотоконцентрат – исходное сырье для разрабатываемой технологии содержал сурьму в основном в виде сульфида сурьмы Sb_2S_3. При этом мы решали следующие задачи:

– определение оптимальной температуры и продолжительности процесса обессеривания при переработке золотосурьмяных концентратов;

– установление целесообразности использования стадии десульфурации как индивидуального процесса.

Чаще всего обжиг проводят для перевода сульфидов и триоксида сурьмы в форму тетраоксида, поэтому ведут его с избытком воздуха при 400–500 °С. Тогда процесс описывается следующими реакциями:

$$2Sb_2S_3 + 10O_2 = 2Sb_2O_4 + 6SO_2.$$

$$2Sb_2O_3 + O_2 = 2Sb_2O_4.$$

При более низкой температуре в основе процесса обжига сурьмяного концентрата лежит реакция окисления сульфида сурьмы (VI) до триоксида:

$$2Sb_2S_3 + 9O_2 = 2Sb_2O_3 + 6SO_2.$$

Согласно данным, имеющимся в литературе, кислород начинает взаимодействовать с сульфидом сурьмы уже при 200 °С, а при температуре 300–400 °С процесс протекает полноценно.

Для уточнения температурного режима обессеривания конкретного золотосурьмяного концентрата было отобрано 24 кг исходного концентрата из шести различных партий по 4 кг из каждой. Концентрат был получен флотационным методом. Отобранный материал усредняли в шаровой мельнице за счет его пересыпания. Усреднение вели в течение 45 мин., затем усредненный материал квартовали и отбирали пробы (0,5 кг).

Усредненный рациональный и химический составы сурьмяного флотоконцентрата приведены в таблице 1.

Таблица 1

Усредненный химический и рациональный состав смеси концентратов

	Sb_2S_3	FeS	PbS	CaO	As_2S_3	MgO	Al_2O_3	SiO_2	Sb_2O_3	Прочие	Всего
Sb	50,68								4,34		55,02
Fe		3,00									3,00
S	19,99	1,72	0,01		0,13						21,84
As					0,20						0,20
Pb			0,05								0,05
O									0,85		0,85
MgO						0,03					0,03
Al_2O_3							1,50				1,50
CaO				1,50							1,50
SiO_2								15,05			15,05
Прочие										0,96	0,96
Итого	70,67	4,72	0,06	1,50	0,32	0,03	1,50	15,05	5,20	0,96	100,00

Концентрат, в основном, состоял из частиц крупностью менее 65 мкм (до 75 %), а частицы менее 0,4 мм составляли около 50 %. Имеющиеся крупные частицы (более 0,4 мм) легко дезагломерировались при незначительном усилии сжатия.

Перед каждым обжигом концентрат сушили в течение 12 часов при температуре 35–45 °С, что позволило удалить влагу.

Обжиг проводили во вращающейся трубчатой печи длиной 2,1 м и диаметром 0,15 м, состоящей из нескольких кварцевых труб, соединенных между собой специальными зажимами с асбестовыми прокладками. Вращение печи осуществляли с помощью электродвигателя. Скорость вращения печи составляла 0,01 об./мин., уклон печи – 1,5 %. Подачу материала осуществляли через загрузочную воронку, обеспечивающую достаточную герметичность печи в процессе работы, что позволяло практически полностью устранить выход возгонов и газов через нее.

Выгрузку обожженного материала проводили с противоположной стороны трубчатой печи через разгрузочную воронку, имеющую в верхней части отверстие для вывода газов и возгонов, которые затем улавливали в стеклянном водоохлаждаемом холодильнике. Температуру обжига концентрата контролировали с помощью двух термопар. В качестве нагревателей использовали силитовые стержни, расположенные вокруг кварцевой трубы, защищенные от внешнего воздействия экранами из полированной нержавеющей стали.

Продолжительность обжига в каждом опыте определяли визуально по прекращению выделения желто-серого газа (при температуре выше 200 °С). После прекращения газовыделения обжиг исследуемого образца продолжали еще 10–15 мин. Результаты проведенных испытаний процесса обжига золотосурьмяного концентрата во вращательной печи с целью удаления серы приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты процесса удаления серы из золотосурьмяного концентрата

Температура	Масса концентрата, г		Содержание сурьмы в концентрате, %		Содержание серы в концентрате, %		Время опыта, ч.	Примечание
	до опыта	после опыта	до опыта	после опыта	до опыта	после опыта		
100	500,00	500,0	56,5	56,50	22,00	22,00	1,50	заметного изменения цвета газа не было
150	500,00	500,0	56,5	56,50	22,00	22,00	1,50	
200	500,00	496,2	56,5	56,93	22,00	20,64	1,50	
250	500,00	498,6	56,5	56,66	22,00	21,50	2,00	
300	500,00	485,2	56,5	58,22	22,00	16,57	2,80	желтовато-серый цвет газа
350	500,00	460,1	56,5	61,40	22,00	6,56	2,80	
400	500,00	428,0	56,5	62,69	22,00	0,00	2,50	темно-желтый цвет газа
450	500,00	423,4	56,5	62,46	22,00	0,00	3,00	темно-желтый цвет газа до 1,2 ч., затем желтовато-серый
500	500,00	404,2	56,5	61,47	22,00	0,00	2,50	

Анализ термограмм показывает, что активное окисление сульфидов сурьмы инициируется температурой (290–320 °С). Окисление до высших оксидов сурьмы начинается при выгорании 40–50 % от исходного содержания S^{2-}. В то же время накопления высших оксидов не происходит, так как при температуре ниже определенного значения протекает реакция

$$2\,Sb_2S_3 + 9\,Sb_2O_5 = 11\,Sb_2O_3 + 6\,SO_2.$$

В проведенных опытах степень десульфурации оценивали по потере массы. При условии содержания S^{2-} в исследуемом материале 23 % степень десульфурации весьма близка к 100 %.

Согласно полученным данным, температура обжига золотосурьмяного флотоконцентрата с целью отгонки серы должна быть 350–450 °С. При поддержании неизменного количества тепла, подводимого с дутьевыми газами, возможно проведение процесса обжига в автомодельном режиме без накопления высших оксидов.

При разработке технологического регламента для проектирования предприятия по переработке золотосурьмяных концентратов было принято решение использовать обжиг как первую индивидуальную стадию.

Следующим этапом исследований была апробация дистилляционного обжига золотосурьмяного концентрата для получения триоксида сурьмы Sb_2O_3 путем возгонки и последующего его улавливания (конденсации) из печных газов. При этом потери золота с газопылевой смесью должны быть минимальными, желательно, чтобы золото максимально накапливалось в огарке.

Огарки, получаемые в процессе дистилляционного обжига сурьмяных концентратов, бедных по золоту, обычно являются отвальным продуктом, поэтому стараются обеспечить более полное извлечение сурьмы из сырья в возгоны. Золотосурьмяный огарок не является отвальным продуктом, а подлежит дальнейшей переработке.

Важным фактором для стабильного ведения процесса дистилляционного обжига является постоянство гранулометрического состава обжигаемого материала.

Выбор оптимальной температуры дистилляционного обжига зависит от минералогического состава концентрата, вмещающей породы и содержания сурьмы. Повышение температуры увеличивает давление паров Sb_2O_3, но одновременно ускоряются реакции взаимодействия с пустой породой, в результате которых образуются нелетучие соединения сурьмы.

В интервале температур 400–800 °С оксид сурьмы Sb_2O_3 окисляется в нелетучий оксид Sb_2O_4. Выше температуры 1000 °С протекает реакция диссоциации с образованием триоксида сурьмы:

$$2Sb_2O_4 = 2Sb_2O_3 + O_2$$

Дистилляционный обжиг сурьмяных руд и промышленных продуктов проводят в печах почти всех типов – шахтных, трубчатых, кипящего слоя, а также на агломерационных машинах и в циклонных печах. В шахтных печах обычно используют материал крупностью до 100 мм, для трубчатых печей его чаще всего дробят до 30–40 мм, для печей кипящего слоя требуется более мелкий материал – до 3 мм.

Расход кокса в зависимости от качества обжигаемого материала составляет 5–15 %. Извлечение сурьмы колеблется в широких пределах, доходя до 86 %.

Вращающиеся трубчатые печи также применяют для такого рода процесса. В этом случае в обжигаемом концентрате допустимо большое количество мелочи. Добавка угля в шихту составляет в среднем 10 %. Свободный проход газов по сечению печи позволяет иметь сильно восстановительную атмосферу в слое шихты и окислительную в газовом пространстве над шихтой. Указанное свойство особенно благоприятно для обработки трудновосстановимых соединений, содержащих высшие оксиды сурьмы. Вращающиеся печи применяют как для частичной отгонки сурьмы золотоносных руд, так и для полной отгонки.

Перспективно применение для дистилляционного обжига агломерационных машин. Однако по ряду причин они пока не нашли промышленного применения в сурьмяной промышленности. Работы с циклонными печами также не вышли за рамки опытно-промышленных испытаний.

Независимо от типа печей необходимо экспериментально подбирать оптимальный режим дистилляционного обжига, в частности температуру и количество вводимого в процесс восстановителя.

Для проверки принципиальной возможности возгонки триоксида сурьмы был взят предварительно высушенный золотосурьмяный концентрат в количестве 4×900 г. В шахтную печь ШП-1 вертикального типа на четыре поддона, расположенных друг над другом и имеющих по всему днищу отверстия d = 1 мм, загружали по 900 г сурьмяного концентрата и 300г коксика. Подвод воздуха осуществляли компрессором через вертикально введенный штуцер, опущенный до дна печи. Над выходным отверстием крышки печи была установлена стальная трубка d = 50 мм, соединенная с циклоном. Газовый выход последнего был соединен с тканевым фильтром. Для снижения температуры отходящих газов на входе в тканевый фильтр на патрубке, соединяющем циклон и рукавный фильтр, была выполнена рубашка водяного охлаждения. Крупные частицы, проходя циклон, попадали в бункер, герметично соединенный с циклоном, а мелкие – оседали на ткани фильтра, находящейся под разряжением.

Для перехода сульфидной формы сурьмы Sb_2S_3 в оксид сурьмы Sb_2O_3 необходима температура порядка 300–400 °С:

$$2Sb_2S_3 + 9O_2 = 2Sb_2O_3 + 6\,SO_2$$

Однако для возгонки образующегося триоксида сурьмы требуются более высокие температуры. В промышленности обжиг обычно ведут при t > 900 °С. Нами для проведения опыта была выбрана температура 700 °С. При этой температуре планировали перевести в возгоны большую часть триоксида сурьмы и одновременно избежать механического уноса золота с возгонами, которое будет накапливаться в огарке.

Нелетучие высшие оксиды сурьмы при нагревании диссоциируют:

$$2Sb_2O_4 = 2Sb_2O_3 + O_2$$
$$Sb_2O_5 = Sb_2O_4 + 0{,}5O_2 = Sb_2O_3 + 0{,}5O_2.$$

Поскольку обе приведенные реакции обратимы, то для предотвращения обратного процесса в шихту добавляли мелкий коксик из расчета 30 % от ее массы.

Скорость подачи воздуха в печь составляла во время обжига 4 л./мин. Время обжига – 3 часа. Пылегазовая смесь после выхода из печи направлялась сначала в циклон, а затем в рукавный фильтр.

Был составлен материальный баланс процесса дистилляционного обжига золотосурьмяного концентрата. Проведенные испытания показали, что в результате дистилляционного обжига сурьма, в основном в виде Sb_2O_3, переходит в возгоны (до 99 %).

Однако, согласно промышленному опыту, извлечение летучего триоксида сурьмы методом дистилляционного обжига малопроизводительно и требует большого расхода топлива. Кроме того, в нашем случае невозможно решить задачу максимальной десульфурации золотосурьмяных концентратов, т. к. при этом теряется золото за счет значительного пылеуноса.

Учитывая все вышесказанное, было принято решение не использовать данный процесс в качестве второй самостоятельной стадии технологии переработки золотосурьмяного концентрата.

На следующем этапе был рассмотрен пирометаллургический способ получения черновой сурьмы. Известно, что для получения черновых цветных металлов, в том числе сурьмы, из сульфидных концентратов используют осадительную плавку. Наиболее выгодно ее применять для переработки сырья, содержащего не ниже 45–65 % Sb.

При осадительной плавке сульфиды и оксиды сурьмы реагируют с железом, образуя сульфид или оксид железа (II) (FeS, FeO) и металлическую сурьму, капельки которой собираются на подине печи, а пустая порода ошлаковывается. Расплавленные сурьма, сульфид железа (II) и шлак в ванне расслаиваются, так как обладают различной плотностью. Таким образом, достигается возможность их разделения.

Восстановление сурьмы при осадительной плавке происходит по реакции:

$$Sb_2S_3 + 3Fe = 2Sb + 3FeS$$

Полученный при этом сульфид железа (II) переходит в штейн. Эта реакция успешно протекает при 1100–1150 °С. Для полного восстановления сурьмы необходим избыток железа в количестве 5–10 %. Добавление избытка железа свыше 10 % ведет к загрязнению получаемого чернового металла железом и отрицательно сказывается на результатах плавки.

Оксиды сурьмы, содержащиеся в перерабатываемом сырье, реагируют с железом и углеродом, находящимися в шихте, восстанавливаясь до металлической сурьмы по следующим реакциям:

$$Sb_2O_3 + 3Fe = 2Sb + 3FeO$$

$$2Sb_2O_3 + 3C = 4Sb + 3CO_2$$

Благодаря протеканию этих реакций осадительной плавкой можно перерабатывать не только чисто сульфидное сырье, но и сульфидно-оксидные концентраты, а также обороты сурьмяного производства, например, шлаки рафинировочной плавки.

Железо, необходимое для реакции восстановления сурьмы, целесообразно вводить в шихту в виде чугунной или стальной стружки.

Для создания восстановительной атмосферы, как над слоем шихты, так и в самой шихте при осадительной плавке в шихту добавляют восстановитель: это снижает окисление сурьмы и потери ее при плавке в виде летучего триоксида. В качестве восстановителя используют древесный уголь, каменноугольную мелочь или коксик. Обычно в шихту задают 3–4 % восстановителя от массы концентрата.

В качестве флюса могут быть использованы сода (Na_2CO_3) и сульфат натрия (Na_2SO_4).

В целях экономии сульфата натрия в шихту добавляют шлаки от рафинирования черновой сурьмы. Кроме снижения расхода сульфата натрия повышается скорость расплавления шихты в печи, и становится возможным доизвлечение сурьмы, содержащейся в рафинировочном шлаке.

Для осадительной плавки сурьмяного сырья применяют отражательные печи небольшого размера с площадью пода 8–15 м^2, ширина печей 2,8–3,5 м, длина 6–8 м, высоту подсводового пространства выбирают с таким расчетом, чтобы обеспечить в печи скорость газов в пределах 5–6 м/сек.

В последние годы для осадительной плавки начали применять короткие вращающиеся барабанные печи. По сравнению с отражательными печами они имеют ряд преимуществ: удобство загрузки и выгрузки, механическое перемешивание шихты, позволяющее ускорить прохождение реакций; отсутствие местных перегревов и лучшая теплопередача от кладки печи к шихте.

При обжиге золотосурьмяного флотоконцентрата в огарке концентрируются соединения сурьмы и золото. Последующую переработку золотосурьмяного огарка,

полученного в результате обжига, проводят восстановительной плавкой с целью получения черновой сурьмы.

Сущность процесса восстановительной плавки состоит в восстановлении оксидов сурьмы до металла и ошлакования пустой породы, содержащейся в перерабатываемом сырье. Восстановителем служит твердый углерод древесного или каменного угля или кокса.

Исходя из мировой практики пирометаллургической переработки сурьмяных руд и проведенных нами испытаний, был предложен комбинированный способ осадительно-восстановительной плавки, применяемой в промышленности для переработки пылей рафинировочных и плавильных печей, антимонита натрия и возгонов дистилляционного обжига.

Восстановление осуществляют при 800–1000 °С, эта температура вполне достаточна для протекания указанных реакций и вместе с этим позволяет получать продукты плавки в расплавленном виде. В качестве флюсов применяют кальцинированную соду или поташ. Шлаки при этих флюсах имеют низкую температуру плавления, малую плотность и очень подвижны. Эти свойства позволяют легко отделять образующуюся сурьму от шлака. В качестве флюса при восстановительной плавке могут быть также использованы шлаки, получаемые при рафинировании сурьмы от мышьяка, которые содержат до 45 % оксида натрия.

При восстановительной планке сурьмы также восстанавливаются присутствующие в шихте оксиды других металлов; восстановленные металлы загрязняют сурьму. К таким легко восстанавливающимся оксидам, чаще всего встречающимся в сурьмяном сырье, относятся оксиды мышьяка и свинца. Другие, более трудно восстанавливающиеся оксиды (например, оксиды железа) при применяемых низких температурах не восстанавливаются и переходят в шлак.

Восстановительной плавкой в отражательных печах могут перерабатываться чисто окисленные концентраты и огарки от обжига и пыли, уловленные при очистке газов сурьмяных заводов.

Для связывания пустой породы огарка в легкоплавкий шлак в качестве флюса целесообразно вводить соду в соотношении SiO_2: Na_2O = 2:1.

По восстановителю (коксику) применяют его 1,5-кратный избыток против стехиометрии реакции восстановления сурьмы. Для удаления незначительного количества серы, оставшейся в огарке, используют железную стружку.

Реакции, описывающие восстановление сурьмы из оксидных соединений, входящих в состав огарка, полученного из золотосурьмяного концентрата:

$$Sb_2S_3 + 3Fe = 2Sb + 3FeS$$
$$Sb_2O_3 + 3CO = 2Sb + 3CO_2$$
$$Sb_2S_3 + 2Sb_2O_3 = 6Sb + 3SO_2$$
$$5Sb_2S_3 + 6Sb_2O_5 = 22Sb + 15SO_2$$

Таким образом, шихта для осадительно-восстановительной плавки золотосурьмяного огарка содержит коксик (восстановитель), кальцинированную соду (флюс), железную стружку и огарок.

Во время плавки только 70 % соды по массе вводят в шихту, а остальные 30 % соды загружают на поверхность с целью предотвращения пылеуноса тонкодисперсных фракций концентрата. Шихту тщательно перемешивают и проплавляют при температуре 1150 °С в шахтной печи в течении 1 часа. Извлечение сурьмы в черновой металл – более 82 %, что является достаточно хорошим показателем для пирометаллургического передела. Полученные пыли – возвратные промпродукты, которые направляют в голову процесса.

Черновую сурьму в дальнейшем необходимо подвергать пирометаллургическому рафинированию от примесей (особенно от Fe) с получением рафинированной сурьмы.

Огневое рафинирование сурьмы мы рекомендуем проводить в отражательной печи путем плавки чернового металла с флюсами. В состав шихты помимо рафинируемого металла необходимо вводить сульфат натрия (для удаления железа), кальцинированную соду и едкий натр (для очистки от мышьяка и серы), а также серосодержащий концентрат.

Рафинированную сурьму отливают в изложницы и отправляют потребителю либо направляют в электропечь для дальнейшего производства триоксида сурьмы. Способ окисления металлической сурьмы с возгонкой триоксида позволяет сравнительно просто получать триоксид сурьмы высокого качества.

На основании наших исследований и опыта ведущих мировых предприятий, для производства металлической сурьмы, триоксида сурьмы и золотосодержащего шлама из золотосурьмяного флотоконцентрата была разработана технологическая схема, включающая в себя рассмотренные выше процессы. Эта технология легла в основу регламента для проектирования нового завода по переработке золотосурьмяных концентратов в России.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лодейщиков В. В. Извлечение золота из упорных руд и концентратов. М.: Недра, 1968. С. 204.

2. Шиянов А. Г. Производство сурьмы. М.: Металлургиздат, 1960. С. 178.

3. Техника и технология извлечения золота из руд за рубежом / Под ред. Лодейщикова В. В. М.: Металлургиздат, 1973. С. 288.

4. Лодейщиков В. В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд, Иркутск: Иргиредмет, 1999. т. 1. С. 310.

5. Мельников С. М., Розловский А. А. и др. Сурьма. М.: Металлургия, 1977. С. 536.

ИННОВАЦИОННЫЕ ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ГОРНОДОБЫВАЮЩЕЙ, МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ И ОГНЕУПОРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

С. В. Маркова, И. В. Кормина, К. Г. Земляной

ООО «Полипласт Новомосковск», г. Новомосковск, Россия

ОАО «**ПОЛИПЛАСТ**» – один из крупнейших химических холдингов в Российской Федерации – лидер российского рынка химических добавок, широко применяемых в строительной индустрии, керамической промышленности, металлургии.

Компания располагает 3 современными заводами, оснащенными новейшим технологическим оборудованием, и имеет более 30 представительств, охватывающих всю территорию России и некоторые страны ближнего зарубежья, что позволяет в кратчайшие сроки доставить клиенту любой продукт из товарной линейки.

Все заводы ОАО «ПОЛИПЛАСТ» обладают сертификатами качества на соответствие международному стандарту ISO 9001:2008, выданными сертификационным центром TÜV NORD (Германия).

В настоящее время производственные мощности ОАО «ПОЛИПЛАСТ» удовлетворяют потребности стройиндустрии на всей территории Российской Федерации. Часть продукции экспортируется в страны ближнего и дальнего зарубежья, в том числе в страны СНГ, Финляндию, Польшу, Голландию, Турцию, Израиль, Объединенные Арабские Эмираты и ряд других стран.

Основная продукция ОАО «ПОЛИПЛАСТ» представляет собой несколько линий высокотехнологичных химических добавок, являющихся вспомогательными материалами при переработке природного и синтетического сырья (интенсификаторы помола – «Литопласт И», «Литопласт АИ», разжижители шликеров – «Литопласт М»); производства строительных материалов и изделий (пластификаторы «Полипласт СП**», регуляторы реологических и технологических свойств бетонов и растворов «Линамикс», «Реламикс», «Криопласт» и др.); временные технологические связки и добавки для окускования (брикетирования, прессования, окатывания) – «Термопласт СВ», «Термопласт» и многих других.

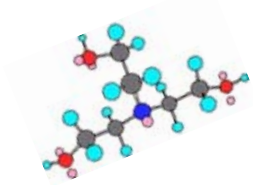
Добавки производства ОАО «Полипласт» помогают поднять производительность оборудования и снизить себестоимость производимой продукции.

При этом Компания предоставляет полный цикл производства и реализации продукции конечному потребителю за счет наличия собственной научно-технической базы, логистических центров, а также сервисного и консультационного сопровождения клиентов.

Вся продукция ОАО «ПОЛИПЛАСТ» имеет полный комплект нормативной документации, а непрерывный контроль обеспечивает наивысшее стабильное качество каждой партии продукта

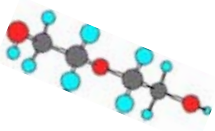
Основа всей продукции ОАО «ПОЛИПЛАСТ» – поверхностно активные вещества (ПАВ), массовое мировое производство которых сосредоточено на трех направлениях:

1. Аминовые материалы



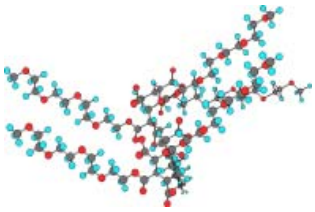
TEA – триэтаноламин
TIPA – триизопропаноламин

2. Гликолиевые материалы



DEG – диэтиленгликоль,
PEG – полиэтиленгликоль
PPG – полипропиленгликоль

3. Комплексные материалы



PNS – полинафталинсульфонаты
PCE – поликарбоксилаты
PA – полиакрилаты

Механизм действия основан на адсорбции молекул ПАВ на поверхности частиц твердой фазы, преимущественно в области дефектов поверхности, что позволяет:

– предотвратить агрегирование мелких частиц (устранить проблемы налипания, «зависания» материала);
– понизить твердость и прочность измельчаемых продуктов (эффект П. А. Ребиндера);
– увеличить насыпную массу обрабатываемого продукта, что позволяет получать более плотный продукт и/или снижать объем емкостей для хранения;
– улучшить укладку частиц материала при его формовании (брикетировании, прессовании, окатывании) за счет снижения внутреннего трения между частицами материала и внешнего трения частиц о стенки формы (прессующей поверхности), что позволяет снизить затраты на формование (прессование) и повысить ресурс формующих агрегатов;
– увеличить текучесть материала (снизить расходы на транспортирование);
– повысить пластичность материала (уменьшить количество затворителя, что позволяет снизить расходы на сушку и термообработку).

Для горнорудной и металлургической промышленности ОАО «Полипласт» представляет следующие продукты:

1. Добавки – интенсификаторы помола;
2. Добавки для окомкования (брикетирования, окатывания, прессования);
3. Добавки, регулирующие реологические свойства шликеров.

1. Интенсификаторы помола

В группу интенсификаторов помола входят две линейки специальных добавок серий «**Литопласт И**» и «**Литопласт АИ**», предназначенные для применения в цементной, горно-металлургической, огнеупорной, керамической промышленности, в производстве абразивных и строительных материалов.

Добавки серии «**Литопласт И**» представляют собой новейшие синтетические комплексы на основе модифицированных полиметиленнафталинсульфонатов. Добавки серии «**Литопласт АИ**» представляют собой комплексную смесь полимерных соединений с различной молекулярной массой с полиэтиленгликолем.

Помольные системы и технология должны обеспечивать:

- оптимальные и стабильные дисперсные характеристики готового материала;
- энергетическую эффективность процесса и расчетную производительность измельчающих агрегатов;
- социально-экологические требования;
- надежность, долговечность;
- минимальные затраты на обслуживание и ремонт.

Результаты процесса помола зависят от:

1) Физико-технологических свойств исходного сырья и добавок (крупность, измельчаемость, температура, влажность);

2) Физико-технологических свойств измельчаемого материала (дисперсность, температура, адгезивность, подвижность);

3) Технико-технологических параметров и характеристик мельниц (мощность, скорость вращения, масса и состав мелющих тел);

4) Типа и параметров конструктивно-технологических элементов (диафрагмы, бронефутеровка, энергообменные устройства);

5) Аэродинамического, температурно-влажностного и физико-химического режима работы оборудования (расход, влагосодержание и температура технологических газов, наличия и вида интенсификаторов помола);

6) Схемы измельчения и классификации (предизмельчение, открытый или замкнутый цикл, тип сепаратора).

Изменить размолоспособность измельчаемого материала возможно применением поверхностно-активных веществ, позволяющих на атомарно-молекулярном уровне управлять свойствами твердой поверхности.

Механизм действия основан на адсорбции молекул ПАВ на поверхности частиц твердой фазы, что позволяет:

– предотвратить агрегирование мелких частиц (устранить проблему налипания (coating);
– понизить твердость измельчаемых продуктов (эффект П. А. Ребиндера);
– увеличить насыпную массу размалываемого продукта, что увеличивает емкости для хранения;
– увеличить текучесть (pack set index) готового порошка (снизить расходы на транспортирование).

Молекулы интенсификатора, попадая в микротрещины измельчаемого материала, оказывают расклинивающее действие и тем самым способствуют повышению эффективности помола. Адсорбирующиеся молекулы или ионы проникают из окружающей среды на значительную глубину в деформируемую зону твердого тела по многочисленным микрощелям, появляющимся в процессе деформации. Чем выше напряжения, возникающие в твердом теле при его деформации, тем сильнее будет эффект адсорбционного понижения твердости.

Органические вещества с низкой поверхностной энергией – поверхностно-активные вещества (ПАВ), эффективно смачивая поверхность измельчаемого материала и создавая на его поверхности адсорбционные прослойки, оказывают активное расклинивающее действие в наиболее узких участках щелей, если они доступна для ПАВ мономолекулярных размерностей. После снятия внешних усилий происходит затруднение или, во всяком случае, замедление смывания зародышевых участков микрощелей под влиянием адсорбционных слоев. Усилению эффекта понижения твердости тел способствует наибольшая разность полярностей на поверхности раздела материал/ПАВ, обусловленная отрицательным зарядом на поверхности оксидных материалов и полярным строением молекул ПАВ, а также видом концевого радикала в молекуле ПАВ.

Основная цель применения интенсификаторов помола на предприятии:

– повышение производительности мельницы;
– снижение энергозатрат на помол;
– сохранение физико-механических характеристик измельчаемого материала.

Введение интенсификатора помола при постоянных технико-технологических и конструктивно-технологических параметров помольной системы приводит к процессу «самонастраивания мельницы» за счет изменения аэродинамического и температурно-влажностного режима относительно свойств измельчаемого материала и заданных дисперсных характеристик продукта.

Таким образом, задача заключается в подборе оптимального вида и концентрации интенсификатора помола при имеющихся свойствах исходного материала, технологическом оборудовании и заданных параметрах тонкости помола с достижением максимальной производительности.

Серия технологических добавок для интенсификации помола «Литопласт И» производится согласно ТУ 5743–049–58042865–2010 и относится к ПАВ на основе модифицированных полиметиленнафталинсульфонатов. Структура добавок серии «Литопласт И» позволяет применять их при помоле в условиях повышенных температур: добавки не разлагаются при температурах материала в мельнице, не полимеризуются и не теряют поверхностную активность. Добавки серии «Литопласт И» можно вводить в состав измельчаемого материала в виде раствора (водного или неводного), а также в сухом виде. Концентрация рабочего раствора устанавливается в технологических документах и контролируется путем измерения плотности.

Количество добавки «Литопласт И», вводимой в мельницу, следует устанавливать на основании экспериментальных определений непосредственно для минерального состав измельчаемого материала и используемого измельчающего агрегата в соответствии с технологическими требованиями к параметрам готового продукта.

Рекомендуемый диапазон концентраций добавок к общей массе измельчаемого материала в пересчете на сухое вещество составляет 0,02–0,035 мас. %.

Серия технологических добавок для интенсификации помола «Литопласт АИ» производится согласно ТУ 5743–061–58042865–2011 и относится к ПАВ на основе модифицированных полиметиленнафталинсульфонатов направленного синтеза. Применение добавок серии «Литопласт АИ» в качестве интенсификатора помола позволяет увеличить тонкость помола, сократить продолжительность помола до заданной дисперсности, повысить производительность мельниц, улучшить гранулометрию.

Добавки серии «Литопласт АИ» представляют собой комплексную смесь полимерных соединений с различной средней молекулярной массой и шириной молекулярно-массового распределения с полиэтиленгликолем и не содержат воды.

Структура добавок серии «Литопласт АИ» позволяет применять их при помоле в условиях повышенных температур: добавки не разлагаются при температурах материала в мельнице, не полимеризуются и не теряют поверхностную активность.

Эффективность использования добавок зависит от минерального состава материала и требует лабораторного определения. Рекомендуемые дозировки от 100 до 650 г/т.

Примеры ускорения помола различных продуктов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Материал /добавка	Содержание, масс. % во фракции, мм		
	+ 0,08	+ 0,063	- 0,063
Корунд			
б/д	70	76	24
1 И	43	49	51
2 И	42	50	50
3 И	58	64	36
4 И	57	62	38
5 И	56	61	39
Гипсовый камень			
б/д	58	62	38
1 И	53	57	43
2 И	59	62	38
3 И	42	47	53
4 И	54	58	43
5 И	54	58	42
Кварцит			
б/д	73	80	20
1 И	73	78	22
2 И	66	72	28
3 И	36	42	58
4 И	41	49	51
5 И	39	46	53
Триэтаноламин	41	48	52
Уголь каменный			
б/д	50	61	39
1 И	36	43	57
2 И	38	43	57
3 И	38	43	57
4 И	9	26	74
5 И	27	33	67
Триэтаноламин	13	34	66
Доломит			
б/д	45	58	42
1 И	38	45	55
2 И	32	38	62
3 И	33	38	62
4 И	38	44	56
5 И	30	37	63
Триэтаноламин	36	42	58

Еще одним примером применения интенсификаторов помола может служить изучение действия интенсификаторов помола компании ООО «Полипласт Новомосковск» на скорость измельчения материалов, применяемых для изготовления магнезиально – силикатной технической керамики.

Исходным материалов являлись отходы обогащения асбестовой руды Баженовского месторождения (г. Асбест, Свердловской обл.) – природный серпентинит – и продукт его термообработки – обожженный форстерит.

Исследованный исходный серпентинит представлен разностями с различной степенью метаморфизма с примесями жильных пород диорита, перидотита, карбонатов, талька составляет 70,2–95,6%, волокна (асбест в прожилках и свободном состоянии) – 0– 27%, магнетита (природная закись-окись железа) – 2,2–5,8%, а также встречаются овурит, хромит и шпинель.

В качестве интенсификаторов помола испытывали 12 видов добавок серии «Литопласт» на водной основе (И1, И2, И3, И4, И5) и на неводной основе (АИ1, АИ2, АИ3, АИ4, АИ5, АИ6, АИ18).

Введение ПАВ при измельчении увеличивает скорость набора удельной поверхности материала ($S_{уд}$), контроль этого процесса может вестись по собственно удельной поверхности и по зерновому составу материала после измельчения.

Результаты исследований представлены в таблице 2 и на рис. 1.

Таблица 2

Анализ фракционного состава продуктов помола форстерита

Добавка	Содержание, масс. % во фракции, мм				
	+0,06	0,06–0,01	0,01–0,005	0,005–0,002	–0,002
Б/д	24,4	18,2	28,7	20,5	8,2
И1	11,8	40,0	20,2	16,1	12,1
И2	12,6	35,2	8,0	32,2	12,1
И3	11,3	48,3	12,1	20,0	8,1
И4	11,7	52,2	16,1	0,0	20,1
И5	13,8	50,0	4,0	16,1	16,1
О1	8,5	55,2	4,0	0,0	32,3
О2	7,1	52,3	8,1	20,3	12,2
О3	14,2	41,6	24,1	12,0	8,0
О4	7,8	68,0	0,0	4,0	20,2
О5	6,6	61,2	8,0	4,0	20,1
О6	5,5	58,0	4,0	12,2	20,3
О18	13,6	49,7	20,4	0,0	16,3

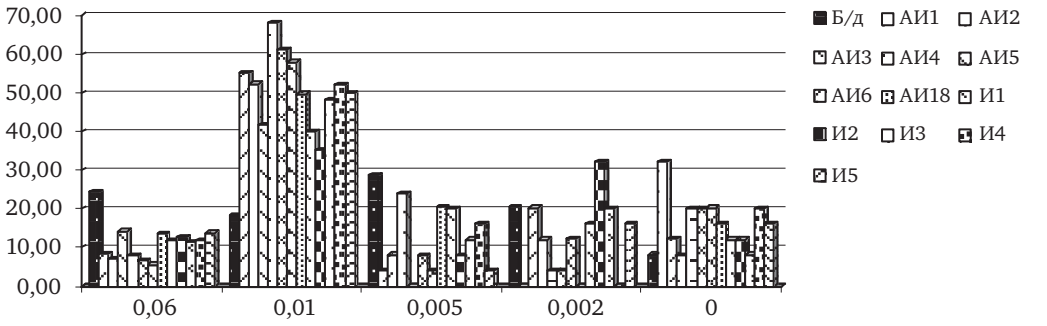


Рис. 1. Распределение частиц форстерита по фракциям после помола

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что введение поверхностно-активных веществ – интенсификаторов помола – позволяет увеличить выход тонких фракции в сравнимых условиях измельчения на 3–7% или уменьшить время измельчения материала до тех же показателей зернового состава.

2. Добавки для окомкования

В группу добавок для окомкования входят две линейки специальных добавок серий **«Термопласт»** и **«Термопласт СВ»**, предназначенные для применения в производстве металлургической, огнеупорной, керамической продукции, формирования изделий из средне- и тонкодисперсных порошкообразных материалов (брикетов, гранул, окатышей) в других отраслях промышленности, связанных с переработкой дисперсных минеральных порошков (золы ТЭЦ, продукты флотации руд и др.). Добавки серии **«Термопласт»** представляют собой смесь натриевых и полиалкиленоксидных производных полиметиленнафталинсульфокислот и полиэтиленгликоля. Добавки серии **«Термопласт СВ»** представляет собой смесь натриевых и полиалкиленоксидных производных полиметиленанфталинсульфокислот направленного синтеза с различными функциональными добавками.

Применение добавок серии «Термопласт» и «Термопласт СВ» улучшают формовочную способность, повышают эффективность однородности распределения мелких частиц и заполнителей, обеспечивая получение высокой плотности продукта, улучшает однородность микроструктуры, реологические и механические свойства.

Добавки серии «Термопласт» наиболее целесообразно использовать в металлургической, огнеупорной и керамической промышленности при изготовлении прессованных изделий (брикетов, огнеупорных и керамических изделий и др.).

Добавки серии «Термопласт СВ» применяется в качестве связующего, их предпочтительно использовать в технологии производства брикетов из различного минерального сырья, при производстве железно-рудных окатышей, флюсов, для технологий гранулирования, а также при производстве огнеупорных и керамических изделий различного назначения (строительные материалы, проппанты).

Введение указанных добавок улучшает формовочную способность, повышает эффективность распределения размера частиц цемента и заполнителей, значительно уменьшает их расслаиваемость, обеспечивает высокую плотность брикета, гранулы, окатышей, улучшает однородность микроструктуры, реологические и механические свойства, способствует ускорению процессов спекания, позволяет использовать отечественное сырье.

Добавки серий «Термопласт» и «Термопласт СВ» различных типов хорошо смешиваются в любых соотношениях. Это позволяет за счет изменения укладки частиц в процессе прессования получать более плотную и прочную структуру изделий, а также повышать их качество при существующих режимах работы оборудования либо снижать давление и время прессования, снижая затраты на производство при том же уровне качества изделий.

Физико-химические свойства производимых добавок регламентируются ТУ 5746–048–58042865–2010.

Добавки серии «Термопласт», производимые компанией ОАО «Полипласт», выпускаются в сухом и жидком виде, что позволяет оптимизировать способ их применения в зависимости от конкретных условий потребителя, и способ транспортирования и хранения – в железнодорожных и автоцистернах, в пластиковой и металлической таре различной емкости, в отапливаемой и холодной таре и складах.

Добавки серии «Термопласт» являются вспомогательными материалами для производства формованных изделий (брикетов, окатышей) в металлургической, огнеупорной и керамической промышленности методами как полусухого (прессование, брикетирование, окатывание), так и пластического формования.

Введение добавок серии «Термопласт» повышает пластические свойства массы за счет разрушения возникающих в массе коагуляционных структур и способствует диспергируемости частиц, уменьшая силы внутреннего и внешнего трения в шихте, улучшая укладываемость и прессуемость материала, изменяет реологические свойства массы, улучшает формовочную способность и снижает воздушную усадку, а также чувствительность к сушке изделий пластического формования.

Добавки серии «Термопласт» обеспечивают смачивание поверхности зерен полностью или частично, образуя точечные контакты между зернами, что приводит к гомогенному распределению связующего в массе и обеспечивает повышение прочности сырца и изделий после сушки. Увеличение насыпной массы при приготовлении

способствует лучшей укладке массы, а следовательно, приводит к повышению плотности структуры, способствует увеличению механической прочности и снижению брака изделий.

Добавки серии «Термопласт» выступают в виде компонента, выравнивающего давление, он обеспечивает более равномерное сжатие массы. Масса приобретает хорошие свойства скольжения в результате снижения трения внутри прессуемого изделия, а также между изделием и стенкой формы в процессе прессования (давление формования может быть снижено до 25%). Тем самым становится возможным продление срока службы прессов и форм.

Использование связующих серии «Термопласт» позволяет расширить сырьевую базу производства, повысить стабильность качества выпускаемых изделий и улучшить контролируемые показатели, что в итоге позволяет поднять экономическую эффективность производства.

Добавки серии «Термопласт» можно использовать в виде сухого порошка или водного раствора. Количество добавки серии «Термопласт», вводимого в состав брикетов, огнеупорных или керамических изделий, устанавливается путем экспериментального подбора для конкретного состава и технологических требований потребителя. Рекомендуемая концентрация добавок серии «Термопласт» в пересчете на сухое вещество составляет 0,3–1,5 мас.%.

В области огнеупоров временные связующие испытывали в условиях ОАО «Комбинат «Магнезит» для формования обжиговых периклазовых изделий.

Связующие серии «Термопласт» вводили в магнезиальные шихты вместо традиционного раствора ЛСТ по существующей технологии.

Результаты испытаний представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты физических свойств образцов магнезиальных изделий

Наименование связки	Придел прочности при сжатии, Н/мм^2, после термообработки при, ^{o}С	
	150	1600
Лигосульфонат технический (ЛСТ)	21–28 / 24	21–44 / 33
Термопласт тип 1	40–47 / 43	61–83 / 70
Термопласт тип 7	16–27 / 22	35–54 / 46
Термопласт тип 8	35–41 / 39	51–63 / 58
Термопласт тип 9	21–24 / 22	48–55 / 50
Термопласт тип 1-1	19–21 / 20	55–57 / 56

По результатам лабораторных работ было выбрано связующее «Термопласт тип 1», на котором были проведены опытно-промышленные испытания в цеховых условиях, результаты которых представлены в табл. 4.

Таблица 4

Свойства магнезиальных изделий промышленных партий

Наименование связки	Свойства для изделий на связке	
	Серийные (ЛСТ)	Опытные («Термопласт тип 1»)
Изделия марки ПП		
Прочность при сжатии, МПа	139–237 / 178	189–235 / 211
Плотность кажущаяся, г/см^3	3,08–3,15 / 3,13	3,13–3,19 / 3,17
Пористость открытая, %	11,9–13,9 / 12,6	10,8–12,5 / 11,5

Наименование связки	Свойства для изделий на связке	
	Серийные (ЛСТ)	Опытные («Термопласт тип 1»)
Изделия марки ПВО		
Прочность при сжатии, МПа	80–117 / 100	111–133 / 124
Плотность кажущаяся, г/см^3	3,07–3,11 / 3,10	3,08–3,11 / 3,10
Пористость открытая, %	11,4–12,6 / 11,7	11,1–12,4 / 11,7

Как видим, использование связующих серии «Термопласт» позволяет повысить прочность как сырца, так и обожженных изделий, а также улучшить их структурные характеристики – прочность, плотность.

В области брикетирования тонких продуктов в металлургии были проведены опытные и опытно-промышленные работы в условиях ОАО «УГМК» – на ООО «Медногорском медно-серном комбинате» и на ОАО «Уралэлектромедь» ППМ г. Кировград на участках брикетирования пылевидных концентратов и отходов ОАО «УГМК».

Шихта материала представляет собой смесь медных концентратов различных производителей и промышленных пылей с различных медеплавильных производств. Целью переработки является получение брикета для использования в вагранках, которые предъявляют повышенные требования к сохранению размера брикета до и в процессе обжига.

Поскольку одним из главных разрушающих факторов в процессе брикетирования в горнорудной промышленности является разрушение при пересыпке окомкованного продукта (брикета) во время его транспортирования, то испытания проводились по методике определения прочности при сбрасывании, принятой на ОАО «УГМК», и стандартной методике определения предела прочности при сжатии.

В настоящее время брикетирование концентратов производится с использованием 8–12 мас. % раствора ЛСТ плотностью 1,25 г/см^3 и/или раствора сульфата алюминия плотностью 1,25 г/см^3, при этом брак брикетирования составляет до 30%. По результатам проведенных лабораторных исследований было установлено, что оптимальной связкой для брикетирования шихт медеплавильного производства является связующее «Термопласт ТЗ», который и использовался в ходе опытно-промышленных испытаний.

Результаты испытаний представлены в табл. 5.

Таблица 5

Результаты опытно-промышленных испытаний связующего для брикетирования рудных концентратов ОАО «УГМК»

	ООО «ММСК»				ППМ г. Кировград ОАО «Уралэлектромедь»			
	ЛСТ		Термопласт ТЗ		ЛСТ		Сульфат алюминия	Термопласт ТЗ
	8 %	10 %	6 %	8 %	8 %	10 %	8 %	8 %
Прочность при сбрасывании, раз	7	14	27	> 30	7	14	> 15	> 15
Прочность при сжатии, МПа	15	–	20	26	14	18	35	38

Из данных табл. 5 видно, что использование связующих марки «Термопласт» позволило снизить общее количество вяжущего в шихте и повысить прочностные характеристики брикетов.

Добавки серии «Термопласт СВ» являются органическими синтетическими связующими, предназначенными для использования вместо различных органических связующих – отходов производства (ЛСТ, меласса и т. п.), обладающими стабильным контролируемым составом и дополнительными функциональными свойствами, определяемыми пожеланиями заказчика. Данные связующие в настоящее время применяются в огнеупорной и металлургической промышленности.

Количество добавки серии «Термопласт», вводимого в состав брикетов, огнеупорных или керамических изделий, устанавливается путем экспериментального подбора для конкретного состава и технологических требований потребителя. Рекомендуемая концентрация добавок серии «Термопласт СВ» в пересчете на сухое вещество составляет 0,3–1,5 мас. %.

Примером применения связующих серии «Термопласт СВ» может служить брикетирование хромитового концентрата производства АО «Донской ГОК» (Республика Казахстан), результаты которого представлены в табл. 6.

Таблица 6

Прочность брикета в зависимости от типа связующего

№№	Связующее «Термопласт»	Механическая прочность на сброс, кол-во шт. (сушка в естественных условиях)		Механическая прочность, кгс/см^2 (сушка в печи)
		30 мин	1 сутки	
Требование к стандартному		10		100,0
1	ЖС (6%)	0	1	134,8
2	5СВ (4%)	0	13	34,7
3	**5СВ (6%)**	**7**	**73**	**172,0**
4	5СВ* (4%)	3	8	47,5
5	**5СВ* (6%)**	**14**	**57**	**117,3**
6	4СВ (6%)	3	13	140,7
7	60 (6%)	1	3	162,6

По результатам испытаний установлено, что брикеты на **жидком стекле** (стандартный образец) упрочняются в течение длительного промежутка времени. Свежесформованные образцы не обладают механической прочностью.

Требованиям по механической прочности (10 сбросов и 100 кгс/см^2) удовлетворяют брикеты, содержащие 6% жидкого связующего Термопласт 5СВ и Термопласт 5СВ*.

Образцы, сформованные на 6% добавки Термопласт 4СВ, обладают близкими требованию свойствами.

Связующие «Термопласт 5СВ» и «Термопласт 5СВ*» рекомендованы для проведения промышленных испытаний в условиях АО «Казхром».

3. Добавки, регулирующие реологические свойства шликеров

В группу реологических добавок входят специальные добавки серий «Литопласт М» и «Литопласт О», предназначенные для применения в производстве керамической, огнеупорной, строительной продукции, переработке и транспортировке шламов на основе средне- и тонкодисперсных порошкообразных материалов (шламов, шликеров, суспензий, как содержащих глину, так и безглинистых) в других отраслях промышленности, связанных с переработкой дисперсных минеральных порошков (золы ТЭЦ, продукты флотации руд и др.). Добавки серии «Литопласт» представляют собой смесь натриевых и полиалкиленоксидных производных полиметиленнафталинсульфокислот и полиэтиленгликоля.

Добавки серии «Литопласт М» в качестве разжижителей применяются при получении керамических и иных шликеров, водных и безводных суспензий, в производстве изделий строительной, санитарно-гигиенической, специальной керамики, обработки промышленных пульп и суспензий. Добавки серии «Литопласт М» представляют собой комплексы поверхностно-активных веществ направленного синтеза. Технические требования на добавки серии «Литопласт М» регламентируются ТУ 5743–047–58042865–2009.

Разжижители серии «Литопласт М»:

1. Позволяют уменьшить влагосодержание шликерных суспензий в среднем на 2–6% в зависимости от минерального состава твердой фазы при сохранении заданных реологических и технологических параметров за счет получения органо-неорганических комплексов.

2. Разжижители можно применять в качестве корректирующих добавок в количестве 0,008–0,05 % в сочетании с традиционными ПАВ, что позволяет значительно снизить введение электролитов в суспензию, увеличить текучесть, улучшить фильтрационные способности образующейся отливки, ускорить отхождение полуфабриката от формы.

3. Ускоряют процессы диспергирования керамического шликера и улучшают их гомогенизацию.

4. Снижают структурную вязкость суспензий путем разрушения пространственной сетки, тем самым повышают подвижность керамических шликеров и неорганических суспензий и снижают затраты на транспорт шликеров и производство готовых изделий.

5. Препятствуют расслаиванию и старению шликера при хранении.

6. Хорошо совмещаются с традиционными неорганическими разжижителями.

7. При производстве изделий пластическим методом формования уменьшают влажность керамической массы в зависимости от минерального состава глины в среднем на 2–5 % при повышении ее пластических свойств. В большинстве случаев с этим связано увеличение механической прочности влажного и высушенного изделия.

8. Увеличивают марочную прочность готовых изделий.

9. Улучшают качественные показатели по холодному и горячему водонасыщению.

10. В технологических операциях не образуют пену.

11. Способствуют экономии энергоресурсов и повышают производительность технологических аппаратов.

В основу управления структурно-механическими, реологическими и технологическими свойствами минеральных суспензий, керамических шликеров и керамических масс положена возможность изменения толщины сольватных оболочек вокруг гидратированных частиц дисперсной фазы. Разжижающее действие добавок серии «Литопласт М» достигается благодаря катионному обмену аддитива с минеральной массой и связанному с этим воздействию на двойной электрический слой при частицах материала. Процессы воздействия на структурно-механические свойства минеральных суспензий, керамических шликеров и пластических масс базируются на явлениях ионного обмена.

Механизм разжижающего действия можно представить следующим образом: молекулы ПАВ своими полярными активными группами адсорбируются на поверхности частиц твердой фазы, вытесняют молекулы воды с поверхности вещества и препятствуют образованию прочной псевдотвердой водной пленки. В случае полимолекулярной адсорбции возможно образование второго слоя вещества, когда неполярные части молекул обращены друг к другу, а полярные части, обращенные к воде, гидрофилизируют поверхность частиц. Диффузные оболочки коагуляционной структуры способны удерживать в своих ячейках значительное количество воды. Прочность и подвижность таких структур зависит от толщины прослоек в местах контактов, числа контактов в единице объема и физико-химических свойств поверхности минеральной фазы. Так как эти явления проявляются у разных материалов в разной степени в зависимости от физико-химических свойств составляющих их компонентов, удельной поверхности, химического состава воды и др., действие добавок-разжижителей оказывается избирательным. Поэтому для каждого минерального состава суспензии, керамического шликера и пластичной массы экспериментально подбирают наиболее эффективный разжижитель, с учетом исходных условий и требований технологического процесса производства (минерального состава твердой фазы, технологических требований к суспензии и др.). Кроме того, благодаря содержащимся в нем компонентам он является поверхностно-активным продуктом. Такое хорошее сочетание действий приводит к хорошему раскрытию частиц сырьевого материала за относительно короткое время.

Добавки серии «Литопласт М» в виде водного раствора следует вводить при перемешивании в состав минеральных суспензий, керамических шликеров или пластичных масс. Концентрация и количество вводимых рабочих растворов устанавливается экспериментально, вносится в технологические документы и контролируется путем измерения плотности раствора.

Рекомендуемый диапазон концентрации разжижителя к массе шликера или пластичной массы в пересчете на сухое вещество составляет 0,03–0,15 мас. %.

В качестве примера использования добавок серии «Литопласт М» можно привести технологию получения магнезиальносиликатной технической керамики, одним из основных переделов которой является процесс получение шликеров – прекурсоров для получения преспорошка, из которого готовятся керамические изделия. К шликерам предъявляются требования по минимальной влажности (не более 35 %), текучести (не менее 190 мм), плотности (не менее 1,6 г/см^3), вязкости (не более 30 с.), седиментационной устойчивости (водоотделение не более 10 мл/сут.).

Чтобы обеспечить реологические свойства безглинистых шликеров, требуется использование комплексных добавок, обеспечивающих набор функциональных свойств.

Работа проводилась на двух видах шликеров: форстеритовый и серпентинитовый (табл. 7).

Таблица 7

Состав и свойства исходных шликеров

Параметры	Значения для шликера	
	серпентинитового	форстеритового
Влажность, %	60,88	44,65
Плотность, г/см^3	1,4	1,6
Растекаемость, мм	195	>>200
Вязкость, с	не течет	59,5
Устойчивость, водоотделение, мл/сут.	<10	112

Результаты введения добавок серии «Литопласт М» в магнезиально-силикатные шликера представлены в табл. 8 и табл. 9.

Таблица 8

Разжижение серпентинитового шликера ПАВ серии «Литопласт М»

Наименование добавки	количество добавки, масс. %	Плотность, г/см^3	Растекаемость, мм	Вязкость, с
исходный шликер	0,00	1,4	195	не течет
обр. 1	1,00	1,4	>>200	32
обр. 2	1,00	1,35	>>200	32
обр. 3	1,00	1,4	>>200	30
обр. 4	0,50	1,4	>>200	30
обр. 5	0,50	1,35	>>200	28

Таблица 9

Разжижение форстеритового шликера ПАВ серии «Литопласт М»

Наименование добавки	Количество добавки, масс. %	Плотность, г/см^3	Растекаемость, мм	Вязкость, с
исходный шликер	0,00	1,75	>>200	51
обр. 1	0,50	1,7	>>200	45
обр. 2	0,10	1,72	>>200	48
обр. 3	0,30	1,7	>>200	38
обр. 4	0,30	1,75	>>200	35
обр. 5	0,50	1,75	>>200	38

Из представленных в табл. 8 и 9 данных видно, что использование разжижителей серии «Литопласт М» позволяет снизить вязкость серпентинитового шликера на 7–13 % и форстеритового шликера на 10–30 % при сохранении прочих технологических параметров.

Использование добавок серии «Литопласт М» в технологии производства стеновых керамических изделий пластическим методом прессования на ОАО «Ревдинский кирпичный завод» в количестве 0,1–0,3 мас.% позволило увеличить скорость

движения бруса из ленточного пресса на 10 % и поднять марку выпускаемых изделий с 175 до 200 при морозостойкости не менее F50.

Активно развиваясь, компания «ПОЛИПЛАСТ» является флагманом отечественной химической промышленности. Область применения продукции компании не ограничивается строительной индустрией. Производимые химические добавки широко применяются в горно-рудной, металлургической, нефте-газовой промышленности.

Приоритетной задачей компании является расширение спектра производимых продуктов с постоянным поиском новых возможностей их применения, совершенствованием существующего товарного ассортимента, основанного на собственных инновационных разработках.

В ближайших перспективных планах компании стоит модернизация производственных мощностей с внедрением новых технологий в изготовлении добавок для бетонов и синтетических клеевых материалов; разработка новых продуктов с использованием собственной испытательной базы и привлечением специалистов ведущих научно-исследовательских организаций; укрепление корпоративной культуры и создание благоприятного климата для сотрудников. Все это станет еще одним шагом к качественно новому уровню производства и достижению результатов, которых ожидает наш потребитель.

Компания «ПОЛИПЛАСТ» постоянно работает над расширением спектра производимых продуктов, а также поиском новых возможностей их применения.

За счет совершенствования существующих продуктов и собственных разработок мы добиваемся результата, которого ожидает наш потребитель.

Наш главный приоритет – интересы нашего заказчика. Поэтому мы практикуем индивидуальный подход к каждому потребителю. А учесть все возможности и интересы наших клиентов позволяет гибкая система скидок.

ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЗОЛОТО-СУРЬМЯНО-МЫШЬЯКОВЫХ СУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Ю. Т. Мельников[1], В. В Белецкий[2], В. Н. Лосев[2], Д. О. Криницын[1]

[1] ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

[2] КГТЭИ и НИИЦ «Кристалл», г. Красноярск, Россия

В связи с вовлечением в переработку рудного золота, которое, как правило, относится к категории упорного, изучаются гидрометаллургические процессы (автоклавное, низкотемпературное реагентное и бактериальное) его вскрытия с применением последующего традиционного цианирования.

Следует отметить, что указанные технологические подходы оптимизируются, исходя из минерального состава концентрата, присутствия природного сорбента, мультивкрапленного золота в арсенопирите и пирите, присутствия меди или сурьмы.

К основным недостаткам возможных процессов гидрометаллургического вскрытия упорных золотосодержащих руд следует отнести: значительные капитальные затраты на оборудование (автоклавы), длительность процесса (бактериальное), высокая токсичность реагентов, как общим недостаткам в случае цианирования: необходимость обеззараживания хвостов, высокое содержание в них золота и отсутствие комплексности использования сырья.

Пирометаллургические схемы извлечения золота и серебра из концентратов, содержащих мышьяк и сурьму, имеют следующие преимущества: более полное извлечение благородных и цветных металлов в товарную продукцию, интенсивность технологии и большая экологическая безопасность.

Окислительный обжиг упорных золото-мышьяковистых сульфидных концентратов возможен в случае утилизации сернистого газа, а улавливаемые окислы мышьяка подлежат переводу в сульфидную форму [1]. Полученные огарки подвергают цианированию, что обеспечивает извлечение золота на 85,4%, а в случае цианирования исходного концентрата оно составляет 35–40%. Показано, что режим обжига (температура, продолжительность) существенно влияет на степень извлечения золота.

Другим вариантом обжига золото-мышьяковистых сульфидных концентратов является парооксидирование [2]. Обжиг перегретым паром при температурах 700 и 800 °С снижает содержание мышьяка с 20,9 до 0,75 и 0,24% соответственно, а серы – с 26,5 до 16,5 и 10,8%. Авторы указывают, что арсенопирит превращается в магнетит, а пирит – в пирротин. В возгонах содержатся сульфидные соединения мышьяка и немного арсенопирита.

Данные по эффективности цианирования полученного огарка с целью извлечения золота в работе не приводятся.

Кстати, подобные концентраты Нежданининского месторождения подвергли автоклавному выщелачиванию с последующим цианированием полученного кека [3]. На основании выполненных исследований предложена технологическая схема переработки подобных концентратов, которая включает следующие переделы: первичное прямое цианирование с целью извлечения серебра, пульпа фильтруется, кек после промывки отправляется на термообработку при 400–410 °С в атмосфере азота, поле чего огарок доизмельчают и направляют на кислотную обработку для разрушения карбонатов и затем на автоклавное выщелачивание при температуре 160–180 °С и давлении кислорода 10 атм в течение 20–30 минут. Полученная пульпа сгущается и фильтруется; кек распульповывается, нейтрализуется известью и идет на второе сорбционное цианирование. Процианированная пульпа фильтруется, кек (хвосты) промывается и идет на сухое складирование. Цианистый раствор возвращается в процесс, насыщенный уголь с обоих стадий идет на регенерацию. Технология обеспечивает извлечение 86–87% золота и 61–62% серебра [3]. Выход автоклавных остатков составляет 85–90% [3].

Разработанная технология для концентратов Нежданинского месторождения чрезвычайно сложна, требует значительное количество разнообразного технологического оборудования и при содержании в сырье 16,3 г/т золота и 43 г/т серебра вряд ли будет конкурентна.

Следующим вариантом пирометаллургического удаления мышьяка и деструкции сульфидов железа из золотосодержащих концентратов является высокотемпературная возгонка. Авторы [4] показали на примере трех концентратов, содержащих мышьяк в форме арсенопирита и теннантита $(CuFe)_{12}As_4S_{13}$, а сурьму в форме скиннерита (Cu_3SbS_3), что выдерживание концентрата при давлении 0,133 кПа и температуре 700–750 °С в течение 15 минут обеспечивает удаление мышьяка до 50–60 %. Возгоны представлены сульфидом сурьмы (конденсируется при 530–280 °С) и сульфидом мышьяка (конденсируется при 280–170 °С). Цианирование исходного концентрата и огарка (750 °С) обеспечивают извлечение в раствор золота на 41,6 и 73,4 % соответственно. Растворение огарка в соляной кислоте сократило выход кека до 22 % и повысило извлечение золота в раствор до 86,2 %. Извлечение серебра в сравнении с золотом было существенно ниже.

Таким образом, сделать однозначный вывод о преимуществе автоклавной или высокотемпературной обработки концентратов с последующим цианированием кека или огарка с целью извлечения золота не представляется возможным. Однако авторы [4] отмечают, что высокое извлечение благородных металлов из огарков можно получить путем их плавки с медьсодержащей шихтой, то есть медный штейн выступает хорошим коллектором золота и серебра.

В работе [5] отмечают, что пирометаллургическая переработка золото-мышьяковистых концентратов, добавляемых в качестве флюса к медному сульфидному сырью, дает извлечение золота на уровне 89,5 %. Авторы [5] исследовали электроплавку упорных концентратов Бакырчикского месторождения с пиритным концентратом. Переработка концентратов традиционным способом осложнена значительным содержанием в нем мышьяка, углеродистых веществ и тонкой вкрапленностью золота в арсенопирите. Плавку шихты вели при температуре 1300–1350 °С. Выход штейна составил 13,9 % (он содержал 328 г/т золота и 40 г/т серебра), шлака – 68,2 %, возгонов – 17,9 %. Мышьяк (94 %) концентрируется в пыли циклона и шламе скруббера.

Полученный штейн предлагается перерабатывать на медном заводе. Штейн является хорошим коллектором золота и серебра. В результате плавки шихты в штейн переходит, %: золота 98,1; серебра 94,4; а в шлак – золота 1,57; серебра 3,33. Расчетом можно установить, что шлак содержит до 9,44 г/т золота, а возгоны – до 2,96 г/т. Известно, что отвальные продукты переработки золотосодержащего сырья должны содержать не более 0,5 г/т золота.

Следует остановиться на результатах электроплавки золото-сурьмяного штуфного концентрата, полученного специалистами Гипцветмета совместно с коллективом АО «Рязцветмет» [6]. В работе изложены результаты осадительной электроплавки золото-сурьмянистого концентрата Адычанского месторождения Якутии. Технологическое извлечение сурьмы составило 94,9 %, в которую переходило около 93 % золота. На плавку поступала шихта следующего состава, %: концентрат – 50–60; известь – 12–15; стружка железа – 9–12; сода – 14–17; кокс – 2,5–3,5.

Рафинированную сурьму окисляли в автогенном режиме в отражательной печи с улавливанием возгонов оксида сурьмы (Sb_2O_3). Остаточная сурьма обогащалась по золоту. Штейн содержит до 4,5 % сурьмы, а шлаки – 0,5–1 % сурьмы.

Авторы [6] не указывают содержание золота в шлаке и штейне, а в трехоксиде сурьмы оно составило 2,2–2,5 г/т.

Разрабатывается концепция совместной переработки упорных мышьяк-золотосодержащего сырья с сурьмяными концентратами, которые могут содержать золото, серебро и мышьяк [7]. Результаты плавок с различным соотношением сурьмяного и золотосодержащего сырья показали возможность получения расплава сурьмы с извлечением в него 97 % золота и 96 % серебра. В этот сплав извлекается до 85 % сурьмы из шихты. В других случаях до 66 % сурьмы из шихты переходит в жидкий металл, концентрирующий золото до 94,5 %, серебро – до 94–97 %. До 30 % сурьмы остается в штейне, и в него извлекается до 5 % золота и до 9 % серебра. Авторы не предлагают конкретную технологию переработки сурьмазолото-серебросодержащего сплава и штейна.

Флюс содержал, %: $CaCo_3$ – 30; Na_2CO_3 – 15–20; кокс – 17–20.

Общая масса шихты не превышала 200 г.

Сообщается, что при восстановительной электроплавке обожженных золото-сурьмянистых концентратов на заводе Yellow-pine (США), содержащих около 35 % сурьмы, 30–35 г/т золота, 350–400 г/т серебра, благородные металлы почти полностью переходят в черновую сурьму, в которой содержится не менее 100 г/т золота и 1000 г/т серебра [8].

Нам представляется важным установить возможность концентрирования золота и серебра в небольшом количестве сурьмы и получить отвальные шлак и штейн по благородным металлам.

В качестве материалов для плавок использовали флотоконцентрат одного из месторождений Сибири. Количественный рентгенофазовый анализ образцов концентрата позволяет установить его фазовый и элементный состав, результаты представлены в табл. 1. Для съемки рефрактограмм использовали рентгеновский дифрактометр XRD 6000 Shimadzu.

Таблица 1

Фазовый и химический состав флотоконцентрата

	Фазы										
	SiO_2	FeAsS	FeS_2	Fe_7S_8	Мусковит	$Mg(Ca)CO_3$	Fe_2O_3	Fe_3O_4	Кронстедит	$FeSb_2 2S_4$	
Кол-во,%	25,3	23,4	16,0	11,3	6,21	8,20	2,15	0,73	3,36	3,14	
	Элемент										
	O	C	H	S	Si	Al	Mg	Ca	K	Fe	As	Sb
Кол-во,%	22,6	0,99	0,06	19,2	13,6	1,22	0,12	3,10	0,60	26,6	9,88	3,55

Около 10 % пробы отнесены к аморфной составляющей. По данным химического анализа проба содержит, %: 32,2 Fe; 23,3 S; 2,74 Sb; 75,8 г/т Au и 1,42 г/т Ag. Наблюдается некоторое различие по элементному составу образца, который получен химическим или рентгеновским методами.

Количество шлака, получаемого при плавке флотоконцентрата, определяется содержанием в нем окисленных фаз и вводимыми флюсующими добавками. Количество выделяемого штейна при плавке пробы зависит от содержания в ней сульфида железа, пирротина и арсенопирита.

Убыль массы продуктов плавки в сравнении с массой шихты зависит от ее влажности, содержания в ней пирита, арсенопирита и карбонатов кальция и магния.

Исходный концентрат предварительно сушили при 200 °С на воздухе. В нем содержалось до 14 % влаги. На приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 409 Luxx установлены температуры фазовых переходов и изменений массы образца в интервале 298–1000 °С. Установлено, что при 543 °С происходит разложение арсенопирита и при 600 °С – распад пирита. В первом случае делятся мышьяк, во втором – сера. Нагрев пробы до 500 °С снижает ее массу на 2 %, в интервале 500–660 °С она уменьшается еще на 11 %, а нагрев до 1000 °С привел к снижению массы на 7 % за счет разложения карбонатов и потери серы пирротином. При нагреве образца до 1400 °С кривые ДТА фиксируют эффекты при 1180 и 1300 °С с поглощением тепла. Первый, по нашему мнению, обусловлен плавкой сульфида железа, а второй – окисленной фазой. Термический анализ концентрата выполнен в атмосфере азота. В качестве эталона использовался оксид алюминия. Масса навески составила 3 г.

В качестве второй пробы выбрали гравиоконцентрат, который содержал, масс. %: SiO_2 – 30,70; $Fe_{общ.}$ – 19,53; $S_{общ.}$ – 22,06; FeS – 16,50; CaO – 5,01; Al_2O_3 – 5,60; Na_2O – 1,9; K_2O – 2,1; Ag – 37 г/т: Au – 327,6 г/т. Плавку высушенного сырья вели в индукционной печи при температурах 1300–1400 °С без введения флюсующих компонентов. Навеску (50 г) помещали в алундовый тигель, а последний – в графитовый тигель. Плавку вели в атмосфере аргона, время выдержки расплава 30 минут. По результатам плавки устанавливали материальный баланс: шлак, штейн, возгоны. Шлак и штейн измельчали и подвергали химическому анализу, что позволяло установить распределение золота, сурьмы по указанным формам. Соотношение полученных продуктов плавки и содержание в них золота и сурьмы представлены в табл. 2. Флотоконцентрат обозначен К1, а гравиоконцентрат – К2.

Таблица 2

Соотношение продуктов, полученных от плавки концентратов

№	Шлак, %	Штейн, %	Возгоны, %	Температура, °С
1-К2	50,8	31,6	17,6	1300
2-К2	51,6	30,92	17,5	1350
3-К2	57,0	25,9	17,1	1400
4-К1	35,1	40,2	24,7	1300
5-К1	34,2	40,4	25,4	1350
6-К1	35,3	39,6	25,1	1400

Полученные результаты показывают, что при плавке концентрата без добавления флюсующих компонентов большое количество золота и сурьмы переходит в штейн. Увеличение температуры плавки с 1300 до 1400 °С мало изменяет распределение золота и сурьмы между штейном и шлаком. Рост содержания золота и сурьмы в концентрате увеличивает их количество в шлаке. Потеря золота со шлаком при плавке гравиоконцентрата изменяется в интервале 2–3 %, а в случае флотоконцентрата она составляет 3,39–4,8 %. Полученные штейн плавился при 1100 °С, а шлак – при 1250 °С.

Таблица 3

Распределение золота и сурьмы между штейном и шлаком

№	Штейн		Шлак		Температура, °С
	Au, г/т	Sb,%	Au, г/т	Sb, %	
1-К2	794	0,35	17,2	0,14	1300
2-К2	738	0,32	21,9	0,20	1350
3-К2	786	0,32	24,0	0,16	1400
4-К1	183	4,1	9,3	0,44	1300
5-К1	191	4,0	9,0	0,30	1350
6-К1	205	3,6	7,2	0,25	1400

Подбор состава шлака позволил снизить в нем содержание золота до 1 г/т для флото- и гравиоконцентратов.

Были проведены укрупненные плавки (до 1 кг шихты) обоих концентратов, которые подтвердили получение шлака с низким содержанием золота (< 1 г/т).

Увеличение массы проплавленной шихты несколько снижает выход возгонов вследствие уменьшение в нем компонентов шихты. Среднее количество получаемых возгонов для флотоконцентрата составило 18–20 %, а для гравиоконцентрата – 14–15 %.

С целью уменьшения количества возгонов на переделе плавки выполнили безокислительный обжиг концентрата.

Навеску флотоконцентрата (10–15 г) загружали в алундовую лодочку и помещали в кварцевую ячейку, которую вакуумировали либо продували азотом, а затем на нее надвигали электропечь, предварительно нагретую до необходимой температуры (500–850 °С). Продолжительность термолиза составляла 30 минут. Убыль массы концентрата в указанном интервале температурном интервале изменялась от 11,5 до 20,5 % линейно. Термолиз флотоконцентрата в том же температурном интервале при остаточном давлении 0,04 атм увеличивает количество возгонов примерно на 1,5 %.

Возгоны конденсируются на внутренних стенках кварцевой трубы в условиях естественного воздушного охлаждения. Образуются зоны осадков черного и оранжевого цвета, химический анализ которых позволяет отнести их к сульфиду сурьмы и сульфидам мышьяка.

Результаты анализа огарка на содержание мышьяка, сурьмы и золота в зависимости от температуры обжига в инертной среде при атмосферном давлении приведены в табл. 4. Продолжительность обжига составила один час. Уменьшение времени термолиза до 30 минут не меняет степень возгона мышьяка и степень возгона сурьмы.

Таблица 4

Изменение содержания мышьяка, сурьмы и золота в огарке в зависимости от температуры обжига

№ п/п	Температура, °С	Исходный флотоконцентрат	As, %	Sb, %	Au, г/т
			6,89	3,58	108
1	500	Огарок	0,64	2,44	115,0
2	550	-«-	0,73	2,04	114,0
3	650	-«-	0,75	2,69	114,5
4	750	-«-	0,49	2,04	115,1
5	850	-«-	0,20	1,20	115,2

Полученные результаты показывают, что в интервале температур 500–650 °С среднее остаточное содержание мышьяка в огарке составляет 0,71 %. Это доказывает, что в возгоны переходит до 90 % мышьяка.

Среднее остаточное содержание сурьмы в огарке при температуре обжига 500–650 °С составляет 2,39 %. В возгоны переходит 33,34 % сурьмы.

В этом же температурном интервале собраны возгоны черного и оранжевого цвета. Содержание сурьмы в черном огарке соответствовало 63 %, а в возгонах оранжевого цвета, масс. %: As – 73; Sb – 8,6; Au < 0,5 г/т.

В случае термолиза флотоконцентрата при температуре 600 °С и давлении 0,5 атм. в течение 30 минут остаточное содержание сурьмы и мышьяка в огарке составило 0,05 и 0,23 % соответственно.

Таким образом, при переработке мышьяк-сурьма-золотосодержащего концентрата наиболее целесообразным переделом будет низкотемпературный безокислительный обжиг, который обеспечивает максимальное выведение в возгоны сульфида мышьяка и последующую плавку огарка, что концентрирует золото и сурьму в штейне.

Цианирование по стандартной технологии дало низкое выщелачивание золота, а применение его к штейну, по-видимому, потребует еще большего расхода цианида натрия.

Переработка полученного штейна, содержащего золота и мало мышьяка (0,5 %) возможно в медном производстве. Однако медное производство зачастую размещено на больших расстояниях от места добычи золотосодержащих концентратов. Поэтому целесообразно извлекать золото расплавленным металлом. Наиболее пригодным, по нашему мнению, является сурьма.

В результате плавки флотоконцентрата до 65 % сурьмы переходит в штейн, в котором содержание сурьмы составляет 3,7–4,6 %, штейны, полученные от плавки гравиоконцентрата, содержат мало сурьмы (0,24 %).

Переработка золотосодержащих концентратов возможна с сурьмяной штуфной рудой или другими продуктами сурьмяного производства, так как образующийся при этом расплав сурьмы является хорошим коллектором золота и серебра [7]. Для извлечения золота из штейна расплавом сурьмы необходимо более детальное изучение взаимодействия фаз.

Взаимодействие в системе Fe-Sb-S рассмотрено в [9]. Показано, что взаимодействие железа с сульфидом сурьмы в указанной системе снижает содержание сульфида сурьмы в штейне до 0,34 %. Нами установлено, что при температуре 1200 °С, соотношении штейна и сурьмы 5: 1 и содержании в штейне 3 % сурьмы концентрация ее в штейне через 45 минут повышается до 9–11 %. Следовательно присутствие сульфида сурьмы в расплаве сульфида железа, с одной стороны, повышает растворимость металлической сурьмы в штейне, с другой стороны, представляется возможным выделить металлическую сурьму из ее сульфида по реакции:

$$Sb_2O_3 + 3Fe \rightarrow 3FeS + 2Sb, \quad (1)$$

которая выступает коллектором золота. Таким образом, обеспечивает выделение сурьмы в товарную продукцию.

С целью снижения растворимости сурьмы в штейне в него предварительно вводили 3 % фторида натрия, а затем дозировали металлическую сурьму и расплав штейн-сурьма выдерживали в течение 30 минут. Подобную промывку штейна сурьмой

проводили 4 раза. Установлено, что в штейне, полученном при плавке флотоконцентрата, после трехкратной промывки сурьмой содержание золота снижается с 224 до < 5 г/т, а в случае гравиоконцентрата содержание золота снижается с 670 до < 5 г/т. В первом случае концентрация сурьмы в штейне повышалась с 3,5 % до 5,7 %, а во втором случае – с 0,4 % до 5,5 %. Изменение природы солевой добавки позволило снизить содержание золота в штейне до <5 г/т после двукратной промывки его сурьмой, а концентрация сурьмы в штейне не превышала 3,6–3,9 %.

Таблица 5

Содержание золота в штейне

Тип сырья	Способ обработки	Число контактов	Содержание золота в штейне, г/т
Флотоконцентрат	Промывка сурьмы свежим штейном	0	224
		1	25
		2	70
		3	87
		4	200
Гравиоконцентрат	Промывка сурьмы свежим штейном	0	670
		1	120
		2	150
		3	172
		4	200

Таким образом, промывка сурьмой штейна, выплавленного из флотоконцентрата и предварительно обработанного солевым расплавом, позволяет снизить содержание золота в штейне до <5 г/т. Однако содержание сурьмы в штейне не уменьшается.

Установлена закономерность изменения содержания золота в штейне (табл. 5) в случае промывки сурьмы свежей порцией штейна в условиях, рассмотренных выше.

Из данных табл. 5 следует, что после четырехкратной промывки сурьмы исходным штейном при соотношении сурьма-штейн, равным 1 : 5, концентрация золота в сурьме поднимается до 614 г/т в случае флотоконцентрата, до 2038 г/т в случае гравиоконцентрата. Остаточное содержание золота в штейне после четырехкратной промывки составило 100 и 200 г/т в случае выплавки штейна из флото- и гравиоконцентрата соответственно.

С целью снижения потребности в сурьме на переделе экстракции выполнены исследования по установлению распределения золота между штейном и сурьмой при соотношении сурьма-штейн равном 15. Штейн, полученный от плавки флотоконцентрата содержал 4,62 % сурьмы и 180 г/т золота сплавляли с содой в присутствии углерода при температуре 1100 °С. Выдерживали сурьму в контакте со штейном в течение 30 минут. Количество соды, дозируемой в штейн, изменяли от 5 до 15 масс. %. Установлено, что масса королька сурьмы увеличивается с 2,2 до 2,6 г, а ее содержание в штейне снижается до 2,53 %. Концентрация золота в штейне снижается до 85 г/т, а его концентрация в сурьме составила 2173 г/т.

Штейн, полученный от плавки гравиоконцентрата, содержал 4,62 % сурьмы и 580 г/т золота и 0,4 % сурьмы. Обработка штейна указанного состава расплавом сурьмы в условиях, указанных выше, приводило к частичному растворению сурьмы в штейне, в котором ее концентрация повысилась до 2–2,72 %, а концентрация золота в штейне снижалась до 380 г/т.

Таким образом, эффективность извлечения золота сурьмой из штейнов, полученных от плавки гравиоконцентрата, существенно ниже, чем из штейнов от плавки флотоконцентрата. Растворение металлической сурьмы в штейне может привести к ее потере либо потребует передела вакуумного испарения сульфида сурьмы из штейна. С целью достижения высокой производительности технологии необходимо вести плавку в непрерывном режиме и обеспечить хорошее разделение шлака и штейна, что минимизирует потери золота со шлаком, а штейн через диспергирующее устройство продавливать через расплав сурьмы. Количество стадий экстракции золота сурьмой из штейна в непрерывном режиме подлежит изучению на пилотной установке.

Полученный отвальный шлак идет на складирование, а сурьма – на выделение золота с последующим возвратом сурьмы на экстракцию.

Выбор способа концентрирования золота в сурьме определяется составом перерабатываемого сырья. Такими способами могут быть: окислительная плавка сурьмы с получением возгонов Sb_2O_3 или электролитическое рафинирование золотосодержащей сурьмы с получением анодного шлама, содержащего золота, и катодной сурьмы. Последний вариант более выгоден при переработке богатой по золоту сурьмы с возвратом необходимого количества сурьмы на передел экстракции. Возможно обогащение сурьмы по золоту до 30 % методом кристаллизации на «конус», а золотосурьмяный сплав поступает на вакуум-термическое испарение сурьмы.

Таким образом, выполненное исследование создает предпосылки к разработке безцианидного выделения золота из упорного и сложного по составу концентра с выделением сульфида мышьяка и товарной сурьмы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синегрибов В. А. Обжиг упорных золотосодержащих сульфидных концентратов. Металлы. – 2004. – № 4, с 1–10.

2. Востриков В. А. Парооксидирование мышьяксодержащих концентратов / В. А. Востриков, Н. М. Вострикова // Изв. вузов. Цветная металлургия.– 2006.– № 1. С. 9–11.

3. Захаров Б. А., Цикуров И. И., Иванов Г. Н. и др. Повышение эффективности переработки флотационных концентратов Нежданинской руды автоклавным способом. Сборник докладов Второго международного конгресса «Цветные металлы-2010», РФ, г. Красноярск, 2–4 сентября 2010 г. С. 292–298.

4. Храпунов В. Е. Извлечение золота из упорных мышьяксодержащих концентратов / В. Е. Храпунов, Б. К. Кенжалиев, Л. С. Болотова, Р. А. Исакова // Цветные металлы. – 2001. –№ 11. – С. 33–36.

5. Омаров С. И. Электроплавка на металлизированный штейн как способ извлечения благородных металлов из упорных золотомышьяковистых концентратов / С. И. Омаров, С. М. Кожахметов, и др. // Цветные метлаллы. – 2004. – № 4. – с. 49–51.

6. Мызенков, Ф. А. Создание в России современной технологии переработки золота из отечественных золото-сурьмяных руд / Ф. А. Мызенков, А. К. Ушаков, А. В. Тарасов, Г. Г. Пащенко, Г. М. Евтеев // Цветные металлы. – 1997. – N 1. – С. 26–30.

7. Копылов Н. И. К вопросу комплексной переработки упорного золотосодержащего сырья плавкой на сурьмяный коллектор / Н. И. Копылов, В. П. Литвинов, Ю. Д. Каминский // Цветные металлы. – 2001. – № 4. – С. 39–42.

8. Цветная металлургия США. М.: 1972. С. 276.

9. Вайсбурд С. Е. Физико-химические свойства и особенности строения сульфидных расплавов.– М.: Металлургия, – 1996. – 304 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОПЛАТИНОВОЙ РУДЫ

В. В. Патрушев[1], Ю. С. Кононов[1], О. Н. Кононова[2]

[1] ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

[2] ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Процесс комплексной переработки основан на окислительном разложении сульфидных минералов и окислительном выщелачивании благородных металлов (БМ). Для окисления золота, платины, палладия и серебра в присутствии хлорид-ионов согласно уравнению Нернста требуется применять окислители с ($E^0_{2Cl^-/Cl_2}$ > +1,36 В; $E^0_{2H_2O/Cl_2}$ > +1,23 В). При температуре 200 °С и окислении кислородом пирит окисляется в течение 1 ч. При этом в раствор извлекается от 74 до 95 % золота, платины – 82–88 % [1].

Известно, что при выщелачивании в хлоридных системах БМ образуют устойчивые комплексные соединения: $H[AuCl_4]$, $H_2[PtCl_6]$, $H_2[PdCl_4]$, $H_3[AgCl_4]$ [2]. Комплексные хлориды золота, платины, палладия и серебра успешно сорбируются анионитами во всем диапазоне концентраций соляной кислоты [3, 4]. Несмотря на присутствие железа в больших концентрациях, возможно достаточно высокое поглощение комплексных хлоридов БМ на анионообменниках.

В качестве сорбентов нами использованы макропористые аниониты: Purolite A 100, A 170, A 830, A 580 и S 990. Для сравнения их сорбционных свойств был взят кокосовый углеродный адсорбент Calgon GRC-22, успешно используемый в промышленном излечении золота. Физико-химические характеристики исследуемых анионитов приведены в табл. 1. Выбор ионитов был обусловлен тем, что предполагаемая десорбция БМ может быть осуществлена щелочными комплексообразующими реагентами, что для слабоосновных анионитов (WBR) наиболее эффективно.

Таблица 1

Физико-химические характеристики исследуемых анионитов

Марка ионита	Сополимер	Функциональные группы	Обменная емкость		Набухаемость, %	Температурный предел, °С
			Общая, моль экв./л	По СОГ,%		
A 100	Ст – ДВБ	ТА	1,31	10–20	25	60
A 170	Ст – ДВБ	КА	3,36	0–1	20	60
A 830	ПАк – ДВБ	КА	2,75	0–5	20	35
S 990	Ст – ДВБ	ПА, ВА	4,40	10	30	80
A 580	Ст – ДВБ	ЧАО	3,50	100	30	60

Примечание: Ст – стирол; ДВБ – дивинилбензол; ПАк – полиакрилат; ТА – третичный амин; КА – комплексный амин; ПА – первичный амин; ВА – вторичный амин; ЧАО – четвертичное аммониевое основание; СОГ – сильноосновные группы

Извлечение комплексных хлоридов БМ проводили в колонках, заполненных анионитами или углеродным адсорбентом (навески по 1 г), из раствора, содержащего 1 М $FeCl_3$, 0,1 М $CuCl_2$, 1 М $NaHCl$, 1 М HCl и в мг/л Au – 25, Pt – 5, Pd – 5 и Ag – 10.

Результаты этих исследований приведены на рис. 1–3.

Как следует из рис. 1 и 2, принципиальных различий в сорбционных свойствах анионита Purolite A 830 и кокосового адсорбента Calgon GRC-22 не наблюдается. Аналогичную картину можно наблюдать и в случае извлечения палладия исследуемыми сорбентами (рис. 3). До соотношения твердой и жидкой фаз 1 : 500 сорбция золота, платины, палладия и серебра происходит до уровня ниже предела их аналитического определения (0,5–1,0 мг/л). Следует, однако, отметить, что палладий элюируется

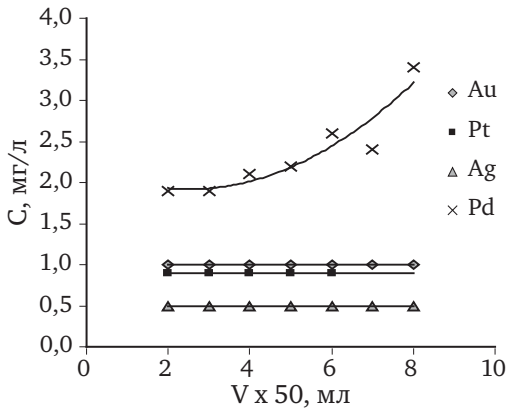


Рис. 1. Извлечение БМ из раствора в колонке с сорбентом Purolite A 830

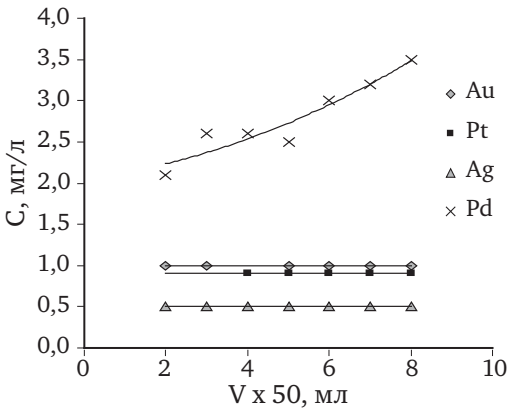


Рис. 2. Извлечение БМ из раствора в колонке с углеродным адсорбентом Calgon GRC-22

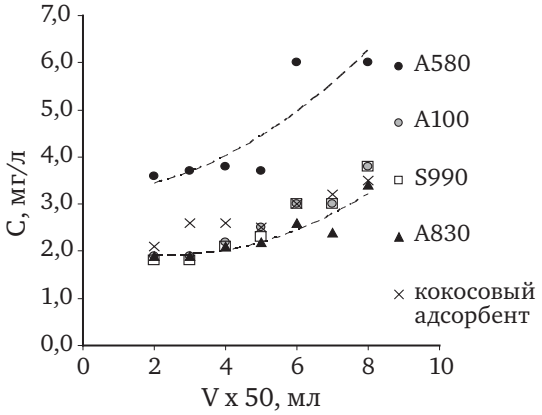


Рис. 3. Извлечение палладия из раствора в колонке с сорбентами

соляной кислотой и хлоридными соединениями железа и меди. Преодоление этого явления, очевидно, возможно путем снижения общей концентрации хлорид-ионов в растворе, что было подтверждено при выщелачивании БМ в автоклаве с кислородным окислением, где солевой фон существенно ниже.

В дальнейших исследованиях использовали аниониты Purolite S 990 и A 170 как обладающие максимальной и минимальной емкостями по СОГ.

Насыщение анионитов Purolite S 990 и A 170 в статических условиях производили из аликвоты модельного раствора (450 мл) смеси солей 1М $FeCl_3$, 0,1 М $CuCl_2$, 1 М *NaHCl* и 1 М *HCl*, содержащего в мг/л *Au* – 25, *Pt* – 5, *Pd* – 5 и *Ag* – 10, перемешиванием до равновесия с навеской сорбента 0.1 г. Равновесный раствор анализировали на содержание золота, платины, палладия и серебра атомно-абсорбционным методом с чувствительностью определения для золота, платины и палладия – 1 мг/л, серебра – 0,5 мг/л.

После насыщения емкость ионита Purolite S 990 в мг/г составила по золоту – 120, серебру – 50, платине – 20, палладию – 20 при равновесии с раствором, содержащим в мг/л золота – 1, серебра – 0,5, платины – 1, палладия – 1. Очевидно, что емкость анионита по *Au*, *Pt*, *Pd* и *Ag* при полном насыщении сорбента будет выше, и, соответственно, увеличится их содержание в элюатах.

Насыщенные сорбенты отмывали от железа водой (5–10 объемов на объем смолы), исходя из того, что анионные комплексы *Fe*(III) образуются при достаточном избытке хлорид-ионов. Таким образом, промывая сорбент, насыщенный комплексными хлоридами БМ, железа и цветных металлов (ЦМ), водой и соляной кислотой при pH = 1–2, можно освободить его от ионов железа и ЦМ.

Далее комплексные хлориды БМ, сконцентрированные на сорбентах, переводили в раствор при помощи различных элюентов. Следует отметить, что для этой цели

наиболее пригодны слабоосновные аниониты, которые обладают анионообменной функцией только в кислых растворах, ввиду протонирования атома азота ионообменной группы. Это свойство характеризуется для анионитов величиной константы диссоциации pK_b = 6–9. Следовательно, применяя для десорбции растворы элюентов, имеющих щелочную реакцию, можно подавить анионообменную функцию WBR и получить соединения БМ в виде соответствующих комплексов в растворе, что приводит к фронтальному вытеснению всех анионов в виде концентрированного раствора [5].

Для элюирования БМ применяли комплексообразующие реагенты: тиоцианаты, тиосульфаты, сульфиты, нитриты, тиомочевину, а также их смеси. Наилучшие результаты получены при использовании растворов смеси Na_2SO_3 + $NaNO_3$ и тиомочевины. Для десорбции благородных металлов насыщенный сорбент (Purolite S 990 или A 170) выдерживали в растворе элюента при 50 °C в течение 4 ч. [6]. Соотношение ионит: раствор при элюировании составило 1 : 25.

В табл. 2 приведены результаты по элюированию благородных металлов со слабоосновных анионитов Purolite S 990 и A 170 различными элюентами.

Таблица 2

Элюирование БМ растворами различных элюентов

№	Элюент	Соединение при элюировании	Содержание БМ в ионите, мг	В элюате, мг/л и мг		% элюирования	
				S 990	A170	S 990	A170
1	SCN^-	$[Au(SCN)_2]^-$	10,0	8/0,04	11/0,06	0,4	0,6
2		$[Au(SCN)_4]^-$					
3		$[Pd(SCN)_4]^{2-}$	11,8	2/0,01	6/0,03	0,08	0,3
4		$[Pt(SCN)_4]^{2-}$	13,2	3/0,015	8/0,04	0,15	0,3
5	Смесь SCN^- + аммиак	$[Pd(SCN)_4]^{2-}$	11,8	22/0,1	1500/7,5	0,8	64
6	Смесь SO_3^{2+} + NO_2^-	$[Au(SO_3)_2]^{3-}$	10,0	1625/8,1	1800/9	81	90
7		$[Pd(NO_2)_4]^{2-}$	11,8	1300/6,5	2400/12	55	~100
8		$[Pt(NO_2)_4]^{2-}$	13,2	1000/5	2600/13	38	98
9	$S_2O_3^{2-}$	$[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$	10,0	32/0,16	175/0,9	1,6	9
10		$[Pd(S_2O_3)_4]^{2-}$	11,8	2/0,01	38/0,19	0,1	2
11		$[Pt(S_2O_3)_2]^{2-}$	13,2	3/0,015	40/0,2	0,15	2
12	Тиомочевина	$[Ag(SCN_2H_4)_2]^+$	10,0	1000/10	1000/10	~100	~100
13		$[Pt(SCN_2H_4)_4]^{2+}$	10,0	1000/10	1000/10	~100	~100
14		$[Pd(SCN_2H_4)_4]^{2+}$	10,0	1000/10	1000/10	~100	~100
15		$[Au(SCN_2H_4)_2]^+$	10,0	1000/10	1000/10	~100	~100

Как видно из табл. 2, элюирование достигает высоких значений для комплексов $[Au(SO_3)_2]^{3-}$, $[Pd(NO_2)_4]^{2-}$и $[Pt(NO_2)_4]^{2-}$, а также для тиомочевинных комплексов БМ. Образующиеся при элюировании анионные комплексы с тиоцианатом и тиосульфатом (табл. 2, позиции 1–4 и 9–11) удерживаются сорбентами, вероятно, из-за низкого pH растворов. Это подтверждается увеличением процента элюирования при использовании раствора тиоцианата с добавкой аммиака с целью увеличения pH элюента (позиция 5).

При десорбции раствором смеси солей Na_2SO_3 + $NaNO_2$ благородные металлы переходят в растворимые соединения: золото – в $Na_3[Au(SO_3)_2]$, серебро – в $Na_3[Ag(SO_3)_2]$, платина – в $Na_2[Pt(NO_2)_4]$, палладий – в $Na_2[Pd(NO_2)_4]$. В случае тиомочевинного элюата – в $[Au(SCN_2H_4)_2]Cl$, $[Ag(SCN_2H_4)_2]Cl$, $[Pt(SCN_2H_4)_4]Cl_2$, $[Pd(SCN_2H_4)_4]Cl_2$ и, следовательно, остаются в растворе.

Десорбция происходит фронтальным вытеснением сорбированных анионов, что обеспечивает получение их в виде концентрированных растворов. В табл. 3 представлено содержание десорбированных ионов благородных металлов в элюате. Как видно из этих данных, все ценные компоненты присутствуют в элюате в концентрированном виде.

Таблица 3

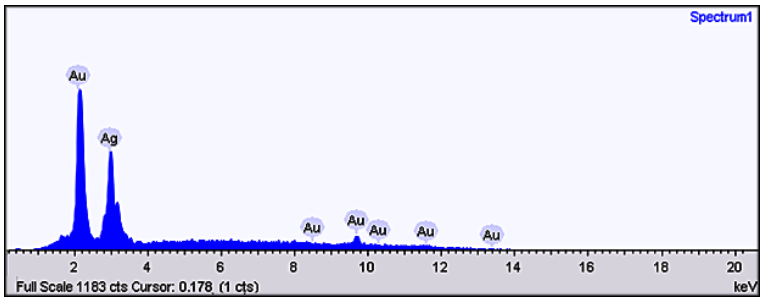
Содержание благородных металлов в элюате после десорбции раствором смеси 1 М Na_2SO_3 и 1 М $NaNO_2$

Время выдерживания – 4 ч., температура ~50 °С

Компонент	Концентрация в элюате, мг/л
Au	5000
Ag	2000
Pt	1000
Pd	1000

Содержание БМ в тиомочевинных элюатах такого же порядка.

Осаждение золота и серебра из сульфитно-нитритного элюата производили его подкислением. При этом золото и серебро из сульфитных комплексов $Na_3[Au(SO_3)_2]$ и $Na_3[Ag(SO_3)_2]$ восстанавливаются до металлического состояния. На рис. 4 представлен результат этого осаждения в виде спектров, полученных методом сканирующей электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализатором (модель TM 1000 Hitachi). Как видно из рис. 4, осадок состоит практически из золота и серебра. При этом платина и палладий при подкислении остаются в виде нитритных комплексов $Na_2[Pt(NO_2)_4]$ и $Na_2[Pd(NO_2)_4]$и, таким образом, остаются в растворе.

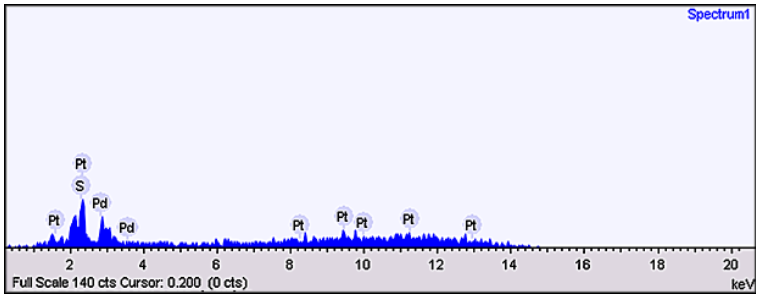


Элемент	Ag	Au
Масс.%	38.8	61.2

Рис. 4. Состав осадка, выделенного из сульфитно-нитритного элюата подкислением

После отделения золота и серебра элюат подвергали электролизу с целью осаждения платины и палладия при плотности тока 200 А/м^2 с никелевым катодом и платиновым анодом. Результаты представлены на рис. 5 в виде данных сканирующей электронной спектроскопии. Как следует из рис. 5, платина и палладий эффективно осаждаются на катоде с получением осадка, содержащего >70% *Pt* и *Pd*. Маточник от электролиза используется в обороте на операции десорбции.

Извлечение БМ из тиомочевинного элюата проводится электролизом с получением катодного осадка.



Элемент	Pd	Pt
Масс.%	38,6	31,7

Рис. 5. Состав осадка, полученного при катодном осаждении платины и палладия из сульфитно-нитритного элюата

Выводы

Исследован процесс комплексной переработки упорных сульфидных черносланцевых руд и концентратов, содержащих золото и МПГ. Рекомендован автоклавный вариант выщелачивания концентрата с добавкой хлорида натрия при нагревании до 200 °С и давлении кислорода 700 кПа.

Изучен процесс извлечения БМ на слабоосновных анионитах Purolite S 990 и А 170 из продуктивных растворов. Показано, что комплексные хлориды золота, платины, палладия и серебра эффективно сорбируются из растворов с большим солевым фоном. Очистку сорбента от железа проводят промывкой водой, а элюирование золота и других БМ осуществляют сульфитно-нитритным или тиомочевинным растворами. Золото и серебро из сульфитно-нитритного элюата выделяют подкислением с получением осадков, содержащих около 100 % этих металлов. Сумму БМ металлов из элюатов выделяют электролизом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патрушев В. В. Выщелачивание золота, платины, палладия и серебра из пиритных концентратов, полученных из руды месторождения Сухой Лог / В. В. Патрушев, Ю. С. Кононов, В. П. Плеханов // Цветные Металлы–2011: Сб. докл. 3-го Межд. конгресса. – Красноярск, 2011. – С. 430–434.

2. Яцимирский К. Б. Константы нестойкости комплексных соединений / К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – 210 с.

3. Справочник химика / под ред. Б. П. Никольского.– М.: Наука, 1955. – Т. 4. – С. 174.

4. Рыльникова М. В. Исследование технологии извлечения металлов из многокомпонентных продуктивных растворов выщелачивания отходов обогащения медноколчеданных руд / М. В. Рыльникова, Д. Н. Радченко, Г. А. Матюшенко // ГИАБ. – 2009. – № 7. – С. 325–333.

5. Николаев А.В., Еренбург А.М., Кононов Ю. С. Способ десорбции золота из ионита. АС СССР № 273928, 1962.

6. Кононов Ю. С. Способ извлечения золота, платины и палладия из солянокислых растворов. Патент РФ № 2441929, 2010.

МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ СОРБЕНТА КАК КРИТЕРИЙ ПРИМЕНЕНИЯ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ В СОРБЦИИ ЗОЛОТА

С. В. Дроздов [1], *А. А. Веприцкий* [2], *С. В. Астапчик* [1], *В. С. Климанцев* [1], *С. В. Ковалев* [1]

[1] ИЦ ЗАО «Полюс», г. Красноярск, Россия

[2] ООО «ИНБИ», г. Москва, Россия

Применение в производстве золота оборудования с механическим перемешиванием позволяет увеличить объем баковой аппаратуры, в значительной мере снизить эксплуатационные затраты и повысить культуру производства.

Одним из основных критериев работы таких производств является выбор сорбента для данных масштабных процессов. В настоящее время в производстве золота из руды и концентратов применяются два вида сорбентов: ионообменные смолы типа АМ-2Б и активированные угли на основе кокоса или других компонентов. Сделать выбор между сорбентами достаточно сложно, так как в ряде случаев предпочтение отдается более селективным ионообменным смолам, в других случаях, при работе в сложных солевых системах – активированным углям. Однако в любом случае критерием выбора марки сорбента являются механические потери, связанные с его разрушением во время технологических процессов сорбции в пульпе при технологическом движении по операциям.

В ИЦ ЗАО «Полюс» при запуске в эксплуатацию ряда производств были проведены исследования по оценке механической прочности сорбентов по методике представленной фирмой Norit с использованием лабораторного реактора с механическим перемешиванием пульпы вместе с сорбентом, в определенных условиях моделирующих технологический процесс извлечения золота.

На рисунке 1 показана зависимость потерь сорбентов при проведении 5-циклового оборота в моделируемом технологическом процессе.

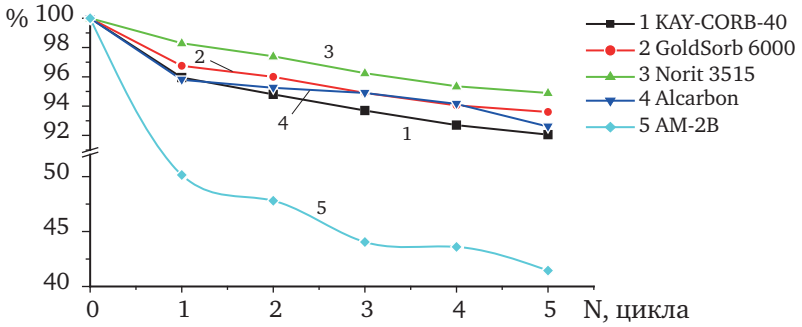


Рис. 1. Зависимость потерь сорбентов от 5-ти циклового оборота в моделируемом технологическом процессе

Полученные данные показывают, что активированный уголь всех рассмотренных марок устойчив к механическим воздействиям в чановом процессе и имеет постоянную величину потерь на уровне 1–4% (масс). Поведение смолы выглядит совершено обратным образом: потери настолько велики, что применение данного вида сорбента является не целесообразным в случае использования технологического процесса с механическим перемешиванием пульпы.

В связи с полученными результатами по механической прочности испытуемых образцов для ряда ЗИФ было рекомендовано использование активированного угля в качестве сорбента.

Для дальнейшей оценки механической прочности активированных углей был применен способ оценки качества по ГОСТ 16188–70, который более точно и оперативно позволяет определять показатель прочности активированных углей на истирание.

Оценка показателя механической прочности активированных углей на истирание по ГОСТ 16188–70, позволила с высокой точностью производить определение расхода сорбента для технологического процесса еще на стадии приобретения угля, а также контролировать качество, степень его разрушения в технологической схеме.

В таблице 1 представлены данные по механической прочности получаемого от поставщика активированного угля и потерям образующимся при эксплуатации.

Таблица 1

Данные по механической прочности поступающего от производителя активированного угля и потерям, образующимся при эксплуатации

Марка сорбента	Показатель	Год эксплуатации					
		2007	2008	2009	2010	2011	2012
Norit 3520 Промышленные партии	Механическая прочность на истирание по ГОСТ 16188–70, %	98	96	94	93	–	–
	Удельные потери сорбента на тонну руды, г/т	38–42	42–55	100	120	–	–
HayCarb RPMC 1004 Промышленные партии	Механическая прочность на истирание по ГОСТ 16188–70, %				98	97	97
	Удельные потери сорбента на тонну руды, г/т				36–38	36–40	36–40
Kemsorb Gold 145 Опытная партия	Механическая прочность на истирание по ГОСТ 16188–70, %						95
	Удельные потери сорбента на тонну руды, г/т						40–43

Наблюдаемые резкие перепады в качества сорбента, а именно показателя «механическая прочность на истирание» сильно влияют на эксплуатационные затраты и потери как самого сорбента, так и золота.

Механическая прочность сорбентов в значительной мере влияет на сорбционную способность активированных углей. На рис. 2 представлены изотермы сорбции золота активированными углями с различной механической прочностью на истирание.

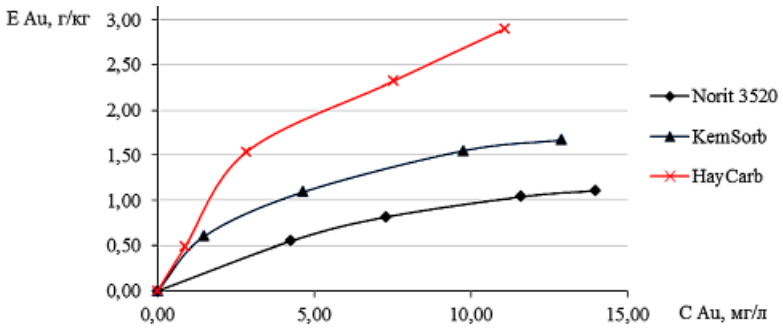


Рис. 2. Изотермы сорбции золота активированными углями Norit 3520 – 99 %, KemSorb – 95 %, HayCarb – 97 % (механическая прочность на истирание по ГОСТ 16188–70,%)

Полученные результаты показывают, что существует предел по механической прочности сорбента на истирание, при котором начинается ухудшение технологического процесса сорбции золота.

Однако необходимо отметить, что каждая фирма-производитель активированных углей имеет ряд своих ноу-хау, позволяющих максимально приблизиться к наиболее высоким показателям по качеству сорбента. Одним из таких образцов является активированный уголь марки HayCarb RPMC 1004. Опыт работы ряда производств, использующих в процессе сорбции активированный уголь, показал, что оптимальное значение показателя механической прочности активированного угля на истирание находится на уровне 96–98 % согласно ГОСТ 16188–70. Значение механической прочности активированного угля на истирание должно являться критерием выбора активированных углей для производства.

ВСКРЫТИЕ ДЕЗАКТИВИРОВАННЫХ АВТОКАТАЛИЗАТОРОВ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫМ ЩЕЛОЧНЫМ СПЛАВЛЕНИЕМ И АВТОКЛАВНЫМ КИСЛОТНЫМ РАСТВОРЕНИЕМ

Е. А. Селина[1], *С. Н. Калякин*[2], *О. В. Белоусов*[2], *Н. В. Белоусова*[1]

[1] ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

[2] ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

Разработана методика эффективного разложения отработанных автокатализаторов для извлечения и аналитического определения металлов платиновой группы (МПГ). Методика включает последовательное низкотемпературное щелочное сплавление для разложения устойчивых алюмосиликатов, удаления основной части матрицы кислотным выщелачиванием с дальнейшим окислительным автоклавным вскрытием МПГ и получением растворов с низким солевым фоном, удобных для последующего инструментального анализа. Полнота вскрытия образцов подтверждена путем сопоставления данных межлабораторного контроля.

Вторичное сырье является одним из важнейших источников ценных компонентов, так например автомобильные нейтрализаторы содержат значительные количества МПГ. Наиболее широко используемые носители активных каталитических центров – это химически устойчивые алюмосиликаты например кордиерит, разложение которого как для технологических, как и для аналитических приложений представляет непростую задачу. Коммерческая доступность и возможности оборудования для научно-исследовательских и заводских лабораторий при анализе водных растворов на сегодняшний день опережают уровень развития способов пробоподготовки, являющихся лимитирующей стадией анализа, особенно трудновскрываемого техногенного сырья, как по времени, так и по метрологическим параметрам. Исследуемые природные и техногенные объекты разнообразны по структуре и содержанию примесных элементов, что приводит к необходимости применения для их анализа как прямых методов, так и методов с предварительным разложением и концентрированием примесей [1].

Решение проблемы связано с усовершенствованием способов пробоподготовки за счет применения различных эффективных последовательных операций разложения и проведения процесса, в том числе с использованием закрытых систем.

К настоящему времени известны сотни публикаций и патентов по способам пробоподготовки трудновскрываемого сырья с целью определения металлов платиновой группы. Известные способы лишь отчасти применимы к пробоподготовке отработанных автокатализаторов, т.к. малое содержание МПГ и влияние матричного эффекта, создаваемого основой катализатора, обуславливают дополнительные технические и экономические осложнения, к основным из которых относятся более низкая степень извлечения МПГ, и как следствие, меньшая рентабельность всего процесса в целом.

В условиях эксплуатации конвертеры подвергаются многочисленным химическим и физическим воздействиям, в результате которых происходит их «отравление», переход легкорастворимой модификации γ-Al_2O_3 в труднорастворимую α-Al_2O_3 и т.д. нередко пробы отработанных катализаторов, поступающих на анализ, могут состоять из смеси различных типов катализаторов, отличающихся по содержанию МПГ и составу носителей. Таким образом, отработанные катализаторы, как объекты анализа представляют собой сложные гетерогенные системы [2].

Кроме вышеперечисленных осложнений процесса пробоподготовки отработанных конвертеров существуют и технологические трудности в процессе их переработки на предприятиях.

Основным способом переработки автомобильных катализаторов на сегодняшний день является плавка на металлический сплав с последующим выщелачиванием неблагородной основы.

Основным недостатком пирометаллургического способа является необходимость использования крупнотоннажного, дорогостоящего энергопотребляемого оборудования. Такое состояние сложилось из-за предложения способов переработки катализаторов, традиционно относящихся к переработке первичного рудного сырья, содержащего благородные металлы. В связи с чем возникает ситуация, когда предприятия, работающие традиционно с рудным сырьем и концентратами на собственных отработанных технологиях вскрытия и переработки, не всегда способны перейти к рентабельному методу разложения вторичного сырья, в частности, автомобильных дезактивированных конвертеров.

Ко второй группе принадлежат более распространенные на аффинажных предприятиях гидрометаллургические способы переработки. Их различные модификации подробно рассмотрены в литературных источниках и отличаются начальной стадией общей дальнейшей схемы переработки катализаторов. В качестве главного недостатка гидрометаллургических способов необходимо отметить применение больших объемов растворов кислот, окислительных смесей по отношению к массе перерабатываемого катализатора. Высокоразвитая поверхность модификации γ-Al_2O_3, обладающая высоким сорбционным насыщением, требует использование больших объемов как основных растворов, так и промывных вод.

Целью настоящей работы является разработка и исследование методики разложения отработанных автомобильных катализаторов, пригодной как для аналитического контроля данного сырья, так и для технологии его переработки.

Объектом настоящего исследования являлся дезактивированный катализатор нейтрализации продуктов сгорания углеводородного топлива на керамическом носителе комплектации «Евро-3». В качестве инертной монолитной основы носителя в данном типе автокатализаторов применяется кордиерит, представленный такими компонентами, как: MgO, FeO, Al_2O_3, SiO_2, с нанесенным на внутренние стенки каналов сотовой основы композита, содержащего оксиды Zr, Ce, La и др. Каталитически активными металлическими центрами служат Pt, Pd и Rh, т.е. данный тип катализаторов является трехфункциональным (Three Way Catalysts).

Представленные для проведения исследований образцы автокатализатора являются монолитными каталитическими элементами ячеистой структуры. Ячейки в продольном направлении формируют каналы: размеры элементарной ячейки 0,5 х 0,5 мм, толщина перегородки – 0, 25 мм. Проведенный качественный рентгеноспектральный анализ (РСА) показал присутствие в образце платины и палладия, а также ряда неблагородных металлов. В порядке убывания интенсивности пиков на рентгенограмме данные металлы можно расположить в следующей последовательности:

$$Zr > Ce > La > Ba > Fe > Cs > Ni > Zn > Cu > Mn.$$

Рентгенофазовым анализом установлено наличие только одной фазы (основы катализатора) – кордиерита ($Mg_2Al_6Si_5O_{18}$). Количественный анализ на основные оксидные составляющие показал следующий состав основы автокатализатора, % масс: MgO – 13,0 %; FeO – 0,9 %; Al_2O_3 – 41,5 %, SiO_2 – 48,0 %. Стехиометрический же состав кордиерита, % масс.: MgO – 13,7 %; FeO – 1,3 %; Al_2O_3 – 34,9 %, SiO_2 – 50,1 % практически идентичен анализируемому. Повышенное содержание Al_2O_3 вполне объяснимо, т. к. кроме состава кордиерита, оксид алюминия входит в состав активного покрытия – подслоя, несущего МПГ.

Содержание МПГ в катализаторе определяли пробирно-спектральным методом по методике, принятой на ОАО «Красцветмет», а содержание ряда цветных металлов методом ААС-ИСП. Содержание МПГ и основных примесных цветных металлов по данным количественного химического анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1

Содержание определяемых элементов

Определяемый элемент	Pt	Pd	Rh	Fe	Zn	Ni	Zr	La	Ce	Cs
%	0,023	0,74	0,12	0,24	0,64	0,62	5,81	0,507	4,62	0,21
г/т	230	7400	1200	–	–	–	–	–	–	–

Исходя из результатов выполненных анализов становится очевидным, что процесс пробоподготовки данного вида сырья должен обеспечить перевод в раствор основных примесных элементов, МПГ, а также трудновскрываемые оксиды: α-Al_2O_3, γ-Al_2O_3, CeO_2, La_2O_3, ZrO_2, входящие в состав активного слоя катализатора.

Кислотно-окислительное вскрытие катализаторов в открытых системах

Первоначально было проверено влияние предварительного прокаливания катализатора с целью обезуглероживания на эффективность вскрытия и извлечения из него МПГ.

Преимуществом царско-водочного способа является высокое извлечение МПГ в раствор при невысоком расходе реагентов и без существенного растворения основы – кордиерита. Данный способ достаточно экономичен, т.к. позволяет из полученного раствора извлечь МПГ в концентрат, а раствор вновь возвратить на выщелачивание. В качестве среды выщелачивания была выбрана соляная кислота с концентрацией 6–12 моль/л, а в качестве окислителя – азотная кислота при ее расходе от 10 до 30 % от объема соляной кислоты как наиболее эффективного растворителя МПГ.

Навеску дезактивированного катализатора массой 10 г, предварительно измельченного до класса крупности –0,16 мм, либо выщелачивали непосредственно, либо предварительно обжигали в диапазоне температур 600–1100 °С в течении часа. Далее пробы помещались в стакан, при перемешивании вводилось 100 мл HCl с порционным добавлением HNO_3. Выщелачивание проводили 2 часа, поддерживая заданный объем раствора введением 4М HCl. Затем пульпу отфильтровывали, осадок отмывали и проваривали в 4М HCl. Фильтрат и промывные воды объединяли и анализировали на содержание МПГ методом ААС-ИСП.

Как следует из результатов, представленных в таблице 2, максимальная степень извлечения МПГ достигается из проб, обожженных при 800 °С.

Таблица 2

Эффективность выщелачивания МПГ при различных температурах предварительного отжига катализаторов

Температура обжига, °С	Извлечение в раствор, %		
	Pt	Pd	Rh
Отсутствует обжиг	41,3	33,6	49,4
600	42,1	38,3	57,1
700	51,3	54,7	72,8
800	54,0	57,4	78,2
900	51,3	48,2	37,8
1000	17,3	12,8	5,2
1100	8,7	9,4	3,4

Увеличение температуры обжига свыше 900 °С приводит к заметному подплавлению образцов, что негативно сказывается на дальнейшем окислительном выщелачивании МПГ, особенно родия. Вероятно, при высоких температурах окислительного обжига Rh может образовывать оксиды, встраивающиеся в структуру алюмосиликатной матрицы.

При изучении влияния концентраций HCl и HNO_3 на эффективность извлечения МПГ из измельченных образцов было установлено, что извлечение Pt, Pd и Rh в раствор возрастает симбатно росту концентраций HCl и HNO_3 (6 – 12 М, объемом от 75 до 90 мл для HCl и 16 М объемом от 25 до 10 мл для HNO_3) и максимально для царской водки. Серия проведенных экспериментов показала, что в условиях выщелачивания извлечение в раствор Pt не превышает 59 %. Степень извлечения Pd составляет около 60 %, а Rh существенно выше около 80 %.

Серии проведенных нами экспериментов наглядно показывают, что предварительный обжиг выше 800 °С негативно сказывается на извлечении МПГ при

окислительном выщелачивании, в основном ввиду заметного подплавления материала образцов. В целом, для данного типа катализатора способ царско-водочного извлечения МПГ не эффективен, в открытой системе в режиме окислительного вскрытия невозможно добиться высокой степени извлечения.

Комбинированный метод разложения последовательным щелочным сплавлением и автоклавным кислотным окислительным растворением

Для глубокого разложения кордиеритовой матрицы автокатализаторов представляется целесообразным интенсифицировать процесс разложения и проводить его в более жестких условиях. В качестве начальной операции перед автоклавным вскрытием нами предложено проводить щелочное сплавление как глубокое и весьма энергичное средство воздействия на структуру вскрываемого образца.

Предлагаемая нами схема включает щелочное сплавление с последующим автоклавным окислительным вскрытием, при этом удаление основной части матрицы происходит на стадиях водной и кислотной отмывки неокисляющими кислотами.

Методика проведения серии экспериментов заключалась в следующем: Образцы отработанных катализаторов указанного выше состава предварительно измельчали до класса крупности –0,16 мм, усредняли и проводили щелочное сплавление с гидроксидом натрия в соотношении 1:2, 1:3, 1:4. Масса навески каждого катализатора составляла 10 г. Процесс спекания осуществляли в муфельных печах, в открытой системе в течение 2 часов при t = 400–700 °С в тиглях из нержавеющей стали, полученный плав выщелачивали водой. С целью удаления основной части матрицы далее осуществляли кислотное выщелачивание. Нерастворимый остаток декантировали с последующим выщелачиванием в 1 М растворе соляной кислоты при постоянном перемешивании в течение часа при t = 80 °С. Отфильтрованный и промытый до нейтральной среды остаток высушивали до постоянной массы и взвешивали. Нерастворимый остаток направляли на качественный рентгеноспектральный анализ на энергодисперсионном спектрометре Swift ED (Oxford Analitical) растрового электронного микроскопа ТМ-1000 (Hitachi). Растворы каждой стадии выщелачивания были направлены на анализ методом ААС-ИСП. На первоначальном этапе было проверено влияние температуры спекания катализатора на эффективность вскрытия и извлечения из него МПГ. Спекание автокатализаторов с гидроксидом натрия в соотношении 1:2 проводили в диапазоне температур 400–700 °С с последующим выщелачиванием полученного плава. Полученные результаты позволяют выбрать оптимальный температурный режим спекания для наиболее полного вскрытия образцов: интервал температур 600–650 °С, при котором степень вскрытия образцов составляет 45–48 %. Анализ растворов водного и кислотного выщелачивания показал наличие в незначительных количествах МПГ.

С целью предотвращения потерь МПГ по стадиям обработки и наиболее полного концентрирования их в нерастворимом остатке перед автоклавным вскрытием, нами было предложено вводить в качестве восстановителя на стадии щелочного сплавления и (или) на стадии водного выщелачивания формиат натрия, в количестве 10 % от массы вскрываемых образцов.

Дальнейшие исследования были направлены на определение оптимального соотношения массы вскрываемого образца к количеству щелочи. В ходе экспериментов по спеканию кордиерита с едким натром установлено, что наиболее целесообразным является использование соотношения 1:2,5. Установлено, что увеличение количества щелочи негативно сказывается на дальнейшем выщелачивании полученного спека ввиду высокого солевого фона и, как следствие, гидролиза, происходит увеличение объемов промвод, при этом степень перехода в раствор МПГ при дальнейшем автоклавном окислительном разложении практически не увеличивается. Дальнейшее щелочное сплавление с последующим автоклавным окислительным разложением автокатализаторов проводили при следующих оптимальных параметрах: температура спекания – 600 °С, отношение массы образцов к массе гидроксида натрия – 1:2,5, время спекания –2 часа. Далее спек выщелачивали по – вышеописанному. Полученные нерастворимые остатки выщелачивания с целью полного перевода МПГ в раствор направляли на автоклавное окислительное разложение. Разложение проводили в кварцевых автоклавах при t = 160 °С в течение 2 часов. В качестве реакционной смеси использовали

6М раствор соляной кислоты и окислитель – диоксид марганца. Количество вводимого окислителя составляло 10% от массы вскрываемого материала.

Применительно к технологии переработки автокатализаторов не желательно использовать соединения, содержащие ионы калия, но применительно к аналитическому вскрытию, допустимо использовать в качестве щелочного плава смесь КОН и NaOH, эвтектического состава. Легкоплавкий щелочной плав позволяет проводить низкотемпературный процесс сплавления и применять в свою очередь в качестве материала тиглей фторопласт, который является химически инертным к используемым реагентам и достаточно стоек для температурного режима процесса. Использование фторопласта позволяет осуществить весь цикл вскрытия в одном тигле. [3] Отношение массы плава, указанного состава, обеспечивающего максимальное разложение алюмосиликатных материалов по ранее проведенным нами исследованиям, к массе образца составляет 4:1, температура процесса 240 °С [4–5]

Полученный низкотемпературным сплавлением плав также направляли на последовательное выщелачивание с последующим финишным окислительным растворением. Полученные результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты комбинированного разложения автокатализаторов

Условия разложения			Разложение,%	
Восстановитель	Соотношение массы образца к массе плава	Температура	Щелочное сплавление	Суммарное (щелочное+ автоклавное)
Отсутствует	1:2,5	600 °С	36	69,3
На стадии щелочного сплавления	1:2,0	600 °С	44	83,5
На стадии щелочного сплавления и водного выщелачивания	1:2,5	600 °С	49	86,3
На стадии щелочного сплавления	1:4 (КОН +NaOH)	240 °С	16	59,4

Сквозная максимальная убыль массы вскрываемых образцов составляла до 87% в случае сплавления образцов в соотношении 1:2,5 по отношению к щелочи и с введением формиата натрия на стадиях щелочного сплавления и водного выщелачивания. Полученные растворы на всех стадиях вскрытия анализировались методом ААС-ИСП. Результаты распределения МПГ в растворах представлены в таблице 4.

Таблица 4

Распределение МПГ между растворами последовательных стадий комбинированного разложения катализаторов

Определяемый элемент	Содержание в растворах,%					
	Восстановитель отсутствует		Восстановитель на стадии щелочного сплавления		Восстановитель на стадии щелочного сплавления и водного выщелачивания	
	ЩР	АОР	ЩР	АОР	ЩР	АОР
Pd	8,4	91,6	1,5	98,5	0,05	99,95
Rh	5,0	95,0	1,6	98,4	0,5	99,5
Pt	52,5	47,5	32,9	67,1	16	84

ЩР – растворы отмывки щелочных спеков;
АОР – растворы автоклавного окислительного кислотного вскрытия.

В нерастворимых после автоклавного окислительного кислотного вскрытия остатках МПГ не обнаружено. Таким образом, комбинированный способ, включающий щелочное сплавление с применением восстановителя, с последующим окислительным автоклавным разложением позволяет перевести определяемые МПГ в низко

минерализованные растворы, удобные для дальнейшего инструментального анализа. Кроме того, данная методика разложения может быть использована как один из возможных вариантов технологической переработки автокатализаторов. Выполненные нами исследования позволили рекомендовать технологическую схему пробоподготовки техногенного сырья, не требующую использования дефицитных и дорогостоящих реагентов и воспроизводимую в лабораторных и промышленных условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке интеграционного проекта № 89.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малютина Т. М., Намврина Е. Г., Ширяева О. А. Определение платины и палладия в техногенных объектах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Заводская лаборатория. – 1981. – Том 47; – № 9. – С. 8–14.

2. Малютина Т. М., Алексеева Т. Ю., Дьячкова А. В. и др. Определение платины и палладия в отработанных катализаторах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой после вскрытия пробы высокотемпературным сплавлением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Том 75; № 1. – С. 4–7.

3. Селина Е. А., Калякин С. Н., Белоусов О. В., Жижаев А. М. Комбинированный метод разложения минеральных объектов, содержащих благородные металлы // XIX Междун. Черняев. конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов: Сб. тезисов. – Новосибирск, 2010. – С. 215.

4. Селина Е. А., Калякин С. Н., Белоусов О. В., Белоусова Н. В. Применение низкотемпературных щелочных плавов при вскрытии минеральных объектов // Цветные металлы – 2011: Сб. науч. статей. – Красноярск, 2011. – С. 455–458

5. Сиротина А. В., Селина Е. А., Белоусов О. В., Калякин С. Н., Дорохова Л. И. Применение низкотемпературных плавов и автоклавных процессов для анализа упорных руд и концентратов благородных металлов // Химия в интересах устойчивого развития, 2010. № 3. С. 389–393.

ПОЛИМЕРНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ДИФЕНИЛГУАНИДИНА

А. В. Голоунин

ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН,
г. Красноярск, Россия

Гуанидин и его производные относятся к сильным основаниям и часто применяются в качестве ионообменников в аналитических целях [1]. Известно, например, что олигомеры гуанидина с формальдегидом селективно координируют анионы $[Fe(CN)_6]^{-2}$ [1]. Имеются примеры как лабораторных, так и полупромышленных испытаний гуанидинов для экстракционного извлечения цианидного золота [2, 3]. Сорбция в основном исследована на полимерах с привитыми гуанидиновыми функциями [4–8]. Необходимо отметить, что реакция внедрения гуанидина в полимер многостадийна и обычно завершается образованием около 5% гуанидиновых фрагментов. В связи с чем емкость таких сорбентов невелика и составляет около 10–30 мг/г [8].

Важнейшей характеристикой ионообменников является способность концентрировать металлы в твердой или жидкой органической фазе. Для определения емкости новых ионообменников нами проведена последовательная, многоступенчатая сорбция цианида золота $Au(CN)_2^-$ из щелочных растворов с pH = 10,5 на примере производных 1N,3N–дифенилгуанидина с фталевым ангидридом, фенолом, формальдегилом, а также эпихлоргидрином.

Навески, 0,3 г модифицированного 1N,3N-дифенилгуанидина, нанесенного на подложку, поместили в раствор 10 мл водного щелочного pH = 10,5 цианида золота (200 мг/л) и перемешивали в течение 48 ч. Водные растворы анализировали на остаточное содержание золота. Операции повторяли трижды.

Емкость полимерных производых 1N,3N-дифенилгуанидина, зависит как от основности, так и от строения катионной части сорбента. В табл. приведены результаты определения емкости сорбентов по золоту в сравнении с емкостью исходого 1N,3N-дифенилгуанидина. Оказывается, введение объемных электроноакцепторных заместителей таких как фрагменты фенолфлрмальдегидной смолы и фталевой кислоты, в полимерную цепь сорбента снижает емкость последнего в несколько раз. Напротив, полимер на основе 1N,3N-дифенилгуанидина и эпихлоргидрина немного превосходит по емкости исходный 1N,3N-дифенилгуанидин, при этом следует иметь ввиду, что полимер практически нерастворим в водных растворах щелочей.

Таблица 1

Емкость полимерных производных 1N,3N-дифенилгуанидина по золоту

Сорбент	Емкость мг/г	Изменение емкости
ДФГ	0,04–0,05	1
ДФФАС	0,01–0,015	0,25–0,3
ДФФФС	0,01–0,015	0,25–0,3
ДФЭХГ	0,15–0,2	4–5
ПГМФФС	6,3–9,3	160–180

Очевидно, снижение основности предшественника ответственно за емкостные характеристики сорбентов. Если вместо ароматического 1N,3N-дифенилгуанидина ($pK_a \approx 10$ [7]) использовать линейный полигексаметиленгуанидин ($pK_a \approx 13$), то в результате поликонденсации с фенолом и формальдегидом получается довольно емкостной сорбент. Как видно из таблицы, емкость такого полимера (ПГМФФС) по сравнению с ароматическим полимером возрастает многократно и составляет 6,3–9,3 мг/г.

Выводы

Определены емкостные характеристики полимерных производных 1N,3N-дифенилгуанидина. Несмотря на то, что конденсат на основе полиметиленгуанидина, формалина и фенола по сорбционной способности уступает полимерному сорбенту А-180 фирмы «Purolit» (36 мг/г), учитывая простоту изготовления, такой полимер может быть вполне конкурентоспособным. Работа выполнена при поддержке проекта V 5.5.4 фундаментальных исследований ОХНИ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коренман И. М. Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Химия, 1980. с. 448.

2. Голоунин А. В., Ларионова И. А. Производные гуанидина-экстрагенты золота (I) из цианидных растворов // ЖПХ. 2005. Т. 78. Вып. 10. С. 1742–1744.

3. Pat. USA Recovery of precious metal. № 5198021.

4. Pat. USA Method for recovery of precious metal. № 18311508.

5. Pat. USA Process for producing guanidine substituted cross-linked poly (vinylaromatic) anon exchange resins № 3346516.

6. Jermakowicz-Bartkowiak D., Kolarz B. N., Tylus W. Sorption of aurocyanide and tetrachloroaurate ontu resin with guanidine ligand – an XPS approach. // Polymer 2003. v. 44. P. 5797–5802.

7. Тананайко М. М., Биленко Н. С. Экстракция хлороформом некоторых ксантеновых красителей и их солей с дифенилгуанидином // Журн. аналит. химии. 1977. Т. 32. С. 266–267.

8. Hainey P., Sherrington D. C. Oligoaminee-functionalisd poly (glycidyl methacrylateethelenglycol dimethacrylate) resins as moderate base ecstractants for gold from cyanide solution // Reactiv & Functionol Polymers 2000. № 43. P. 195–210.

ТВЕРДОФАЗНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОФАЗ

Е. В. Фесик[1], *Ю. Ф. Кныш*[1], *А. И. Рубайло*[2], *Л. С. Тарасова*[3], *Г. Д. Мальчиков*[4]

[1] Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С. П. Королева (национальный исследовательский университет), г. Самара, Россия

[2] ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

[3] Научный центр Сибирского отделения РАН, г. Красноярск, Россия

[4] ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Важную роль в современных научных исследованиях играют наноразмерные металлические материалы, широкий интерес к которым вызван их уникальными свойствами, большинство из которых зависят от способа получения.

В этом направлении перспективными и актуальными являются разработка методов синтеза наноразмерных частиц заданного состава и получение на их основе нанесенных моно- и биметаллических катализаторов.

Одним из простых в аппаратурном оформлении и экологически чистых методов получения моно- и биметаллических нанофаз является автоклавный термолиз аммиачных комплексных солей цветных, благородных и металлов платиновой группы (МПГ). Автоклавные процессы в щелочных растворах аминсодержащих и аммиачнохлоридных комплексов платины [1], палладия [2], родия [3], иридия [3, 4], рутения [5], серебра [6] и др. В этом случае основным является необратимое внутрисферное (или внешнесферное при наличии введенного реагента) восстановление амином (аммиак, этилендиамин, глицин) [7] в щелочной среде, протекающее по схеме (1):

$$[M(NH_3)_iCl_j] + OH^- \rightarrow M^0 + N_2 + NH_3 + Cl^- + H_2O \quad (1)$$

Время появления металлической фазы (индукционный период), например, платины, коррелирует с числом молекул аммиака в составе комплекса. Однако, в индукционный период происходят процессы с образованием промежуточных аква- (гидроксо-) комплексных форм, которые могут выпадать в осадок и затем медленно восстанавливаются. Для амиачнохлоридных комплексов платины (IV) с малым содержанием аммиака, например, цис-, транс- $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$, из-за слабой растворимости полимерных гидроксокомплексов процесс останавливается на промежуточных стадиях выделения осадков с небольшим содержанием платины (II).

Различия в поведении аммиачнохлоридных лабильных комплексов палладия (II) и инертных платины (II) по скоростям их гидролиза, как промежуточной стадии реакции (1), позволили предложить автоклавный термолиз для аффинажа палладия [8].

Большое количество работ посвящено описанию синтеза наноразмерных металлических материалов, катализаторов, порошков твердофазным термолизом соединений – предшественников двойных комплексных солей (ДСК) (в зарубежной литературе – single – source precursor). Немаловажным фактором, влияющим на каталитическую активность испытуемых образцов, является как метод их получения, так и химические характеристики исходных соединений (прекурсоры). По нашему мнению, получать биметаллические нанофазы более продуктивно и перспективно из двух соединений металлов, поскольку возможно варьировать их соотношение. Твердофазный термолиз имеет аналогию автоклавного термолиза по последовательности течения отдельных стадий и продуктов реакций. Продуктами аммиакатов в гидротермальных условиях как и в твердофазном термолизе, также являются газообразный азот, аммиак и растворимые в воде соединения (KCl). Однако, проведение реакций в инертной атмосфере в твердой фазе снижает возможность образования оксо- и гидроксоформ в отличие от реакций в растворах.

Целью настоящей работы явилось изучение возможности твердофазного получения моно (Ru) – и биметаллических нанофаз, а также изучение последовательности

стадий восстановления металлических ионов в инертной атмосфере и взаимодействия аммиакатов Pt (II) с металлатами (Re^{+7}, Cr^{+6}, Cr^{+7}, Mo^{+6}, W^{+6}) аммония.

Синхронный термический анализ (Термогравиметрия и ДСК) проводили на приборе STA-449C «Jupiter» (Netzsch) в Научном центре Сибирского отделения РАН (г. Красноярск).

Изучены процессы твердофазного термолиза соединения $[Ru_3O_2(NH_3)_{14}]\,Cl_6\cdot 2H_2O$ в аргоне и на воздухе (скорость нагрева 5 °С/мин.) [5]. Исследования показали, что разложение протекает в несколько последовательных стадий. Конечным твердым продуктом разложения $[Ru_3O_2(NH_3)_{14}]Cl_6\cdot 2H_2O$ в аргоне является металлический рутений. Для рассматриваемого процесса можно предложить следующее уравнение реакции (2), приводящее к образованию металлического рутения аналогично (1):

$$3[Ru_3O_2(NH_3)_{14}]Cl_6\cdot 2H_2O \rightarrow \mathbf{9Ru^0} + 5N_2\uparrow + 32NH_3\uparrow + 18HCl + 12H_2O \qquad (2)$$

По данным работы [5], при повышенных температурах как в щелочных растворах, так и в инертной атмосфере в твердой фазе превращения комплексного аммиаката рутения $[Ru_3O_2(NH_3)_{14}]Cl_6\cdot 2H_2O$ имеют одинаковые продукты: аммиак, воду, молекулярный азот и металл.

При проведении твердофазных процессов на воздухе рутений и азот окисляются до RuO_2 и NO_2 соответственно. Отметим, что на одной из стадий термического разложения комплекса $[Ru_3O_2(NH_3)_{14}]Cl_6\cdot 2H_2O$ на воздухе следует допустить восстановление рутения до металлического состояния внутрисферным аммиаком с образованием азота, что аналогично процессам в автоклавных условиях в отсутствии кислорода.

Процессы ***твердофазного термического взаимодействия*** были исследованы для смесей $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 – NH_4ReO_4$ и $[Pd(NH_3)_4]Cl_2 – NH_4ReO_4$ в аргоне и на воздухе [9].

Предложено следующее уравнение реакции взаимодействия системы $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 – NH_4ReO_4$ в аргоне, где конечный твердый продукт представляет собой смесь металлической платины и диоксида рения. Позже было установлено, что состав конечного твердого продукта твердофазного термического взаимодействия смеси $3[Pt(NH_3)_4]Cl_2 – 6NH_4ReO_4$ представляет собой смесь металлической платины и триоксида рения (ренистый ангидрид), где для массы твердого остатка ($6Pt + 12ReO_3$) соотношение вычислено/найдено составляет 76,73 %/76,22 % (T = 550 °C), и предложено следующее уравнение (3):

$$3[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + 6NH_4ReO_4 \rightarrow$$
$$\mathbf{3Pt + 6ReO_3} + 15NH_3\uparrow + {}^{9}\!/_{2}H_2O\uparrow + 6HCl\uparrow + {}^{3}\!/_{4}N_2\uparrow + {}^{3}\!/_{2}NO\uparrow \qquad (3)$$

Известно, что при температуре выше 400 °С ReO_3 окисляется до Re_2O_7, который в присутствии порошкообразного металла (Re) и в отсутствии воздуха образует ReO_3 даже при 200–250 °С [10]. Можно предположить образование металлического высокодисперсного порошка рения как промежуточного продукта.

Твердофазное термическое взаимодействие в системе $3\,[Pd\,(NH_3)_4]Cl_2–6NH_4ReO_4$ в инертной атмосфере аргона по данным наших экспериментов можно описать следующим уравнением реакции, протекающим с образованием металлического палладия и диоксида рения (4):

$$3[Pd(NH_3)_4]Cl_2 + 6NH_4ReO_4 \rightarrow$$
$$\mathbf{3Pd + 6ReO_2} + 12NH_3\uparrow + 9H_2O\uparrow + 6HCl\uparrow + {}^{3}\!/_{2}N_2\uparrow + 3NO\uparrow \qquad (4)$$

Состав конечного твердого продукта твердофазного термического взаимодействия в системе $3[Pd(NH_3)_4]Cl_2–6NH_4ReO_4$ предложен? исходя из соотношения вычислено/найдено 69,43 %/69,42 % (T = 550 °C) для суммы ($3Pd + 6ReO_2$). ReO_2 образуется при термической диссоциации или восстановлении ReO_3, а также нагреванием смеси (Re_2O_7 + Re) при 600–650 °С [10]. Приведенные результаты указывают на принципиальную возможность получения биметаллических фаз (Pt(Pd) – Re) из аммиакатов платины или палладия и перрената аммония при более тщательном подборе условий эксперимента (соотношение реагентов, атмосфера, температура и др.).

В работе были изучены взаимодействия тетраммина платины (II) с хроматом, бихроматом и молибдатом аммония в твердой фазе в атмосфере аргона.

На рис. 1 представлена термограмма для системы $3[Pt(NH_3)_4]Cl_2 – (NH_4)_2CrO_4$.

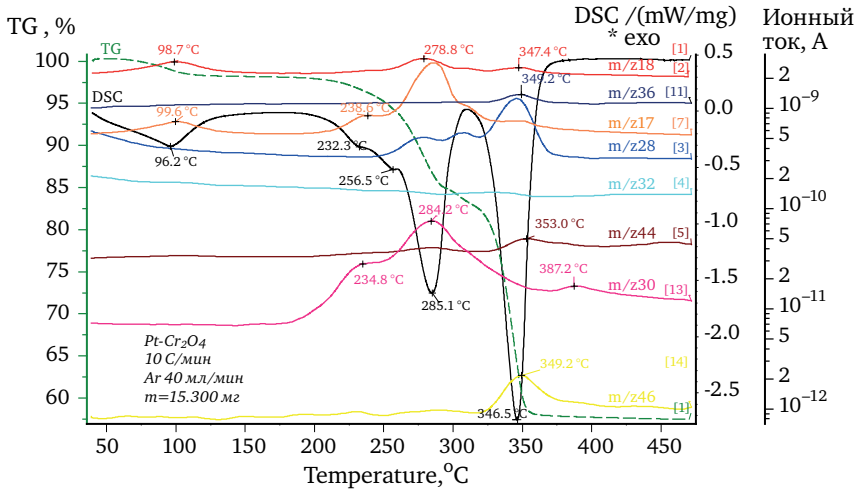


Рис. 1. Термограмма системы $3[Pt(NH_3)_4]Cl_2 – (NH_4)_2CrO_4$ с масс-спектрами

Термическое твердофазное разложение смеси **$3[Pt(NH_3)_4]Cl_2 – (NH_4)_2CrO_4$** протекает в три последовательные стадии, которые сопровождаются тремя эндоэффектами (96,2; 285,1; 346,5 °C). По данным [11] термическое разложение $(NH_4)_2CrO_4$ протекает по следующей схеме:

$$(NH_4)_2CrO_4 \xrightarrow{80–120\,^\circ C} (NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{200–230\,^\circ C} CrO_3 \xrightarrow{260–275\,^\circ C} CrO_2 \xrightarrow{400–435\,^\circ C} Cr_2O_3.$$

В температурном интервале 80–120 °C протекает процесс превращения $(NH_4)_2CrO_4 \rightarrow (NH_4)_2Cr_2O_7$, сопровождающийся эндоэффектом при 96,2 °C. Небольшие эндоэффекты на термограмме (232,2; 256,5 °C) сопровождают образование CrO_3, затем CrO_2 соответственно [10]. Последний эндоэффект (346,5 °C) сопровождается резким изменением массы за малое время. По данным кривой ТГ, процесс термического разложения смеси заканчивается при 360 °C, остаточная масса составляет 57,44 %, потеря массы $\Delta m_{эксп.} = 42,45$ % при температуре 500 °C. Сумма масс металлов в исходной смеси составляет 55,2 %, что немного меньше, чем остаточная масса.

При разложении $(NH_4)_2Cr_2O_7$ в отсутствие кислорода при постоянной температуре (250 °C) образуется CrO_2, который разлагается при дальнейшем увеличении температуры (при 420 °C) с образованием Cr_2O_3 по уравнению (5):

$$2CrO_2 \rightarrow \mathbf{Cr_2O_3} + {}^1\!/_2O_2. \qquad (5)$$

Тогда можно представить твердый остаток как ($3Pt + 0,5Cr_2O_3$), соответственно остаточная масса составит 57,3 %, а потеря массы $\Delta m_{теор.} = 42,7$ %, что очень близко к экспериментальным значениям. По данным масс-спектроскопии, в газовой фазе присутствуют следующие соединения: $17/NH_3$, $18/H_2O$, $28/N_2$, $30/NO$, $32/O_2$, $44/N_2O$. Опираясь на данные сигналов газовой фазы и значения (эксп. и теор.) потери масс, можно предположить следующее уравнение реакции (6):

$$3[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + (NH_4)_2CrO_4 \rightarrow$$

$$\mathbf{3Pt^0 + {}^1\!/_2Cr_2O_3} + N_2\uparrow + 12NH_3\uparrow + NO + {}^1\!/_2O_2 + H_2O + 6HCl \qquad (6)$$

Для системы **$3[Pt(NH_3)_4]Cl_2$–2 $(NH_4)_2Cr_2O_7$** процесс твердофазного термического разложения (рисунок 2) носит иной характер и протекает практически в одну стадию, сопровождающуюся резкой потерей массы, и убывающую при последующем нагревании.

В отличие от предыдущего случая процесс разложения сопровождается сопряженными эндо-экзоэффектами при температурах ~256 °C (эндо), 276,2 °C (экзо-), 306,2 °C (экзо-), 315 °C (эндо). Отметим, что термическое разложение смеси $3[Pt(NH_3)_4]Cl_2 – (NH_4)_2CrO_4$ экзоэффектами не сопровождалось.

В таблице 1 представлены экспериментальные данные потери массы, твердого остатка и брутто-формулы предполагаемых продуктов.

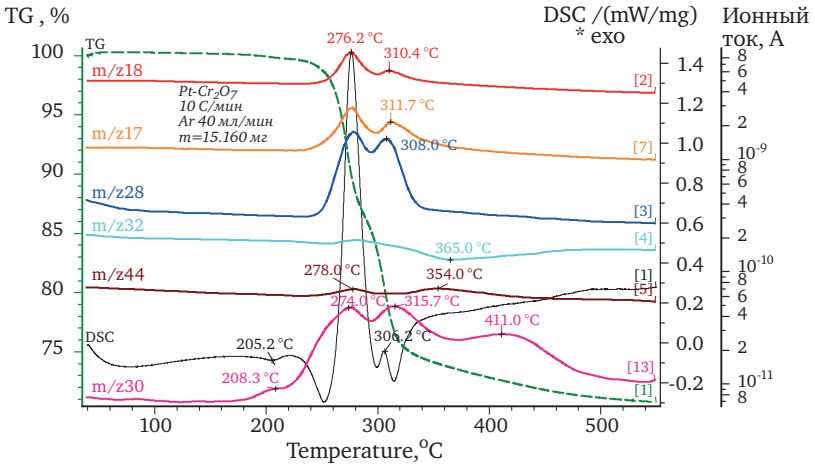


Рис. 2. Термограмма с масс-спектрами системы $3[Pt(NH_3)_4]Cl_2$–$2\ (NH_4)_2Cr_2O_7$

Таблица 1

Экспериментальные данные и теоретически вычисленные значения потери массы, твердого остатка и составы предполагаемых продуктов

№ п/п	Предполагаемый состав твердого остатка (брутто-формула)	$\Delta m_{теор.}$,%	Масса твердого остатка,%	Предполагаемый продукт
1	**Экспериментальные данные**	**(29,48)**	**(70,52)**	–
2	Pt_3Cr_4	47,36	52,64	3Pt, 4Cr
3	$Pt_3Cr_4O_{12}$	34.61	65.39	3Pt, $4CrO_3$
4	$Pt_3Cr_4O_9$	37.8	62.2	3Pt, Cr, $3CrO_3$
5	$Pt_3Cr_4O_6$	40.98	59,02	3Pt, $2Cr_2O_3$
6	$Pt_3Cr_4O_3Cl_3$	39.92	69.28	3Pt, Cr, Cr_2O_3, $CrCl_3$
7	$Pt_3Cr_4O_3Cl_6$	30.02	69.98	3Pt, Cr_2O_3, $2CrCl_3$
8	$Pt_3Cr_4O_6Cl_6$	23.65	76.35	3Pt, $3CrO_3$, $2CrCl_3$

По данным масс-спектроскопии, в газовой фазе при разложении смеси обнаруживаются сигналы следующих веществ: 30/NO, 32/O_2, 28/N_2, 17/NH_3, 18/H_2O, 44/N_2O. Следует отметить, что в данном случае продукт с массой 35/HCl не выделяется в отличие от процесса разложения $3[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ – $(NH_4)_2CrO_4$. Следовательно, можно предположить в составе конечного продукта содержание хлорида хрома (III). Тогда, из предложенных вариантов наиболее вероятным представляется состав продукта 3Pt, Cr_2O_3, $2CrCl_3$ (вариант № 6), т.к. эти значения наиболее близки к экспериментальным данным. Это дает возможность предположить для данного процесса следующее уравнение реакции (7):

$$3[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + 2(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow$$

$$\mathbf{3Pt + Cr_2O_3 + 2CrCl_3} + NO + O_2 + {}^3\!/_2N_2 + 12NH_3 + 8H_2O \qquad (7).$$

При 550 °C процесс не заканчивается, поскольку наблюдается убыль массы, вероятно, при более детальном изучении этого процесса и выборе условий проведения эксперимента можно прогнозировать образование в продукте металлической фазы хрома.

На рисунке 3 представлена термограмма для системы $12[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ – $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$. В отличие от предыдущей системы взаимодействие в твердой фазе протекает в три стадии, сопровождающихся эндоэффектами при температурах 95,5 °C, 265,2 (278,3) °C, 337,9 (356,2) °C. Последняя стадия (337,9 (356,2) °C) протекает очень быстро, сопровождается резким падением массы, и при 400 °C разложение заканчивается.

При последующем нагревании до 550 °C изменение массы не наблюдается. Для системы $12[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ – $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ системы остаточная масса твердого продукта составляет 60,80% (эксп.), $\Delta m_{эксп.}$ = 39,32%. В масс-спектрах газовой фазы в момент разложения наблюдаются продукты: 30/NO, 32/O_2, 28/N_2, 17/NH_3, 18/H_2O, 35/HCl, 44/N_2O, 46/NO_2. На первой стадии, по данным сигналов масс-спектров, потери массы ($\Delta m_{эксп.}$ = 1,28%) выделяется 18/H_2O и 17/NH_3, на второй ($\Delta m_{эксп.}$ = 11,17%) – 17/NH_3, 30/NO и 32/O_2, только на последней стадии ($\Delta m_{эксп.}$ = 26,87%) выделяются продукты с массой 35/HCl, 28/N_2, а также 17/NH_3, 18/H_2O.

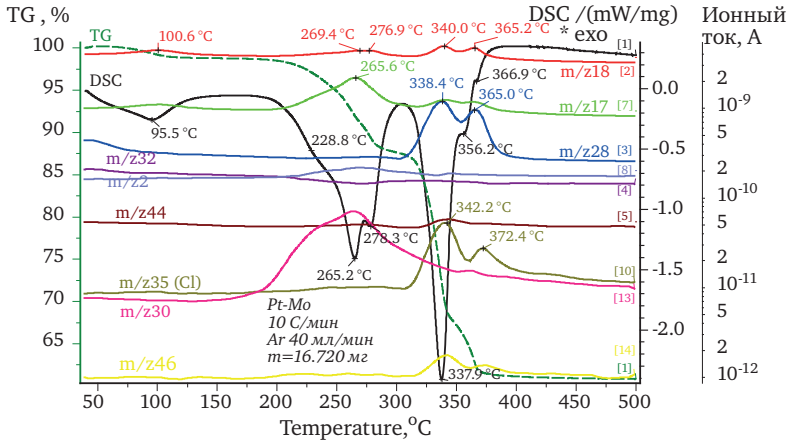


Рис. 3. Термограмма с масс-спектрами системы $12[Pt(NH_3)_4]Cl_2 – (NH_4)_6Mo_7O_{24}$

В таблице 2 приведены экспериментальные и теоретически вычисленные значения потери массы и твердого остатка. Из данных таблицы 2 видно, что к экспериментальным данным очень близки все теоретически вычисленные значения. Например, предположение, что твердый остаток представляет собой смесь только металлических фаз платины и молибдена, кажется правдоподобным. Однако, по данным таблицы 2, не исключается и возможность присутствия в остатке, содержащем только металлические фазы, и небольшого количества оксидов молибдена.

Таблица 2

Экспериментальные данные и теоретически вычисленные значения потери массы, твердого остатка и составы предполагаемых продуктов

№ п/п	Предполагаемый состав твердого остатка (брутто-формула)	$\Delta m_{теор.}$, %	Масса твердого остатка, %	Предполагаемый продукт
1	**Экспериментальные данные**	**(39.32)**	**(60.68)**	–
2	$Pt_{12}Mo_7$	40.23	59.77	12Pt : 7Mo
3	$Pt_{12}Mo_7O_3$	39.3	60.7	12Pt, 6Mo, MoO_3

Наиболее вероятный состав остатка приведен в таблице 2. Отметим, что между составами MoO_2 и MoO_3 существует большое число промежуточных фаз (Mo_4O_{11}, $Mo_{17}O_{47}$ и др.), образующих различные гомологические ряды, например, Mo_nO_{3n-1}, Mo_nO_{3n-2}. Смешанный оксид Mo_4O_{11} образуется при мягком восстановлении молибденового ангидрида молибденом (750 °C) [12]:

$$11MoO_3 + Mo \rightarrow 3Mo_4O_{11}$$

Исходя из данных продуктов газовой фазы, остаточной массы твердого продукта и экспериментальной потери массы смеси для процесса твердофазного разложения смеси $12[Pt(NH_3)_4]Cl_2 – (NH_4)_6Mo_7O_{24}$ можно предложить следующее уравнение:

$$12[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + (NH_4)_6Mo_7O_{24} \rightarrow$$

$$\mathbf{12Pt + 6Mo} + MoO_3 + {}^7\!/_2 N_2\uparrow + 42NH_3\uparrow + 5NO\uparrow + {}^7\!/_2 O_2 + 9H_2O + 24HCl \qquad (8)$$

Необходимо отметить, что получение высшего оксида молибдена из молибдата аммония проводят в токе кислорода, чтоб избежать частичного восстановления триоксидов, выделяющимся аммиаком:

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \rightarrow 7MoO_3 + 6NH_3\uparrow + 3H_2O\uparrow \qquad (9)$$

Процесс твердофазного разложения смеси $12[Pt(NH_3)_4]Cl_2 – (NH_4)_6Mo_7O_{24}$ проводили в инертной атмосфере аргона, где отмечается большое количество аммиака в газовой фазе в начале и молекулярного азота на заключительной стадии. Это косвенно подтверждает присутствие металлических фаз в твердом остатке.

В работе также рассматривается пример твердофазного термического взаимодействия системы $6[Pt(NH_3)_4]Cl_2 – (NH_4)_{10}W_{12}O_{41}$ в атмосфере аргона до 600 °C. Остаточная масса твердого продукта составляет 79,36 % (эксп.), $\Delta m_{эксп.}$ = 20,64 %. Сумма масс металлов (6Pt+12W) в системе соответствует 66,9 %. В масс-спектрах газовой фазы в момент

разложения наблюдаются продукты: 30/NO, 32/O_2, 28/N_2, 17/NH_3, 18/H_2O. На первой стадии, по данным сигналов масс-спектров, потери массы ($\Delta m_{эксп.}$= 1,45 %) выделяется, как и в предыдущих примерах, 18/H_2O и 17/NH_3, на второй – ($\Delta m_{эксп.}$= 6,68 %) – 17/NH_3, 18/H_2O, 30/NO, только на последней стадии ($\Delta m_{эксп.}$ = 12,51 %) выделяются продукты с массой, 28/N_2, 32/O_2, 30/NO а также 17/NH_3, 18/H_2O. По данным сигналов масс-спектров, в рассматриваемой системе продукт с массой 35/HCl не выделяется на протяжении всего процесса. Известно, что галиды вольфрама могут быть получены термическим разложением при 500 °С по схеме: $3WCl_4 \rightarrow WCl_2 + 2WCl_5$.

Если предположить, что твердый остаток кроме металлических фаз платины и вольфрама содержит еще и W_2O_5, WCl_2, $2WCl_5$ тогда его масса составит 79,39 % от массы исходной смеси, что очень близко к экспериментальному значению (79,36 %). Тогда для данного процесса можно предположить следующее уравнение реакции (10):

$$6[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + (NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \rightarrow$$

$$\mathbf{6Pt+4W}+2{,}5W_2O_5+ WCl_2 + 2WCl_5 + {}^5\!/_2N_2\uparrow + 24NH_3\uparrow + 5NO\uparrow + {}^7\!/_2O_2 + 20H_2O \quad (10)$$

Все представленные в работе результаты указывают на принципиальную возможность твердофазного синтеза моно- и биметаллических нанофаз при более тщательном подборе условий эксперимента (соотношение реагентов, атмосфера, температура и др.) из аммиачных комплексных соединений платиновых металлов и металлатов аммония.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коваленко Н. Л. Разложение амминокомплексов платины (II) в щелочных растворах при 170–200 °С / Коваленко Н. Л., Г. Д. Мальчиков, А. В. Вершков // Коорд. химия. – 1987. – Т. 13, № 4. – С. 554–557.

2. Вершков А. В. Поведение комплексных соединений палладия (II) в щелочных растворах при температуре 443 К / А. В. Вершков, Г. Д. Мальчиков // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1990. – № 3. – С. 34–38.

3. Мальчиков, Г. Д. Автоклавный термолиз комплексных аммиакатов иридия (III) и родия (III) в щелочных растворах / Г. Д. Мальчиков, Н. Я. Рогин, Н. Л. Коваленко // XIII Всес. Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов: Тезисы докл. Свердловск, 1986. – Т. 1. – С. 210.

4. Рогин Н. Я., Мальчиков Г. Д. Гидролиз и термическое разложение аммиакатов иридия (III) в щелочных растворах при повышенных температурах / Н. Я. Рогин, Г. Д. Мальчиков // Коорд. химия. – 1989. – Т. 15, № 4. – С. 561–566.

5. Фесик Е. В. Термолиз аммиакатов рутения (II) и (III) в водных растворах при повышенных температурах и в твердой фазе / Е. В. Фесик, В. В. Гребнев, Г. Д. Мальчиков // Вестник МИТХТ.– 2008. – Т. 3, – С. 72–76.

6. Мальчиков Г. Д. Поведение водных растворов галогеноаминовых комплексов благородных металлов в автоклавных условиях / Мальчиков, Г.Д. и др. // Производство и эксплуатация изделий из благородных металлов: Сб. статей. Екатеринбург: УРО РАН, 1997. С. 125–133.

7. Фоменко Л. В. Разложение глициновых комплексов платины (II) в водных растворах / Л. В. Фоменко и др. // XIV Всес. Чугаевское совещание по химии комплексных соединений: Тезисы докл., Киев, 1985. – С. 542.

8. Вершков А. В. Автоклавное восстановление платины и палладия из растворов аммиачных комплексных соединений: автореф. на соиск. ученой степ. канд. техн. наук: 05.16.03. – Металлургия цветных и благородных металлов / Вершков Анатолий Валентинович. – Красноярск, 1992. – 22 с.

9. Твердофазное взаимодействие тетраамминов платины (II) и палладия (II) с перренатом аммония в воздушной и инертной атмосфере) / В. И. Заражевский, В. В. Гребнев, Е. В. Фесик, Г. Д. Мальчиков // Вестник МИТХТ, 2010, Т. 5. № 6. с. 70–75.

10. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Т. 3. / Под ред. К. А. Большакова. – М.: Высшая школа, 1976. – 282 с.

11. Неорганические соединения хрома: Справочник / Сост.: Рябин В. А., Киреева М. В., Берг Н. А. и др.– Л.: Химия, 1981.– 208 с.

12. Неорганическая химия: в 3 т. / под ред. Ю. Д. Третьякова. Т. 3: Химия переходных элементов. Кн. 1. – М.: Академия, 2007. – 325 с.

СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЗОЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ

Е.А. Вишнякова [1], *М.Н. Лихацкий* [2], *А.С. Романченко* [2], *С.В. Сайкова* [1], *Ю.Л. Михлин* [1, 2]

[1] ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

[2] ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН

Для практического применения часто необходимы устойчивые золи с высоким содержанием наночастиц металлов. В работе предложены простые высокопроизводительные способы получения высококонцентрированных коллоидных растворов наночастиц серебра и других металлов. Изучены состав золей и иммобилизованных продуктов, разработаны способы их модификации (окисления, сульфидирования, десорбции органической оболочки и осаждения слоя другого металла и т.п.). Рассмотрены перспективные направления получения композитных материалов с использованием «плотных» золей.

Введение

Высококонцентрированные золи открывают перспективы для широкого практического применения наноразмерных частиц, обладающих многими уникальными свойствами [1]. Золи с высоким содержанием наночастиц (НЧ) серебра, устойчивые в течение длительного времени, могут быть использованы для получения проводящих тонкопленочных элементов в устройствах электронной техники, катализаторов, пленок и композитов, состоящих из наночастиц, диспергированных в матрице, обладающих в частности пролонгированным антибактериальным действием. Высококонцентрированные гидрозоли за счет высокой агрегативной стабильности и биосовместимости могут найти широкое применение в сенсорных и биомедицинских приложениях. Использование высококонцентрированных золей позволяет значительно увеличить производительность при синтезе наноматериалов, но часто затрудняется тем, что частицы покрыты сорбированным слоем органических веществ, используемых в качестве стабилизаторов. Поэтому важно изучение реакционной способности как металлического ядра, так и органической оболочки НЧ в составе высококонцентрированных золей и материалов на их основе.

Целью данной работы было получить и охарактеризовать состояние наночастиц в стабильных высококонцентрированных золях, полученных различными методами, выяснить влияние органической составляющей на реакционную способность и предложить способы их модификации.

Экспериментальная часть

Для получения высококонцентрированных золей НЧ серебра применялся модифицированный метод, предложенный Кери Ли в 1889 году [2], а также метод стабилизации НЧ серебра желатозой (частично гидролизованным желатином). Все используемые реактивы имели квалификацию не ниже «ч.д.а.» и дальнейшей очистке не подвергались.

Для приготовления золя Кери Ли смесь 3,5 мл раствора $Na_{3cit} \cdot 2H_2O$ (400 г/л) и 2,5 мл свежеприготовленного раствора $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (300 г/л) добавляли при перемешивании к 2,5 мл нитрата серебра концентрации 100 г/л. Черно-синий осадок коагулировавшего серебра отделяли центрифугированием, редиспергировали в 5 мл воды и затем переосаждали с 5 мл 1 М KNO_3. Данная процедура повторялась трижды, последний раз осадок редиспергировали в воде. Конечный продукт представлял собой золь НЧ серебра темно-коричневого цвета с концентрацией Ag порядка $6 \cdot 10^{-2}$ М.

Второй золь серебра получали смешением раствора 0,01 М нитрата серебра, гидрализата желатина и 0,01 М боргидрида натрия в качестве восстановителя в равных объемных отношениях. Желатозу готовили следующим образом: 2 г пищевого желатина заливали 100 мл деионизованной воды, оставляли на 30 мин. для набухания, а затем кипятили в течение 2 ч., поддерживая постоянный уровень воды. Конечный продукт представлял собой подвижный золь коричнево-оранжевого цвета. Золи стабильны в течение, как минимум, недели.

Для приготовления гидрозоля золота с концентрацией металла ~10 г/л, 5 мл 0,1015 М раствора $HAuCl_4$, находящегося в термостатируемом при 70 °С стеклянном термостойком стакане, при pH-метрическом контроле, смешивали с таким объемом 2 М раствора NaOH, который был необходим для нейтрализации раствора (pH = 6,8–7,0±0,02). Далее приливали раствор гидролизата желатина и одной порцией вносили 0,1 М раствор цитрата тринатрия объемом, который обеспечивал создание молярного отношения цитрат/Au 3,0. После смешивания реагентов реакционный раствор охлаждали струей проточной воды (t = 14–15 °С). $HAuCl_4$ также восстанавливали борогидридом натрия в водном растворе с добавкой желатозы при комнатной температуре. К раствору $3{,}17 \cdot 10^{-2}$М тетрахлороаурикислоты объемом 5 мл, находящемуся в конической колбе, приливали 500 мкл раствора желатозы и сразу раствор 0,01М $NaBH_4$, получив таким образом гидрозоль золота темно-коричневого цвета.

При химической модификации наночастиц серебра на высушенную и промытую каплю золя наносили раствор реагента и после определенного времени контакта промывали водой.

Коллоидные растворы наночастиц серебра были охарактеризованы in situ методами малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) и фотонно-корреляционной спектроскопии (ФКС). Анализ проводился на малоугловых рентгеновских дифрактометрах: Kristalloflex-805 (Siemens, Германия) и S3-MICRO (Hecus, Австрия) и на спектрометре 90Plus фирмы Brookhaven Inst., США. Мощность твердотельного лазера (Lasermax) для ФКС составляла 35 мВт, для накопления рассеянных фотонов использовали высокочувствительный APD детектор (Perkin Elmer). Также было проведено исследование методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOL JEM_2010 при ускоряющем напряжении 200 кВ, при этом каплю золя наносили на аморфную углеродную пленку, закрепленную на медной сеточке, и высушивали при комнатной температуре.

После осаждения на высокоориентированный пирографит (HOPG) продукты были изучены методами атомно-силовой микроскопии в полуконтакной моде (АСМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), TEY XANES и циклической вольтамперометрии. Для регистрации рентгеновских фотоэлектронных спектров каплю золя на пирографите высушивали в вакууме шлюзовой камеры спектрометра SPECS (Германия). Спектры записывали при возбуждении немонохроматизированным MgK_α-излучением рентгеновской трубки при энергии пропускания энергоанализатора (PHOIBOS 150 MCD_9) 8 эВ (узкие сканы). Давление в аналитической камере не превышало 10^{-9} мБар. Исследование методом АСМ проводили на мультимодовом зондовом микроскопе Solver P47 (НТ-МДТ, Москва, 2003). XANES спектры были получены на российско-германской станции на BESSY-II (г. Берлин).

Результаты и обсуждение

Оценка размеров и формы частиц, полученных по методу Кери Ли, с помощью ПЭМ и МУРР (рис. 1) показала, что в золях преобладают сферические частицы диаметром около 13 нм, но содержится и определенная доля анизотропных частиц. ФКС дает средний гидродинамический размер частиц 115 нм, что, по-видимому, связано с наличием в коллоидном растворе мезоразмерных ассоциатов [2].

Частицы, стабилизированные желатозой, дают в оптических спектрах поглощения максимум поверхностного плазмонного резонанса при 390 нм, что говорит о сферических частицах размерами порядка 10–15 нм.

Продукты осаждения золя на поверхность пирографита (каплю высушивали и при комнатной температуре и осторожно промывали водой) были изучены ex situ методами. Типичные АСМ изображения приведены на рисунке 2.

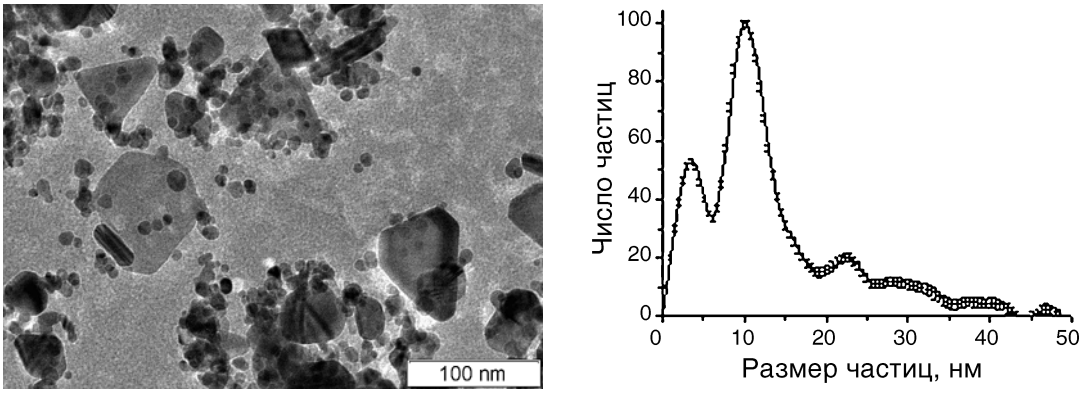


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение наночастиц серебра (золь Кери Ли) и массовое распределение частиц по размерам по данным МУРР

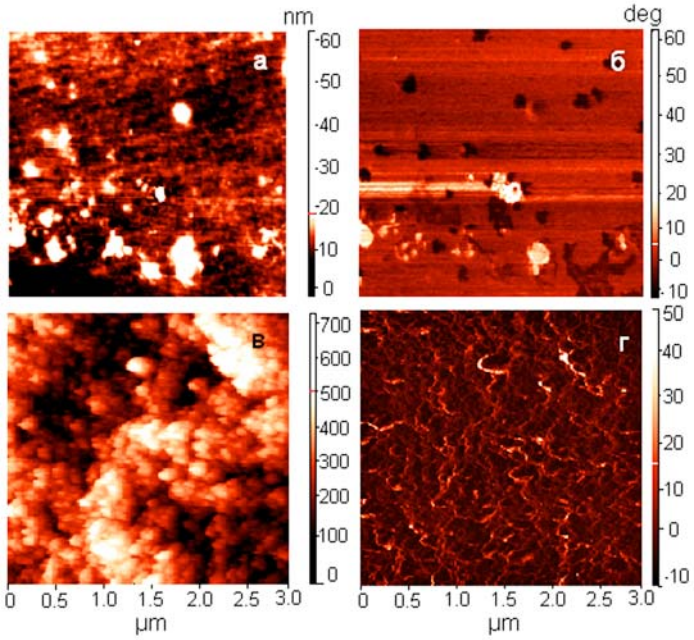


Рис. 2. АСМ-изображения продуктов осаждения НЧ серебра на HOPG, а, б – стабилизированных желатозой, в, г – Кери Ли (а, в-рельеф, б, г – фазовый контаст)

На АСМ-изображениях частиц, стабилизированных желатозой (рис. 1а, б), видно, что данная система представляет собой гелеобразный композит с внедренными НЧ серебра. Частицы Кери Ли образуют плотную пленку из хорошо различимых НЧ.

Рентгенофотоэлектронные спектры иммобилизованных на поверхности пирографита частиц Кери Ли (рисунок 3, таблица 1, спектры 1), а также спектры XANES (см. ниже) показали, что серебро находится в металлической форме и покрыто цитратной оболочкой, содержится также небольшая примесь железа (III).

Таблица 1

Состав поверхности частиц Кери Ли, иммобилизированных на поверхности HOPG, по данным РФЭС (% ат.)

	C	O	Ag	Au	Pt	Pd	S	Fe	Cl
Исходный	43,6	25,5	28,5	–	–	–	–	2,3	–
Сульфидированный	41,8	22,2	29,6	–	–	–	4,8	1,5	–
Платинированный	66,1	3,5	22,7	–	3,3	–	–	0,9	3,5
Палладированный	33,6	19,8	36,1	–	–	3,4	–	1,8	5,2
Золотированный	51,6	23,6	9,3	6,5	–	–	–	–	9,1
Обработанный 7% H_2O_2	46,1	24,5	27,8	–	–	–	–	1,5	–

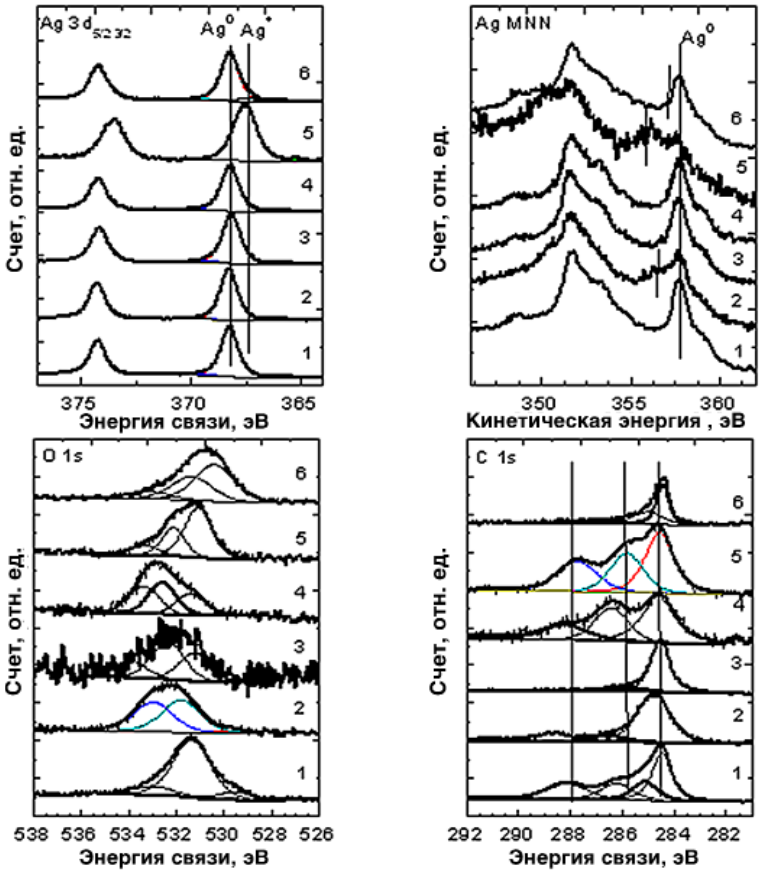


Рис. 3. Рентгеновские фотоэлектронные спектры Ag $3d_{5/2,3/2}$, O 1s, C 1s и оже линии Ag MNN частиц золей Кери Ли после иммобилизации на HOPG. 1 – исходный, 2 – обработанный сероводородом в течение 40 мин. из газовой фазы (источник 0,01 М Na_2S), 3 – обработанный 0,001 М H_2PtCl_4 в течение 20 мин., 4 – обработанный 0,0033 М H_2PdCl_6 в течение 40 мин., 5 – обработанный 0,004М $HAuCl_4$, 6 – обработанный 7% H_2O_2 в течение 5 мин.

Цитратная оболочка может быть частично удалена путем сульфидирования, причем действие газообразного сероводорода оказалось более эффективным, чем раствора сульфида. При этом происходит замещение цитрат-иона и образование оболочки Ag_2S (появление максимума при 356,7 эВ на оже-спектрах серебра). Удаление органической оболочки происходит и при окислении с помощью H_2O_2 (оптимально 7%). Появление второго максимума в оже-спектрах серебра при 356,5 эВ, второй компоненты в Ag 3d, смещенной в сторону более высоких энергий связи, и линии O 1s с энергией связи около 529 эВ говорит о том, что формируется структура ядро-оболочка Ag-Ag_2O. Платинирование частиц раствором H_2PtCl_6, являющегося довольно сильным окислителем, вероятно, привело к частичному растворению серебра, за счет этого произошло увеличение интенсивности линия углерода подложки. Обработка частиц раствором $HAuCl_4$ приводит, вероятно, к образованию AgCl, что проявляется в соответствующем смещении линий серебра (рис. 3, кривая 5) и подтверждается примерно равными концентрациями серебра и хлорид-ионов после модификации (табл. 1). Золото, по крайней мере, частично, образует собственные наночастицы, на которые, видимо, переходят цитрат-ионы. Подобное же, но более слабое действие оказывает раствор H_2PdCl_4.

Изучение вольтамперных кривых и спектров РФЭС (рис. 4) после электрохимического окисления осажденных золей в растворе 1 М NaOH показало, что серебро окисляется до оксида при потенциала ниже 0,7 В (н.х.с.– э.) только частично, что, по-видимому, это связано с защитным действием цитратной оболочки. Предварительная химическая модификация увеличивает активность серебра и выход Ag_2O, однако образование AgCl, а также, видимо, оболочки Au^0 на Ag НЧ после их золотирования приводит к экранированию поверхности серебра, что проявляется в снижении величины тока на вольтамперограммах и интенсивности линии O 1s с энергией 529 эВ.

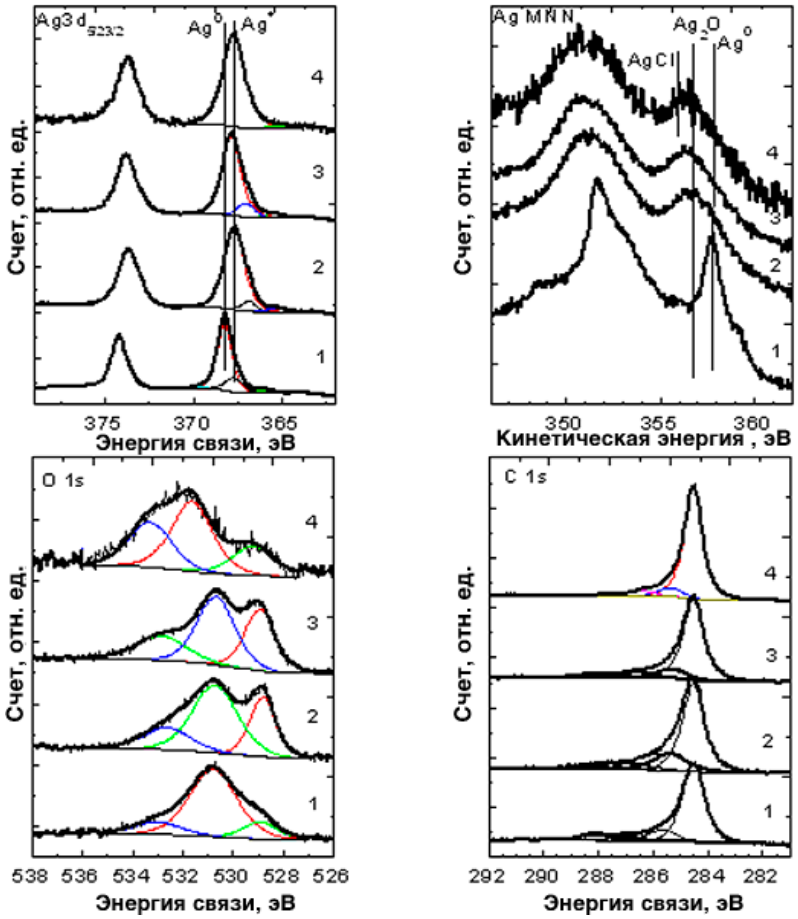


Рис. 4. Рентгеновские фотоэлектронные спектры Ag $3d_{5/2,3/2}$, O 1s, C 1s и оже линии серебра и линии углерода частиц Кери Ли на HOPG после электрохимического окисления до 0,7 В в 1 М NaOH. 1 – исходные, 2 – обработанные 0,001 М H_2PtCl_4 в течение 20 мин., 3 – обработанные 0,0033 М H_2PdCl_6 в течение 40 мин., 4 – обработанные 0,004 М $HAuCl_4$

Спектры O K- и C K-края TEY XANES подтверждают, что основу органической оболочки на частицах Кери Ли составляет цитрат-ионы [4–5] (на рисунках не показаны), причем ионное травление спектры почти не изменяет. Особенности N K-, O K- C K-края XANES спектров пленок, полученных из стабилизированных желатозой золей, соответствуют функциональным группам аминокислот, составляющих основу коллагена, продуктом денатурации которого является желатин [6]. Важно отметить, что после достаточно мягкого ионного травления практически полностью исчезают линии азота (амидных и аминогрупп), изменяются спектры кислорода и углерода. Это показывает, что поверхности и объем композита и оболочки на ядрах серебра имеют разный состав.

Примеры спектров C K- XANES и РФЭС пленок желатозного композита до и после химической модификации приведены на рисунке 5. Они показывают, в частности, что на поверхности композита преобладают углеродсодержащие продукты, а концентрация серебра мала. Интересно, что линия серебра состоит из двух компонент, как мы предполагаем, из-за неоднородного электростатического заряжения Ag НЧ в плохо проводящем гелеобразном органическом слое. После обработки раствором 0,004 М $HAuCl_4$, а также сульфидирования золя или пленки наблюдаются изменения линий углерода в РФЭС и XANES спектрах (рисунок 5в, г). В отличие от частиц Кери Ли сульфидирование не приводит к замещению органической оболочки и образованию сульфида серебра (не происходит характерного смещения 3d максимума серебра, рис. 5).

Таким образом, наночастицы серебра, иммобилизованные из высококонцентрированных золей, представляют собой структуры типа металлическое ядро – оболочка из веществ, используемых для стабилизации золей. Данная оболочка может быть модифицирована или удалена при химической обработке. Показана неоднородность

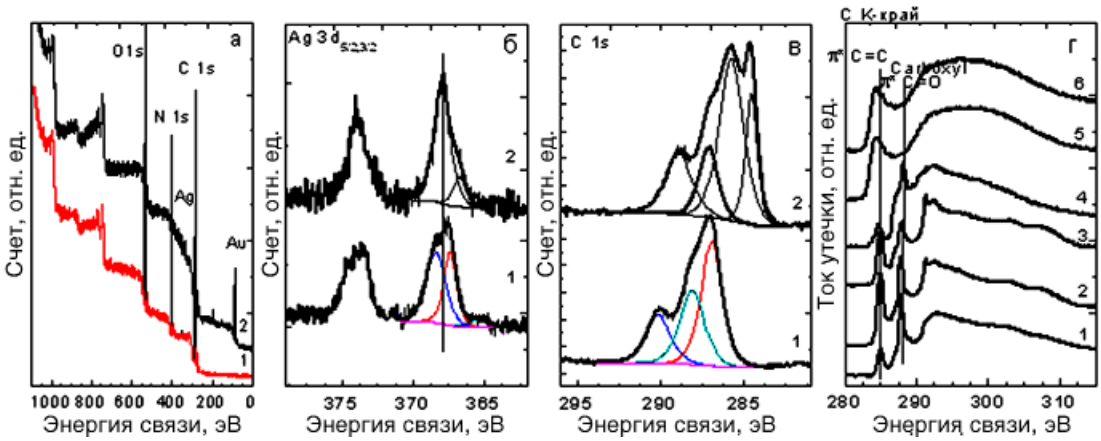


Рис. 5. Рентгеновские фотоэлектронные обзорные спектры (а) и узкие сканы Ag $3d_{5/2,3/2}$ (б) и C 1s (в) линий композита Ag – желатоза на поверхности HOPG: 1 – исходный, 2 – обработанный 0,004 M $HAuCl_4$. C K-edge XANES (г) для золей, стабилизированных желатозой, после иммобилизации на поверхность HOPG. 1 – исходный до ионного травления, 4 – после; 2 –обработанный сероводородом в газовой фазе в течение 5 мин. до ионного травления, 5 – после; 4 – обработанный в растворе Na_2S до ионного травления, 6 – после

серебросодержащего композита, образующегося при использовании желатозы в качестве стабилизатора. Показана принципиальная возможность синтеза концентрированных коллоидов биосовместимых наночастиц золота (~10 г/л), стабилизированных компонентами гидролизата желатина при восстановлении $HAuCl_4$ цитратом тринатрия или борогидридом натрия.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации МК-5193.2011.5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Solomon S. D., Bahadory M., Jeyarajasingam A. V., Rutkowsky S. A., Boritz Ch. Synthesis and study of silver nanoparticles// Journal of Chemical Education – 2007. 84 (2) – pp. 322–325.

2. Frens G., Overbeek Th.G. Carey Lea/s colloidal silver// Colloid and Polymer science – 1969. 223 (1–2) – pp. 922–929.

3. Fornasiero D., Grieser F. The kinetics of electrolyte inducted aggregation of Carey Lea silver colloids// Journal of colloidal and interface science – 1991. 141 (1) – pp. 168–179.

4. Metzler R. A., Kim W., Delak K., Evans J. S., Zhou D., Beniash E., Wilt F., Abrecht M., Chiou J. W., Guo J., Coppersmith S. N. Probing the organic-mineral interface at the molecular level in model biominerals// Langmuir – 2008. 24 – pp. 2680–2687.

5. Buckley M. W., Besley N. A. A theoretical study of the near edge X-ray absorption fine structure of amino acids and proteins// Chemical Physics Letters – 2011. 501 – pp. 540–546

6. Di Lullo G. A., Sweeney S. M., Körkkö J., Ala-Kokko L., San Antonio J. D. Mapping the Ligand-binding Sites and Disease-associated Mutations on the Most Abundant Protein in the Human, Type I Collagen// The Journal of Biological Chemistry – 2002. 277 (6) – pp. 4223–4231.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЗОЛОТА ЛИГАТУРНОГО ИЗ КАТОДНЫХ ОСАДКОВ

В. В. Жмурова

Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет, г. Иркутск, Россия

Многие золотоизвлекательные фабрики, работающие по цианисто-сорбционной технологии с применением активированного угля, получают помимо основных катодных осадков (КО) катодные осадки, которые отличаются по своему составу. Данные КО получают путем десорбции и электролиза с угля, работающего на вспомогательных переделах, таких как угольные колонны, установленные на оборотной воде хвостохранилищ, либо станций фильтрации хвостовой пульпы; угольные колонные, работающие на сливах сгустителей, в случае, если в технологии ЗИФ применяется предварительное цианирование. Количество таких КО составляет около 20–30 % от общей массы КО. Эти КО характеризуются небольшим содержанием золота, значительным количеством серебра, превышающим содержание золота в 2 и более раз. Присутствует, в зависимости от состава руд, существенное количество металлов цветной группы. Такой материал весьма сложен для последующей операции плавления на слиток. Золото лигатурное получается низкокачественным, его сложно достоверно опробовать, наблюдается значительная ликвация металлов в слитках, что приводит к снижению достоверности опробования и способствует возникновению аффинажной разницы при переработке на аффинажных заводах. При плавке образуется большое количество штейновой фазы, которая с трудом отделяется от слитка, содержит большое количество благородных металлов, такой материал приходится многократно переплавлять. Трудности, возникающие при переработке таких КО, весьма значительны [2].

Для данного материала представлена технология обработки катодных осадков растворами азотной кислоты с целью растворения примесей цветной группы, а также перевода серебра в раствор и раздельного получения слитков золота и серебра.

Перед проведением исследований был изучен состав катодных осадков методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа. Результаты представлены в трех видах: в виде фотографий, которые позволяют увидеть форму частиц и форму поверхности; в виде карт распределения рентгеновского излучения – по которым можно судить о концентрации элементов в каждой точке поверхности, в виде определяемого состава, который определяется с помощью энергодисперсионного спектрометра, а также с помощью волнового спектрометра.

Электронно – зондовый рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) – это анализ на микроскопическом уровне, позволяющий получить информацию о структуре, фазовом и химическом составе образца. Рентгеноспектральный микроанализ дает информацию об элементарном составе образца – как о концентрации элементов, так и о их пространственном распределении. Количественный рентгеновский микроанализ проводится следующим образом: пучок электронов (электронный зонд) взаимодействует с приповерхностным участком образца глубиной менее нескольких микрон. В результате взаимодействия появляются многочисленные сигналы, которые можно обнаружить с помощью разнообразных детекторов для получения информации об образце.

Количественный рентгеноспектральный микроанализ – это относительный метод, основанный на сравнении измеренной интенсивности рентгеновских линий, регенерируемых в образце с интенсивностями соответствующих линий в надлежащем стандартном образце известного состава, при известных токах зонда и идентичных прочих аналитических условиях (одинаковое ускоряющее напряжение, одинаковая геометрия установки образца и стандарта, одинаковое состояние поверхности и др). Содержание элемента рассчитывается из отношения интенсивностей на образце и стандарта с известной концентрацией определяемого элемента в последнем.

Рис. 1. Фотография частиц катодного осадка

На рисунке 1 представлена фотография форм частиц катодного осадка. Подписи на фотографиях: JEOL – марка прибора, COMP – фотографии сделаны в обратно – рассеянных электронах 20,0 kV – измерения при 20 киловольтах, 10 μm – цена деления полоски в микронах WD11mm – условия юстировки прибора.

Катодный осадок представляет собой двух- и трех-компонентную систему соответственно Au–Ag и Au–Ag–Cu. В точках, где содержание благородных металлов невелико, представлены в основном свинцом, остальные элементы присутствуют в незначительных количествах. Измерения по системе оксидов показали, что основной неметаллической примесью в катодном осадке является оксид кремния SiO_2.

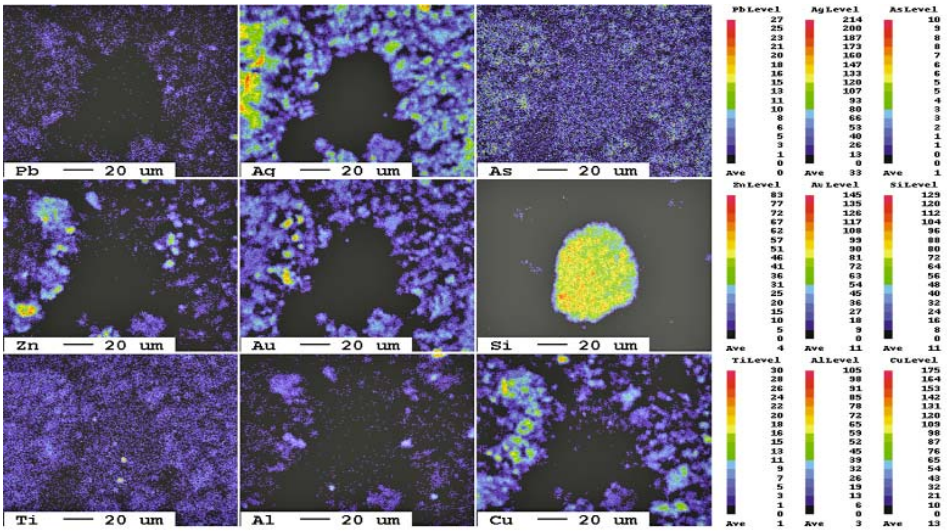


Рис. 2. Поверхность частиц катодного осадка в характеристических лучах Pb, Ag, As, Zn, Au, Si, Ti, Al, Cu

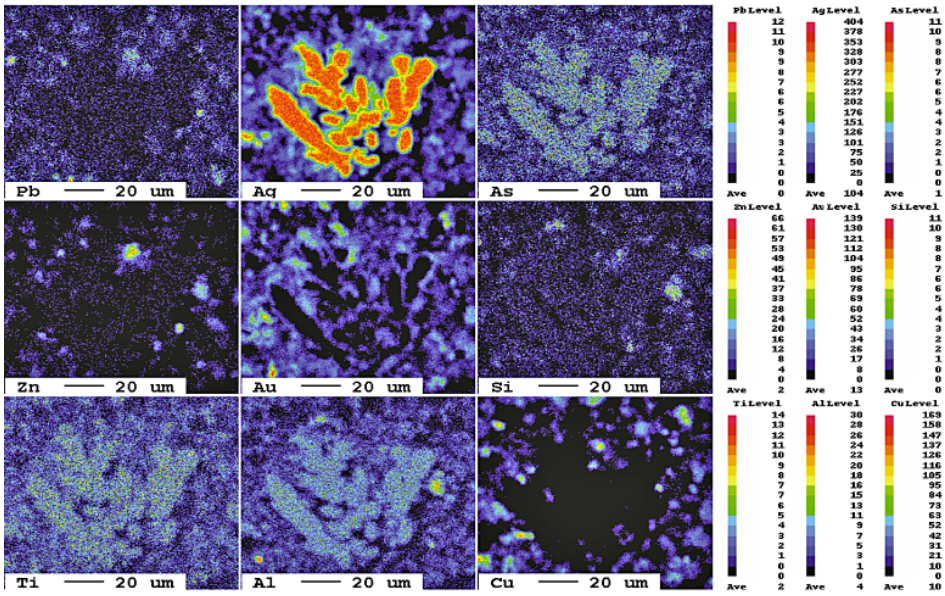


Рис. 3. Поверхность катодного осадка в характеристических лучах Pb, Ag, As, Zn, Au, Si, Ti, Al, Cu

Для извлечения меди и свинца из катодного осадка предложена технология кислотной обработки КО азотной кислотой.

Способ очистки при помощи азотной кислоты основан на избирательном растворении серебра. Для полного разделения металлов необходимо, чтобы содержание серебра в КО в 2–3 раза превышало содержание золота. При этом условии обработка КО горячей азотной кислотой позволяет нацело перевести серебро в раствор, а золото оставить в нерастворимом осадке. Такие примеси, как мель, свинец, также переходят в раствор. Серебро можно осаждать в виде хлоридов, восстанавливать металлическим железом или цинком [1].

Проведены исследования по обработке КО растворами азотной кислоты при концентрациях от 250 до 500 г/дм^3, отношениях Ж : Т = 3 : 1; 4 : 1; 5 : 1; 7 : 1. Время выщелачивания составляет 2 часа. Катодный осадок после кислотной обработки промывался водой до нейтральной среды, высушивался, взвешивался. Затем выполнялся анализ на определение содержания золота, серебра, меди, свинца в катодном осадке и растворах выщелачивания. Твердая фаза анализировалась пробирным методом, жидкая фаза атомно-адсорбционным методом.

Основные реакции:

$$Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O \quad (1)$$

$$Pb + 4HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O \quad (2)$$

$$3Ag + 4HNO_3 = 3AgNO_3 + NO + 2H_2O \quad (3)$$

Исходный состав катодного осадка представлен в таблице 1.

Таблица 1

Au, %	Ag, %	Cu, %	Pb, %	Прочие примеси, %
12,5	29,73	24,04	10,68	23,05

В таблице 2 показан % извлечение примесей, также определена массовая доля содержания золота в сплаве.

Таблица 2

№ опыта	Ж : Т	Концентрация азотной кислоты, г/дм^3	Выщелачивание примесей, %	Массовая доля золота в сплаве,%
1	3:1	250	24,7	40,83
2	3:1	300	23,3	51,99
3	3:1	350	42,3	56,94
4	3:1	400	40,4	56,28
5	3:1	450	40,1	46,83
6	3:1	500	39,7	70,99
7	4:1	250	40,7	59,40
8	4:1	300	33,5	57,35
9	4:1	350	38,0	57,35
10	4:1	400	45,5	57,10
11	4:1	450	46,4	57,51
12	4:1	500	39,5	55,69
13	5:1	250	40,8	49,26
14	5:1	300	50,7	61,92
15	5:1	350	59,7	68,77
16	5:1	400	48,8	69,46
17	5:1	450	59,5	65,37
18	5:1	500	55,5	63,69
19	7:1	250	59,8	72,52
20	7:1	300	64,1	67,95
21	7:1	350	63,8	79,51
22	7:1	400	63,8	75,46
23	7:1	450	67,1	80,54
24	7:1	500	65,8	71,64

Как видно из таблицы 2, увеличение отношения Ж:Т способствует большему растворению примесей из катодного осадка от 24% при Ж:Т= 3:1 и концентрации азотной кислоты 250 г/дм^3 до 67% при Ж:Т=7:1.

На рисунке 4 представлен график извлечения меди, свинца, серебра в раствор в зависимости от изменения параметров выщелачивания.

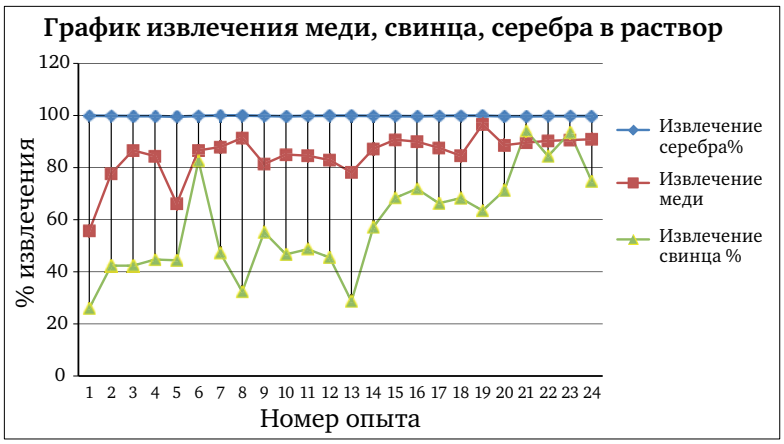


Рис. 4. График извлечения меди, свинца, серебра в раствор

Таким образом, кислотная обработка катодного осадка растворами азотной кислоты является весьма эффективной. Оптимальными параметрами для процесса выщелачивания примесей растворами азотной кислоты являются отношение Ж:Т = 7:1, концентрация азотной кислоты 450 г/дм^3. 67% общих примесей было удалено из катодного осадка, извлечение основных металлов – примесей составило – медь – 90,6%, свинец – 93,4%.

Для получения серебра предложена технология осаждения серебра хлоридом натрия с дальнейшей плавкой с флюсами, в качестве флюсов используется кальцинированная сода.

Основными реакциями осаждения металлов из растворов следующие:

$AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3$

$Cu\ (NO_3)_2 + 2NaCl = CuCl_2 + 2NaNO_3$

$Pb\ (NO_3)_2 + 2NaCl = PbCl_2 + 2NaNO_3$

При плавке хлористого серебра в качестве флюса применяют кальцинированную соду. При этом протекает главная реакция обмена:

$AgCl + Na_2CO_3 \rightarrow Ag_2CO_3 + 2NaCl$

После этого следуют реакции термического разложения углекислого серебра с последующей диссоциацией оксида серебра:

$Ag_2CO_3 \rightarrow Ag_2O + CO_2\uparrow$

$2Ag_2O \rightarrow 4Ag + O_2\uparrow$

На рисунке 5 представлена технологическая схема переработки катодных осадков.

Рис. 5

Заключение

Кислотная обработка катодных осадков растворами азотной кислоты является весьма эффективной технологией с точки зрения удаления примесей цветной группы. Серебро выщелачивается полностью и затем после операции осаждения, плавится в отдельные слитки. Массовая доля серебра в слитках может достигать 60 % и более. При плавке кеков выщелачивания содержание золота в слитке достигает 80 %, что значительно сокращает стоимость аффинажных услуг. Данная технология не требует значительных капитальных затрат и может применяться в производстве [3]ю

ЛИТЕРАТУРА

1. Металлургия благородных металлов: Учебник в 2-х кн. Кн 1 / Ю. Я. Котляр, М. А. Меретуков, Л. С. Стрижко. – М: МИСИС, Руда и металлы, 2005. – 432 с.

2. Жмурова В.В Разработка способа получения сплава благородных металлов с минимальным количеством примесей // Цветные металлы – 2010: Сборник докладов второго международного конгресса. – Красноярск: Версо, 2010 г. – 325 с.

3. Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов: материалы Всерос.науч.-практ. конф. с междунар. участием. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2012. –196с.

РАЗРАБОТКА ПРИПОЙНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ

И. В. Усков, С. Б. Сидельников, С. В. Беляев, Д. И. Усков, А. И. Аникин

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Использование палладия в ювелирной промышленности встречает ряд определенных трудностей, одной из которых становится отсутствие надежных и технологичных припоев на основе палладия, соответствующих марочному составу ювелирных палладиевых сплавов. Задача, стоящая перед настоящим исследованием, заключается в поиске новых подходов к созданию таких припоев.

Металлическое состояние припоев, которые предназначены для пайки палладиевых сплавов, должно обладать всеми теми свойствами, которые предъявляются к ювелирным сплавам в целом. При создании новых припоев следует учитывать их технологичность при литье и пластической деформации.

Основные сплавы на основе палладия имеют структурное состояние однофазного твердого раствора, температуру плавления лишь несколько ниже температуры плавления палладия. Лишь один стандартный сплав 500 пробы имеет температуру плавления 1200–1210 °С.

В этом смысле такой стандартный сплав мог бы использоваться в качестве припоев для двух других стандартных сплавов. Однако при этом произойдет нарушение требования о соответствии марочного состава изделия в целом после пайки, поскольку два других стандартных сплава относятся к 850-й пробе.

Упомянутые выше сплавы – это сплавы палладия с серебром, никелем и медью ПдСрН 500–450– (Pd – 50 %, Ag – 45 %, Ni – 5 %), ПдСрН 850–130 – (Pd – 85 %, Ag – 13 %, Ni – 2 %), ПдМ 850– (Pd – 85 %, Cu – 15 %), ГОСТ 30649–99.

В таблице 1 приведены некоторые основные свойства этих стандартных сплавов в соответствии с ГОСТ 30649–99.

Таблица 1

Свойства сплавов на основе палладия

Марка	Расчетная плотность, г/см^3	Температура плавления (интервал), °С	Твердость HV, кгс/мм^2	
			Твердый	Мягкий
ПдСрН 500–450	11,16	1200–1210	330	160
ПдСрН 850–130	11,83	1420–1500	235	125
ПдМ 850	11,54	1360–1415	220	155
Твердость определялась на образцах со степенью деформации 75–95 %.				

Температура плавления сплавов определяет их рабочий температурный режим и возможность использования их в качестве припоев. Снижение температуры плавления улучшает условия литья при получении заготовок и технологические условия пайки для сплавов типа припоев. В таблице 2 приведены сведения о снижении температуры плавления палладия при введении в него в качестве второго компонента тех или иных элементов в связи с появлением в системе вблизи ординаты палладия эвтектического превращения (условное обозначение – эвт.), минимума в системе непрерывных твердых растворов (мин.), перитектической реакции (перит.).

Приведенная таблица свидетельствует о том, что легирование палладия переходными металлами, такими как никель, железо, кобальт, а также торием и титаном вызывает понижение температуры плавления за счет присутствия на диаграммах состояния соответствующих систем минимума линий ликвидус и солидус в области твердого раствора. Такое структурное состояние сплавов в области минимума являлось бы наиболее благоприятным для припойных сплавов. Однако ограничения состава по марке не позволяет использовать такие легирующие компоненты для создания припоев марки 850°.

Таблица 2

Влияние легирования на температуру плавления в системах на основе палладия

Элемент	Масс. содержание, %	Тип реакции	Температура, °С	Элемент	Масс. содержание, %	Тип реакции	Температура, °С
Al	7,0	Эвт.	1055	Li	~ 1,0	Эвт.	1455
B	3,5	Эвт.	1065	Mg	11,5	Эвт.	1280
Ba	32,0	Эвт.	1230	Mn	19	Эвт.	1350
Be	2,0	Эвт.	930	Nd	6	Эвт.	1080
Bi	30,0	Перит.	935	Ni	40	Мин.	1237
Ca	7,0	Эвт.	1090	P	5,5	Эвт.	780
Ce	20	Эвт	1075	Pb	32	Эвт.	1197
Co	55	Мин.	1217	Sb	22	Эвт.	1070
Cr	37	Эвт	1315	Si	4	Эвт.	821
Er	20	Эвт.	1280	Sm	18	Эвт.	1078
Fe	30	Мин.	1310	Sn	25	Эвт.	1280
Ga	18	Эвт.	1020	Th	23	Мин.	1125
Gd	20	Эвт.	1128	Ti	50	Мин.	1120
Ge	13,8	Эвт	760	V	41	Эвт.	1340
Ho	20	Эвт.	1255	Y	13	Эвт	1205
In	21–28	Перит.	1365	Zn	18	Эвт.	1350

Висмут и индий вблизи ординаты палладия имеют лишь перитектические реакции, в связи с чем использование этих компонентов может расширять температурный интервал кристаллизации, что не соответствует принципам создания припоев.

Большинство других компонентов, приведенных в таблице, образуют вблизи палладия эвтектические реакции, что соответствует условиям получения припоев. Однако во всех без исключения рассмотренных случаев эвтектика формируется с образованием одной или даже двух взаимодействующих фаз интерметаллидного типа, что не позволяет надеяться на хорошую технологичность припоев с точки зрения их высокой или хотя бы минимально приемлемой пластичности для получения требуемой формы изделий, получаемых методами обработки давлением.

В системах палладия нет ни одного вещества, которое бы образовывало эвтектическую систему между пластичными фазовыми составляющими без образования интерметаллидных соединений.

Дальнейшее развитие работ в направлении создания марочного состава припоев следует вести в направлении использования дополнительного легирования палладия такими легирующими компонентами, которые образуют с палладием непрерывные твердые растворы, а с третьим и, возможно, четвертым – легкоплавкие эвтектические системы без участия или с минимальным участием интерметаллидных соединений.

Элементами, образующими с палладием непрерывные ряды твердых растворов, являются: серебро, золото, родий, платина, а также медь, никель, кобальт, железо.

В качестве эвтектикообразующих компонентов целесообразно, в первую очередь, испытать такие элементы, как: кремний, бор, германий и олово. Все эти компоненты вблизи палладия образуют эвтектические системы, которые могут внести дополнительный вклад в снижение температуры плавления припойного сплава.

На основании разработанного профессором Бирон том В. С. [1] подхода анализа трехкомпонентных и более сложных систем в работе рассмотрена одна из систем, на основе которой возможно создание припоя на основе палладия, дополнительно легированного бором. При этом рассматриваемая трехкомпонентная система должна создать сложный по составу однофазный твердый раствор, все компоненты которого по отдельности образуют эвтектики.

В работе было экспериментально опробовано одно из направлений по созданию припоев, заключающееся в использовании в качестве эвтектикообразующего вещества – бора.

Анализ диаграммы палладий-бор [2] показал, что припойные сплавы на основе бора целесообразно создавать при массовом содержании бора от 2,2 до 3,1 % по массе. При меньших содержаниях не будет образовано эвтектических структур, при большем содержании будут возникать хрупкие бориды палладия.

В качестве объекта для исследований, основываясь на анализе диаграмм состояний, выбраны три сплава следующих составов ПдМР-11,5–3,5, ПдМР-12–3, ПдМР-13–2. Медь выбрана в качестве одного из основных легирующих компонентов в связи с образованием с палладием непрерывной системы твердых и жидких растворов.

Шихтовые материалы для вышеуказанных сплавов готовились следующим образом. Шихтовка велась на 100 грамм сплава. Порошкообразный палладий и бор перемешивали и спрессовывали в таблетки на прессе с усилием 60 тонн. Плавку сплава вели в кварцевом тигле, установленном в графитовом, который грелся посредством индукционного нагрева. Загрузка шихты производилась следующим образом. На дно тигля загружали медь, которая во время плавки образовывала стартовое болото, температуру которого доводили до 1200 °С.

В полученное болото порционно вводили брикетированную смесь палладий-бор. При перемешивании кварцевой мешалкой смесь растворялась в медном болоте. Температура расплава во время всей плавки не превышала 1200 °С. Полученный сплав заливали в подогретую металлическую изложницу, в которой получали слиток сечением 10×10 мм.

Замер твердости полученных сплавов показал, что она составляет 730, 560 и 508 HV для ПдМР-11,5–3,5, ПдМР-12–3 и ПдМР-13–2 соответственно. Твердость сплава снижали посредством закалки сплавов ПдМР-11,5–3,5 и ПдМР-12–3 с температуры 900 °С в воду. Твердость при этом понизилась до 360 и 218 HV соответственно. Твердость сплава ПдМР-13–2 снижали посредством отжига при температуре 800 °С в течение 3 часов. Твердость отожженного сплава составила 148,4 HV, что позволило подвергнуть его пластической деформации (прокатке) до толщины ленты 1 мм без промежуточных отжигов.

Из термообработанных сплавов были взяты образцы (в виде стружки) для испытания их припойных свойств. Проведенные испытания показали, что после проведенной термической обработки сплавы потеряли припойные свойства. Это объясняется тем, что кристаллизация припойных сплавов в металлической изложнице идет по неравновесному типу, за счет чего значительно снижается температура линий ликвидус и солидус. После термической обработки сплавы приходят в равновесное состояние, и температура их плавления повышается.

Для сохранения неравновесного состояния припойного сплава предлагается разливать сплав в тончайшие ленты. Если в процессе работы будет достигнута возможность разливки припоя в непрерывную ленту, то появится возможность использовать припой при автоматической сварке. Дальнейшие работы по рассматриваемому направлению должны развиваться в направлении оптимизации содержания бора и разработки технологии термической обработки, направленной на повышение технологичности сплава.

По результатам работы получен Патент РФ № 2447170 «Припой для пайки ювелирных изделий из сплава палладия 850 пробы».

ЛИТЕРАТУРА

1. Биронт В. С., Довженко Н. Н., Мамонов С. Н., Тихонов И. В., Ходюков Б. П. Материаловедение. Металловедение палладия и его сплавов: Учебное пособие / ГУЦМиЗ. – Красноярск, 2007. – 152 с.

2. Савицкий Е. М., Полякова В. П., Тылкина М. А. Сплавы палладия. М.: Наука, 1967. – 215 с.

РАЗДЕЛ VII

ЛИТЬЕ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА СЛИТКОВ ИЗ АВТОМАТНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПРИ ПОЛУНЕПРЕРЫВНОМ ЛИТЬЕ

В. Г. Бабкин, В. Ш. Резяпов, А. И. Черепанов, В. В. Чеглаков

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Известно, что прессованные полуфабрикаты из алюминиевых деформируемых сплавов часто подвергаются механической обработке на автоматических линиях, где каждая операция является окончательной. Для улучшения обрабатываемости резанием прессованных полуфабрикатов из алюминиевых деформируемых сплавов и одновременного повышения качества обрабатываемой поверхности традиционные сплавы системы Al-Cu-Mg-Mn; Al-Mg-Si и др. дополнительно легируют свинцом или свинцом совместно с висмутом. Получение отливок из Al-сплавов с добавками > 1 % Pb сопряжено с определенными трудностями, связанными с тем, что в широком интервале температур Al и Pb не смешиваются (не растворяются) в жидком состоянии. Поэтому при кристаллизации сплава из-за различия в плотности указанных элементов происходит их быстрое расслоение.

Производственным опытом установлено, что на продольных темплетах отливок, изготовленных в условиях атмосферного давления, вблизи нижнего торца выявлены компактные включения Pb – результат его ликвации по плотности. Форма и объем этих выделений (зон) зависят от количества введенного в расплав Pb.

В процессе кристаллизации при температуре монотектической реакции частицы легкоплавких фаз выделяются по границам дендритных ячеек в виде отдельных глобулярных включений размером от 2 до 10 мкм либо в виде слившихся крупных включений размером более 50 мкм, которые в большом количестве, как показали испытания на ООО «Крамз», оказываются в донных частях слитков. Установлено, что наиболее предпочтительным способом введения свинца в расплав, с точки зрения получения достаточно оптимальных размеров частиц, является присадка его в гранульном виде или в виде гранулированных свинецсодержащих лигатур.

Стабильность получения высококонцентрированных сплавов с заданным составом и структурой можно достичь их перегревом на 100–150 °С выше температуры ликвидуса для обеспечения полного растворения и последующей высокоскоростной кристаллизацией свинца в расплаве алюминия. С этой целью определили скорости охлаждения, при которых не успевает происходить расслаивание однородного раствора. Опытные образцы отливали в конусообразный кокиль, обеспечивающий принцип направленного затвердевания отливки.

В качестве основы сплава использовали алюминий марки А97 и свинец технической чистоты. Разливку расплава производили в неохлаждаемый, водоохлаждаемый кокиль и непосредственно в воду, скорость охлаждения металла составила 1–2; 10 и 100 °С/с, соответственно.

Полученные образцы распиливали вдоль оси конуса, из половинок которых готовили шлифы для металлографических исследований. На рисунке 1 изображены характерные ликвационные зоны в отливках из алюминиевых свинецсодержащих сплавов.

Исследование макроструктуры опытных образцов, изготовленных в неохлаждаемой металлической форме, показало неоднородное распределение свинца по высоте.

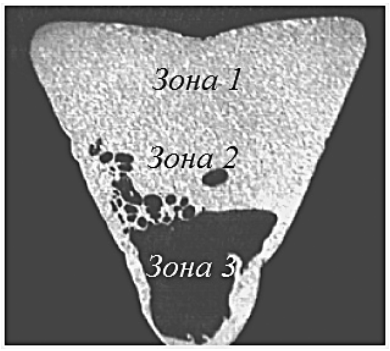
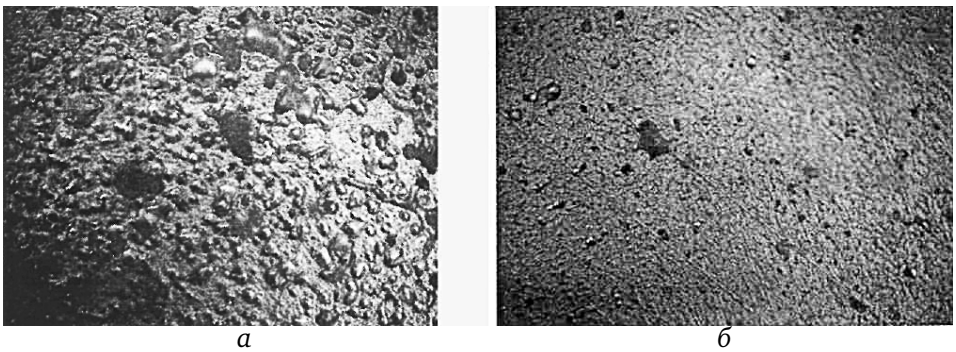


Рис. 1. Ликвационные зоны в опытном образце из сплава Al-Pb (15 % Pb), полученном в неохлаждаемом кокиле

В верхней части отливки (рис. 1, зона 1) содержание включений свинца около 7–8 %, в средней части (рис. 1, зона 2) – 10–15 % и в нижней части отливки наблюдается сегрегация основной массы свинца. При скорости охлаждения 10 °С/с свинец первоначально распределяется в виде мельчайших включений (рис. 1), которые в дальнейшем группируются в постепенно укрупняющиеся капли. Укрупняющиеся свинцовые включения образуют зоны ликвации свинца в отливках (рис. 1, зона 3).

Переход на гранулирование предопределяет резкое возрастание скорости охлаждения и кристаллизации. При высокой скорости охлаждения расплава (литье в воду) в каплях небольших размеров (5–6 мм) основная масса свинца, как показали электронномикроскопические исследования, распределяется в виде включений размером менее 10 мкм, однако в более крупных каплях сплава происходит укрупнение частиц свинца в результате коалесценции еще до начала монотектической кристаллизации, большое значение при этом имеет как размер частиц, так и интенсивность теплоотвода. Оптимизация режимов теплообмена при литье гранул позволит предупреждать расслаивание расплава в системах с несмешивающимися компонентами и получать заданную структуру гранул.

Структуру гранул исследовали с применением световой и электронной микроскопии на образцах, средняя скорость охлаждения которых в температурном интервале кристаллизации составляла $1 \cdot 10^2$ и $6 \cdot 10^2$ °С/с соответственно для гранул размером 5–6 и 3–4 мм. На рисунке 2 показана структура гранул сплавов системы Al–15 %Pb. Несмотря на достаточно высокие скорости кристаллизации и неравновесный характер процесса на фотографиях обнаруживаются частицы свинца, образовавшиеся выше монотектической температуры, в процессе монотектической реакции и ниже монотектической температуры. В гранулах сплавов Al-15 %Pb диаметром 5–6 мм имеются крупные и сферические частицы свинцовой фазы (рис. 2а), которые могли образоваться при температуре выше температуры монотектического превращения. При более высоких скоростях охлаждения гранул диаметром 3–4 мм крупных включений свинцовой фазы значительно меньше (рис. 2б). Можно предположить, что значительное количество мелких включений свинца соответствуют структуре, сформировавшейся при неравновесном монотектическом превращении.



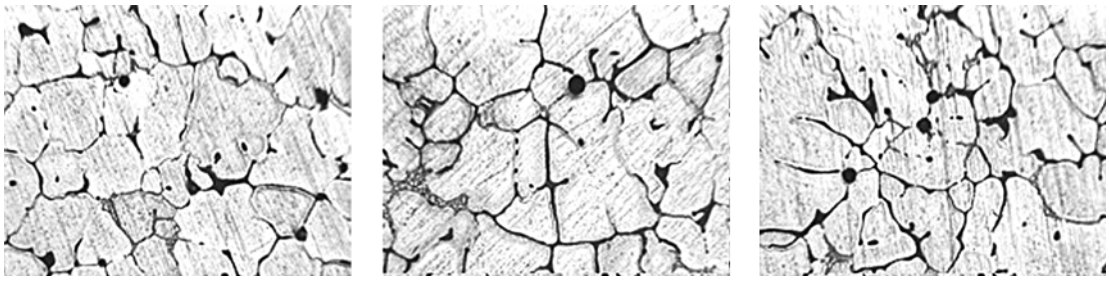
а *б*

Рис. 2. Микроструктура гранул алюминия со свинцом:
а – Al-15 %Pb, гранулы диаметром 5–6 мм;
б – Al-15 %Pb, гранулы диаметром 3–4 мм

Исследования на электронном микроскопе показали, что в структуре гранул, полученных с высокими скоростями охлаждения (более 10 °С/с), имеются частицы размером около 0,1 мкм. Такие частицы могут образоваться при охлаждении от температуры монотектики до температуры эвтектики за счет выделения из раствора α-фазы второго компонента при понижении температуры.

Для подтверждения основных положений по формированию включений свинца автоматного алюминиевого сплава 2007 провели производственные исследования. Расплав готовили по серийной технологии ООО «Крамз». Присадку свинца в расплав осуществляли в два приема – в тигельной печи ИАТ-6 путем плавки чушки и дополнительно в раздаточном лотке перед кристаллизатором с применением свинецсодержащей гранулированной лигатуры. Расплав разливали в слитки диаметром 320 мм со скоростью 45 мм/мин.

Исследование микроструктуры темплетов сплава 2007 (рис. 3) подтверждает наличие свинцовых монотектик размером 2–10 мкм на границе зерен и дендритных ячеек. Чем дальше от поверхности слитка образуются дендриты, тем меньше переохлаждение в участках их зарождения. Поэтому ближе к центру слитка размер ячеек увеличивается, достигая 20–30 мкм. Существенных различий в количестве и размере свинцовых фаз по длине слитка при металлографическом контроле не выявлено.



а *б* *в*

Рис. 3. Микроструктура слитка из сплава 2007, х100:
а – периферийная зона, *б* – средняя зона, *в* – центральная зона

Если объем металла слишком долго находится в твердо-жидком состоянии в интервале между температурами ликвидуса и солидуса, образуются крупные ячейки и создаются условия для дальнейшего укрупнения свинцовых включений.

Для уточнения механизма распределения включений свинца между жидкой и твердой фазами рассмотрели важнейшие усилия, действующие на частицы свинца перед растущим кристаллом. Расчеты приведены в таблице.

Таблица 1

Значение сил, действующих на частицы свинца у грани растущего кристалла (Н)

Силы и расчетные уравнения	Капиллярные $f_к = \frac{8}{3}\pi r^2 \frac{\Delta\sigma}{\delta}$; $\Delta\sigma$ = 10 мДж/м^2; $\delta = 10^{-5}$ м	Кристаллизационные $f_{кр} = 2\pi r h \frac{\Delta T \Delta H}{TV}$; ΔT = 10 К; h = 10^{-9} м; T = 934 К	Архимеда $f_A = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta\rho g$; $\Delta\rho = 8{,}28 \cdot 10^3$ кг/м^3
r = 0,5 мкм	$3{,}5 \cdot 10^{-8}$	$3{,}24 \cdot 10^{-8}$	$4{,}2 \cdot 10^{-14}$
r = 1 мкм	$1{,}4 \cdot 10^{-7}$	$6{,}5 \cdot 10^{-8}$	$3{,}4 \cdot 10^{-13}$
r = 5 мкм	$3{,}5 \cdot 10^{-6}$	$3{,}24 \cdot 10^{-7}$	$4{,}2 \cdot 10^{-11}$
r = 10 мкм	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$	$6{,}5 \cdot 10^{-7}$	$3{,}4 \cdot 10^{-10}$

При непрерывном литье и небольшом переохлаждении кристалл растет в форме скелета или дендрита в направлении температурного градиента вглубь слитка. Перед растущим кристаллом сплава системы Al-Pb появляются избыточные концентрации свинца, растворимость которого в твердой фазе незначительна. Обычно образовавшиеся частицы новой фазы, взвешенные в расплаве, имеют размер 10^{-9} м. Эти частицы представляют собой метастабильную, термодинамически неустойчивую фазу, поэтому испытывают естественное стремление к укрупнению. Процесс укрупнения сопровождается уменьшением поверхности раздела, чему способствуют высокие значения межфазного натяжения и, соответственно, малые величины вязкости расплава и частиц новой фазы.

Повышение приграничной концентрации свинца над объемной в глубине жидкой фазы вызывает появление градиента межфазного натяжения σ вдоль поверхности частицы жидкого свинца, оказавшейся в ликватном (диффузионном) слое перед фронтом кристаллизации и соответствующей ему капиллярной силы $f_к$.

Распределение включений свинца относительно дендритной структуры слитка определяется на начальной стадии кристаллизации соотношением сил кристаллизационного давления и капиллярной, которые действуют на включение, коснувшееся грани кристалла (рис. 4). При степени переохлаждения на фронте кристаллизации

2–5 К растущим кристаллом захватываются частицы менее 0,1–0,25 мкм, а более крупные оттесняются в междендритное пространство. Частицы жидкого свинца, оказавшиеся между растущими кристаллами в двухфазной зоне, склонны к слиянию (коалесценции) (рис. 5а). В двухфазной зоне происходит укрупнение жидких частиц свинца и их перемещение вдоль фронта растущих кристаллов. Чем меньше переохлаждение, тем более крупными образуются частицы жидкого свинца, и их распределение по высоте слитка требует учета архимедовой силы

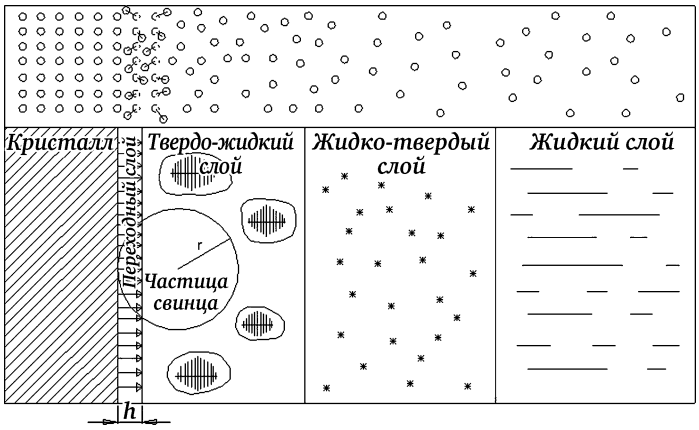
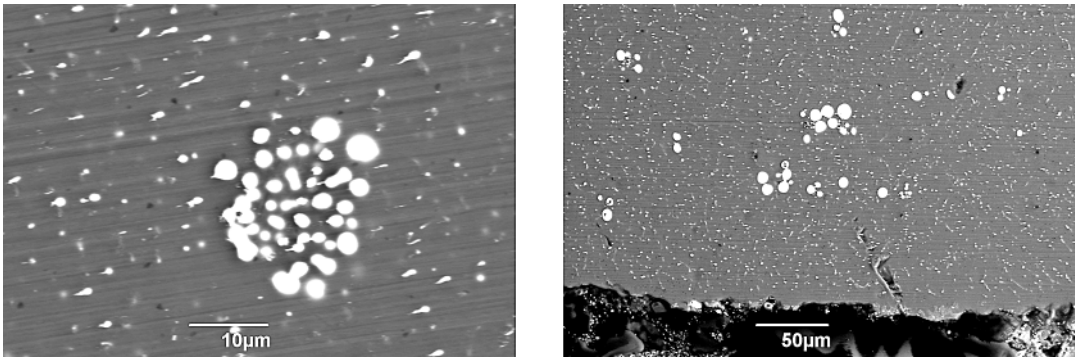


Рис. 4. Схема формирования включений свинца в структуре слитка

Результаты исследований показали, что в периферийной зоне слитка частицы свинца размером менее 0,10–0,25 мкм располагаются преимущественно в теле зерна, а более крупные включения – по границам зерен. По мере приближения к центральной зоне слитка количество и размер свинцовых включений несколько увеличиваются (рис. 5б), достигая 20–30 мкм, что не оказывает отрицательного влияния на структуру и параметры производства слитков и полуфабрикатов.

Уменьшить размеры свинцовых включений можно увеличив степень переохлаждения расплава или модифицируя расплав прутковыми или таблетированными лигатурами Al-Ti-B, Al-Ti-C, что позволяет существенно повысить скорость разливки, не опасаясь чрезмерного возрастания степени зональной ликвации в слитке и возникновения горячих трещин. Для предотвращения возможного образования грубых интерметаллидных включений желательно применять комплексные лигатуры, например, Al-Ti-C-Sr.



а *б*

Рис. 5. Микрофотографии распределения включений свинца, полученные на растровом электронном микроскопе

Уменьшение гравитационной ликвации достигается также перемешиванием расплава и повышением скорости охлаждения. В частности, положительный результат можно достичь, применяя короткий кристаллизатор и интенсивное охлаждение слитка водой после его выхода из кристаллизатора.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЛИТЫХ И ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al–Zr С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ЖЕЛЕЗА И ЦИРКОНИЯ

Н. Н. Довженко[1], С. Б. Сидельников[1], Л. П. Трифоненков[2], В. Н. Баранов[1], В. А. Падалка[1], Е. С. Лопатина[1], Т. Н. Дроздова[1], В. М. Беспалов[1], В. Ф. Фролов[2], А. В. Сальников[2]

[1] ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

[2] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

Целью исследований было установление зависимости электрофизических и механических свойств от различного содержания железа и циркония в алюминиевых сплавах. В сплавах варьировали концентрацию железа в интервале 0,03–0,25 масс.%; циркония – 0,1–0,3 масс. %. Маркировка сплавов (плавок) приведена в табл. 1.

Таблица 1

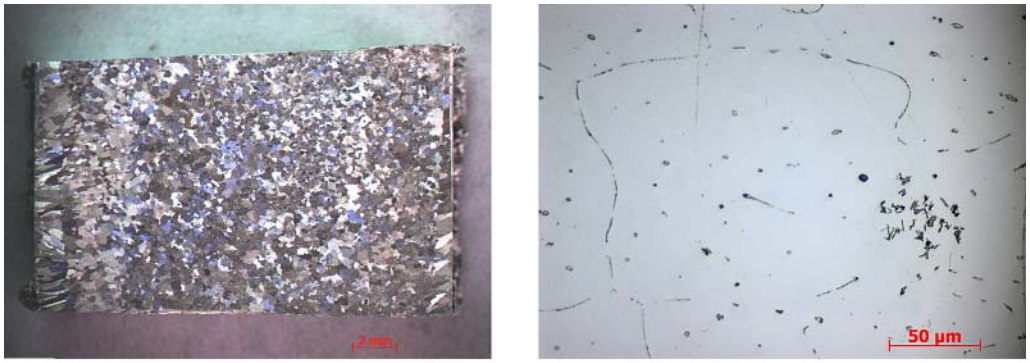
Химический состав сплавов системы Al-Zr

№ п/п	Si	Fe	Zr	Σ Fe, Zr	Σ Ti, V, Cr, Mn
1	<0,06	0,12	0,15	0,27	<0,01
2	<0,06	0,15	0,12	0,27	<0,01
3	<0,06	0,12	0,25	0,37	<0,01
4	<0,06	0,25	0,12	0,37	<0,01
5	<0,03	0,03	0,25	0,28	<0,01
6	<0,03	0,03	0,15	0,18	<0,01
7	<0,06	0,12	0,10	0,22	<0,01
8	<0,06	0,12	0,20	0,32	<0,01
9	<0,06	0,12	0,30	0,42	<0,01

Из указанных сплавов путем литья в изложницу получали литые заготовки, которые затем обрабатывали методом совмещенной прокатки-прессования (СПП) [1–3] и получали прутки диаметром 9 мм. Далее из них получали проволоку диаметром 2 мм методом холодного волочения на цепном стане. Для определения механических свойств использовали универсальные машины LFM 400 кН и LFM 20 кН.

На первом этапе проводили металлографические исследования слитков экспериментальных плавок (табл. 1), которые являлись исходными заготовками для получения прутков методом совмещенной прокатки-прессования. Макроструктура исследуемых слитков представляет собой равноосные зерна в центральной части и столбчатые кристаллы в периферийных зонах образца (рис. 1). Микроструктура аналогична структуре литых проб и состоит из дендритов α-твердого раствора на основе алюминия и избыточных фаз, содержащих железо и кремний. Во всех образцах, за исключением образцов № 5 и № 6, наблюдаются участки скоплений интерметаллидов Al_3Zr. Микроструктурным и микрорентгеноспектральным анализом установлено, что сплавы с низкой концентрацией железа и кремния (№№ 5, 6) в литых заготовках, также как и в пробах, не содержат частиц Al_3Zr. Следовательно, при уменьшении концентрации Fe и Si создаются условия, при которых цирконий полностью растворяется, не выделяясь при кристаллизации, образуя пересыщенный твердый раствор циркония в алюминии.

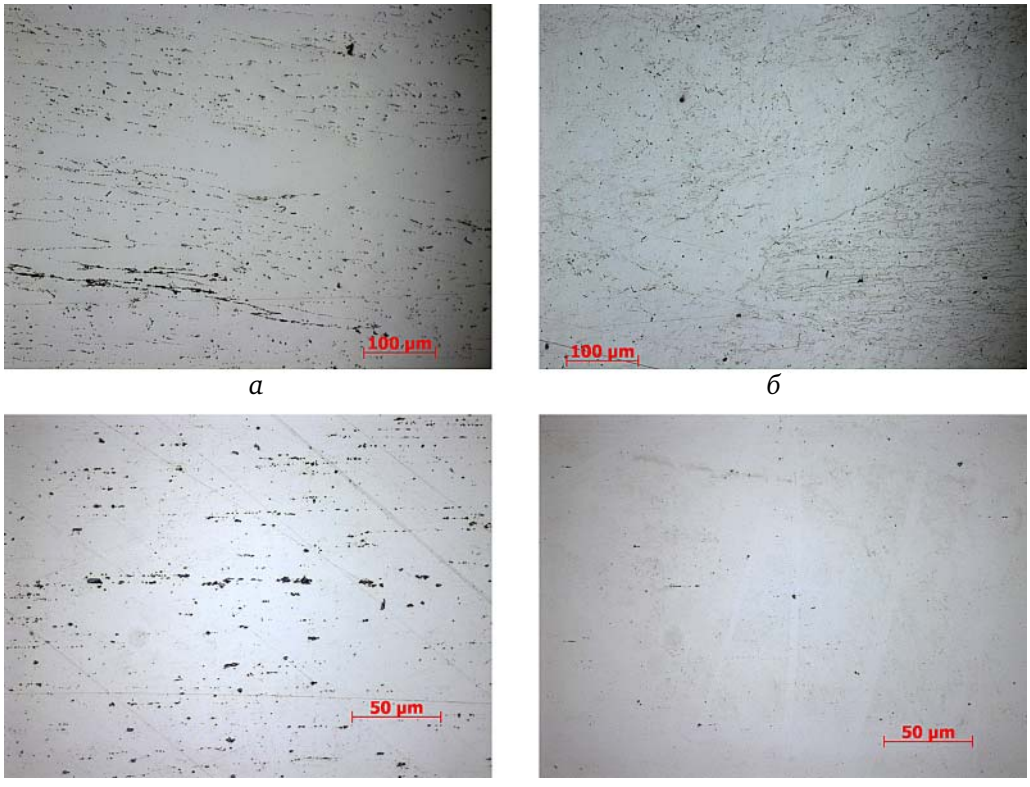
Микроструктура прутков в долевом сечении характеризуется неоднородностью распределения избыточных фаз Al-Fe, Al-Fe-Si, расположенных вдоль оси деформирования. Скопления фаз Al_3Zr образуют строчечность, располагаясь в направлении деформации металла во всех образцов, кроме № 5 и № 6, которые в литом состоянии характеризовались отсутствием частиц алюминидов циркония.



а *б*, ×500

в *г*, ×500

Рис. 1. Макро- (*а, в*) и микроструктура (*б, г*) литой заготовки образцов № 2 (*а, б*) и № 4 (*в, г*)



а *б*

в *г*

Рис. 2. Микроструктура (х500) прутков (*а, б*) и проволоки (*в, г*) образцов № 2 (*а, в*) и № 4 (*б, г*)

Исследование микроструктуры проволоки в долевом сечении показало, что дисперсные частицы избыточных фаз, раздробленные при холодном волочении, имеют строчечное расположение в направлении оси деформации. Микроструктура проволоки из сплавов (образцы №№ 5 и 6) характеризуется единичными строчками частиц избыточных фаз на фоне основного твердого раствора (рис. 2).

Свойства деформированных полуфабрикатов приведены в табл. 2–3. Предел прочности прутков составляет 130–144 МПа, пластические характеристики составляют 16–25 %. Образец прутка № 6 с пониженным содержанием железа и циркония характеризуются более низкими прочностными свойствами 119 МПа и повышенной пластичностью – 38 % (табл. 2).

Предел прочности образцов проволоки № № 1–4 и 7–9 составляет 216–245 МПа, пластические характеристики составляют около 2 %. Образцы № № 5 и 6 проволоки с пониженным содержанием железа отличаются более низкими прочностными свойствами 159–187 МПа. Снижение прочности объясняется существенным уменьшением объемной доли железосодержащих фаз. Более высокое значение временного сопротивления разрыву 187 МПа в образце № 5 проволоки связано с повышенной концентрацией циркония в сплаве, который обеспечивает твердорастворное и дисперсионное упрочнение.

В прутках и проволоке (образец № 4) наблюдаются максимальные прочностные свойства 160 и 245 МПа соответственно. Концентрация железа здесь находится на верхнем уровне – 0,25 масс. %, что значительно повышает объемную долю железистых фаз, почти в два раза, и приводит к существенному упрочнению.

Измерение микротвердости деформированных полуфабрикатов проводили при нагрузке 100 г на приборе AFFRI DM 8. Анализ полученных значений показал, что микротвердость изменяется в пределах 37–48 HV для прутков и 47–64 для проволоки, аналогично прочностным свойствам, в зависимости от содержания железа и циркония.

Таблица 2

Механические и электрофизические свойства прутков из сплавов системы Al-Zr

№ п/п	Fe, %	Zr, %	Удельное электрическое сопротивление, Ом·мм^2/м	Временное сопротивление разрыву, $\sigma_в$, МПа	Относительное удлинение, δ,%	Микротвердость, HV, кгс/мм^2
1	0,12	0,15	0,02857	130	18,4	45,4±1,5
2	0,15	0,12	0,02768	136	25,2	44,5±1,5
3	0,12	0,25	0,02779	132	24,1	43,8±0,3
4	0,25	0,12	0,02659	160	20,7	44,8±1,3
5	0,03	0,25	0,03169	136	29,9	42,5±1,5
6	0,03	0,15	0,02795	120	38,3	37,2±1,1
7	0,12	0,10	0,02624	144	17,2	44,7±1,8
8	0,12	0,20	0,03085	142	16,2	46,5±0,8
9	0,12	0,30	0,02940	144	17,2	47,9±1,8

Определение удельного электрического сопротивления прутков и проволоки проводили с помощью миллиомметра «ВИТОК» в соответствии с ГОСТ 7229–76. Полученные значения удельного электрического сопротивления (УЭС) для деформированных полуфабрикатов приведены в табл. 2, 3. Для прутков значения УЭС находятся в интервале 0,0262–0,0317 Ом · мм^2/м, для проволоки – 0,0289–0,0310 Ом · мм^2/м.

Совместное снижение концентрации железа и циркония обеспечивает более низкие значения удельного электрического сопротивления, но больший вклад вносит изменение содержания циркония. Образец № 6 проволоки с пониженным содержанием железа и циркония имеет минимальное значение УЭС.

Таким образом, по результатам исследований можно сделать следующие выводы.

1. Анализ результатов количественной обработки литых проб с разным химическим составом позволил установить, что в образцах с содержанием железа 0,12–0,15 масс. % объемная доля частиц железистых фаз изменяется в интервале 0,78–1,39 %.

Таблица 3

Механические и электрофизические свойства проволоки из сплавов системы Al-Zr

№ п/п	Fe, %	Zr, %	Удельное электрическое сопротивление, Ом·мм^2/м	Временное сопротивление разрыву, $\sigma_в$, МПа	Относительное удлинение, δ,%	Микротвердость, HV, кгс/мм^2
1	0,12	0,15	0,02972	216	2,4	59,9±1,5
2	0,15	0,12	0,03010	223	2,3	59,8±1,0
3	0,12	0,25	0,02929	228	1,3	60,7±2,1
4	0,25	0,12	0,02956	245	1,6	64,1±1,1
5	0,03	0,25	0,03098	187	2,3	56,6±0,8
6	0,03	0,15	0,02888	159	2,9	47,1±0,3
7	0,12	0,10	0,02962	223	2,1	60,8±1,6
8	0,12	0,20	0,03055	234	2,0	60,2±1,9
9	0,12	0,30	0,02960	220	2,6	61,3±0,5

Повышение содержания железа до 0,25 масс. % приводит к увеличению объемной доли железосодержащих фаз практически в два раза (до 2,40 %).

2. Микроструктурным и микрорентгеноспектральным анализом установлено, что образцы из сплавов с низкой концентрацией железа и кремния (№№ 5, 6) соответствуют микроструктуре алюминия высокой чистоты и не содержат частиц Al_3Zr. При уменьшении концентрации Fe и Si, создаются условия, при которых цирконий полностью растворяется, не выделяясь при кристаллизации, образуя пересыщенный твердый раствор циркония в алюминии.

3. Предел прочности прутков составляет 119–144 МПа, пластические характеристики – 16–38 %. Прочность образцов из проволоки находится в интервале 159–245 МПа, пластические характеристики около 2 %.

4. Прутки и проволока с минимальным содержанием железа характеризуются более низкими прочностными свойствами, что объясняется существенным уменьшением объемной доли железосодержащих фаз.

5. В прутках и проволоке из сплава с максимальной концентрацией железа на верхнем уровне (0,25 масс. %), достигается максимальное упрочнение, что связано с увеличением объемной долю железистых фаз почти в два раза по сравнению с остальными сплавами.

6. Для прутков значения удельного электрического сопротивления находятся в интервале 0,0262–0,0317 Ом·мм^2/м, для проволоки – 0,0289–0,0310 Ом·мм^2/м. Совместное снижение концентрации железа и циркония обеспечивает более низкие значения удельного электрического сопротивления, но больший вклад вносит изменение содержания циркония. Проволока из сплава с пониженным содержанием железа и циркония (образец № 6) имеет минимальное значение УЭС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сидельников С. Б., Довженко Н. Н. Загиров Н. Н. Комбинированные и совмещенные методы обработки цветных металлов и сплавов: монография. М.: МАКС Пресс, 2005. – 344 с.

2. Исследование процесса совмещенной прокатки-прессования с одним приводным валком для сплава алюминия с редкоземельными металлами / Д. С. Ворошилов, С. Б. Сидельников, Н.Н. Довженко, и др.//Сборник научных трудов по материалам международно-практической конференции «Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте 2011». Том 3. Технические науки. – Одесса: Черноморье, 2011. С. 28–32.

3. Исследование структуры металла и оценка свойств опытных образцов из сплава системы Al–РЗМ, полученных совмещенными методами литья и обработки давлением / С. Б. Сидельников, Н.Н. Довженко, Д. С. Ворошилов и др. // Вестник МГТУ им. Г. И. Носова. 2011. № 2. С. 23–28.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ SC, ZR И HF НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

В. М. Скачков, С. П. Яценко

ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Алюминиевые сплавы модифицируют для измельчения макрозерен, уменьшения размеров первично кристаллизующихся выделений и входящих в эвтектики фаз, а также изменения формы хрупких и легкоплавких включений. Скандий признанно является сильным модификатором зернистой структуры алюминиевых сплавов. Перед кристаллизацией сплава образуются микрокристаллы Al_3Sc, они имеют кристаллическую решетку $L1_2$ в полном соответствии с решеткой алюминия. Это определяет высокую эффективность модифицирующего действия Sc. Реальный размер зародыша в виде частицы Al_3Sc меньше 1,8 мкм [1]. Модифицирующее действие скандия проявляется при меньших концентрациях в присутствии Zr, а зародышами зерен алюминия служат частицы твердого раствора Zr в фазе Al_3Sc. Цирконий в системе Al-4Mg-Sc-Zr может замещать в фазе Al_3 (Sc, Zr) до 50 % Sc, а атомы скандия могут замещать до 20 % атомов Zr [2]. Частицы этой фазы имеют такую же кристаллическую решетку ($L1_2$), как и частицы Al_3Sc, и сохраняют способность быть активными центрами кристаллизации зерен твердого алюминиевого раствора. Гафний в алюминиевых сплавах оказывает более сильное рафинирующее действие по сравнению с Zr, что объясняется его более выраженными металлическими свойствами, кроме этого, Hf является хорошим поглотителем тепловых нейтронов. В результате легирования проявляется повышенная усталостная прочность материалов из таких сплавов, что позволяет заготовкам из них выдерживать более высокие скорости деформации и нагрузки, включая возможность экструдирования сплавов при более высоких температурах и более высоких скоростях экструзии [3].

В ИХТТ УрО РАН разработан и проверен инжекционный метод проведения высокотемпературных обменных реакций для синтеза алюминиевых лигатур и сложных алюминиевых сплавов. Прямой металлургический выход Sc, Zr и Hf из солевой смеси в расплав алюминия составляет 60–95 % в зависимости от условий и целей эксперимента. Метод инжекции успешно испытан в промышленных печах ОАО «КУМЗ», были получены скандийсодержащие алюминиевые сплавы.

Воздействуя на сплавы термически или механически, можно изменить свойства, размер зерна и форма интерметаллических включений. Быстрая скорость охлаждения сплава способствует переходу в микрогетерогенное состояние в результате спонтанного диспергирования структурных составляющих, кроме того, важна температура перегрева расплава. Особенностью высокой скорости охлаждения является расширение области первичной кристаллизации твердого раствора Al [4]. При небольших концентрациях РЗМ они полностью входят в состав α-Al и сохраняются там до полного охлаждения. При недостаточно быстром охлаждении для повышенных концентраций РЗМ могут образовываться грубые первые кристаллы фаз Al_3M. В этом случае наблюдается снижение их концентрации в твердом растворе алюминия. Образующийся интерметаллид как бы «высасывает» из расплава легирующую добавку, и образовавшийся после кристаллизации α-твердый раствор алюминия лишается упрочняющего воздействия. Само же ИМС сильно увеличивается в размере, приобретает округлую или вытянутую форму и также теряет твердость.

В экспериментах слитки легированного сплава плавили, нагревали до заданной температуры и охлаждали с различной скоростью – от 1 до 10^4 градусов К в секунду. Снятие капель расплава на охлажденную жидким азотом медную пластину проводили при различных температурах. Микросъемка и оценка состава локальных областей сплава проведена на электронном сканирующем микроскопе JSM-6390LA (JEOL-Япония) с энергодисперсионным рентгеновским анализатором (EDS), микротвердость

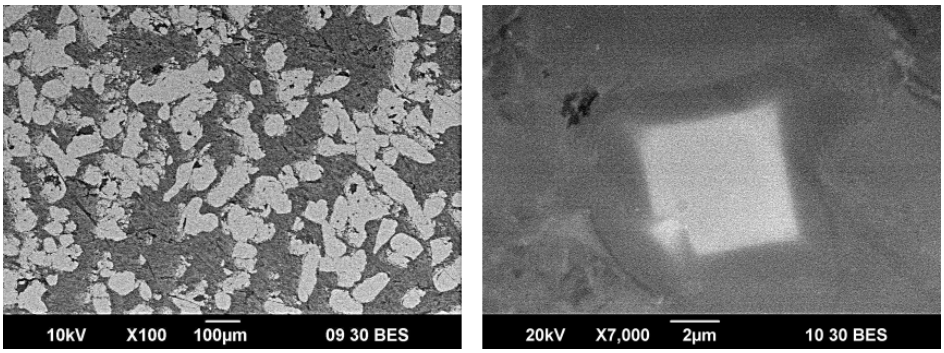
по Виккерсу определяли на микротвердомере ПТМ-3, нагрузка на пирамидку составляла во всех случаях 50 г, оценочные данные усреднены по 5–7 определениям.

По результатам измерений просматривается четкая зависимость увеличения микротвердости сплава с ростом скорости охлаждения (табл. 1). На рис. 1 показано изменение размера и формы интерметаллидов Al_3Sc – медленное охлаждение с использованием центрифугирования для отделения крупных ИМС приводит к увеличению размеров включений до 100 мкм, в то время как закалка способствует формированию кубических ИМС без образования дендритной структуры. Нагрев расплава до 800 и 900 °С и увеличение содержания легирующего элемента приводят к переходу на дендритную форму роста алюминидов с узкими тонкими ветвями длиной 10–30 мкм и формированием вторичных полиэдрических образований. При этом наблюдается равномерное распределение и рост ИМС по всему объему расплава.

Таблица 1

Влияние скорости охлаждения на микротвердость Al–2 %Sc лигатур

Порядок скорости охлаждения, К/с	Микротвердость, ГПа
10	3–4
100	5–6
1000	7–8



а *б*

Рис. 1. Микрофотографии включений ИМС лигатуры Al-2 %Sc, полученной при условиях: *а* – центрифугирование из расплава, *б* – закалка

Отмечено увеличение микротвердости Al-матрицы с увеличением микротвердости ИМС (рис. 2). Распад твердых растворов с образованием вторичных дисперсоидов начинается ниже 500 °С. Температура эвтектики Al-Sc сплава только на 1 °С ниже точки плавления алюминия и имеет состав 0,47 % Sc (0,38 ат. % Sc). Растворимость Sc в твердом Al при эвтектической температуре равна 0,34 %, при 600 °С снижается до 0.23 %. Размер зародыша в виде частицы Al_3Sc меньше 1,8 мкм, а дисперсоид Al_3Sc, образующийся путем вторичного выделения, имеет размерность <10 нм и полностью когерентен алюминиевой матрице, что еще более улучшает механические свойства. Полученная в неравновестных условиях (закаленная в жидком азоте) Al–2,012 %Sc лигатура с микротвердостью 4,85 ГПа после отжига (550–600 °С) приобрела микротвердость 5,40 ГПа, т.е. увеличилась более чем на 10 %.

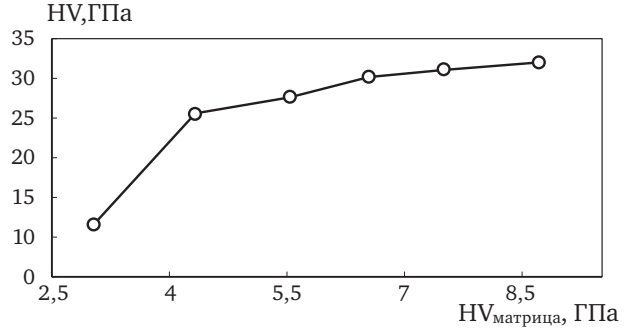
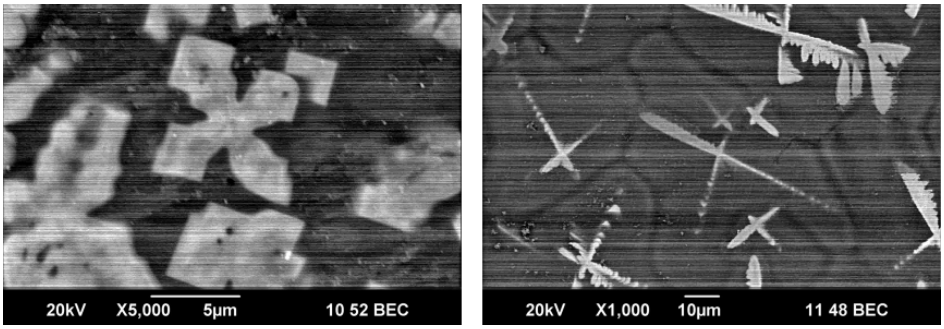


Рис. 2. Зависимость микротвердости Al-матрицы от микротвердости ИМС



а *б*

Рис. 3. Микрофотографии включений ИМС выделенных из лигатур, мас. %:
а – расплава Al–4,9 %Sc–2,53 %Zr; *б* – Al–1,8 %Sc–2,77 %Zr–1,9 %Hf

С введением в алюминиевый сплав кроме скандия более дешевых модификаторов циркония и гафния прослеживается усложнение структуры образующихся ИМС (рис. 3), что не может не повлиять на прочностные и другие свойства. Согласно зависимости, предложенной Дархеном и Гурри (близость размеров атомных радиусов и электроотрицательности сплавляемых компонентов способствует образованию обширных областей твердых растворов) можно предположить об усилении механических свойств легких алюминиевых сплавов.

Исследование сплавов, содержащих индивидуально Sc, Zr, Y и Hf и их смесей различного состава показывает увеличение микротвердости полученных материалов с уменьшением порядкового номера элемента и сложности компонентного состава (рис. 4).

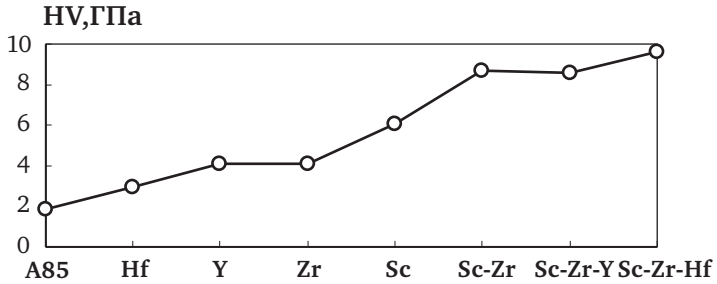


Рис. 4. Зависимость микротвердости сплавов от их состава

Выводы

Разработан и проверен процесс инжекции технологических порошков в жидкий алюминий и его сплавы. Метод инжекции позволяет сократить технологию приготовления многокомпонентных сплавов и получить лучшее распределение легирующих присадок, а также осуществить более эффективную очистку от примесей.

Механическое воздействие при определенных скоростях позволяет получать заданные размеры частиц ИМС в алюминиевом расплаве. В отстойных центрифугах возможны очистка от взвешенных примесей, а также выделение включений в малую область осадка уже при скоростях вращения 1000 об./мин. В зависимости от исходного содержания в сплаве легирующих компонентов температуры перегрева и скорости охлаждения размер и форма ИМС различна.

Работа выполнена при финансовой поддержке программ Президиума УрО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Захаров В. В. Влияние скандия на структуру и свойства алюминиевых сплавов.– Металловедение и термическая обработка металлов, 2003, № 7. С. 7–14.

2. Белов Н.А., Алабин А. Н. Перспективные алюминиевые сплавы с добавками циркония и скандия.– Цветные металлы, 2007, № 2. С. 99–106.

3. Полмеар Я. Легкие сплавы: от традиционных до нанокристаллов. М.: Техносфера, 2008. – 464 с.

4. Белов Н. А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. М.: Изд.Дом МИСиС. 2010. – 511 с.

ПРОИЗВОДСТВО АЛЮМИНИЙ-ХРОМ-ВАНАДИЕВЫХ ЛИГАТУР

В. Ю. Бажин, Я. И. Косов, М. Б. Гейликман, Э. А. Волыхин

Национальный Государственный Минерально-сырьевой Университет «Горный»,
г. Санкт-Петербург, Россия

Аннотация

Лигатуры на основе алюминия и ванадия нашли свое применение для производства изделий из высокопрочных титановых сплавов. Известно также использование хрома в качестве легирующей добавки в алюминиевые сплавы. Представляет научно-технический интерес изучение структуры алюминиевых сплавов Al-Cr-V для получения заготовки с механическими свойствами равнозначными свойствам, легированных сталей.

В настоящее время в отраслях автомобилестроения и машиностроения активно идут поиски альтернативной замены стальных деталей на более легкие из цветных металлов, которые, в первую очередь, связаны с использованием титановых и алюминиевых сплавов с высокими механическими характеристиками и антикоррозийной стойкостью.

В современных технологиях производства высокопрочных сплавов используют уникальные физико-химические свойства хрома и ванадия. Хром добавляют к алюминиевым сплавам для устранения негативного влияния железа. Лигатуры на основе алюминия и ванадия нашли свое применение для производства изделий из титановых сплавов в авиастроении. Степень изученности совместного влияния хрома и ванадия на структуру и свойства алюминиевых сплавов является низкой [1]. Представляет научно-технический интерес исследование структуры алюминиевых сплавов системы Al-Cr-V с получением сложных комплексных интерметаллических соединений для производства заготовки с механическими характеристиками, равнозначными свойствам легированных сталей.

Из ранее проведенных исследований [2] известно, что на диаграмме состояния Al-Cr со стороны алюминия в результате перитектической реакции образуется твердый раствор с содержанием 0,8 % Cr из Cr_2Al_7 и жидкости с 0,35 % Cr при 661,4 °C.

Ванадий добавляют в алюминиевые сплавы с целью измельчения зерен, что способствует повышению температуры рекристаллизации. В научной литературе практически нет данных по взаимодействию ванадия с хромом и алюминием и не описаны тройные диаграммы Al-Cr-V. В работе [3] изучено образование зародышей алюминиевого твердого раствора на фазе $Al_{10}V$. Фаза $Al_{10}V$ появляется в результате перитектического превращения при 735 °C с участием фазы Al_6V. Упрочняющее старение пересыщенных сплавов системы Al-V (полученных методом закалки из жидкого состояния) происходит только при повышенных температурах [1]. Добавки ванадия вызывают пресс-эффект в алюминиевых сплавах, но он по величине невелик и может быть обнаружен лишь при определенных режимах обработки. Снижение пластичности вызывается появлением большого количества частиц фаз, содержащих ванадий. Ванадий, в основном, повышает модуль упругости алюминия [4].

Синтез алюминиевых лигатур может быть осуществлен восстановлением углеродом оксида ванадия вместе со сплавом алюминий–хром, который протекает по схеме в условиях среднего вакуума:

$$2V_2O_5 + 4Al{\cdot}Cr + 5C \rightarrow 4Al{\cdot}Cr{\cdot}V + 5CO_2$$

Углерод использовали в виде сажи (–45 мкм), который выполняет роль восстановителя, а алюминий – коллектора. Эндогенный процесс восстановления протекает в объеме матрицы – алюминия, что обеспечивает получение тонкодисперсной гомогенной лигатуры с равномерным распределением интерметаллидов алюминия (Al_6V, Al_3Cr, Al_7Cr_3V или др.) по всему объему матрицы.

Исследование проводили на установке, состоящей из шахтной электропечи, герметичного стального реактора, термопары, вакуумного насоса, баллона с аргоном и пульта управления печи. В качестве исходных материалов использовали тонко измельченный оксид ванадия, металлическую стружку из хрома, углерод в виде сажи, отходы марганца, алюминий высокой чистоты А99.

Шихту после тщательного перемешивания предварительно переплавляли. Исходные компоненты помещали в фарфоровые тигли, которые располагали в герметичном реакторе и нагревали при температурах 900–1250 °С. После выдержки в заданном диапазоне температур в течение одного часа в условиях среднего вакуума (50 Па < Р < 80 Па) продукты взаимодействия охлаждали, отмывали и получали синтезированную лигатуру, которую исследовали на растровом и оптическом микроскопах после шлифовки образцов.

Приведены результаты исследования синтеза алюминиевых лигатур, содержащих хром, ванадий и марганец (табл. 1).

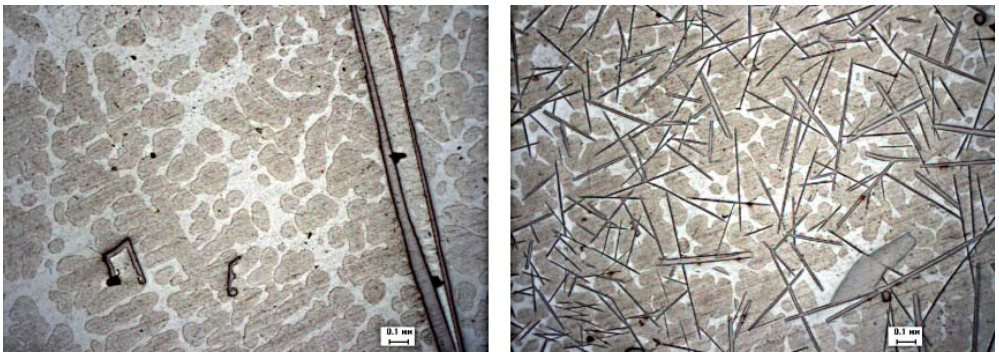
Таблица 1

Основные результаты синтеза алюминиевых лигатур

№	Масса углерода, масс. %	Шихта / металл	Легирующий компонент	Т, °С	Содержание элемента в лигатуре, %					
					Al	Cr	Mn	V	Fe	Mg
1	5	1,7	Cr	920	95,0	1,24	0,06	0,80	0,07	0,002
2	10	1,7	Cr	950	94,5	1,47	0,07	1,21	0,07	0,002
3	12	1,7	Cr	970	94,0	1,67	0,08	1,41	0,06	0,001
4	15	1,7	Mn+Cr	990	93,0	1,85	0,09	1,84	0,07	0,002
5	20	1,7	Mn+Cr	1010	92,0	2,60	0,75	2,82	0,07	0,002

После восстановления оксида ванадия углеродом температуру в печи снижали до 1000 °С и полученный расплав смешивали со сплавом Al-Cr. Наиболее высокая концентрация ванадия в лигатуре наблюдается при использовании в качестве восстановителя мелкодисперсного углерода с марганцем. Интерметаллиды в лигатуре состава Al_6V, а также $Al_{6,2}V$–$Al_{6,7}V$ синтезируются в форме, приближенной к прямоугольной форме и в центре наблюдается пространство, заполненное материалом матрицы состава,%: Al – 92–95, Cr – 1,2–2,6 и V – 0,6–2,9 (рис. 1).

В центральной части образца № 5 в интерметаллидах наблюдается свободное пространство, заполненное материалом матрицы, содержащей 0,3 % марганца и 1,5 % хрома. Добавки соединений ванадия в исходную шихту способствуют образованию отдельных дендритов из Al_6V. В случае наличия при загрузке повышенного содержания хрома, в первую очередь, синтезируются игольчатые кристаллы, состоящие из Al_7Cr_3V и Al_3CrMn_6 (рис. 1).



а *б*

Рис. 1. Микроструктура лигатуры Al–Cr–V для образца № 4: *а* – (×100); *б* – (×1000)

Исследование процесса получения алюминиевых лигатур с различным уровнем легирующих добавок показало, что другие интерметаллиды хрома и марганца (Al_3CrMn_6) эндогенно синтезируются в прямоугольной форме. Наличие неравновесных фаз $Al_{10}Cr_2$ снижает скорость перехода в равновесное состояние. Частицы Al_7Cr_2

являются зародышами кристаллов алюминия при переохлаждении лишь на несколько градусов, но при этом модифицирующий эффект хрома незначителен, поскольку он легко растворяется и создает в алюминиевой матрице устойчивые эвтектики Al-Cr.

При изменении состава основных компонентов сплава (железа, кремния), легирующих добавок, подбора различных режимов процесса (температуры, частоты перемешивания и др.) можно заранее прогнозировать технологические и рабочие характеристики синтезируемых лигатур на основе алюминия. В первую очередь, это связано с тем, что поверхности эндогеннообразованных интерметаллидов свободны от примесей и обладают повышенной активностью, при этом образуются металлические материалы с высокими технологическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мондольфо Л. Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Металлургия. М., 1979. 38–40, 564 с.

2. Напалков В. Н. Легирование и модифицирование алюминия и магния. В. Н. Напалков, С. В. Махов. М.: Изд. МИСиС, 2002. 366 с.

3. Солнцев Ю. П. Металловедение и технология металлов. Ю. П. Солнцев, В. А. Веселов // Металлургия. М., 1988. 222 с.

4. Фридляндер И. Н. Материаловедение алюминия и его сплавов / Металлургия. М., 1971, 288 с.

ОСОБЕННОСТИ ВХОДНОГО КОНТРОЛЯ МОДИФИЦИРУЮЩИХ АЛЮМИНИЕВЫХ ЛИГАТУР

И. Л. Федотов, Д. С. Ульянов

ООО «СТРОЙБИС», г. Москва, Россия

Измельчение структуры алюминиевых сплавов в результате ввода в расплав перед кристаллизацией модифицирующих алюминиевых лигатур позволяет улучшить литейные свойства (повысить жидкотекучесть и уменьшить склонность к горячеломкости), повысить технологическую пластичность при обработке давлением и улучшить механические и эксплуатационные свойства конечной продукции.

Применение модифицирующих лигатур для улучшения структуры и механических свойств алюминиевых сплавов растет с каждым годом, начиная с середины 1960-х годов, после подтверждения возможности производства лигатуры Al–5 %Ti–1 %B в результате взаимодействия расплавленного алюминия с титан- и борсодержащими фтористыми солями по следующим реакциям [1]:

$$3K_2TiF_6 + 4Al \rightarrow 3Ti + 4\,AlF_3 + 6KF \quad (1)$$

$$2KBF_4 + 3Al \rightarrow AlB_2 + 2AlF_3 + 2KF \quad (2)$$

$$3K_2TiF_6 + 6KBF_4 + 10Al \rightarrow 3TiB_2 + 10AlF_3 + 12KF \quad (3)$$

Эта лигатура содержит дисперсные интерметаллидные частицы TiB_2 и $TiAl_3$ микронных размеров, которые вводятся в жидкий алюминиевый сплав и обеспечивают эффективное измельчение зерна слитка при кристаллизации за счет многократного увеличения центров зарождения и роста первичных кристаллов твердого раствора на основе алюминия. Чем меньше размер частиц диборида титана и алюминида титана и, соответственно, выше плотность и однородность распределения частиц в единице объема модифицируемого расплава, тем мельче размер зерна слитка после модифицирования при прочих равных условиях плавки и литья. Обычно размер столбчатых кристаллов слитка уменьшается с примерно 2500 до 200 мкм в результате модифицирования лигатурным прутком AlTi5B1, который обычно вводят в количестве 0,5–2 кг на тонну сплава. При этом форма кристаллов слитка после модифицирования близка к равноосной, что также способствует увеличению технологической пластичности деформируемых сплавов и позволяет повысить выход годной продукции.

В настоящее время в отечественном производстве алюминиевых полуфабрикатов наиболее широко используется модифицирующая лигатура AlTi5B1, в основном импортного производства, от разных производителей.

В практическом опыте промышленного применения модифицирующих лигатур и в проведении научно-исследовательских работ по этой тематике в РФ имеется некоторое отставание от ведущих производителей алюминиевой продукции. Так, общероссийский стандарт, регламентирующий параметры качества алюминиевых лигатур ГОСТ Р 53777–2010, был принят только в 2010 году [2]. Но и до сих пор входной контроль качества и приемку лигатур проводят на основании технических документов, самостоятельно разработанных на предприятиях, потребляющих модифицирующие лигатуры. В основном, лигатура подвергается визуальной оценке качества поверхности и поперечного излома прутка с целью выявления крупных дефектов, затем проводится металлографический качественный и количественный анализ микроструктуры методом световой микроскопии. Именно на стадии металлографического анализа зачастую разные потребители противоположно оценивают качество одной и той же лигатуры. В данной работе отмечены некоторые особенности контроля качества модифицирующих лигатур методами микроструктурного анализа с учетом технологических особенностей производства и применения лигатуры.

При металлографическом контроле микроструктуры необходимо учитывать, что технология производства модифицирующей лигатуры AlTi5B1 и некоторых

других лигатур значительно отличается от традиционных методов плавки и литья алюминиевых сплавов. Плавка проводится при высоких температурах, часто выше 1000 °С, при интенсивном перемешивании расплава с большим количеством флюсовых и металлосодержащих солей, что приводит к наличию в лигатурных сплавах различных дефектов литейного происхождения таких, как неметаллические нерастворимые включения, оксидные плены и остатки химических солей, используемых при приготовлении лигатур. Фактически такие дефекты в том или ином количестве присутствуют в лигатурах всех известных производителей.

При входном металлографическом контроле обычно анализируют следующие параметры микроструктуры:

1. Средний размер интерметаллидной фазы диборид титана TiB_2 должен быть не более 2–3 мкм при объемной доле таких частиц не менее 90–95 %.
2. Средний размер интерметаллидной фазы алюминид титана $TiAl_3$, должен быть не более 50–100 мкм, при объемной доле таких частиц не – менее 90–95 %.
3. Объемная доля частиц интерметаллидов TiB_2 и $TiAl_3$, превышающих указанные размеры, не более 5–10 %.
4. Объемная доля неметаллических включений или агломератов частиц размером более 100 мкм – до 5 %.

Понятно, что чем меньше размеры частиц интерметаллидных фаз и, соответственно, выше плотность распределения их по объему, тем выше модифицирующая способность данной лигатуры измельчать зерно слитка. Следует отметить, что в лигатурах, полученных с использованием галоидных солей, как источника B и Ti, интерметаллидные фазы, в основном, имеют форму, близкую к равноосной, размер частиц TiB_2 в лигатурном прутке очень редко превышает 2 мкм, а размер частиц $TiAl_3$, в основном, около 50 мкм. Более крупные размеры частиц интерметаллидов свойственны лигатуре, произведенной с применением металлического титана. Чем больше доля металлического титана в исходной шихте, тем выше температура расплава, необходимая для его полного усвоения и тем крупнее размеры частиц TiB_2 и $TiAl_3$ при обычных скоростях кристаллизации. При этом алюминид титана часто приобретает игольчатую или пластинчатую форму, достигая размеров в 150–500 мкм, а диборид титана остается, в основном, равноосным с размером около 3 мкм.

Следует отметить, что скорость растворения частиц $TiAl_3$ в струе алюминия при температуре 700–740 °С достаточно велика и составляет около 40 мкм/мин. [3]. Поэтому при модифицировании следует учитывать исходный размер частиц $TiAl_3$ в лигатурном прутке и время прохождения расплава алюминия от точки ввода лигатуры до кристаллизатора.

В последнее время все большее распространение получил метод ввода лигатурного прутка в струю металла непосредственно перед кристаллизатором, минуя участок фильтрования расплава. Этот способ ввода лигатуры позволяет повысить эффективность модифицирования благодаря исключению таких причин ослабления модифицирующей способности лигатуры, как уменьшение количества частиц диборида титана из-за осаждения на стенках металлотракта и на развитой поверхности пенокерамического фильтра, а также в результате выноса интерметаллидных частиц пузырьками газа при дегазировании. Такой способ ввода лигатуры позволяет уменьшить расход лигатурного прутка при модифицировании. Однако этот способ ввода модифицирования и обусловливает максимально высокие требования к качеству лигатурного прутка. Такой же высокий уровень качества требуется от лигатуры, использующейся в производстве фольги и другой продукции с высокими требованиями к качеству поверхности. Наличие крупных частиц интерметаллидных фаз, неметаллических включений и агломератов частиц в такой лигатуре считается недопустимым, являясь основной причиной появления дефектов в конечной продукции.

Следует отметить, что не все выявляемые при металлографическом анализе агломераты интерметаллидных частиц действительно представляют опасность как источники возникновения дефектов при последующей обработке давлением. На рис. 1 представлена микроструктура лигатурного прутка AlTi5B1 в продольном сечении с агломератами частиц $TiAl_3$, выявленных при входном контроле потребителя как недопустимые дефекты.

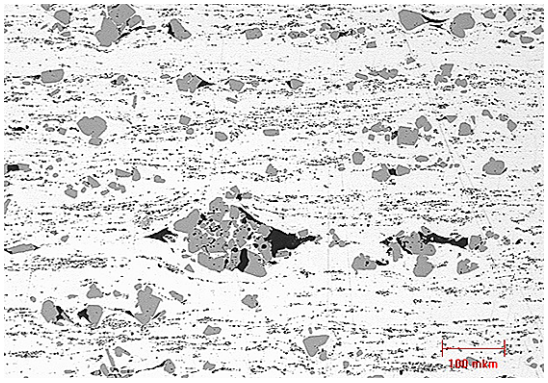


Рис. 1. Агломераты частиц фазы $TiAl_3$ в продольном сечении лигатурного прутка AlTi5B1 с пористостью деформационного происхождения

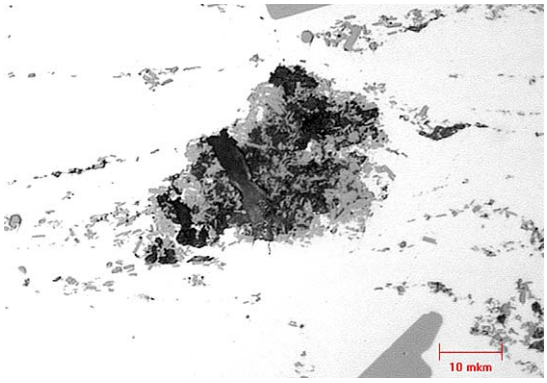


Рис. 2. Агломераты частиц TiB_2 в продольном сечении лигатурного прутка AlTi5B1

Вблизи крупных частиц $TiAl_3$ можно видеть пористость, образующуюся в результате локального разрыва металла вследствие неравномерного течения вокруг труднодеформируемых интерметаллидных частиц в процессе прокатки прутка с большими обжатиями. Следует признать, что такие скопления или агломераты частиц $TiAl_3$ не представляют опасности, так как образовались, по-видимому, в результате неоднородной деформации металла при прокатке прутка, при этом почти все частицы окружены матричным твердым раствором на основе алюминия. Несомненно, что такие агломераты частиц будут легко размываться струей металла при вводе лигатурного прутка в расплав с последующим растворением фазы $TiAl_3$ в алюминиевом расплаве.

Более опасными для качества конечной продукции могут быть агломераты частиц, показанные на рис. 2.

Возможно, на рис. 2 представлены скопления частиц TiB_2 и (или) $TiAl_3$ в контакте с окисными пленами или остатками не прореагировавших солей. Для более точной идентификации таких образований требуются дополнительные исследования методами локального фазового анализа.

В многочисленных, в основном, зарубежных исследованиях структурообразования в лигатурах системы Al-Ti-B отмечается, что агломераты диборидов титана сами по себе или вместе с оксидными включениями или остатками галоидных солей являются наиболее опасными дефектами лигатуры, выявляемыми при микроструктурном анализе. Эти дефекты при наследовании их структурой слитка могут быть причиной брака в производстве фольги, литографических пластин и другой продукции с высокими требованиями к качеству поверхности.

Следует отметить, что проблеме наличия агломератов частиц в лигатуре уделяется достаточно много внимания [3], однако недостаточно прямых доказательств наследования агломератов частиц структурой слитка и, тем более, сохранения их в процессе длительной последующей обработки до получения готовой продукции.

На рис. 3 показана макроструктура слитка ∅240 мм сплава 6063 после модифицирования лигатурой, показавшей ранее представленные результаты входного контроля.

При контроле макроструктуры в диаметральном сечении дефектов металлургического происхождения в виде неметаллических включений, пористости, кристаллов обедненного твердого раствора и др. по сечению темплета не выявлено. Структура темплета достаточно мелкозернистая, равномерная. В периферийной зоне размер зерна составляет ~ 140–170 мкм,

Рис. 3. Макроструктура диаметрального темплета от слитка ∅240 мм из сплава 6063

что соответствует 5000–3500 зерен/см^2, в центральной зоне размер зерна до 180 мкм, что соответствует ~ 3000 зерен/см^2.

Таким образом, результаты входного контроля модифицирующей лигатуры AlTi5B1 могут быть неоднозначными у разных потребителей из-за субъективности качественного и количественного металлографического анализа методом световой микроскопии, вытекающей из сложности анализируемой микроструктуры, т. к. различные элементы микроструктуры, дефекты литейного и деформационного происхождения имеют схожие по внешним параметрам признаки и поэтому трудноразличимы. Так, при металлографическом анализе трудно отличить деформационную пористость, образующиеся при прокатке с большими обжатиями, от неметаллических включений различного происхождения. При этом деформационная пористость не так вредна для сплава, как неметаллические включения.

Обычно в заводских технических спецификациях на легирующие и модифицирующие материалы не обозначена методика определения количественных параметров микроструктуры. Тем не менее, для статистически достоверного количественного металлографического анализа требуется при определении одного параметра микроструктуры проведение большого числа измерений (300–1000) на разных полях зрения анализируемого образца.

Поэтому на сегодняшний день для определения качества модифицирующей лигатуры при входном контроле среди ведущих мировых производителей алюминиевых полуфабрикатов принято также проведение испытаний на определение модифицирующей способности лигатуры, позволяющих достоверно проверить способность лигатуры измельчать первичное зерно сплава. Обычно для этого проводятся сопоставительные лабораторные плавки исследуемого сплава в равнозначных условиях, по результатам которых анализируется макроструктура образцов до и после модифицирования.

На рис. 4 показаны результаты определения модифицирующей способности анализируемой лигатуры в лабораторных условиях на алюминии А7.

а *б*

Рис. 4. Макроструктура сплава А7 до- (*а*) и после модифицирования лигатурным прутком AlTi5B1 (*б*), ×5

Такие испытания позволяют напрямую определить, насколько эффективно удается уменьшить размер зерна слитка конкретного сплава и поэтому наиболее полно характеризуют потребительское качество поставляемой лигатуры.

Наследование сплавом дефектов лигатуры правильнее определять на образцах сплава после модифицирования.

Такой же подход следует применять к контролю качества модифицирующих фосфорсодержащих лигатур, использующихся для измельчения кристаллов первичного кремния в заэвтектических силуминах. Так как действие этих лигатур основано на увеличении центров кристаллизации первичного кремния на частицах фосфида алюминия, контролю подлежат количественные параметры микроструктуры фосфидных частиц (средний размер, распределение по размерам) и объемная доля дефектов литейного происхождения. На рис. 5 показана микроструктура сплава Al–18 %Si до- и после модифицирования лигатурой AlP3 из расчета на 0,01 % P в сплаве.

В отличие от лигатур AlTi5B1 и AlP3, другую достаточно широко используемую модифицирующую лигатуру, AlSr10, можно анализировать при входном контроле только на соответствие фактического химического составов заявленным значениям

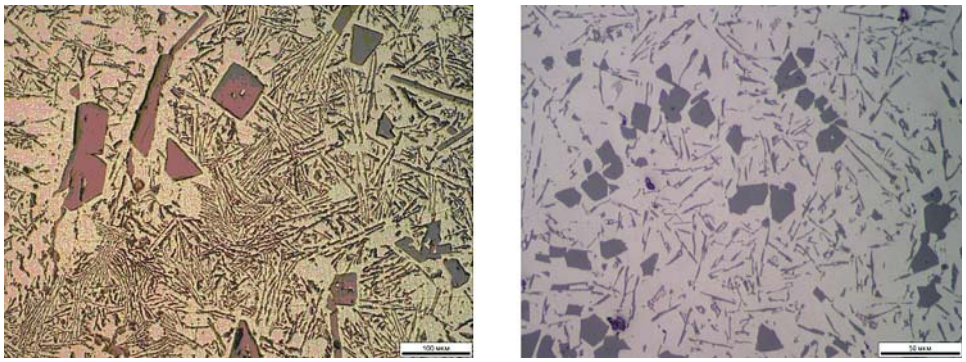


Рис. 5. Микроструктура сплава Al-18 %Si до и после модифицирования лигатурой AlP3 из расчета на 0,01 % P в сплаве

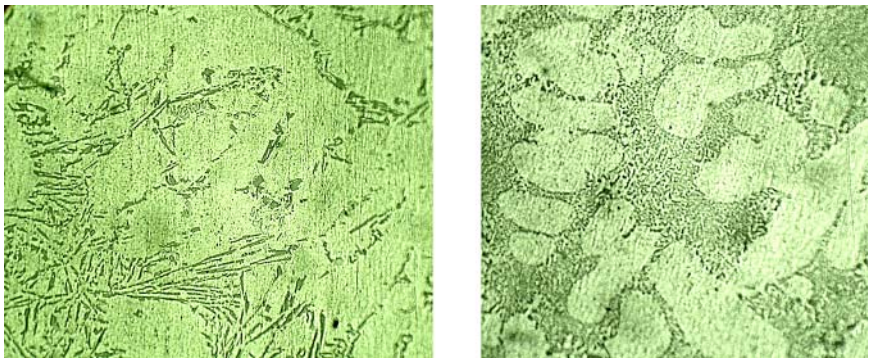


Рис. 6. Микроструктура детали «труба впускная» из сплава АК9 до (*а*) и после модифицирования лигатурой AlSr10 (*б*), ×500

и на содержание нерастворимых дефектов литейного происхождения. Эта лигатура используется для модифицирования эвтектики в силуминах благодаря действию растворенного стронция, ограничивающего рост кристаллов эвтектического кремния. Микроструктура сплава АК9 до и после модифицирования лигатурой AlSr10 в промышленных условиях при изготовлении детали «труба впускная» показана на рис. 6.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cibula A. 1949. The mechanism of grain refinement of sand casings in aluminium alloys, J. Inst. Metals, 76. p. 321

2. ГОСТ Р 53777–2010. Лигатуры алюминиевые. М.: «Стандартинформ», 2010.

3. Cooper P., Barber A., Review of the latest developments and best use of grain refiners, 2nd International Melt Quality Workshop, Prague, Czech Republic, 16–17th October, 2003.

ИНДЕКС ПЛОТНОСТИ КАК ПОКАЗАТЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ЛИТЬЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Т. А. Богданова[1], А. В. Чеглаков[1], Е. И. Куклин[1],
В. К. Шилкин[1], М. В. Кырмакова[1],Т. В. Стайнова[2]

[1] ООО КиК г. Красноярск, Россия

[2] ООО «Красноярский металлургический завод» г. Красноярск, Россия

В настоящее время в России сложилась практика определения содержания водорода в алюминиевых сплавах методом вакуум-нагрева ГОСТ 21132.1–98. Основным недостатком этого метода является длительность проведения анализа. Поэтому он не может использоваться в качестве экспресс-метода при оперативной корректировке технологии приготовления сплавов и литья изделий. Данная работа описывает опыт компании ООО «КиК» по использованию показателя индекса плотности металла (RPT-test), как метода качественной оценки содержания водорода в сплаве AlSi11, используемого для литья автомобильных колес под низким давлением. Термины и определения, использованные в данной работе – по ГОСТ 1639–93 «Лом и отходы цветных металлов и сплавов», ГОСТ 1583–93 «Сплавы алюминиевые литейные. Технические условия».

Введение

Основными факторами, определяющими технический уровень автотранспортного средства, являются материалы и конструкции, способные облегчить автомобиль, снизить потребление топлива, повысить экономический и экологический аспекты. Использование литых алюминиевых колес отвечает всем требованиям к современным автомобилям, кроме этого, радикально улучшает его внешний вид. Постоянное повышение качества автомобильных колес, отвечающих высоким требованиям потребителей – основная задача, решить которую необходимо дизайнерам, конструкторам и технологам предприятий.

Отечественный и зарубежный опыт металлургии алюминиевых сплавов показывает, что получение качественных сплавов при минимальных затратах на его производство имеет решающее значение в современных условиях рыночной экономики. Рафинирование расплавленных металлов предполагает процесс улучшения состава сплава путем удаления газообразных и твердых примесей из расплава. Принцип очистки алюминиевого расплава от вредных примесей заключается в его объемной проработке смесью рафинирующих газов на основе аргона, азота и хлора. В процессе проработки обеспечиваются благоприятные условия для протекания реакций между активными компонентами рафинирующей смеси и вредными примесями – водородом, неметаллическими примесями и так далее – путем создания максимальной разветвленной поверхности из газовых пузырьков внутри объема расплава. Высокие требования к технологии приготовления сплавов и литья колес устанавливают и высокие требования к оперативному контролю качества. Анализ индекса плотности металла позволяет дать оценку технологии на этапах приготовления сплава и литья изделий. Метод контроля индекса плотности сплавов успешно применен специалистами предприятия для решения ряда технологических задач. Обеспечение требований ГОСТ Р 50511 к структуре и уровню механических свойств колес, с одной стороны, и получение высоких технологических свойств сплава, с другой, требует системного и оперативного контроля качества металла. Это стало возможным с введением контроля индекса плотности расплавов. Учитывая особенности литья под низким давлением, были установлены граничные значения индекса плотности, обеспечивающие высокие качество и технологические свойства металла.

Методика эксперимента

1. Измерения содержания водорода в сплавах системы Al-Si реализованы на приборе модели 3VT (рис. 1).

2. На начальном этапе была установлена сопоставимость результатов содержания водорода в сплаве методами вакуум-нагрева ГОСТ 21132.1–98 и индекса плотности металла. Для этого были отобраны пробы металла в кокиль Ренсли и пробы для замера индекса плотности. Результат работы представлен на рисунке 2.

В ходе работы установлено, что разница значений плотности пробы металла, закристаллизованной на воздухе и под давлением 80 мбар – ориентировочный показатель содержания водорода в металле.

Рис. 1. Прибор для контроля индекса плотности 3VT

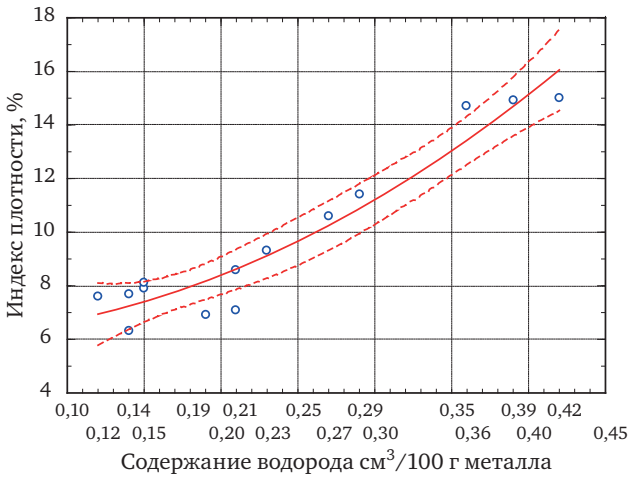


Рис. 2. Диаграмма рассеяния для значений индекса плотности % и содержания водорода $см^3$/100 г металла, по ГОСТ 21132.1–98

2,601 г/$см^3$ 2,213 г/$см^3$

Индекс плотности 14,7 %, содержание водорода по твердой пробе 0,38 $см^3$/100 г

2,579 г/$см^3$ 2,26 г/$см^3$

Индекс плотности 12,4 %, содержание водорода по твердой пробе 0,30 $см^3$/100 г

Рис. 3. Контрольные пробы индекса плотности с результатами плотности, индекса плотности и содержания водорода по ГОСТ 21132.1–98

3. Результаты замеров индекса плотности, содержания водорода методом вакуум-нагрева ГОСТ 21132.1–98 и портативным пибором Alspek H mini (Foseco) представлены на рисунке 4. Опытная работа совместно с фирмой Foseco по сходимости результатов анализа содержания водорода показала хорошую воспроизводимость результатов замеров тремя методами

Расположение кривой графика индекса плотности выше графиков по твердой пробе и прибором Alspek H mini объясняет, что метод индекса плотности оценивает чистоту металла, включая содержание водорода и окисных плен.

4. Оценку загрязненности металла окисными пленами проводили, используя известный метод зависимости величины зерна и чистоты металла [2]. Метод заключается в следующем: проба в виде цилиндра диаметром 60 мм и высотой 15 мм отливается в открытую изложницу. Поверхность пробы протравливают специальны-

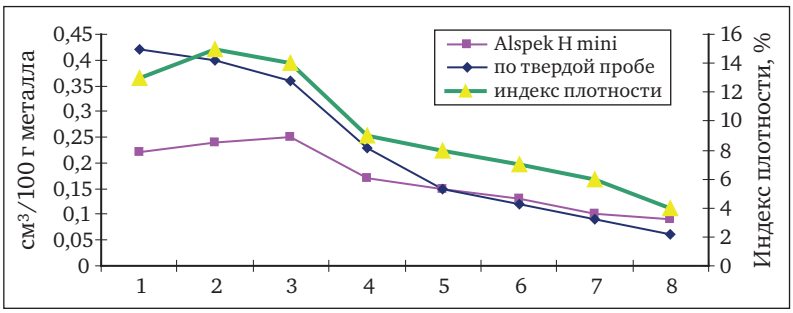


Рис. 4. Содержания водорода в металле и индекс плотности проб, методом вакуум-нагрева ГОСТ 21132.1–98 и электрохимическим сенсором прибора Alspek H mini

ми реактивами для выявления макрозерна. Крупнозернистая структура получается на пробах металла, мало загрязненного окисными включениями. Мелкозернистая структура свидетельствует о большем загрязнении металла оксидами. Эффект объясняется наличием в расплаве взвеси Al_2O_3 различной концентрации, которая в свою очередь, является центрами начала кристаллизации сплава (рис. 5). В настоящее время ведется работа по количественной оценке чистоты металла в отношении неметаллических включений.

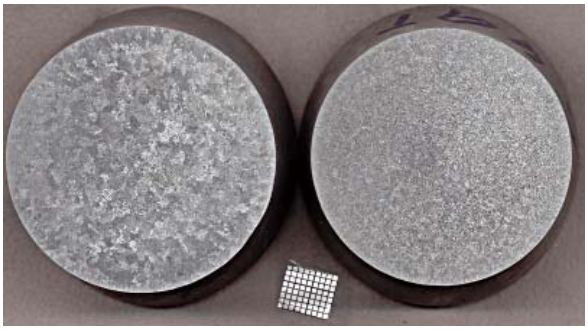


Рис. 5. Макроструктура проб металла с разным значениями индекса плотности – содержанием водорода и окисными пленами

Основные направления использования метода индекса плотности для решения технологических задач приготовления сплавов в условиях компании ООО КиК.

Ниже перечислены основные работы, проведенные технологами предприятия по установлению источников загрязнения металла неметаллическими включениями и водородом, и причин, приводящих к образованию пористости в отливках.

1. Используя метод индекса плотности было установлено, что при выплавке металла в индукционных тигельных печах превышение температуры расплава над температурой ликвидуса на каждые 10 °С приводит к насыщению водородом и изменению индекса плотности (рис. 6).

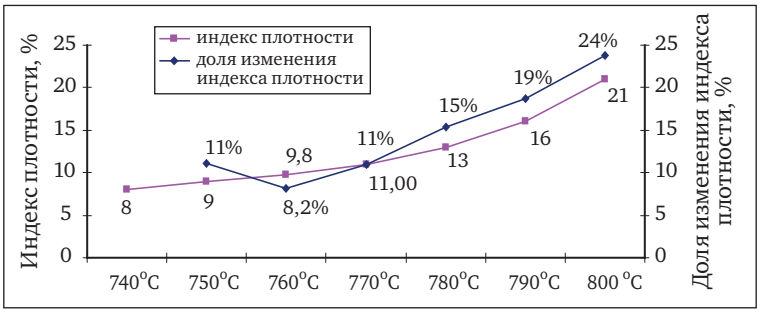


Рис. 6. Изменение индекса плотности сплава АК12 в зависимости от температуры расплава

2. В течение полугода проведен ряд работ по оценке влияния шихтовых материалов на содержание водорода. Установлено, что изменение доли отходов механической обработки литья от 0 до 100% приводит к повышению показателя индекса плотности металла в 5 раз – с 3 до 15% (рис. 7).

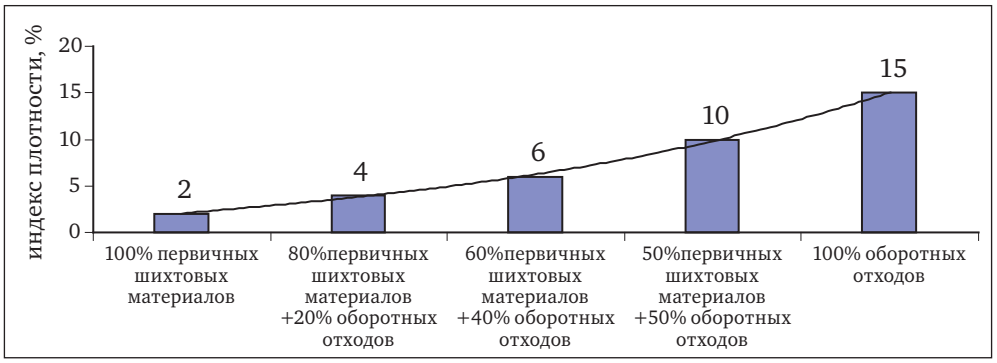


Рис. 7. Изменение индекса плотности сплава AlSi11 в зависимости от соотношения оборотных отходов и «освежения» в составе шихты

Выводы

Представленный опыт компании ООО «КиК» показывает возможность использования метода индекса плотности как достоверный и эффективный экспресс метод контроля чистоты расплава в производственных условиях, контроля соблюдения технологических параметров приготовления сплава и стабильности его физического состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Напалков В. И., Махов С. В. Легирование и модифицирование алюминия и магния. М.: изд-во «МИСИС», 2002. 375 с.

2. Фомин Б.А., Москвитин В. И., Махов С. В. Металлургия вторичного алюминия Москва «ЭКОМЕТ» 2004.

3. Золоторевский В.С., Белов Н. А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов. М.: изд-во «МИСИС», 2005. 376 с.

4. Алюминий: свойства и физическое металловедение: Справ. изд. Пер. с англ./ под ред. Хэтча Дж. Е. М.: Металлургия, 1989. 422 с.

ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СПЛАВОВ ПРИ ИХ МОДИФИКАЦИИ КАРБИД-КРЕМНИЕВЫМИ НАНОПОРОШКАМИ

В. А. Полубояров[1], *З. А. Коротаева*[1], *А. Н. Черепанов*[2], *А. А. Жданок*[1], *В. А. Кузнецов*[3], *Н. В. Степанова*[4], *LI Jian-wei*[5], *CHEN Mei-ling*[6], *GAO Hong*[6]

[1] Учреждение академии наук Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия

[2] Учреждение академии наук Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, г. Новосибирск, Россия

[3] ОАО «Центролит», г. Новосибирск, Россия

[4] НГТУ, г. Новосибирск, Россия

[5] East China University of Science and Technology, Shanghai, Китай

[6] Dalian Jiaotong University, Liaoning Dalian, Китай

Резюме

Для улучшения эксплуатационных характеристик обычного чугуна в расплав железа добавлялись наноразмерные порошки SiC с модифицированной поверхность. Исследовалась микроструктура, механические свойства, а также износостойкость. Механические свойства и износостойкость повысились в результате улучшения формы графита и изменения состава матрицы посредством добавления очень небольшого количества нанопорошков SiC (около 0,01 масс.%).

Введение

Как широко используемые традиционные материалы чугуны известны низкой точкой плавления, хорошими литейными свойствами, простой технологией плавления и низкой стоимостью, а также высокой износостойкостью, вызванной присутствием графита. Однако присутствие графита в матрице вызывает появление пустот или трещин из-за его более низкой прочности и жесткости, что разрушает целостность матрицы и ухудшает свойства в целом.

В последнее время было подтверждено на практике, что композиционные материалы, упрочненные металлом, имеют преимущества с точки зрения улучшения свойств материалов на основе железа. Метод порошковой металлургии когда-то использовался для получения композиционных материалов Fe-TiC благодаря преимуществам, связанным с превосходным качеством поверхности и прецизионностью изделий, но они представляли собой монолитные композиты, имеющие высокую стоимость и ограниченную форму и размер [1, 2]. С точки зрения применения, для улучшения поверхностной износостойкости деталей, Ванг и др. представили новый метод спекания чугуна для получения композиционных материалов с поверхностью, упрочненной металлом [3]. Материалы упрочнялись керамическими частицами только в поверхностном слое, в то время как по объему изделия сохраняли первоначальный состав и структуру, что обеспечивало их высокую жесткость и прочность. Кроме того, Ганс Бернс получил новый композиционный материал, упрочненный металлом методом горячего изостатического прессования (HIP), и сравнил его с обычным белым чугуном. Результаты экспериментов показали, что новый материал может применяться в условиях высокотемпературного износа, в коррозионной среде и при изготовлении изделий методом холодной объемной штамповки [4].

Обычные керамические частицы SiC имеют следующие преимущества: низкую стоимость, высокую прочность и износостойкость. Среди конструкционных материалов особый интерес представляют композиционные материалы состава содержащие металлы и частицы SiC. Однако при выборе матрицы основное внимание уделяется алюминию, посвящено очень небольшое число исследований металлической матрице [5–8]. С другой стороны, размер частиц SiC обычно составляет несколько микрон,

с количеством добавки 5 ~ 20% по объему. Хорошо известно, что наноразмерный материал обладает многими уникальными свойствами, так, добавление нанопорошков в металлическую матрицу может иметь непредсказуемые последствия. Однако исследования, касающиеся добавление нанопорошков в чугун, встречаются редко.

В данной статье рассматривается новая технология упрочнения чугуна посредством добавления наноразмерных керамических частиц с модифицированной поверхностью в небольшом количестве. Для получения упрочненных материалов используется метод литья. Приводится краткий анализ микроструктуры и механических свойств упрочненных чугунов, а также износостойкости.

1. Проведение экспериментов

1.1. Материалы

Модификатор получали совместной механической обработкой тугоплавких дисперсных частиц синтетического SiC и защитного металла в центробежной планетарной мельнице в инертной атмосфере. Механическая обработка в инертной атмосфере препятствовала окислению частиц. Защитный металл взаимодействовал с тугоплавкими частицами, плакировал их и препятствовал коагуляции, таким образом обеспечивал хорошую смачиваемость расплавом.

В качестве матрицы использовали серый чугун HT150, HT250 и чугун с шаровидным графитом QT500–7, которые обозначили соответственно H1, H2 и Q3. Состав матрицы представлен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав (% вес.) чугуна

Matrix	C	Si	Mn	P	S
H1 (HT150)	3,4~3,6	2,0~2,3	0,4~0,6	≤0,4	≤0,15
H2 (HT250)	3,1~3,3	1,6~1,8	0,7~0,9	≤0,25	≤0,12
Q3 (QT500–7)	3,6~3,9	2,0~2,8	0,6~0,8	≤0,1	≤0,04

1.2. Процесс приготовления

Процесс приготовления заключался в следующем: чугунную матрицу расплавляли в индукционной печи в вакууме при определенной температуре. Нанопорошки SiC с модифицированной поверхностью в количестве 0,01–0,1 масс.% и размером частиц $< 0{,}1$ мкм упаковывали в алюминиевую фольгу и заблаговременно помещали на дно разливочного ковша. Расплав металла заливался в ковш и гомогенизировался в течение приблизительно 5 минут; затем заливался в цилиндрическую песчаную форму размерами $\varnothing 30 \times 250$ мм. В таблице 2 представлены технические параметры материалов, упрочненных при литье.

Таблица 2

Материалы, упрочненные нанопорошками SiC

Материал	HT150			HT250				QT500–7			
	H11	H12	H13	H21	H22	H23	H24	Q31	Q32	Q33	Q34
Содержание нанопорошков SiC (% вес.)	0	0,1	0,4	0	0,01	0,05	0,1	0	0,01	0,05	0,1
Температура плавления	1450			1460				1480			
Температура разливки	1360			1390				1380			

1.3. Анализ микроструктуры

Микроскопическое исследование всех образцов осуществлялось методом оптической микроскопии и с использованием металлургического микроскопа Neophot-21. Образцы для металлографического исследования протравливались 4-процентным раствором этанола – HNO_3.

1.4. Механические испытания

Чтобы количественно оценить влияние содержания исследуемого SiC на его механические свойства, проводились испытания на определение временного сопротивления и твердости. Испытывались на твердость образцы с толщиной прямоугольного

сечения 30 мм × 20 мм × 10 мм с использованием прибора Брюнелля для определения твердости. Число твердости по Бринеллю измеряли с помощью шарика диаметром 10 мм с приложенной нагрузкой 30 кН. Образцы для испытаний на растяжение приготовлялись в соответствии со стандартами GB 6397–1986. Испытания на растяжение проводились с использованием разрывной машины марки «Инстрон». Для каждого представленного результата испытаний брали среднее значение, по крайней мере, по трем образцам, отобранным в одном и том же месте разливки.

1.5. Испытание на износостойкость

Испытания на износ проводились на установке для испытаний на износ MM200 в условиях смазки жидким смазочным материалом. В данных исследованиях применяли шлифовку кольцевого и рамного типа. Образцы устанавливали на верхний держатель, и сопряженная пара из стали T8 вращалась со скоростью 400 оборотов в минуту. Приложенная к образцам нагрузка составляла соответственно 50 Н, 100 Н, 150 Н, 200 Н и 300 Н. Время испытания на износ составляло 60 минут для каждого цикла. Потери в массе исследуемых образцов измеряли до и после каждого цикла; интенсивность износа рассчитывалась, исходя из средней потери массы после 3 циклов. Схема представлена на рис. 1. Поверхности после испытаний на износ исследовали с помощью растрового электронного микроскопа типа XL-30.

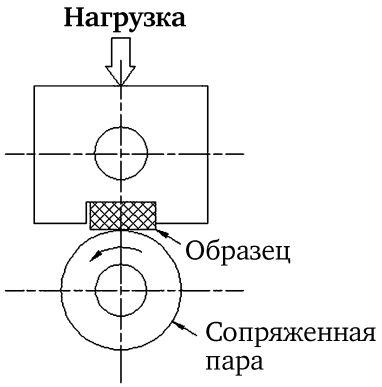
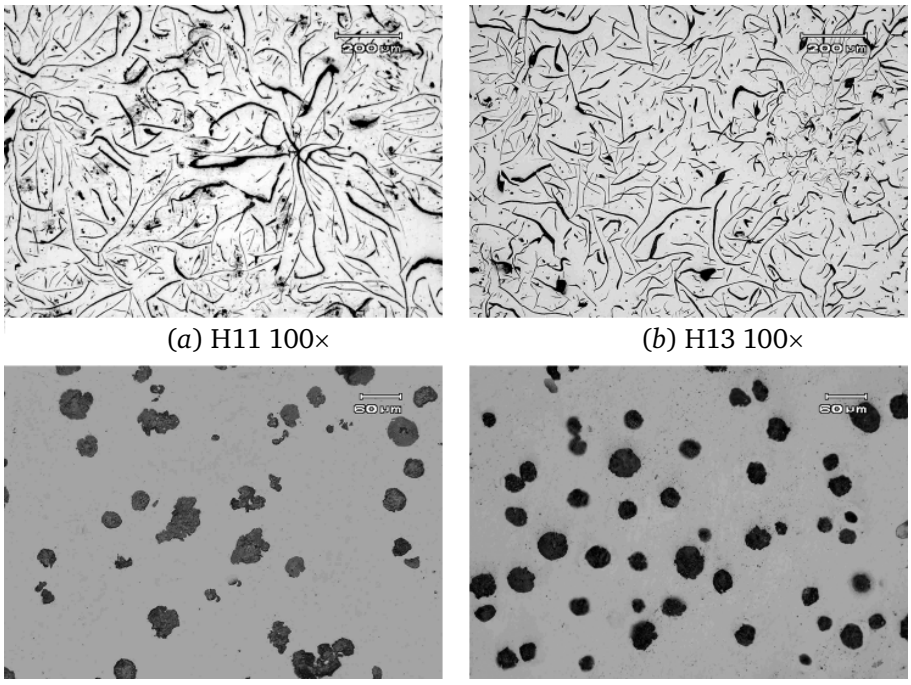


Рис. 1. Диаграмма рассеяния для значений индекса плотности % и содержания водорода см^3/100 г металла, по ГОСТ 21132.1-98

2. Результаты экспериментов

2.1. Микроструктура



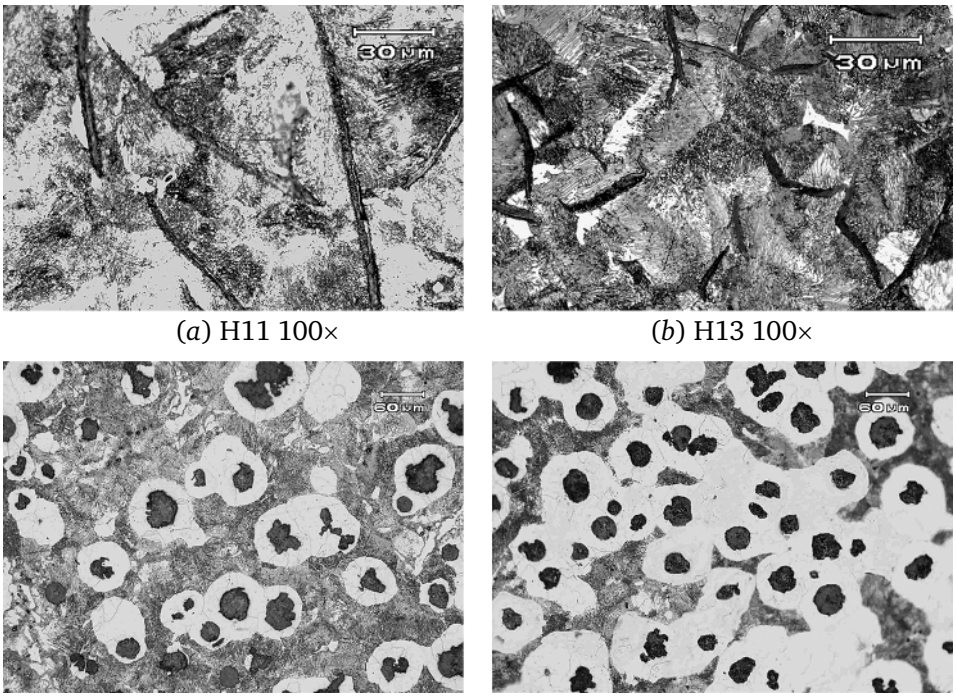
(*a*) H11 100× (*b*) H13 100×

(*c*) Q31 200× (*d*) Q34 200×

Рис. 2. Оптические микроснимки с различным содержанием нанопорошков SiC

В результате добавления нанопорошков SiC структура чугуна отличается морфологией графитовых включений. В то время как немодифицированный серый чугун имеет графитовые включения пластинчатой формы (рис. 2а), упрочненный образец

характеризуется более тонкими и короткими включениями графита хлопьевидной формы, чем немодифицированный образец (рис. 2b). Что касается упрочненного чугуна с шаровидным графитом, сферическая форма графита также улучшается благодаря меньшему радиусу, большему количеству и лучшей однородности (рис. 2c и 2d).



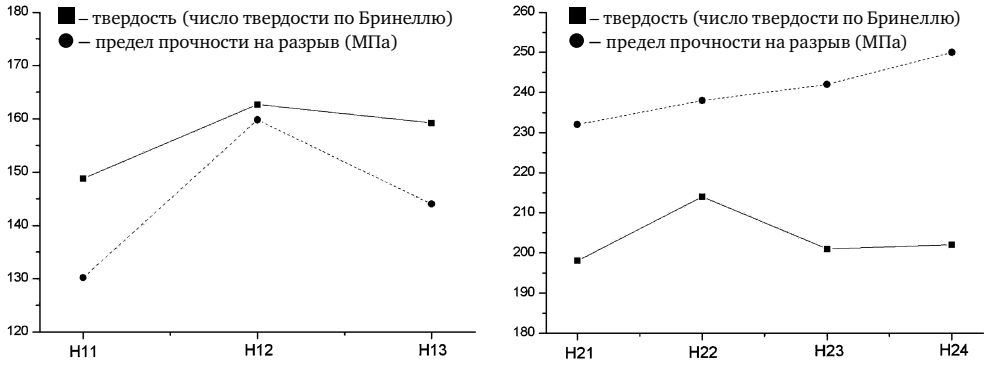
(*a*) H11 100× (*b*) H13 100×

(*c*) Q31 200× (*d*) Q34 200×

Рис. 3. Микроструктура матрицы с различным содержанием нанопорошков SiC (травление 4-процентным раствором этанола – HNO_3)

После травления 4-процентным раствором этанола-HNO_3 результаты измерения микроструктуры матрицы указывали на то, что содержание феррита в упрочненном HT150 уменьшилось, а содержание перлита увеличилось, в то время как упрочненный QT500–7 показал противоположный результат: повышенное содержание феррита и пониженное – перлита (рис. 3).

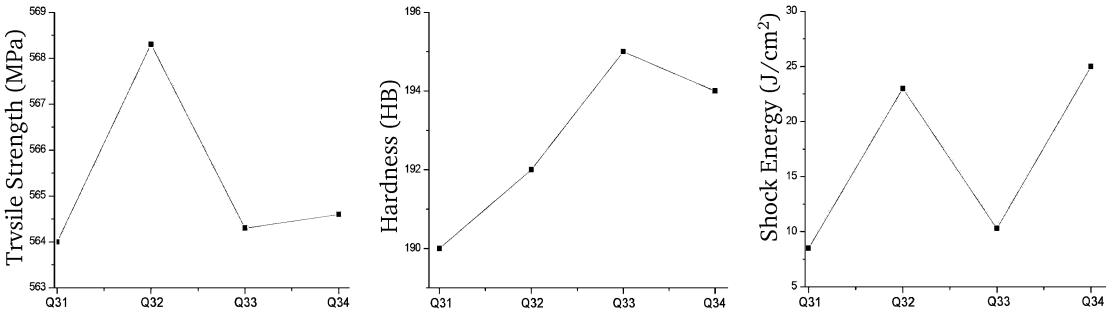
2.2. Механические свойства



(*a*) HT150 (*b*) HT250

Рис. 4. Механические свойства чугуна

На рис. 4 представлены механические свойства чугуна с различным содержанием нанопорошков SiC. При добавлении нанопорошков SiC предел прочности на разрыв и твердость увеличивались в разной степени. Когда добавляли 0,1 масс. % наноразмерного SiC, предел прочности на разрыв повышался на 22,7 и 8 % для HT150 и HT250 соответственно.



(*a*) (*b*) (*c*)

Рис. 5. Механические свойства чугуна с шаровидным графитом:
(*a*) предел прочности на разрыв; (*б*) твердость; (*c*) ударная энергия

Из данных рис. 5 видно, что предел прочности на разрыв и твердость QT500–7 незначительно увеличился, что указывает на то, что упрочняющее воздействие нанопорошков SiC на чугун с шаровидным графитом не было столь велико, как на серый чугун. Но ударная энергия упрочненных образцов повысилась соответственно на 170, 21 и 194%, что указывает на то, что ударная вязкость чугуна с шаровидным графитом значительно повысилась.

2.3. Износостойкость

2.3.1. Кривые износа

На рис. 6 представлены результаты исследования износа HT150 в условиях смазки жидким смазочным материалом. Для всех приложенных нагрузок объем износа H11 был наибольшим; объем износа H12 уменьшился соответственно на 10, 20, 69, 69, 78 и 71%, тогда как данные для H13 составляли соответственно 33, 40, 77, 75, 33 и 47%. При нагрузке менее 100 Н все образцы обнаруживали нормальные условия износа. При достижении нагрузки 150 Н объем износа H11 значительно возрос, что свидетельствует о неудаче. Для образцов H12 и H13 это явление не наблюдалось, пока нагрузка не достигла соответственно 250 и 200 Н. Результаты указывают на то, что добавление нанопорошков SiC повысило износостойкость HT150.

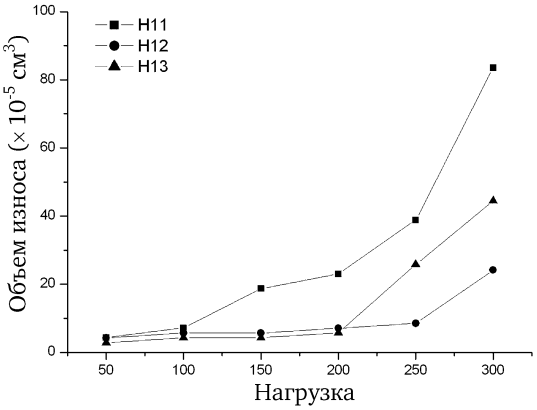


Рис. 6. Соотношение между объемом износа и нагрузкой для HT150 с различным содержанием нанопорошков в условиях смазки жидким смазочным материалом

На рис. 7 представлено соотношение между объемом износа HT250 и нагрузкой в условиях смазки жидким смазочным материалом. Такое же улучшение износостойкости можно наблюдать при всех нагрузках. Для одного и того же материала объем износа увеличивается с увеличением нагрузки; для одной и той же нагрузки объем износа уменьшается с увеличением содержания нанопорошков SiC. Среди всех образцов образец H24 с содержанием нанопорошка SiC 0,1 вес. % имел самую высокую износостойкость. При всех нагрузках объем износа H24 уменьшился соответственно на 80, 39, 57, 71, 71 и 59%.

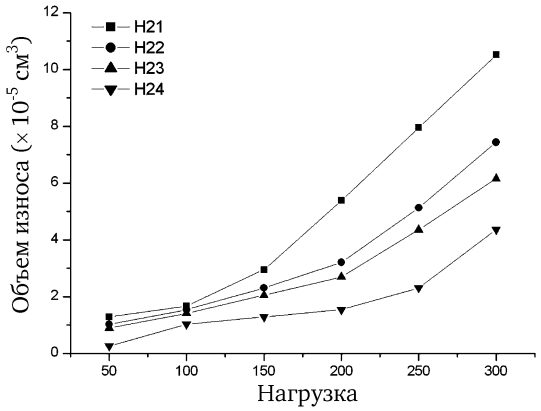


Рис. 7. Соотношение между объемом износа и нагрузкой для НТ250 с различным содержанием нанопорошков в условиях смазки жидким смазочным материалом

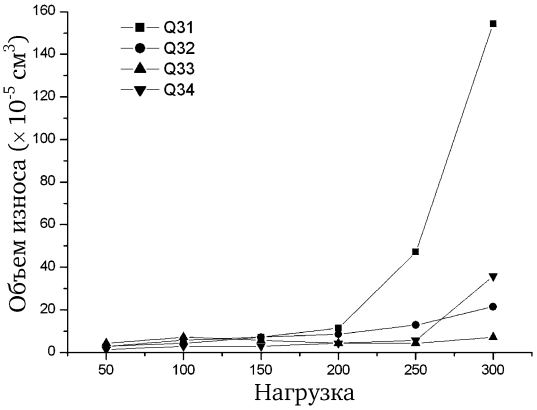
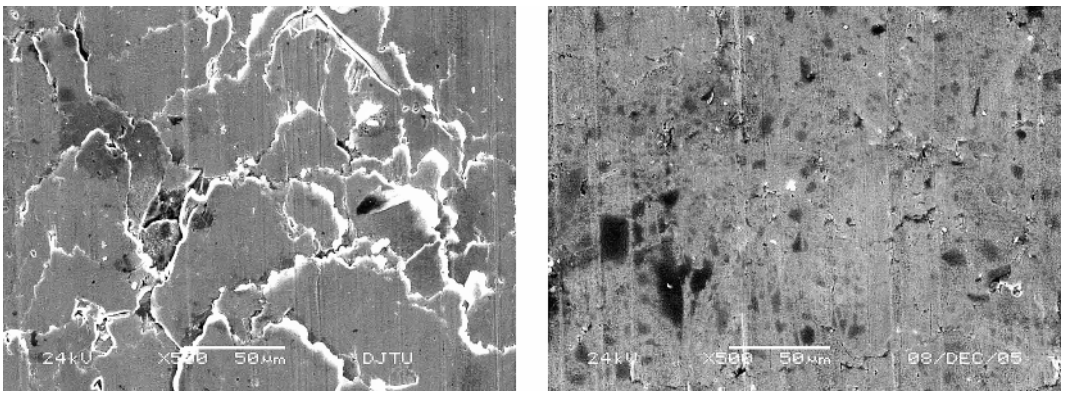


Рис. 8. Соотношение между объемом износа и нагрузкой для QT500–7 с различным содержанием нанопорошков в условиях смазки жидким смазочным материалом

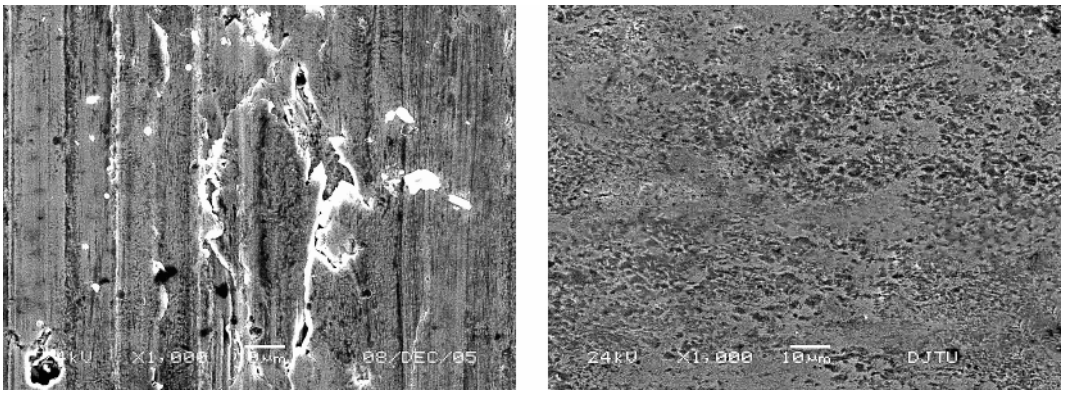
На рис. 8 показано соотношение между объемом износа QT500–7 и нагрузкой в условиях смазки жидким смазочным материалом. При достижении нагрузки 250 Н объем износа Q31 значительно увеличился, тогда как упрочненные материалы имели наилучшую износостойкость при всех нагрузках. Наименьший объем износа имел образец Q33, что указывает на лучшую износостойкость. При самой большой нагрузке 300 Н объем износа Q33 составлял только 23 % от износа Q31.

2.3.2. SEM изношенных поверхностей



(a) H22 (b) H12

Рис. 9. Морфология изношенных поверхностей H150 с различным содержанием нанопорошков SiC в условиях смазки жидким смазочным материалом



(*a*) Q31 (*b*) Q33

Рис. 10. Морфология поверхности QT500–7 с различным содержанием нанопорошков SiC в условиях смазки жидким смазочным материалом

При нагрузке 250 Н как исходный образец H11, так и упрочненный материал H12 подвергались износу абразивными частицами, как это показано на рис. 7 на SEM-изображениях поверхностей, подвергшихся износу. Следы износа образца H11 были глубже и шире (рис. 9а), чем у образца H12 (рис. 9б). Кроме того, на поверхности H11 появились удлиненные скопления, тогда как это явление было незаметно у упрочненного образца H12.

На рис. 10 показаны поверхности QT500–7 с различным содержанием нанопорошков SiC, подвергшиеся износу при нагрузке 250 Н. На поверхности Q31 появилось много более глубоких и широких дорожек, тогда как поверхность Q33 была очень ровной с очевидными рельефными полосками.

3. Обсуждение результатов

3.1. Улучшение формы графита

Благодаря использованию хорошо смачивающего металла в качестве протектора нанопорошки SiC легко поглощались под действием конвективных потоков и равномерно распределялись по объему расплава, являясь ядрами кристаллов. Так как введенные нанопорошки также активны из-за присутствия структурных дефектов, возникающих в результате обработки в центробежной планетарной мельнице, они эффективно воздействовали не толко на образование и рост кристаллов, но и на изменение морфологии графита. С другой стороны, нанопорошки SiC характеризуются высокой упругостью, лучшей стабильностью и высокой точкой плавления. При добавлении в расплавленный металл нанопорошки действуют как экзотические центры и увеличивают образующиеся графитовые ядра, что также способствует улучшению формы графита. Таким образом, можно сделать вывод, что нанопорошки SiC способствуют «созреванию», сокращают фазу свободного роста сферического графита в жидком состоянии и уменьшают возможность аберрации [9]. В результате улучшенный графит в чугуне уменьшает концентрацию напряжений, повышая целостность и прочность матрицы [10].

3.2. Изменение соотношения феррита и перлита

Как показано на рис. 3, соотношение феррита и перлита изменилось после введения нанопорошков SiC. Хорошо известно, что содержание перлита зависит от температуры переохлаждения, а образование перлитной структуры характерно для перегретого чугуна. Таким образом, изменение соотношения происходит, вероятно, в результате того, что введение нанопорошков SiC в качестве гетерогенной затравки кристаллизации жидких металлов приводит к изменению температуры переохлаждения [11].

3.3. Повышение износостойкости

В предыдущих исследовательских работах предполагалось, что повышение износостойкости происходит за счет частиц SiC, так как их количество и размер были больше. Контактируя с поверхностью износа, крупные и упругие частицы SiC выдерживали большую нагрузку и сокращали потери матрицы. Тогда как в данном случае мы относим повышение износостойкости не за счет самих нанопорошков SiC, а за счет измененной микроструктуры матрицы в результате использования нанопорошков SiC.

При введении нанопорошков SiC хлопьевидные частицы графита с тупыми концами становились тоньше и короче, что усиливало целостность матрицы. С другой стороны, с увеличением твердости уменьшалась деформация матрицы, и незначительная деформация могла компенсировать появление трещин, вызванное графитом, что также способствует сохранению целостности матрицы [12]. Меньший радиус и более округлая форма шаровидного графита уменьшали повреждения, вызванные концентрацией напряжений, таким образом повышая целостность матрицы. Повышенная ударная вязкость из-за более высокого содержания феррита обеспечивало большее пространство для деформации матрицы при нормальной нагрузке, и деформированная матрица могла компенсировать поры, вызванные выпадающим шаровидным графитом, что позволило избежать появления царапин. Более того, «рельефные» полосы позволили наносить жидкую смазку и усилить роль граничной смазки.

3.4. Технические свойства

Преимущества технологии можно обобщить следующим образом: 1) применение наноразмерных материалов в сочетании с обычными материалами; 2) введение незначительного количества нанопорошков SiC для улучшения механических свойств и износостойкости, обеспечивая возможность замены дорогих легирующих металлов относительно дешевыми дисперсными синтетическими соединениями; 3) относительно экономичная технология литья для получения упрочненных материалов вплоть до крупно-масштабного промышленного производства.

3.5. Механизм упрочнения

Присутствие дисперсной фазы в объеме твердого тела создало условия для его упрочнения, влияющего на динамику дислокаций. В этом случае такой материал можно рассматривать как дисперсно-упрочненный композит. В работе Полубоярова В. А. И др. объясняется механизм упрочнения для композитов, упрочненных дисперсными частицами [13]. Под действием приложенного напряжения источники дислокаций образуют дислокационные петли, которые окружают частицы. Число дислокационных петель n зависит от расстояния между частицами:

$$n = l_p s/G_m|\vec{b}|, \quad (1)$$

где l_p – расстояние между частицами; s – приложенное напряжение; G_m – модуль сдвига материала матрицы; $\vec{b}$ – вектор Бюргерса дислокации. Деформация сдвига, действующего на частицу:

$$\tau = l_p\sigma^2/G_m|\vec{b}|. \quad (2)$$

И предел текучести сплава, упрочненного частицами:

$$\sigma_т = (G_pG_m|\vec{b}|/l_pC)^{0,5}. \quad (3)$$

Здесь G_p – модуль сдвига материала частицы; C – постоянная, характеризующая тип сплава [14].

Таким образом, сплав можно упрочнить дисперсными частицами. Модуль сдвига материала частицы G_p должен превышать модуль сдвига материала матрицы G_m, иначе упрочнения не произойдет.

Для сплавов с небольшим размером частиц расчет по уравнению (3) становится некорректным. В этом случае напряжение сдвига, которое воздействует на сферические дисперсные частицы размером d, определяется по уравнению: $t = 2n\, G_m|\vec{b}|/d$; здесь предел текучести сплава обратно пропорционален размеру частицы:

$$\sigma_т = 2G_m|\vec{b}|/d, \quad (4)$$

в то время как частицы действуют как препятствия, удерживающие движение дислокации, что означает, что дислокационная петля имеет большой размер по сравнению с расстоянием между частицами.

Так, теория показывает, что предел текучести дисперсно-упрочненных сплавов, содержащих крупные частицы, зависит от прочности как матрицы, так и материала частицы, тогда как при небольшом размере частиц прочность сплава прямо пропорциональна модулю сдвига матрицы обратно пропорциональна размеру частицы.

Основной структурный параметр, определяющий эффективность частиц это их размер, а также средний свободный зазор между ними. Чтобы определить эту величину, мы рассмотрим шаровидные частицы, а также равномерно и изотропно распределенные по объему расплава. Нарисуем сферу вокруг частицы, причем радиус этой сферы R_c, который равен половине расстояния между центром данной частицы и центром соседней частицы: $R_c = d_p/2 + l_p/2$, где d_p – диаметр частицы и l_p – свободный промежуток между частицами. Объем сферы $V_c = (\pi/6)(d_p + l_p)^3$ будет включать объем частицы $V_p = (\pi/6)(d_p)^3$ и объем матрицы:

$$V_m = (\pi/6)(d_p + l_p)^3 - (\pi/6)(d_p)^3. \quad (5)$$

Затем, вставив относительный объем частицы $V_p^{от} = V_p/(V_p + V_m)$ (объемное содержание частиц) и осуществив соответствующие изменения в (5), получим:

$$l_p = d_p(1 - (V_p^{от})^{1/3})/(V_p^{от})^{1/3}. \quad (6)$$

Соответствующее расстояние между центрами частиц $l_c = 2R_c$ будет:

$$l_c = 1/ (V_p^{от})^{1/3}. \quad (7)$$

Движение дислокаций в матрице с нанопорошками будет возможно, если приложенное напряжение будет достаточным для изгибания дислокации в полукруглую петлю. Наименьший радиус кривизны дислокации под действием внутренних напряжений t можно определить из уравнения:

$$R_{кр} = G_m |\vec{b}| /2\tau, \quad (8)$$

где $R_{кр} = l_p/2$.

Напряжение t, необходимое для изгиба дислокации между частицами, определяется по (8) следующим образом:

$$\tau = G_m |\vec{b}| / l_p. \quad (9)$$

Чтобы рассчитать диапазон в пределах изменения l_p, используем предел текучести матрицы $\tau_m = G_m/1000$ как минимальное напряжение, необходимое для сжатия дислокации между частицами. Принимаем максимальное напряжение равным теоретическому напряжению сдвига матрицы $\tau_c = G_m/30$ для гранецентрированной кубической решетки металлов и $\tau_c = G_m/10$ для объемноцентрированной кубической решетки металлов. Заменив последние цифры и вектор Бюргерса $|\vec{b}| = 0{,}3$ nm в уравнении (9), приходим к выводу, что для того, чтобы обеспечить эффективное упрочнение металла, свободный промежуток между частицами должен быть в пределах 0,01~0,3 микрометров для гранецентрированной кубической решетки металлов и 0,003 ~0,3 микрометров для объемноцентрированной кубической решетки металлов.

Таким образом, анализ позволяет заключить, что в металлы вводится новый класс нанопорошков, и рассматривать технологию упрочняющей модификации как наиболее перспективную.

4. Выводы

Исследование упрочнения чугуна поверхностно-модифицированными нанопорошками SiC в различном количестве позволяет сделать следующие выводы:

1. Введение нанопорошков SiC улучшает форму графита. Хлопьевидный графит стал тоньше и короче, с тупыми концами, тогда как для шаровидного графита характерны меньший радиус, лучшая закругленность и большее количество.

2. Микроструктура матрицы изменилась при введении нанопорошков SiC. Для серого чугуна содержание феррита уменьшилось, а содержание перлита увеличилось; тогда как для чугуна с шаровидным графитом содержание феррита увеличилось, а содержание перлита уменьшилось.

3. Износостойкость чугуна повысилась. Исходное содержание нанопорошков SiC составляло 0,1 масс.% и 0,05 масс. % соответственно для серого чугуна и чугуна с шаровидным графитом. Повышение износостойкости можно отнести за счет улучшения формы графита и изменения соотношения феррит/перлит в матрице.

4. Представленные данные позволяют сделать вывод, что применение модифицированных нанопорошков является перспективным для упрочнения обычных чугунов.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Исследование и разработки по приорететным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2011 годы» по теме: «Разработка способа получения многофункционального реагента модификатора на основе порошков тугоплавких соединений для обработки железо-углеродистых расплавов» (ГК № 16.513.11.3131), гранта РФФИ 11–08–00814.

ЛИТЕРАТУРА

1. Raghunath C, Bhat MS, Rohatgi PK. In situ technique for synthesizing Fe-TiC composites. Scr Metall Mater 1995,4: 577–582.

2. Terry BS, Chinyamakobvu OS. In situ production of Fe-TiC composites by reactions in liquid iron alloy. J Mater Lett 1991,10: 628–629.

3. Wang Y, Zhang X et al. In situ production of iron-based surface composites. Sixth International Conference on Composites Engineering. Orlando USA, 1999.

4. Hans Berns. Comparison of wear resistant MMC and white cast iron. Wear 2003,254:47–54.

5. Z. W. Zhong. Grinding of Aluminium-Based Metal Matrix Composites Reinforced with Al_2O_3 or SiC particles. Int J Adv Manuf Technol 2003,21:79–83.

6. Z. Shi, J. M. Yang, T. Fan, et al. The melt structural characteristics concerning the interfacial reaction in SiC (p) /Al composites. Appl. Phys. A 2000,71:203–209.

7. M. Orrhede, R. Tolani, K. Salama. Elastic Constants and Thermal Expansion of Aluminum-SiC Metal-Matrix Composits. Res Nondestr Eval 1996,8:23–27.

8. J. H. Gu, X. N. Zhang, M. Y. Gu, et al. Damping behaviour of Aluminium matrix composites. Mater Sci and Technol 2004,20 (9):1211–1214.

9. M. L. Chen, J. W. Li, H, Gao. Research on the microstructure and mechanical properties of surface modified SiC nanometer powders reinforced nodular cast iron. Materials Review, 2006,20:214–215.

10. J. W. Li, M. L. Chen, H, Gao. Research on the properties of gray cast iron strengthened by surface modified SiC nano-powders. Materials for Mechanical Engineering, in published.

11. Калинина А. П., Черепанов А. Н. The study of the features of nucleation on ultrafine particles obtained by plasmochemical synthesis.Abstracts of the 3rd International Workshop «Generators of thermal plasma and technologies. Novosibirsk: 1997,49.

12. J. W. Li, M. L. Chen, H, Gao. Research on the wear resistance of surface modifeide SiC nano-powders reinforced gray cast iron. Foundry, in published.

13. V. A. Poluboyarov, A. N. Cherepanov, A. P. Kalinina, et al. Application of ultrafine powders for the improvement of the properties of metals and alloys. Nauka proizvodstvu, 2002,2, 2–8.

14. Миркин Л. И. Physical foundations of strength and plasticity. (Introduction to the theory of dislocations). Moscow: MSU, 1968, 538.

О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Cu–Ni–Mn

В. Е. Баженов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
г. Москва, Россия

Диаграмма состояния тройной системы Cu–Ni–Mn изучается довольно давно. На рисунке 1 представлены изотермы на поверхностях ликвидуса (*а*) и солидуса (*б*) этой диаграммы, найденные Парравано в 1913 г. [1, 2].

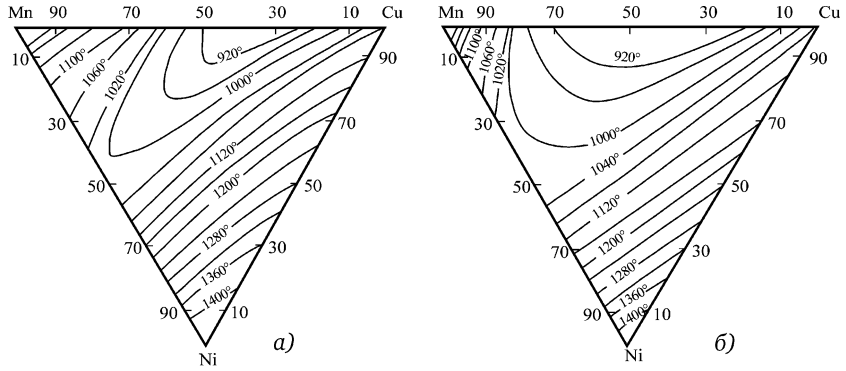


Рис. 1. Изотермы на поверхностях ликвидуса (*а*) и солидуса (*б*) диаграммы Cu–Ni–Mn (Парравано, 1913) [1, 2]

Главной особенностью указанной диаграммы является наличие температурных минимумов и общих областей твердых растворов с ГЦК-структурой в двойных системах Cu–Mn и Ni–Mn, где имеются обширные области твердых растворов на сторонах Cu–Mn и Ni–Mn. В системе Cu–Ni наблюдается неограниченная растворимость компонентов в жидком и твердом состояниях без каких-либо температурных экстремумов. Тройные сплавы Cu–Ni–Mn, находящиеся в районе стороны Cu–Ni треугольника составов, и содержащие до 20–30 % Ni, а также сплавы, лежащие в марганцевом углу треугольника составов и содержащие более 50 % Mn, кристаллизуются как обычные сплавы-растворы, и поэтому в отношении этих сплавов никаких вопросов не возникает. Однако, относительно тройных сплавов, составы которых лежат в полосе треугольника составов, идущих от стороны Ni–Mn к стороне Cu–Mn и содержащих 35–50 % Mn такой ясности нет, поскольку возникает вопрос о соприкосновении поверхностей ликвидуса и солидуса тройной диаграммы Cu–Ni–Mn по линии, соединяющей точки минимумов в двойных диаграммах Cu–Mn и Ni–Mn. Если эта линия существует, на ней должен находиться непрерывный ряд тройных сплавов, кристаллизующихся при постоянной температуре (каждый при своей) от 1020 °С (минимум на диаграмме Ni–Mn) до 870 °С (минимум на диаграмме Cu–Mn).

В общетеоретических работах по физико-химическому анализу [1, 2] говорится, что ход изотерм на диаграмме Cu–Ni–Mn указывает на то, что минимумы в двойных системах Cu–Mn и Ni–Mn соединяются друг с другом по «долине», проходящей на поверхностях ликвидуса и солидуса тройной системы. Это служит признаком того, что по этой линии указанные поверхности касаются друг друга. В работе [3] приводится объемное изображение диаграммы Cu–Ni–Mn, из которого видно, что поверхности ликвидуса и солидуса не соприкасаются. В справочнике [4] говорится о наличие прогиба на поверхностях ликвидуса и солидуса диаграммы Cu–Ni–Mn, который определяется минимумами в двойных системах Cu–Mn и Ni–Mn.

В работах [5, 6] диаграмма системы Cu–Ni–Mn рассчитана термодинамическим методом в программе Thermo-Calc. На некоторых политермических сечениях в работе [5] линии ликвидус и солидус практически касаются друг друга. В работах [7, 8]

изложено доказательство существования линии минимума в диаграмме системы Cu–Ni–Mn, полученное по правилу фаз Гиббса. Рассматривая изотермическое сечение данной системы, авторы пришли к выводу, что при наличии интервала кристаллизации, если задаться содержанием одного из компонентов, в равновесии оказываются две пары фаз в одной двухфазной области. По их мнению, это невозможно, так как при этом не выполняется правило фаз Гиббса. При отсутствии интервала кристаллизации по линии, соединяющей минимумы в двойных системах Cu–Mn и Ni–Mn правило фаз не нарушается. Доказательство существования линии минимума на диаграмме системы Cu–Ni–Mn в работах [7, 8] ошибочно. Отмеченная в этих работах неопределенность (наличие двух жидкостей или двух твердых фаз при выборе содержания одного из компонентов) не возникает при выборе содержания любого другого компонента как степени свободы. К тому же две жидкости или две твердые фазы, которые возникают при этой неопределенности, различны по составу и имеют разный химический потенциал, а следовательно, их существование не нарушает равновесия.

В работе [9] расчетным методом на модельной системе Cu–Ni–Mn было показано, что при неравновесной кристаллизации состав жидкости доходит до точки минимума в двойной системе Cu–Mn, но при этом количество жидкости в этот момент далеко от единицы. Эти показатели были признаны недопустимыми, и сделан вывод о необходимости существования линии минимума в системе Cu–Ni–Mn.

В настоящей работе была рассмотрена кристаллизация сплавов в системе Ti–Mo–Cr, построенной в программе Thermo-Calc. Диаграмма Ti–Mo–Cr качественно подобна диаграмме Cu–Ni–Mn, в ней есть температурные минимумы на сторонах Ti–Cr и Mo–Cr и непрерывные растворы без температурных экстремумов на стороне Ti–Mo при температуре выше области α-Ti. Оказалось, что выводы о невозможности неравновесной кристаллизации по модели Петрова-Шейля в системе с интервалом кристаллизации по линии, соединяющей минимумы в двойных системах полученные в работе [9] не являются верными для системы Ti–Mo–Cr. На политермическом сечении системы Cu–Ni–Mn, проходящем через точки минимума – *m* в двойной системе Cu–Mn и *n* в двойной системе Ni–Mn (по работе [9]), имелась выпуклая линия ликвидуса, чего не наблюдается в системе Ti–Mo–Cr.

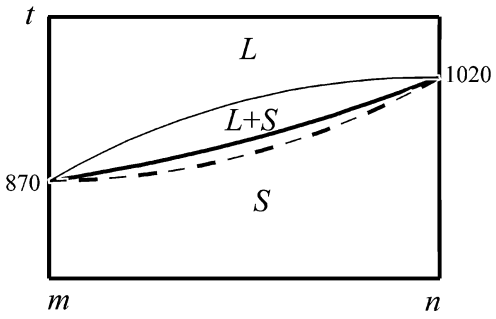


Рис. 2. Политермические сечения диаграммы Cu–Ni–Mn с выпуклой (серые линии) и вогнутой (черные линии) линией ликвидуса по сечению *m*–*n*: (——) ликвидус, (– – –) солидус

Чтобы выяснить, влияет ли наличие прогиба или выпуклости на процесс кристаллизации в системе Cu–Ni–Mn, был повторно произведен расчет неравновесной кристаллизации сплава Cu–40 % Mn–15 % Ni (состав сплава взят из работы [9]) по модели Петрова-Шейля для двух типов системы Cu–Ni–Mn: с выпуклой линией ликвидуса (серая линия) и с вогнутой линией ликвидуса (черная линия) в сечении *m*–*n* (рис. 2). Солидус обоих вариантов системы совпадает и показан пунктирной линией. Расчеты неравновесной кристаллизации проводили по модели Петрова–Шейля. При неравновесной кристаллизации по этой модели в каждый температурный момент состав кристаллизующегося сплава равен составу жидкости на предыдущем шаге. Выпавшая до этого твердая фаза участия в кристаллизации не принимает, так как взаимодействие между твердой фазой и жидкостью принято равным нулю. Для определения положения коноды использовали прием, описанный в работе [10].

Расчет производился с одинаковым температурным шагом, равным 3 °С. Результаты расчетов представлены в таблице 1. В системе с выпуклой линией ликвидуса по сечению *m*–*n* массовая доля твердой фазы далека от единицы (0,684), а усредненный состав твердой фазы значительно не совпадает с составом сплава по меди и марганцу. В системе с вогнутой линией ликвидуса по сечению *m*–*n* массовая доля твердой фазы близка к единице (0,956) и усредненный состав твердой фазы близок к составу исходного сплава.

Таблица 1

Результаты расчета неравновесной кристаллизации сплава Cu–40 % Mn–15 % Ni при различных вариантах диаграммы системы Cu–Ni–Mn (рис. 2)

Показатель неравновесной кристаллизации	Вариант диаграммы	
	С выпуклой линией ликвидуса по сечению m–n	С вогнутой линией ликвидуса по сечению m–n
Средний состав кристаллов твердой фазы, %:		
Cu	24,4	42,2
Ni	15,0	15,0
Mn	29,0	38,4
Массовая доля твердой фазы, появившаяся в интервале кристаллизации	0,684	0,956
Интервал кристаллизации, °С	994,7–874,7	946,9–871,9

Данные таблицы 1 свидетельствуют о том, что никаких неожиданных отклонений процесса неравновесной кристаллизации сплавов при понижении температуры в системе с вогнутой линией ликвидуса по сечению *m–n* не наблюдается. Следовательно, в системе Cu–Ni–Mn возможна неравновесная кристаллизация как при отсутствии интервала кристаллизации по линии *m–n* (соединяющей минимумы в двойных системах), так и при его наличии. Неравновесная кристаллизация невозможна только в случае одновременного наличия интервала кристаллизации в сечении *m–n* и выпуклой линии ликвидуса в этом сечении, так как в этом случае массовая доля твердой фазы далека от 1, и средний состав кристаллов твердой фазы не совпадает с составом сплава.

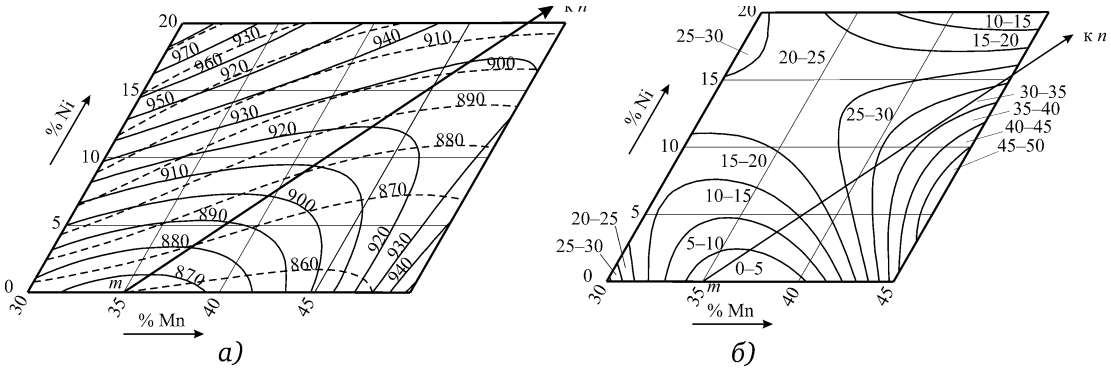
Поскольку теоретические исследования показали правомерность обоих вариантов диаграммы состояния (с нулевым и значащим интервалом кристаллизации), было решено экспериментально обнаружить сплавы с нулевым или близким к нулевому интервалом кристаллизации. Было приготовлено 24 сплава систем Cu–Mn и Cu–Ni–Mn. Сплавы готовили в индукционной тигельной печи мощностью 10 кВт с рабочей частотой 40 кГц в алундовых тиглях. В качестве шихтовых материалов использовалась медь марки М1 (ГОСТ 859–2001), марганец марки Мн998 (ГОСТ 6008–90); никель марки Н–1 (ГОСТ 849–2008). Предварительно готовили лигатуру Cu – (50–60)% Mn.

Получали несколько образцов разного состава за одну плавку. Для этого готовили сплав, по составу лежащий ближе к стороне Cu–Ni диаграммы состояния Cu–Ni–Mn. После расплавления шихтовых материалов производили отбор проб всасыванием расплава в кварцевую трубку. Затем дошихтовывали расплав электролитическим марганцем и снова производили отбор расплава. На кварцевой трубке на равном расстоянии наносились деления, соответствующие определенному объему жидкости, чтобы каждый раз отбирать одинаковые пробы. Дошихтовку и отбор проб производили до того момента, пока не достигался состав сплава (по расчету шихты), находящийся правее линии *m–n* (на стороне марганцевого угла диаграммы Cu–Ni–Mn). От полученных образцов отбирали стружку на химический анализ и готовили образцы для дифференциально-термического и металлографического анализов.

Для определения химического состава образцов использовали спектральный атомно-эмиссионный метод с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Измерения проводили на спектрометре iCAP 6300 Radial View фирмы Thermo Fisher Scientific Inc.

С помощью дифференциально-термического анализа (ДТА) определяли интервал кристаллизации сплавов системы Cu–Ni–Mn и Cu–Mn (см. таблицу 2). ДТА выполнялся на установке ДТА–5 (изготовитель ИМЕТ им. А. А. Байкова АН СССР). Нулевой интервал кристаллизации обнаружен лишь у сплавов Cu– (35–38)% Mn.

По результатам ДТА, полученным в этой работе и работе [11], методом регрессионного анализа рассчитали уравнения поверхностей ликвидуса и солидуса для области диаграммы состояния Cu–Ni–Mn от 0 до 20 % Ni и от 30 до 50 % Mn. Изотермы ликвидуса и солидуса представлены на рисунке 3, *а*. Наложенные на рассчитанную часть диаграммы значения интервала кристаллизации представлены на рисунке 3*б*. Температуры и интервал кристаллизации указаны в °С.



а) *б)*

Рис. 3. Изотермы ликвидуса и солидуса в области диаграммы состояния Cu–Ni–Mn от 0 до 20 %Ni и от 30 до 50 % Mn: *а* – линии ликвидуса (сплошные), солидуса штриховые; *б* – интервал кристаллизации сплавов

Таблица 2

Результаты ДТА сплавов систем Cu–Mn и Cu–Ni–Mn

Маркировка образца	Химический состав,% масс.			Температура солидуса, °С	Температура ликвидуса, °С	Интервал кристаллизации, °С
	Cu	Ni	Mn			
А–1	70,5	0	29,5	865	875	10
А–2	64,4	0	35,6	855	860	5
А–3	61,9	0	38,1	860	860	0
А–4	58,5	0	41,5	860	870	10
А–5	56,1	0	43,9	860	880	20
А–6	53,8	0	46,2	860	905	45
А–7	50,6	0	49,4	860	960	100
Б–1	59,7	5,4	34,9	860	880	20
Б–2	52,1	10,5	37,4	885	900	15
Б–3	52,1	10,6	37,3	885	900	15
Б–4	42,1	15,9	42,0	905	925	20
Б–5	77,7	16,5	5,8	1045	1090	45
Б–6	28,8	26,8	44,4	940	960	20
В–1	40,6	11,8	47,6	895	945	50
В–2	41,6	12,5	45,9	895	940	45
В–3	42,5	12,8	44,7	905	940	35
В–4	44,1	13,3	42,6	905	925	20
В–5	45,9	13,9	40,2	900	935	35
Г–1	19,6	16,9	63,5	930	995	65
Г–2	21,0	17,7	61,3	930	970	40
Г–3	21,4	18,6	60,0	920	965	45
Г–4	21,4	19,7	58,9	925	960	35
Г–5	22,7	20,4	56,9	920	955	35
Г–6	23,6	21,5	54,9	920	950	30
Г–7	24,7	22,7	52,6	925	950	25

Из диаграммы видно (рис. 3*б*), что при добавлении никеля в сплав Cu–35 %Mn (точка *m*) интервал кристаллизации монотонно увеличивается.

В сплавах, не имеющих интервала кристаллизации, дендритная ликвация должна быть минимальна. С целью определения уровня ликвации в изучаемых сплавах использовали микрорентгеноспектральный анализ (МРСА). Его проводили на сканирующем (растровом) электронном микроскопе JEOL JSM-6480LV. Поскольку травление сплавов с высоким содержанием марганца вызывает образование оксидов марганца на поверхности шлифов, затрудняющих МРСА, проводили анализ нетравленых образцов. Записывали содержание элементов по линии, на которой умещалось 3–4 дендритных ячейки. Поскольку определить, где находятся центры, а где границы дендритных ячеек без травления, не представлялось возможным, определяли максимальную разность концентраций по каждому элементу. Анализ МРСА проводили на образцах сплавов *В*– (1–5) и *Г*– (1–7).

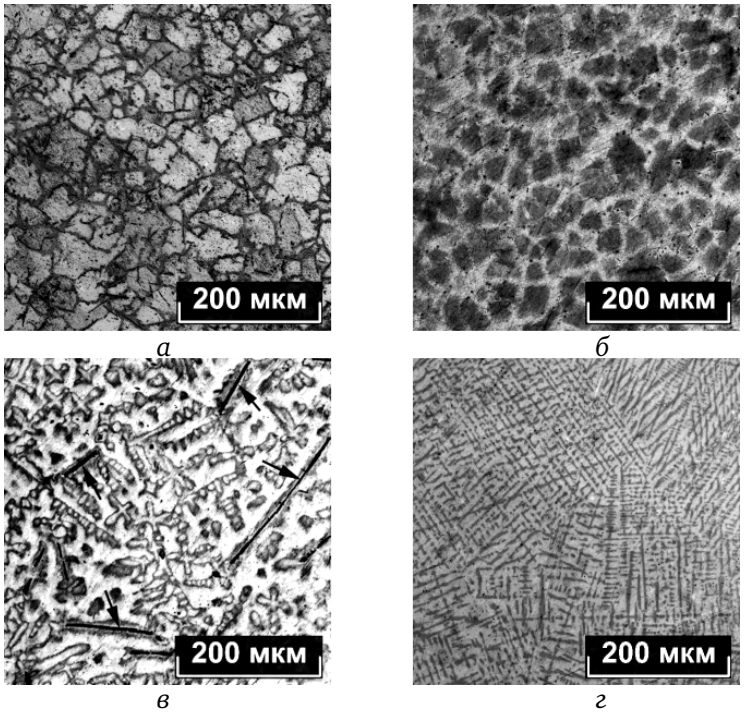
Результаты микрорентгеноспектрального анализа представлены в таблице 3. Анализировали 12 сплавов системы Cu–Ni–Mn.

Таблица 3

Результаты микрорентгеноспектрального анализа

Маркировка образца	Химический состав, % масс.			Разность концентраций по дендритной ячейке, % масс.			Интервал кристаллизации, °С
	Cu	Ni	Mn	Cu	Ni	Mn	
В–1	40,6	11,8	47,6	19,6	11,3	18,6	50
В–2	41,6	12,5	45,9	22,2	10,8	16,8	45
В–3	42,5	12,8	44,7	22,2	12,9	17,1	35
В–4	44,1	13,3	42,6	20,9	11,6	12,1	20
В–5	45,9	13,9	40,2	20,3	11,9	16,2	35
Г–1	19,6	16,9	63,5	22,8	16,7	24,2	65
Г–2	21,0	17,7	61,3	24,7	11,3	23,3	40
Г–3	21,4	18,6	60,0	19,0	10,8	22,6	45
Г–4	21,4	19,7	58,9	17,1	15,1	17,8	35
Г–5	22,7	20,4	56,9	17,7	12,9	16,2	35
Г–6	23,6	21,5	54,9	16,5	14,6	16,2	30
Г–7	24,7	22,7	52,6	17,1	13,0	10,3	25

Из таблицы видно, что максимальная разность содержания марганца по сечению дендритных ячеек обнаруживается у сплавов с максимальным интервалом кристаллизации. Минимальной разности содержания марганца по сечению дендритной ячейки 12,1 % для образцов серии *В* соответствует минимальный интервал кристаллизации 20 °С (*В*–4), а для образцов серии *Г* минимальной разности содержания марганца – 10,3 % соответствует минимальный для этой серии образцов интервал кристаллизации 25 °С (*Г*–7). Во всех изученных сплавах наблюдается значительная ликвация всех компонентов, находящаяся в интервале от 10 до 25 % масс. Сплавов с отсутствием дендритной ликвации не обнаружено. Следовательно у всех сплавов, лежащих на линии, соединяющей минимумы в двойных системах Cu–Mn и Ni–Mn, имеется интервал кристаллизации.



а *б* *в* *г*

Рис. 4. Микроструктура сплавов системы Cu–Mn серии *А* (табл. 2):
а – Cu–35,6 % Mn (*А*–2); *б* – Cu–38,1 % Mn (*А*–3); *в* – Cu–41,5 % Mn (*А*–4);
г – Cu–49,4 % Mn (*А*–7)

Изучали микроструктуры сплавов на микроскопе NEOPHOT–32. Травление сплавов Cu–Mn производили травителем состава: 25 мл HCl, 5 г $FeCl_3$, 50 мл H_2O. В микроструктуре сплава *А*–2 (Cu–35,6 %Mn), представленной на рисунке 4*а* отсутствует ликвация, видны равномерно окрашенные кристаллы. При повышении содержания марганца в сплаве *А*–3 (Cu–38,1 %Mn), микроструктура которого представлена на рисунке 4*б*, видно, что границы кристаллов начинают размываться. Все последующие сплавы имеют микроструктуры с явным дендритным строением (рис. 4*в* и *г*, сплавы содержат 41,5 и 49,4 % Mn соответственно).

При выплавке сплавов системы Cu–Mn и Cu–Ni–Mn в графитовом тигле, при использовании графитовой мешалки или графитовой обечайки для увеличения тепловой мощности индукционной печи наблюдалось образование фаз иглообразной морфологии. Поскольку наибольшее сродство к углероду имеет марганец, этой фазой по-видимому является карбид марганца. Пример микроструктуры сплава Cu–41,5 %Mn (*А*–4) с карбидами представлен на рисунке 4, *в*, где карбиды обозначены стрелками. Представленная морфология карбида марганца не является единственной. Также были обнаружены карбиды дендритной морфологии. При длительных плавках в графитовом тигле карбиды занимали значительную долю шлифа. Такие сплавы оказались неустойчивы к атмосферной влаге и в течение нескольких дней превращались в мелкодисперсный порошок черного цвета.

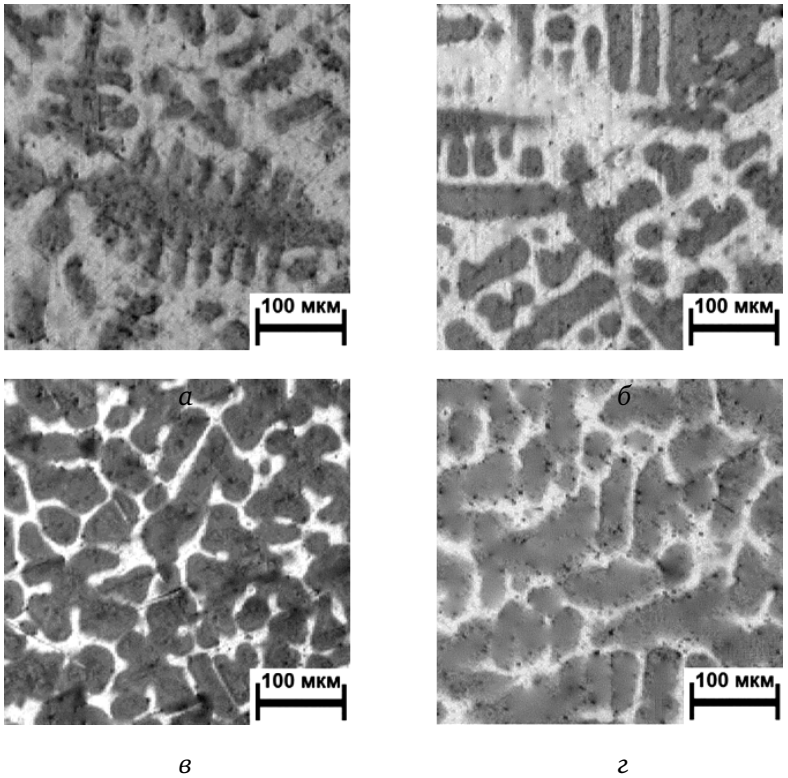


Рис. 4. Микроструктуры сплавов системы Cu–Ni–Mn серий *В* и *Г* (табл. 2):
а – Cu–11,8 %Ni–47,6 %Mn (*В*–1); *б* – Cu –12,8 %Ni–44,7 %Mn (*В*–3);
в – Cu–13,9 %Ni–40,2 %Mn (*В*–5); *г* – Cu–19,7 %Ni–58,9 %Mn (*Г*–4);
д – Cu–21,5 %Ni–54,9 %Mn (*Г*–6); *е* – Cu–22,7 %Ni–52,6 %Mn (*Г*–7).

Микроструктуры сплавов серий *В* и *Г* (табл. 2) представлены на рисунке 5. Травление производили травителем состава: 11 г $(NH_4)_2S_2O_8$; 100 мл H_2O. Во всех образцах серий *Б*, *В* и *Г* наблюдается обычная дендритная структура. Следовательно, все эти сплавы обладают интервалом кристаллизации. С увеличением содержания никеля толщина дендритных ячеек увеличивается.

Выводы

1. Высказанное первоначально в работе [9] предположение о невозможности представить неравновесную кристаллизацию по Петрову-Шейлю при отсутствии линии минимума в системе Cu–Ni–Mn не подтвердилось, так как исследования выполнялись на модельной системе, в которой на политермическом сечении, соединяющем минимумы в двойных системах, имелась выпуклая линия ликвидуса. Показано, что при вогнутой линии ликвидуса в этом сечении (что наблюдается в реальных системах Cu–Ni–Mn и Ti–Mo–Cr) неравновесная кристаллизация возможна.
2. Доказательство существования линии минимума на диаграмме системы Cu–Ni–Mn в работах [7, 8] ошибочно. Отмеченная в этих работах неопределенность (наличие двух жидкостей или двух твердых фаз при выборе содержания одного из компонентов) не возникает при выборе содержания любого другого компонента как степени свободы. К тому же две жидкости или две твердые фазы, которые возникают при этой неопределенности, имеют разный химический потенциал, а следовательно, их существование не нарушает закон равновесия.
3. Сплавы системы Cu–Mn с содержанием марганца 35–38 % имеют нулевой или очень близкий к нулевому интервал кристаллизации. Все сплавы, содержащие никель 5 % и более, имеют значащий температурный интервал кристаллизации.
4. Построена уточненная область диаграммы состояния Cu–Ni–Mn от 0 до 20 % Ni и от 30 до 50 % Mn.
5. Микроструктуры выплавленных сплавов системы Cu–Ni–Mn имеют дендритное строение. Отсутствие дендритного строения наблюдается только у сплавов системы Cu–Mn с содержанием марганца 35–38 %, где по всем данным [4, 5, 6] имеется температурный минимум.
6. Попадание графита в сплавы системы Cu–Mn и Cu–Ni–Mn недопустимо, так как приводит к образованию карбидов марганца неблагоприятной иглообразной морфологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аносов В. Я., Погодин С. А. Основные начала физико-химического анализа. М.: Академия наук СССР, 1947.

2. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1975.

3. Schurrmann E., Prinz B. // Z. Metallkunde. 1974. Bd. 65. H. 8. S. 535.

4. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди /М. Е. Дриц, Н. Р. Бочвар, Л. С. Гузей и др. – М.: Наука, 1979.

5. WeiHua Sun, HongHui Xu, Yong Du, ShuHong Liu, et. al. // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2009. Vol. 35, № 3. P. 642.

6. Miettinen J. // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2003. Vol. 27, № 2. P. 147.

7. Пикунов М. В., Сидоров Е. В. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2008. № 1. С. 7.

8. Пикунов М. В., Сидоров Е. В. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2008. № 5. С. 3.

9. Баженов В. Е., Пикунов М. В. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2010. № 3. С. 49.

10. Пикунов М. В., Баженов В. Е., Сидоров Е. В. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2012. № 3. С. 55.

11. Пашков А. И. Исследование и разработка технологии получения сплавов системы Cu–Ni–Mn методом механического легирования для высокотемпературной пайки. Дис. … канд. техн. наук. М.: МИСиС, 2009.

ВНУТРИКРИСТАЛЛИТНАЯ И ДЕНДРИТНАЯ ЛИКВАЦИЯ В ЛИТЫХ ТРОЙНЫХ СПЛАВАХ

В. Е. Баженов, М. В. Пикунов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
г. Москва, Россия

В ряде работ описано в общем виде возникновение неоднородности состава кристаллов в двойных, тройных [1, 2] и четверных [3] сплавах твердых растворах в результате неравновесной кристаллизации. Указанная неоднородность предопределяется коэффициентом распределения k, который есть отношение содержания любого компонента в возникшем слое твердой фазы к содержанию этого компонента в жидкой фазе, находящейся в равновесии в данный температурный момент с указанным возникшим слоем твердой фазы. Внутрикристаллитная неоднородность (ликвация) возникает, если коэффициент распределения не равен единице, то есть при $k<1$, или $k>1$. Закономерности неравновесной кристаллизации наиболее ярко проявляются в системах непрерывных жидких и твердых растворов, если этот процесс рассматривается по Петрову-Шейлю. В этом случае диффузионный массоперенос в жидкой фазе принимается проходящим совершенно беспрепятственно, то есть коэффициент диффузии в жидкой фазе $D_{ж}\rightarrow \infty$, тогда как в твердой фазе диффузионный массоперенос полностью исключен ($D_{тв}\rightarrow 0$). При таких условиях неравновесная кристаллизация сплава любого состава с любым числом компонентов в системах с непрерывными жидкими и твердыми растворами должна начаться при температуре равновесного ликвидуса этого сплава и закончиться при температуре плавления самого легкоплавкого компонента. В ходе неравновесной кристаллизации по Петрову-Шейлю по мере снижения температуры состав *всей уменьшающейся массовой доли жидкой фазы* меняется по всем компонентам. Состав твердой фазы складывается из слоев, состав которых по каждому компоненту будет определяться его коэффициентом распределения в данный температурный момент. Необходимо отметить, что и при равновесной кристаллизации любого сплава твердого раствора коэффициенты распределения всех компонентов также меняются, но по иным закономерностям и в значительно меньших пределах. Образовавшийся в ходе равновесной кристаллизации твердый раствор имеет состав исходного жидкого раствора и столь же однороден.

Возникающая вследствие неравновесной кристаллизации неоднородность состава твердой фазы называется *внутрикристаллитной ликвацией*. На этом явлении основано получение особо чистых металлов и вообще веществ путем направленной кристаллизации и зонной плавки. Во всех способах производства слитков и фасонных отливок в структуре литых сплавов обнаруживается *дендритная ликвация*, которая отличается от внутрикристаллитной ликвации. Дендритная ликвация развивается в условиях, когда твердая фаза имеет вид дендритов со стволами и боковыми ветвями. Дендриты появляются вследствие того, что жидкость, в которой растут стволы и ветви дендритов, оказывается неоднородной по составу в различных участках, граничащих с кристаллами. В этом случае диффузионный массоперенос в жидкости проходит не в одном направлении, как это представляется по Петрову-Шейлю, а в трехмерном пространстве. Кроме того, если происходит дендритная кристаллизация, то $D_{ж}\rightarrow \infty$, $D_{тв}>0$. При неравновесной кристаллизации по Петрову-Шейлю, как отмечено ранее, вся жидкость совершенно однородна, так как принято $D_{ж}\rightarrow \infty$, и поэтому, строго говоря, появление дендритов невозможно. Учесть же действие $D_{ж}<\infty$ в трехмерном пространстве чрезвычайно трудно. Кроме этого, в расчетах по Петрову-Шейлю предполагается, что затвердевший слиток сплава при направленной кристаллизации обладает постоянным поперечным сечением, так что массовая доля твердой фазы прямо пропорциональна длине затвердевшей части слитка. В случае дендритной кристаллизации твердая фаза нарастает слоями на стволе и ветвях дендритов, которые (слои и ветви) имеют цилиндрическую форму. По ходу кристаллизации диаметр стволов и ветвей дендритов увеличивается. Вследствие этого при постоянной по температуре

массовой скорости кристаллизации толщина нарастающих слоев твердой фазы должна уменьшаться. Только с учетом этих обстоятельств можно сопоставлять закономерности внутрикристаллитной и дендритной ликвации.

В работе [3] показано, что у группы трехкомпонентных сплавов в модельной системе A–B–C, обладающих температурой равновесного ликвидуса $t_{ликв}$ большей, чем температура плавления среднеплавкого компонента (обозначим его C), т.е. при $t_{ликв} > t_C$, в ходе неравновесной (и равновесной) кристаллизации коэффициент распределения этого компонента $k_C < 1$ в интервале от $t_{ликв}$ до t_C, но при $t < t_C$ вплоть до конца процесса неравновесной кристаллизации $k_C > 1$. Таким образом, при температуре плавления среднеплавкого компонента его коэффициент распределения проходит через значение $k_C = 1$.

В настоящей работе расчетным путем рассмотрена неравновесная кристаллизация по Петрову-Шейлю ряда сплавов твердых растворов в модельной системе A–B–C, в которой имеется неограниченная растворимость компонентов в жидком и твердом состояниях. Проводились численные расчеты с целью выявить количественные характеристики процессов. В САПР SolidWorks была построена равновесная диаграмма указанной системы. Температуры плавления компонентов A, B и C соответственно заданы равными 800, 1200 и 1000 °C. Сущность проведенных расчетов заключалась в повторении первого шага стандартного расчета равновесной кристаллизации с тем отличием, что вместо состава сплава C_0 на каждом новом температурном шаге использовался состав жидкости, найденный на предыдущем шаге. Определение состава жидкой и твердой фаз требовало нахождения коноды, связывающей эти фазы. Методика определения положения конод описана в работе [4].

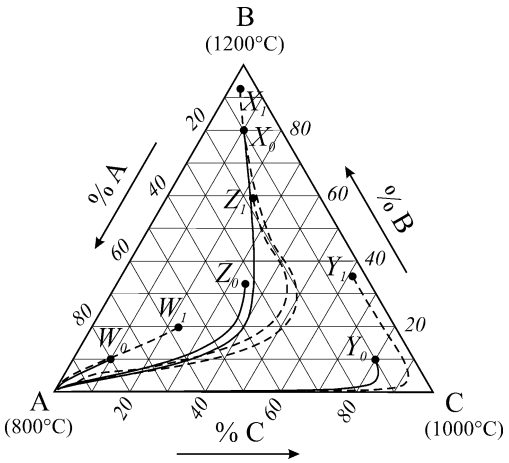


Рис. 1. Ход неравновесной кристаллизации тройных сплавов
W (80 %A–10 %B–10 %C); *X* (10 %A–80 %B–10 %C); *Y* (10 %A–10 %B–80 %C);
Z (33 %A–33 %B–34 %C), рассчитанный по Петрову-Шейлю.
Состав всей имеющейся жидкости (——) и состав слоев твердой фазы (– – –)

Расчет произвели для четырех сплавов: *W* (80 %A–10 %B–10 %C); *X* (10 %A–80 %B–10 %C); *Y* (10 %A–10 %B–80 %C); *Z* (33 %A–33 %B–34 %C) (рис. 1). На этом рисунке представлено изменение состава всей жидкой фазы при неравновесной кристаллизации сплавов (сплошная линия) и состав появляющихся при каждом температурном шаге слоев твердой фазы (штриховая линия). Составу исходного сплава соответствует индекс 0 (например W_0), а составу первых кристаллов индекс 1 (например, W_1). Неравновесная кристаллизация сплава, по Петрову-Шейлю, заканчивается в точке, где находится самая легкоплавкая жидкость. В нашем случае это точка чистого компонента A.

На рис. 2 представлена зависимость коэффициентов распределения компонентов A, B и C в сплавах *W, X, Y, Z* от температуры в ходе неравновесной кристаллизации. Как видно, в ходе всего процесса кристаллизации сплава *W* (рис. 2*а*) коэффициенты распределения компонентов B и C всегда больше единицы, а компонента A всегда меньше единицы. Температура ликвидуса сплава *W* (880 °C) меньше температуры плавления компонента C (1000 °C). В сплавах *X*, *Y* и *Z* коэффициент распределения компонента A всегда меньше единицы, а компонента B всегда больше единицы (рис. 2*б*, *в*, *г*).

При температуре выше 1000 °С коэффициент распределения компонента С в этих сплавах меньше единицы ($k_C < 1$), при t =1000 °С $k_C = 1$, при $t < 1000$ °С $k_C > 1$. Переход от $k_C < 1$ к $k_C > 1$ совершается при 1000 °С, то есть при температуре плавления среднеплавкого компонента С. Как видно по рис. 2*б*, *в*, *г* прохождение коэффициента распределения компонента С через единицу сопровождается изменением зависимости $k_A = f(t)$ и $k_B = f(t)$. Особенно это заметно для сплава *Y* (рис. 2*в*), в котором при температуре 1000 °С имеется четкий максимум на кривой $k_B = f(t)$. На том же рисунке при той же температуре наблюдается явный минимум на кривой $k_A = f(t)$.

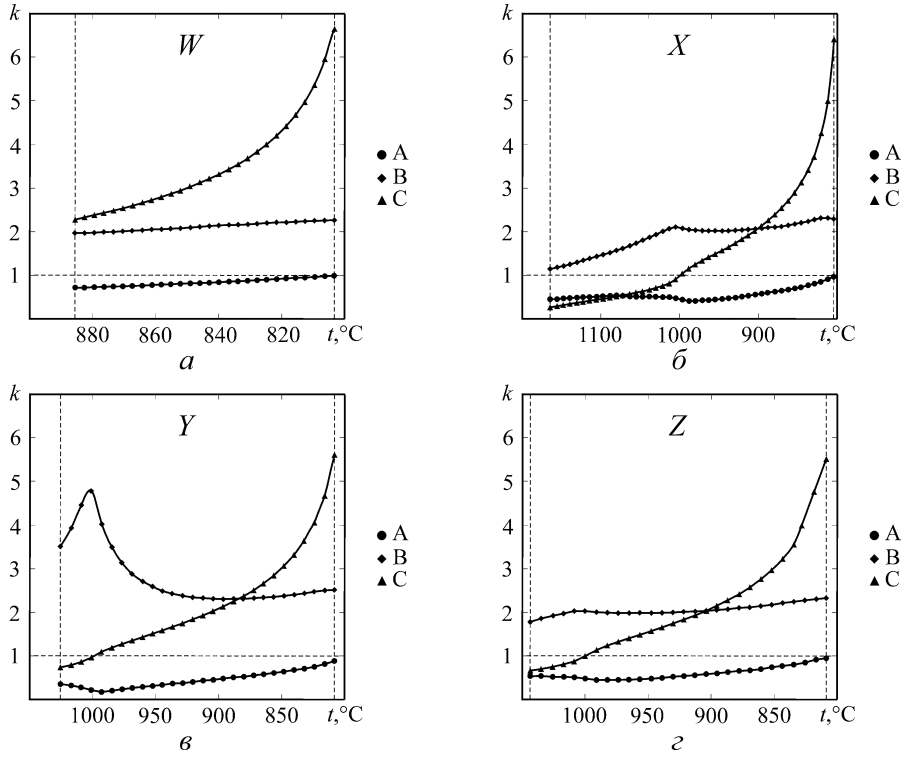


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения компонентов А, В и С в сплавах *W* (*а*), *X* (*б*), *Y* (*в*) и *Z* (*г*) от температуры в ходе неравновесной кристаллизации, по Петрову-Шейлю

Подобное изменение коэффициента распределения компонентов сплава должно отразиться на изменении состава выпадающих кристаллов. Кривые изменения содержания компонентов А, В и С в выпадающих кристаллах для сплавов *W*, *X*, *Y* и *Z* представлены на рисунке 3. При кристаллизации сплава *W* (рис. 3*а*) содержание компонента А в выпадающих кристаллах по мере снижения температуры постоянно растет вплоть до 100 %, а содержание компонентов В и С постоянно снижается и достигает 0 %. В сплаве *X* (рис. 3*б*) выпадающие кристаллы по ходу кристаллизации обедняются компонентом В и обогащаются компонентом А. Содержание компонента С вначале растет, и при температуре 950 °С содержание компонента С в выпадающих кристаллах достигает максимума 51 %. При дальнейшем понижении температуры содержание компонента С в выпадающих кристаллах снижается. Подобная картина характерна и для сплавов *Y* и *Z* (рис. 3*в* и *г*). Температуры, при которых содержание компонента С в выпадающих кристаллах достигает максимума, равны для сплава *Y* – 980 °С, а для сплава *Z* – 950 °С. Как видно по рис. 2, температура, при которой коэффициент распределения компонента С равен единице, для сплавов *X*, *Y*, *Z* одинакова и равна 1000 °С. Однако эта температура не совпадает с той, при которой достигается максимальное содержание компонента С в выпадающих кристаллах. В работе [5] была рассмотрена равновесная кристаллизация этих же сплавов твердых растворов в такой же модельной системе А, В, С. По данным этой работы максимум на кривой содержания компонента С в выпадающих кристаллах наблюдается только у сплавов *Y* и *Z*. Для сплава *Y* это температура 990 °С, для сплава *Z* – 980 °С. Следовательно, и при

равновесной кристаллизации температура, при которой достигается максимальное содержание среднеплавкого компонента С в выпадающих кристаллах, также отличается от температуры, при которой k_C=1 (1000 °С).

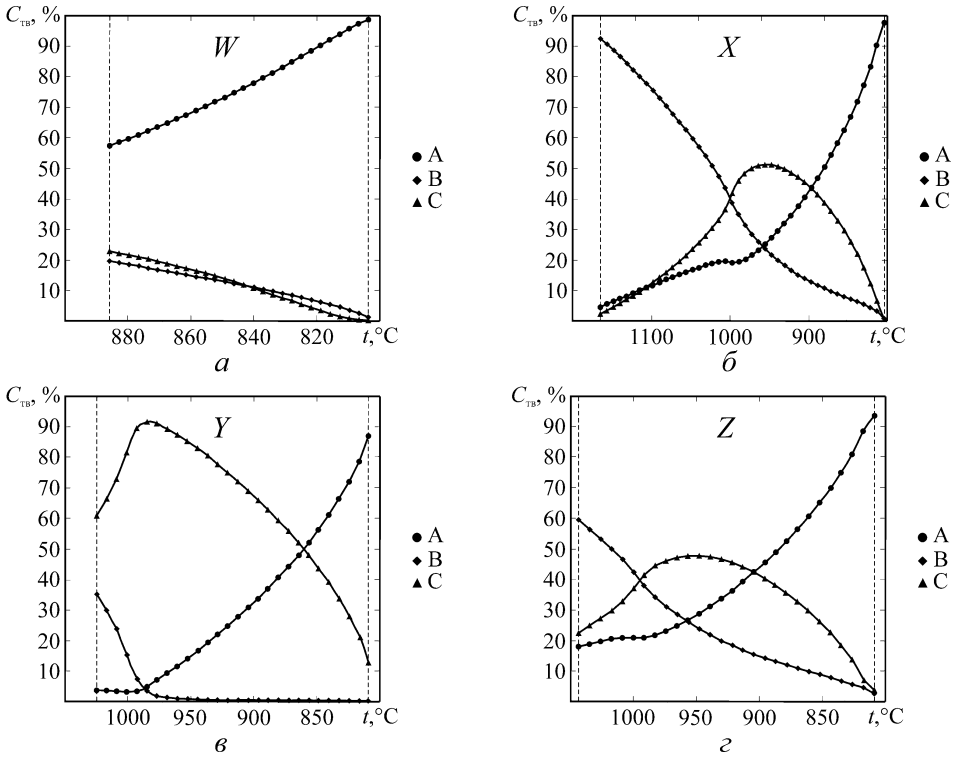


Рис. 3. Содержание компонентов А, В и С в выпадающих кристаллах сплавов *W* (*а*), *X* (*б*), *Y* (*в*) и *Z* (*г*) в ходе неравновесной кристаллизации, по Петрову-Шейлю

Чтобы проверить, существуют ли реальные сплавы, в которых наблюдаются обнаруженные особенности при неравновесной кристаллизации, была построена трехмерная модель диаграммы состояния системы Cu–Ni–Mn. Использовались политермические разрезы и изотермы [6–8]. Главной особенностью указанной диаграммы являются температурные минимумы в диаграммах систем Cu–Mn и Ni–Mn, где имеются обширные области твердых растворов с ГЦК-структурой, а в системе Cu–Ni наблюдается неограниченная растворимость компонентов.

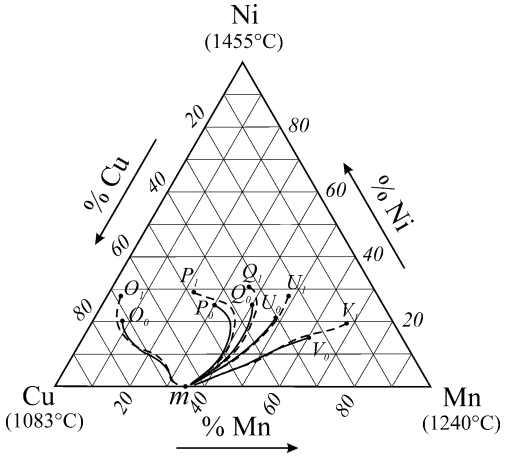


Рис. 4. Рассчитанные показатели процесса неравновесной кристаллизации, по Петрову-Шейлю, тройных сплавов: *O* (72 %Cu–20,1 %Ni–7,9 %Mn), *P* (45 %Cu–25 %Ni–30 %Mn), *Q* (35 %Cu–25 %Ni–40 %Mn), *U* (30,7 %Cu–21,1 %Ni–48,2 %Mn), *V* (25 %Cu–15 %Ni–60 %Mn). Состав всей жидкости (——) и состав слоев твердой фазы (– – –)

Описанным выше методом была рассчитана неравновесная кристаллизация, по Петрову-Шейлю, сплавов *O* (72 %Cu–20,1 %Ni–7,9 %Mn), *P* (45 %Cu–25 %Ni–30 %Mn), *Q* (35 %Cu–25 %Ni–40 %Mn), *U* (30,7 %Cu–21,1 %Ni–48,2 %Mn), *V* (25 %Cu–15 %Ni–60 %Mn). Выборочно расчетные данные представлены в таблице 1. На рис. 4 все результаты расчетов нанесены на треугольник составов Cu–Ni–Mn. Сплошные линии изображают состав всей жидкой фазы при неравновесной кристаллизации указанных сплавов, штриховые линии – состав слоев твердой фазы, появляющихся при каждом температурном шаге. Из табл. 1 и по рис. 4 видно, что кривые, описывающие неравновесную кристаллизацию сплавов *O, P, Q, U, V,* должны придти в точку минимума m в двойной системе Cu–Mn (870 °C, 35 %Mn). Поскольку производились численные расчеты с достаточно большими температурными шагами, наинизшая расчетная температура составляет 895–889 °C, при этом содержание марганца находится в пределах 29,93–37,90 %.

Таблица 1.

Показатели неравновесной кристаллизации сплавов, по Петрову-Шейлю, системы Cu–Ni–Mn

t, °C	$m^{тв}$	$C_{Cu}^{тв}$	$C_{Ni}^{тв}$	$C_{Mn}^{тв}$	$C_{Cu}^{ж}$	$C_{Ni}^{ж}$	$C_{Mn}^{ж}$	k_{Cu}	k_{Ni}	k_{Mn}
Сплав O (72 %Cu–20,1 %Ni–7,9 %Mn)										
1143,6	0,000	68,62	27,74	3,64	72,00	20,10	7,90	0,953	1,381	0,461
1120	0,297	71,19	24,20	4,61	72,78	17,75	9,47	0,978	1,364	0,486
1095	0,517	73,05	21,06	5,89	73,00	15,64	11,36	1,001	1,346	0,518
1055	0,738	74,08	17,24	8,68	72,37	12,81	14,82	1,024	1,346	0,585
895	0,997	68,03	2,04	29,93	67,44	0,98	31,57	1,009	2,074	0,948
Сплав P (45 %Cu–25 %Ni–30 %Mn)										
1012,7	0,000	48,70	28,83	22,47	45,00	25,00	30,00	1,082	1,153	0,749
972,7	0,634	42,96	26,12	30,92	43,28	20,69	36,03	0,993	1,263	0,858
952,7	0,833	41,11	22,92	35,97	45,40	16,03	38,56	0,906	1,429	0,933
932,7	0,945	45,00	15,50	39,50	50,95	9,54	39,51	0,883	1,625	1,000
920,7	0,976	49,40	10,40	40,20	55,27	5,94	38,79	0,894	1,750	1,036
888,7	0,999	62,66	1,22	36,11	63,65	0,62	35,73	0,984	1,962	1,011
Сплав Q (35 %Cu–25 %Ni–40 %Mn)										
970,5	0,000	33,11	30,60	36,28	35,00	25,00	40,00	0,946	1,224	0,907
943,5	0,817	36,35	21,40	42,25	42,98	14,70	42,33	0,846	1,456	0,998
931,5	0,929	41,99	15,03	42,98	48,65	9,67	41,68	0,863	1,554	1,031
913,5	0,984	51,30	7,48	41,21	56,84	4,27	38,90	0,903	1,754	1,060
886,5	1,000	63,00	0,85	36,15	63,79	0,44	35,77	0,988	1,926	1,011
Сплав U (30,7 %Cu–21,1 %Ni–48,2 %Mn)										
955,2	0,000	24,02	27,76	48,22	30,70	21,10	48,20	0,782	1,315	1,000
947,2	0,580	29,13	22,02	48,85	35,77	16,74	47,49	0,814	1,316	1,029
931,2	0,919	39,25	13,89	46,86	46,20	9,58	44,23	0,850	1,450	1,059
915,2	0,982	49,24	7,52	43,24	55,13	4,62	40,25	0,893	1,628	1,074
885,2	1,000	63,17	0,64	36,18	63,86	0,34	35,80	0,989	1,885	1,011
Сплав V (25 %Cu–15 %Ni–60 %Mn)										
989,4	0,000	12,75	19,39	67,86	25,00	15,00	60,00	0,510	1,293	1,131
962,4	0,539	22,16	16,39	61,45	34,07	11,85	54,08	0,651	1,383	1,136
935,4	0,830	35,00	11,53	53,47	43,56	7,66	48,78	0,803	1,505	1,096
917,4	0,945	44,15	7,15	48,70	51,27	4,67	44,06	0,861	1,532	1,105
887,4	0,998	61,15	0,94	37,90	62,73	0,46	36,81	0,975	2,065	1,030

По представленным в табл. 1 данным можно сделать следующие заключения. Если рассматривать условия равенства единице коэффициентов распределения компонентов рассмотренных сплавов, то обнаружены следующие результаты. В сплаве *O* коэффициент распределения меди k_{Cu} растет от 0,953 (1143,6 °C) до 1,009 (895 °C). При ~1110 °C $k_{Cu} = 1$. Максимальное содержание меди в твердой фазе (74,08 %) отмечается при 1055 °C.

В сплаве *P* у двух компонентов коэффициент распределения проходит через единицу: у меди $k_{Cu} = 1$ при ~975 °C, у марганца $k_{Mn} = 1$ при 932,7 °C. Содержание меди в твердой фазе сначала снижается с 48,70 % (1012,7 °C) до 41,11 % (952,7 °C) и затем возрастает до 62,66 % (888,7 °C). Максимальное содержание марганца (40,20 %) обнаруживается при 932,7 °C.

В сплаве *Q* у марганца $k_{Mn} = 1$ при ~940 °C. При температуре 931,5 °C содержание марганца в твердой фазе максимально и равно 42,98 %.

В сплаве *U* отмечается $k_{Mn} = 1$ непосредственно при температуре начала кристаллизации (955,2 °C), когда содержание марганца в твердой фазе составляет 48,22 %. Максимальное же содержание марганца в твердой фазе, равное 48,85 %, наблюдается при 947,2 °C.

В сплаве *V* ни у одного из трех компонентов сплава не обнаруживается равенство единице коэффициентов распределения. В этом сплаве $k_{Cu} < 1$ (меняется от 0,510 до 0,975); $k_{Ni} > 1$ (меняется от 1,293 до 2,065); $k_{Mn} > 1$, при этом k_{Mn} уменьшается с 1,131 (989,4 °C) до 1,096 (935,4 °C) и затем возрастает до 1,105 (917,4 °C) и снова уменьшается до 1,030 (887,4 °C).

Отмеченные факты свидетельствуют о весьма сложном характере неравновесной кристаллизации сплавов системы Cu–Ni–Mn, по Петрову-Шейлю. Эти сложности обусловлены непростыми поверхностями ликвидуса и солидуса в диаграмме указанной системы, где имеется широкая «температурная долина», идущая от стороны Ni–Mn к стороне Cu–Mn. Как видно, выявленные особенности неравновесной кристаллизации тройных сплавов простой модельной системы A–B–C обнаружены в сплавах реальной системы Cu–Ni–Mn.

В работе [9] расчетным путем показано, что при неравновесной кристаллизации сплава Cu–5 %Ni–3 %Mn коэффициент распределения меди k_{Cu} вначале меньше единицы, при 1083 °C он равен единице, далее до конца кристаллизации $k_{Cu} > 1$. Рассмотрена неравновесная кристаллизация этого сплава и утверждается, что этот процесс закончится на линии, соединяющей минимумы в диаграммах Cu–Mn и Ni–Mn. В указанной работе изображено распределение меди в дендритной ячейке, при этом использованы данные расчета внутрикристаллитной ликвации, что, как показано в настоящей работе, нельзя делать без соответствующих оговорок и уточнений.

В нашей работе было исследовано распределение меди, никеля и марганца в структуре сплава *P* (табл. 1). Выплавка производилась в индукционной печи в алундовом тигле. Производилось медленное охлаждение сплавов с печью с целью получить крупную дендритную ячейку. Средний размер ячейки оказался равным 100–150 мкм. Распределение компонентов по дендритной ячейке в сплаве определялось микрорентгеноспектральным анализом (МРСА) на сканирующем (растровом) электронном микроскопе JEOL JSM-6480LV. Структуру выявляли составом 25 мл HCl, 5 г $FeCl_3$, 50 мл H_2O.

Ранее было отмечено, что для сопоставления результатов расчетов внутрикристаллитной ликвации с показателями дендритной ликвации необходимо учесть, что растущие стволы и ветви дендритов имеют приблизительно цилиндрическую форму. Поэтому неоднородность состава твердой фазы, вычисленная как внутрикристаллическая ликвация, будет реализована в дендритной ячейке (то есть на поперечном сечении цилиндра), на отрезке от центра ячейки до ее границы. Из-за этого по диаметру дендритной ячейки должны отразиться две кривых вычисленной внутрикристаллитной ликвации. Кроме того, как известно, дендрит растет в поперечном направлении цилиндрическими слоями, поэтому при постоянной массовой скорости кристаллизации толщина слоев должна уменьшаться. Это было учтено при изучении распределения компонентов сплава по дендритной ячейке.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа для двух ячеек представлены на рисунке 5. Измерение проводилась в пронумерованных на графиках и рисунках точках. Измерение распределения компонентов по линии не дало надежных результатов, поэтому измерения проводились по точкам. Погрешность измерения прибора

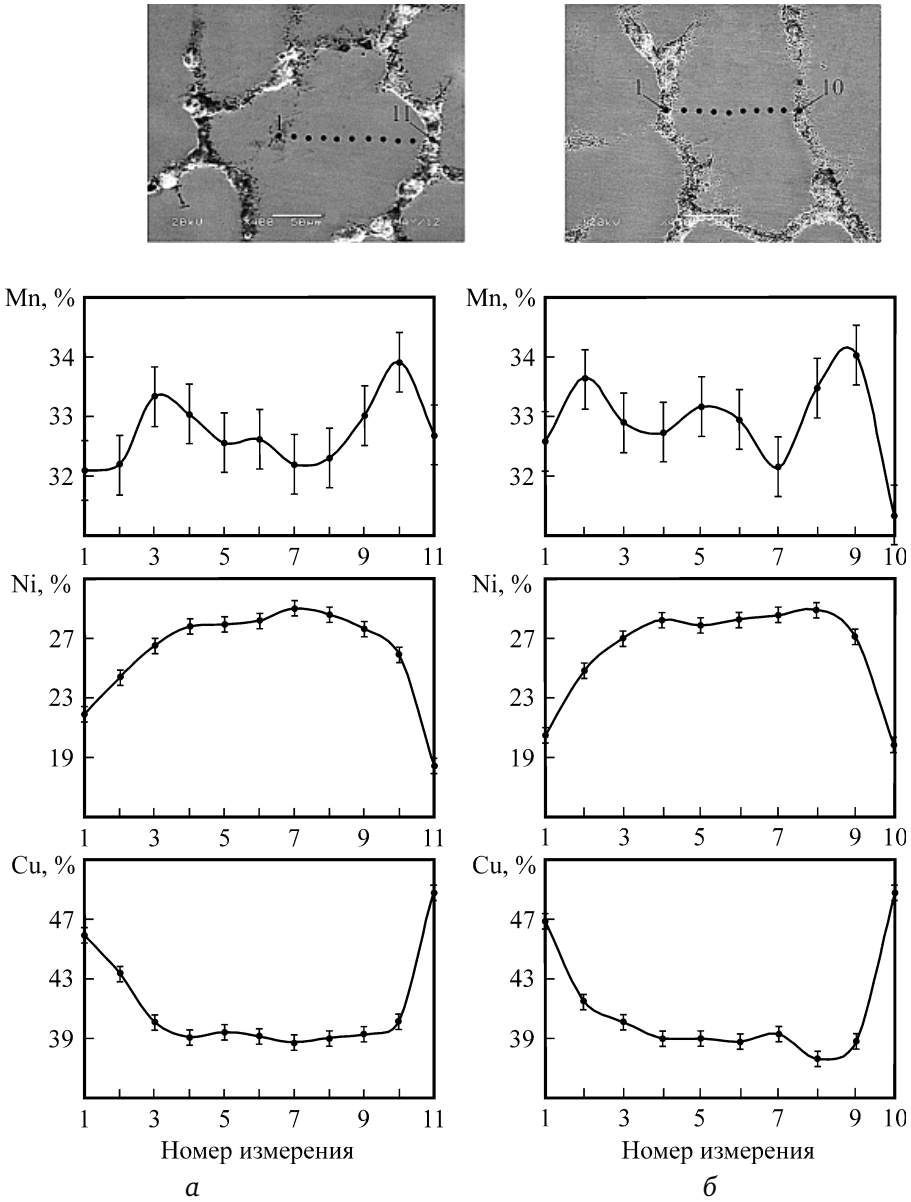
составляла ±0,35% Mn, ±0,38% Ni, ±0,44% Cu. Для удобства был выбран один доверительный интервал значений для всех компонентов ± 0,5%, он и представлен на графиках. Как видно полученные зависимости близки для обеих ячеек. В соответствии с расчетом содержание никеля в центре дендритной ячейки должно быть максимально (расчетное значение 28,8%, полученное экспериментально ≈ 28%). Так как коэффициент распределения никеля больше единицы, его содержание при приближении к границам дендритной ячейки снижается. При полностью неравновесной кристаллизации оно должно упасть до 0, реально наблюдаемое значение ≈ 20% Ni. Очевидно, что кристаллизация была частично неравновесной, а не полностью неравновесной, как предполагается, по Петрову-Шейлю. Распределение меди в этом сплаве, должно проходить через два максимума, находящихся между центром и границами дендритной ячейки. На экспериментальных зависимостях эти максимумы не просматриваются. Минимальное содержание меди наблюдается в центре дендритной ячейки (≈ 39%), а максимальное – на ее границе (≈ 47%). Это свидетельствует о том, что в данном сплаве коэффициент распределения меди всегда меньше 1. Изменение содержания марганца по сечению дендритных ячеек меняется в пределах 2%, и при погрешности измерения ±0,5% эту величину (2%) можно считать значимой. Расчетное содержание марганца в центре дендритной ячейки составляет 22,5%, а на границе оно должно составлять 36,1%. При этом между центром и границей дендритной ячейки должен наблюдаться максимум при 40,2% Mn. Такой значительной ликвации марганца не наблюдается, но все же можно заметить два отчетливых максимума в точках 3 и 10 для первой ячейки (рис. 5*а*) и точках 2 и 9 для второй дендритной ячейки (рис. 5*б*). Незначительная величина ликвации и как следствие нахождение пиков вблизи доверительного интервала измерения не является единственной проблемой. Как видно из рисунка 5, точки 1 и 11 первой дендритной ячейки и точки 1 и 10 второй дендритной ячейки находятся на растравленных границах, и здесь наблюдается минимальное содержание марганца. В работе [10] обнаружено, что травление значительно влияет на микротвердость сплавов системы Cu–Ni–Mn, возможно, из-за преимущественного растворения марганца. В связи с этим был сделан микрорентгеноспектральный анализ на нетравленых образцах. Обнаруженные на травленных образцах максимумы содержания марганца по сечению дендритной ячейки были получены и на нетравленных образцах. Следовательно, два максимума содержания марганца и последующее его понижение при приближении к границам ячейки не есть следствие преимущественного растворения марганца.

Может показаться, что проблему малого изменения содержания марганца по сечению дендритной ячейки можно решить, увеличив скорость охлаждения. Однако это несовсем верно. Поскольку нарастание слоев твердой фазы происходит на цилиндре, толщина каждого последующего слоя будет уменьшаться. Именно поэтому наибольшее изменение концентрации по дендритной ячейке наблюдается вблизи границ дендритных ячеек. Было выведено уравнение для определения толщины *i*-го слоя дендритной ячейки Δ_i:

$$\Delta_i = \sqrt{im/\pi} - \sqrt{(i-1)m/\pi}\,. \qquad (1)$$

В выражении (1) m – массовая доля твердой фазы, образующаяся на каждом температурном шаге (принято, что темп кристаллизации постоянен); i – номер шага. Очевидно, что с увеличением номера шага i толщина слоя будет уменьшаться. Как правило, при кристаллизации по модели Петрова-Шейля темп неравновесной кристаллизации твердого раствора монотонно снижается, и в конце кристаллизации он очень мал. Следовательно, и масса твердой фазы, образующаяся при каждом последующем температурном шаге, будет снижаться. Все это приведет к тому, что с увеличением скорости охлаждения будет происходить перемещение максимума на кривой изменения содержания элемента в сторону границы дендритной ячейки, и поэтому обнаружить этом максимум будет сложнее. Кроме того, с увеличением скорости охлаждения происходит уменьшение размеров дендритной ячейки, что затрудняет проведение МРСА.

Таким образом, проведенный МРСА сплава *P* показал неплохое соответствие результатов внутрикристаллитной и дендритной ликвации марганца и никеля. Вместе с тем необходимо отметить, что такого соответствия не наблюдается для меди. Причиной этого может быть недостаточно точная конфигурация построенной по литературным данным диаграммы состояния Cu–Ni–Mn.



а *б*

Рис. 5. Распределение Mn, Ni и Cu по сечению дендритных ячеек в сплаве *P* (табл. 1) 30 %Mn–25 %Ni–45 %Cu по данным микрорентгеноспектрального анализа

Выводы

1. Расчетным путем получены количественные характеристики внутрикристаллитной ликвации в тройных сплавах твердых растворах модельной системы A–B–C и реальной системы Cu–Ni–Mn.
2. Обнаружено, что в ходе неравновесной кристаллизации тройных сплавов модельной системы A–B–C по Петрову-Шейлю в момент, когда текущая температура равна температуре плавления среднеплавкого компонента, и коэффициент распределения этого компонента равен единице, происходит изменение характера зависимости от температуры коэффициентов распределения двух других компонентов. Применительно к равновесной кристаллизации тройных сплавов-растворов это обстоятельство было обнаружено ранее.
3. Показано, что для внутрикристаллитной ликвации в тройных сплавах модельной системы A–B–C и реальной системы Cu–Ni–Mn характерно несовпадение температуры, при которой коэффициент распределения среднеплавкого ком-

понента равен единице, и температуры, при которой содержание этого компонента в выпадающей твердой фазе максимально.

4. В реальной системе Cu–Ni–Mn температура, при которой коэффициент распределения компонента проходит через единицу, не совпадает с температурой плавления этого компонента и различна для каждого сплава.
5. Экспериментально обнаружены два максимума на кривой изменения содержания марганца по сечению дендритной ячейки в сплаве 30 %Mn–25 %Ni–45 %Cu. Для никеля (самого тугоплавкого компонента системы Cu–Ni–Mn) обнаружено хорошее совпадение дендритной и внутрикристаллитной ликвации.
6. Результаты МРСА по дендритной ликвации меди не согласуются с расчетами внутрикристаллитной ликвации в сплаве 30 %Mn–25 %Ni–45 %Cu, что, возможно, связано с недостаточно корректной конфигурацией диаграммы состояния Cu–Ni–Mn, полученной по литературным данным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров Д. А. Вопросы теории сплавов алюминия. – М.: Металлургиздат, 1952. – 250 с.

2. Новиков И. И., Золоторевский В. С. Дендритная ликвация в сплавах. – М.: Наука, 1966. – 154 с.

3. Сидоров Е. В., Пикунов М. В., Драпала Я. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2007. № 5, С. 3.

4. Пикунов М. В., Баженов В. Е., Сидоров Е. В. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2012. № 3, С. 55.

5. Пикунов М. В., Баженов В. Е. Изв. вуз. Черная металлургия. 2010. № 11, С. 3–55.

6. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. – М.: Наука, 1975.– 503 с.

7. Miettinen J. // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2003. Vol. 27. P. 147.

8. WeiHua Sun, HongHui Xu, Yong Du, et. al. // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2009. Vol. 33. P. 642.

9. Блощицина Ю. В. Исследование закономерностей кристаллизации сплавов и затвердевания отливок с целью формирования требуемых структуры и свойств литых постоянных магнитов – Автореф. канд. дисс. М.: МИСиС, 2011 г.

10. Бобылев А. В. // Металловедение и термическая обработка металлов. 1960. № 1. С. 43.

СПОСОБЫ ОПЕРАТИВНОГО ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ РАСПЛАВОВ МЕТАЛЛОВ

Д. Ю. Кропачев, А. А. Гришин, А. Д. Масло

ОАО НПП «Эталон», г. Омск, Россия

Резюме: в статье рассмотрены различные варианты измерений температуры расплавов черных и цветных металлов, преимущества и недостатки данных методов.

Развитие литейного производства машиностроительных предприятий неотъемлемо связанно с их оснащением как технологическим оборудованием для производства плавки и литья различных марок металлов, так и оснащением современными приборами контроля качества выполнения технологических процессов плавки с целью улучшения свойств выпускаемого металла.

Большая часть измерений приходится на долю контроля и регулирования температуры как при плавке, так и при розливе металла.

На сегодняшний день в данном секторе металлургии широко используются переносные штанги со сменными одноразовыми пакетами платиновой группы различных конструкций, предназначенные для оперативных замеров температуры. Одним из основных недостатков данных устройств является очень короткий промежуток времени замера порядка 3–7 с при благоприятных условиях. Точность измерений температуры расплавленных металлов, в которых первичным звеном являются описанные выше одноразовые термопреобразователи, определяется сходимостью показаний термопреобразователя, погрешностью измерения и регистрации выходного сигнала датчика, методической погрешностью и, наконец, погрешностью градуировки.

Температура плавления большинства черных металлов лежит в диапазоне 1400–1700 °С. Для измерений температуры в данном диапазоне, как правило, используются термопары платиновой группы ТПР (тип В) с диапазоном измеряемых температур 600–1800 °С и вольфрам-рениевые ТВР (тип А) 1000–2500 °С. Следует отметить, что пределы допускаемых отклонений ТЭДС от НСХ 2 класса допуска для данных термопреобразователей, согласно ГОСТ Р 8.585–2001, свыше 800 до 1800 °С рассчитываются по формулам:

$\pm \Delta t = 0{,}0025 \times t$, для ТПР

$\pm \Delta t = 0{,}005 \times t$, для ТВР,

где $\pm \Delta t$ – предел допускаемых отклонений термопреобразователя, °С;

t – измеряемая температура, °С.

Таким образом погрешность самого термопреобразователя при измерении температуры расплава черных металлов при 1600 °С составит ± 4 °С для ТПР, ± 8 °С для ТВР. Однако стоит отметить, что это при идеальных условиях измерения. Сюда не входит погрешность вторичного прибора, снимающего и преобразующего в температуру показания с термопреобразователя, а также методическая погрешность самого процесса измерения.

Исходя из этого, суммарная погрешность измерений расплава стали вышеописанным методом, как правило, составляет ± (6–20) °С для ТПР и ± (10–30) °С для ТВР и это в лучшем случае.

Авторами предлагается опробованный способ оперативного измерения температуры различных марок сталей, чугунов, а также цветных металлов, в основе которого лежит пирометрический метод измерений.

Однако вопросы достоверности результатов измерения температуры жидких металлов пирометрическим способом, связанные с задымленностью, наличием шлака на поверхности, изменяющимся коэффициентом излучательной способности зеркала расплавленного метала, никто не отменял. Инженерами предприятия реализован ряд изобретательских решений, позволяющих устранить вышеперечисленные недостатки, и опробованы готовые решения на реальных промышленных объектах.

Для измерения температуры расплавов был разработан оптоволоконный пирометр ПД-6, отличающийся от классических пирометров тем, что приемник ИК-излучения и блок обработки сигнала разнесены с помощью высокотемпературного

Рис. 1. Процесс измерения температуры расплава стали в индукционной печи

Рис. 2. Разрушения чехла в расплаве не произошло

оптоволоконного кабеля, выдерживающего температуру до 200 °С. Таким образом, приемник ИК-излучения с оптоволоконным кабелем может находиться в зоне измерений с повышенной температурой и электромагнитными помехами, где другие электронные приборы выходят из строя.

Для устранения влияния коэффициента излучательной способности на показания пирометра ПД-6 в расплаве металла с помощью специального чехла формируется полость с коэффициентом излучательной способности, близкой к модели АЧТ, что повышает точность измерений пирометрическим способом. Учитывая, что применяемый чехол, предназначенный для измерения температуры стали, оптически прозрачен в диапазоне от 300 до 2500 нм, пирометр фактически «смотрит» непосредственно сквозь прозрачный чехол на полость, образованную в расплаве металла. Благодаря данному решению существенно снижается время термической реакции измерений до 4–7 сек. с момента погружения в расплав чехла. На рисунке 1 показан процесс измерения температуры расплава стали в индукционной печи с помощью одного из вариантов конструкции чехла. Процесс измерений длился около 30 с., хотя показания установились спустя 4–7 с после ввода чехла в расплав. Скорость ввода чехла в расплав не нормировалась.

В качестве контрольного датчика для замера использовался термоэлектрический преобразователь ТПР 5.182.004, помещенный в кварцевую пробирку. Разность показаний между ними не превысила 4 °С при измеряемой температуре 1586 °С. На рисунке 2 видно, что разрушение чехла в расплаве не произошло.

Разрушение происходит после замера, в момент остывания металла. При его наличии на поверхности чехла образовывается металлическая корка, которая и приводит к его разрушению.

Рис. 3. Конструкция позволяет легко менять различные типы чехлов

Для удобства измерений расплава металла в индукционных печах инженерами предприятия конструкция была переработана и видоизменена (рисунок 3). Нужно отметить, что данная конструкция позволяет легко менять различные типы чехлов и использовать ее для измерения как черных, так и цветных металлов в диапазоне температур 400–1800 °С.

Данная конструкция также позволяет уменьшить финансовые затраты, связанные с износом классических датчиков температуры, так как при выходе из строя замене подлежит лишь съемный чехол, стоимость которого существенно ниже стоимости термоэлектрических преобразователей платиновой группы.

ПЕРЕРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ ПОСРЕДСТВОМ РОТОРНОГО ДРОБЛЕНИЯ И СОРТИРОВКИ МАТЕРИАЛА НА АЛЮМИНИЕВОМ ЗАВОДЕ

Д. Дж. Рот

GPS Global Solutions (Глобальные Решения),
Даунингтаун, штат Пенсильвания, США

Имеется много сфер деятельности алюминиевого завода, которые могу принести выгоду от эффективной переработки материалов без больших затрат, посредством простых операций роторной обработки. DIDION-системы роторного дробления и сортировки материала имеют широкое и хорошо отлаженное использование и применение для переработки и утилизации разнородных материалов, которые зачастую механически связаны друг с другом. Разработка этой технологии началась в литейной промышленности в начале 1970-х. Первым шагом было отделение металлического литья от кусочков песчаной литейной формы, в которой оно было изготовлено. Это горячее, тяжелое литье требовало разработки очень прочного станка.

Непрерывное усовершенствование DIDION RT/RS TUMBLER (барабана для очистки отливок) сделало механическую переработку разнородных материалов очень рентабельной и не требующей больших эксплуатационных расходов, что явилось альтернативой других технологических установок. Эти гибкие системы могут выполнять поверхностную очистку, дробление, просеивание и сортировку на одном-единственном участке оборудования. Системы DIDION занимают куда меньше места, чем традиционное стандартное технологическое оборудование для дробления и просеивания. И в то же время, этой системе требуется меньше технического обслуживания и количества рабочей силы для ее управления. Системы RT/RS TUMBLER (барабан для очистки отливок) внесли значительный вклад в потенциальную способность алюминиевой промышленности уменьшать ее негативное влияние на окружающую среду своим основным подходом к переработке электролита, угольных электродов, огнеупорной втулки, дросса и солевых коржей.

Рис. 1. Модель RT 84-2100 DIDION скребок/дробилка/сепаратор

RT/RS TUMBLER (барабан для очистки отливок) является единственной технологической установкой, которая может выполнять множество технологических операций в пределах одного участка оборудования. Это достигается посредством запатентованных установок с двойной облицовкой. Системе требуются очень низкие уровни рабочей силы. Изначально оборудование было предназначено для применений в автомобильном литейном производстве для работы 24 часа в день, 7 дней в неделю с минимальным техническим обслуживанием. Данная эксплуатационная стратегия делает системы DIDION совершенными для алюминиевого завода, где внимание должно быть сосредоточено на производстве первичного алюминия, а не на проблемах со вспомогательным оборудованием.

Главные особенности конструкции:

Существует четыре главных особенности роторных технологических установок DIDION RT.

Во-первых, возможность перерабатывать очень крупные куски исходного материала в той же самой технологической операции, что и отделение мелочи, целики величиной до 1750 мм.

Во-вторых, возможность дробить с контролируемым образованием мелочи.

В-третьих, возможность «скрести» поверхность, удаляя инородные материалы с базовой структуры, давая возможность переработать и заново использовать ценные материалы базовой структуры.

В-четвертых, возможность классифицировать несколько размеров материала от порошка в пылеуловительной камере до 1750 мм на одном-единственном участке оборудования.

Краткое изложение применений технологической установки RT TUMBLER (барабан для очистки отливок) на алюминиевом заводе:

- Роторная дробилка электролита и сортировка по размерам в одном технологическом процессе с возможностью удалять случайно попавший алюминий из этого электролита на этой же стадии.
- Регенератор и очиститель углерода, счищающий электролит с использованных углеродистых целиков до их дробления и переработки, а затем дробление до нужного размера на одном и том же участке оборудования.
- Извлечение углерода и электролита из литейных огнеупорных втулок в цехе штыкования анодов экономит расходные материалы и производственную площадь в сравнении с традиционными патронташными методами.
- Отделение металлических частиц от оксидов и солей в переработке дросса и солевых коржей при важном экологическом эффекте устранения или уменьшения мусорных свалок с материалами.
- Шариковый очиститель/переработчик глиноземного фильтра и горелки.
- Отделение израсходованного материала футеровки электролизера.

Дробление больших блоков материала

Рис. 2. Камера предварительного

Рис. 3. Типичные крупные целики дробления

Подача крупных целиков материала может быть особенно трудной для большинства технологических установок. Однако, для дальнейшей переработки необходимо уменьшить их в размере. Большинство систем для этой первой стадии дробления используют либо щековую дробилку первичного дробления, либо передвижной гидравлический молот/дробилку. Системы RT справляются с этим в первом отсеке барабана, убирая из процесса эту длительную и зачастую опасную стадию ручного труда. Материал обычно загружается челюстным погрузчиком в большой закрытый загрузочный вибрирующий бункер, который заполняет барабан. Большие зубья из литой стали поднимают целики, а затем последние падают на упрочненные пики, ударяются о них,

затем идет стадия автогенного дробления, которое справляется с любым материалом, используемым или изготовленным на алюминиевом заводе. Цельные алюминиевые чушки могут непреднамеренно быть загружены в этот отсек, когда, например, происходит переработка дросса, и не нанести никакого ущерба устройству DIDION. Крупные неизмельчаемые куски, такие как крупные слябы алюминия, можно просто извлечь из машины, выдвигая назад загрузочное устройство и изменяя направление вращения барабана на обратное, выгружая эти крупные куски в ожидающую вагонетку. Такой прием не наносит никакого ущерба оборудованию, который зачастую является проблемой в ударных установках.

Это ценная техническая характеристика для очистки электролита, электролизеров и для применений в переработке дросса. Эта возможность того, что одна часть оборудования способна справляться с этими крупными кусками без значительного разрыва технологической цепочки, является уникальной для данных технологических операций переработки материала.

Дробление с контролируемым образованием мелочи

Ударное действие на материал, падающий на литые стальные скребки в камере предварительного дробления и автогена в сочетании с действием дробильных валков, позволяют произвести тщательное дробление, в то время как также и немедленное извлечение мелочи, которая образуется в процессе дробления, является важным для достижения успеха процесса. Ключевая техническая задача, которую выполняет устройство RT, заключается как в сохранении нужного размера дробленого материала, который выбирается для прохождения через облицовки, так и извлечение более мелкого материала, который действует в качестве амортизационной подушки, снижающей эффективность автогенного удара.

Рис. 4. Литые облицовки автогенного участка
с ударной зоной

Эта характеристика становится ценной для конечного технологического процесса во время переработки повторно используемых углеродистых анодных кусков. Предварительный выбор правильного отверстия облицовки и размера ячеек сита определяет отчетливость материала, достигая образование мелочи соответствующего размера для дальнейшей переработки в установке для сырых угольных электродов. Этот обычный многоступенчатый технологический процесс несложно выполнить с помощью системы RT/RS.

Уникальные возможности системы RT-контроля размера могут уменьшать большие целики до точного размера фракции, который требуется для использования в переработке этих материалов. В результате действия ударного дробления углы частиц получаются с острым изломом, которые предпочтительны для процесса переработки необожженных анодных угольных блоков.

Эта характеристика системы ударного дробления также работает на переработку повторно использованного электролита, предусматривая сортировку продукта и удаление случайных цветных металлов и алюминия. Система RT предоставляет однородный продукт для возврата в электролизеры.

«Отшелушивание» поверхностей, чтобы удалить инородные материалы с базовой структуры

Внутренняя конструкция систем DIDION RT может предусмотреть многочисленные участки, выполняющие разные задачи переработки. Отшелушивание или удаление постороннего материала с базового материала является стандартным применением роторного оборудования DIDION. При первоначальных применениях данных установок в литейной это было удаление песка с базового литья.

Вот три области применения этой возможности системы на алюминиевом заводе, выплавляющем первичный алюминий: первая – это удаление электролита с использованных анодов; вторая – удаление нагара с огнеупорной втулки отливки после того, как она была снята со стержня и, наконец, удаление металла и оксидов с глиноземных фильтрующих шариков.

Система работает, используя остатки материалов, которые обрабатывают сами себя, полагаясь на разницу размеров отдельных кусков материала, чтобы очищать даже в раковинах, куда может попасть небольшое количество электролита или нагара.

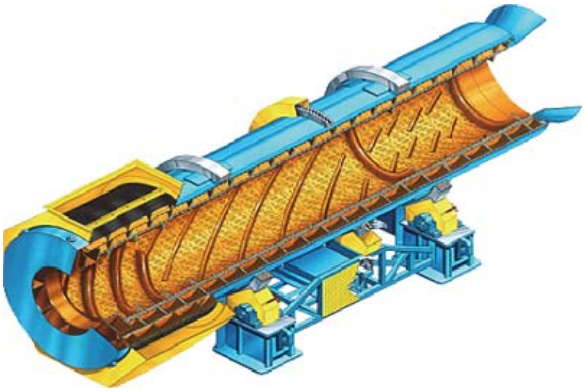


Рис. 5. Сверхмощный роторный сепаратор / Очистители огнеупорных втулок – RS

В случае извлечения электролита из анодов или нагара из огнеупорных втулок общепринятая технология дробеструйной очистки неэффективна и длительна. Стальная дробь является дорогостоящим расходным материалом, который можно использовать в других направлениях технологического процесса. Степень очистки этой системы не совершенна, и значительное количество включений натрия/электролита может перейти на следующую фазу технологического процесса. Эти солевые загрязняющие примеси обычно вызывают проблемы с огнеупорами в печах с углеродистой подкладкой и в литейных печах с огнеупорными втулками. Технология RT/RS предотвращает переход большей части электролита и нагара в следующую часть производственного процесса, исправляя, если не устраняя, проблемы огнеупора печи.

Рис. 6. Использованный анод с электролитом, переработанные на RS

Рис. 7. Чистые огнеупорные втулки

Дополнительным уникальным применением роторного сепаратора является «очистка» глиноземных шариков, которые применяются при использовании алюминиевых фильтров и регенеративных горелок. Эти уникальные вещества являются дорогим расходным материалом в оборудовании для литья алюминия на алюминиевом заводе. В настоящее время нет широко используемого метода для переработки использованных шариков в фильтрующем слое алюминия. Они обычно выходят с дроссом и обрабатываются ради небольшого количества прилипшего к ним алюминия.

Этот алюминий, хоть и важен, но он дешевле, чем более дорогостоящие алюминиевые шарики. Эти глиноземные шарики используются также в системах с регенеративными горелками. Они обычно очищаются на регулярной основе методом промывания их водой отдельным процессом, растворяя любые примеси, которые могут прилипнуть к поверхности. Нужно потом что-то делать с использованной после процесса водой, и зачастую водоспуск является проблемой. Обработка этих шариков устройством RS дает чистый, годный для повторного использования шарик, наряду с легко устранимой мелочью. Площадь образования отходов небольшая, но если посмотреть в целом на пригодность к переработке для вторичного использования, это означает уменьшение мусорных свалок и повторное использование материалов. Каждая возможность должна быть использована для того, чтобы не нанести вред окружающей среде.

Рис. 8. Использованные шарики из алюминиевого фильтра

Рис. 9. Глиноземные шарики, переработанные на роторе

Сортировка материала по нескольким размерам в одной и той же технологической операции

Это оборудование имеет возможность сортировать по восьми различным классам крупности в одной технологической установке одновременно от порошка пылеуловительной камеры до целиков размером 1750 мм. Это достигается правильным выбором раскрытий кольца дробильной камеры, отверстий облицовки и размеров сита.

Многочисленные патенты DIDION на эту уникальную часть оборудования учитывают эту очень важную характеристику технологических установок RT & RS. Имеются существенные преимущества как с точки зрения технологического процесса, так и с точки зрения общей экономики этой способности выполнять многие технологические операции на одном устройстве.

Технологические преимущества, которые являются основным достоинством данной установки – это возможность сортировать все размеры материала следующим образом.

1. Возможность принимать исходный материал почти всех размеров. Единственным ограничением является выбор общего диаметра устройства. Имеются в наличии системы диаметром до 4,5 метров. Уникальная реверсирующая функция системы с устройствами, встраиваемыми в камеру первичного дробления ударным методом, предусматривает обработку, очистку и погрузку твердого алюминия в тележки после отвода входного дозатора. Обычный размер целиков здесь составляет + 250 мм.
2. Удаление крупных и мелких частиц является следующей стадией, которая может быть ключевой для ценности материала в переработке дросса и эффективности процесса с автогенными ударными конструкциями. Сита на этом участке могут иметь любые ячейки менее, чем отверстия облицовки. Этот закрытый участок предназначен для двух сит, которые предусматривают различные размеры ячеек в каждой панели. Эти сита могут быть быстро извлечены и заменены на сита других размеров, если параметры нижнего технологического процесса изменятся, требуя другие фракции мелкозернистого материала. Стандартный выбор размера сита находится в пределах от –10 мм до + 3 мм.
3. Возможность выбрать рециркуляцию или прямую загрузку в машину промежуточного материала, сортированного по размерам отверстий облицовки,

очень важна для гибкости технологии. В переработке электрода электролита она может контролировать размер и характеристики частиц, переходящих на следующую технологическую операцию. При переработке материалов, которые содержат металлический алюминий, этот фактор учитывает высокую концентрацию металлических частиц, которые могут быть эффективно расплавлены или проданы для высокого содержания металла. Размеры отверстий/пазов облицовки находится в пределах 10–50 мм.

4. Участок автогенного дробления уменьшит крошащийся материал до размеров отверстий облицовки. Некрошащийся или металлический материал может затем быть удален через заднюю часть барабана. Обычно размер этих материалов находится в пределах –250 мм + 50 мм. Они могут далее быть сортированы по размеру роторным классификатором, прикрепленным к концу барабана, по дополнительным трем размерам фракций, в зависимости от требований заказчика.
5. Воздушный поток пылеуловительной камеры дает возможности окончательной сортировки продукта по размерам. Устройство контроля за загрязнением обычно удаляет материал размером –.5 мм. Эти частицы могут быть подразделены использованием циклонного классификатора до пылеуловительной камеры.

Все данные операции сортировки по размерам происходят внутри системы DIDION с тем, чтобы продукты, которые предназначены для переработки, перешли для дальнейшего использования в установке для необожженных угольных анодных блоков или электролите, были повторно использованы в серии электролизеров. Загрязнение окружающей среды пылью строго контролируется пылеуловительной камерой / системой регулирования мер по охране окружающей среды, вмонтированной в установку или прикрепленной к ней.

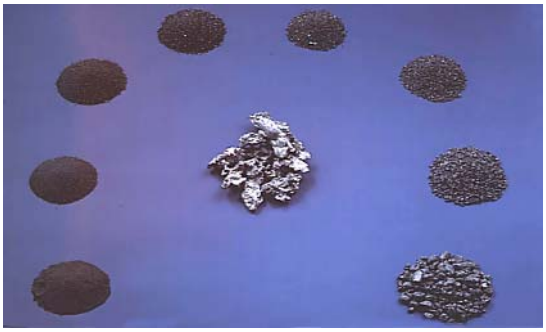


Рис. 10. Контроль размера частиц

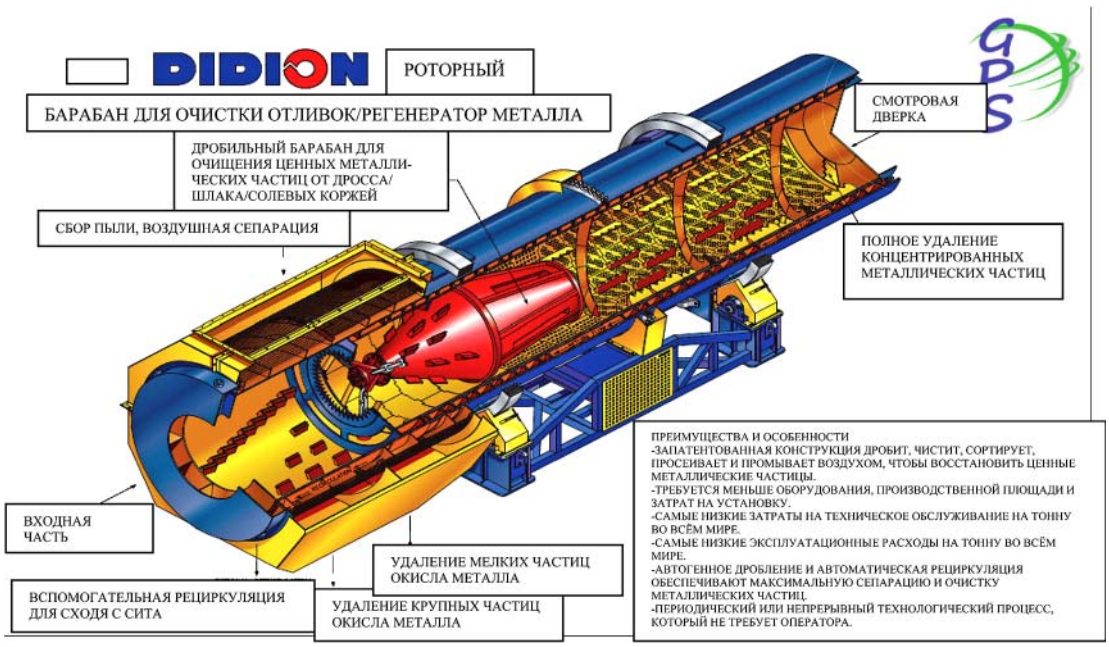


Рис. 11. Технологическая схема материала и отделение мелочи – RT

Общие комментарии

Системы RT/RS могут быть спроектированы так, что они могут быть установкой интенсивного дробления или менее мощной «моечной» установкой-скруббером. Они могут также быть спроектированы, чтобы было две функции в одном устройстве. Этот тип гибкости конструкции является преимуществом при извлечении электролита из использованных анодов до дробления анодов до соответствующего размера в одной и той же узле оборудования.

Требование к пространству установки самого крупного устройства – это внешняя граница размером приблизительно 6 x 30 метров. Такое расположение предполагает выгрузку в тележки. Для непрерывного извлечения продукта могут быть добавлены конвейеры. Эти конвейеры могут быть установлены во многих конфигурациях для операций дополнительной сепарации, такой как обработка токами Фуко, магнитная сепарация и/или упаковка продукта в мешки.

Не имеют себе равных системы, которые используются для обработки дросса или солевых шлаков, требуют обычно 2 человека в смену для управления всей системой. Системы очень надежны. Они были разработаны, чтобы быть частью производственных линий в высокопроизводительных автомобильных литейных цехах, которые работают 24 часа в день, семь дней в неделю. Для данной промышленности любой незапланированный простой неприемлем. Эта надежная работа достигается выбором надежных деталей и компонентов, работающих в чрезвычайно тяжелом режиме.

Рис. 12. RT система загрузки

Эксплуатационные затраты очень низкие. Самое крупное устройство работает с приводным двигателем 200 КВт, самое маленькое – с приводным двигателем КВт. Издержки переработки сырья на тонну будут меняться с изменением размера устройства. Самое крупное устройство, перерабатывающее 20 т/ч, имеет производственные затраты.75$/тонну, учитывая все ежемесячные капитальные затраты на техническое обслуживание и ремонт и замену литой облицовки после 7 лет работы. Эти производственные затраты/тонну являются исключительно стоимостью местной рабочей силы. Конечно, со всей работой, включенной в технологический процесс, затраты на эти крупные устройства составят менее $ 4.00/тонну.

Заказные размеры, производительность и конфигурации обработки являются частью философии конструкции оборудования DIDION и могут всегда быть оценены и нормально выполнены.

Резюме

Гибкость конфигурации конструкции роторного обрабатывающего оборудования DIDION имеет много потенциальных применений в среде алюминиевых заводов. Эти динамичные системы могут снизить общую стоимость обработки сокращением рабочей силы, технического обслуживания, потребления энергии и сокращением площадки, требуемой для установки для способов переработки вышеупомянутых материалов. Дополнительные преимущества улучшения пригодности к переработке для вторичного использования дросса и других материалов, содержащих алюминий, является также полезными, поскольку снижаются затраты на утилизацию отходов и, следовательно, уменьшается парниковый эффект.

ЛИТЕЙНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И КОМПОЗИТЫ ДЛЯ АЛЮМИНИЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Н. Н. Довженко, Л. И. Мамина, В. Н. Баранов,
Т. Р. Гильманшина, Е. М. Лесив, В. Ф. Фролов, А. И. Безруких, И. В. Костин

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Алюминиевая промышленность является стратегически важной отраслью экономики России. Конструкционные материалы на основе алюминия широко используются в оборонной промышленности, автомобилестроении, авиации, строительстве и электротехнике, в производстве бытовых, пищевых и медицинских товаров.

Целью работы являлась разработка новых способов получения наноструктурированных материалов и композиций для алюминиевой промышленности в процессах изготовления слитков и фасонных отливок.

Для исследований были выбраны скрытокристаллический графит Курейского месторождения марки ГЛС-2 и Хакасские бентонитовые глины Черногорского месторождения в природном (из карьера) и активированном содой (по фабричной технологии) состояниях марок БМ2$Т_2$ и БП1$Т_1$.

С целью повышения качества природного графита были разработаны отдельные технологии механоактивации (графит марки ГЛС-2А), обогащения (графит марки ГЛС-0), окисления (ГЛС-2-О). Для повышения качества бентонита была разработана технология механохимической активации (бентонит марок БМ2$Т_2$МА и БП1$Т_1$МА).

Механическую активацию графита и бентонита осуществляли в планетарно-центробежной мельнице АГО-2 в оптимальных режимах.

Средний размер частиц скрытокристаллического графита ГЛС-2 составляет 8 мкм, удельная поверхность 10,4 $м^2$/г, при этом частиц размером > 10 мкм 40 %, из них 25 % частиц с размером 10–20 мкм и 14,5 % частиц >30 мкм.

Графит механоактивированный ГЛС-2А имеет средний размер частиц в 4 раза меньше (2 мкм) с удельной поверхностью в 6,5 раз большей, чем у ГЛС-2 (удельная повреxность активирвоанного гарфита составляет 63,9 $м^2$/г): основной вклад вносит фракция < 1 мкм (35 %).

Частицы графита ГЛС-2 имеют сложную, удлиненную, неправильную форму. С увеличением времени активации разнообразие форм незначительно увеличивается, появляются вытянутые остроугольные формы. Поверхность частиц шероховатая с большим количеством микронеровностей и микротрещин.

Содержание зольных примесей в процессе активации не изменяется и остается для графита ГЛ-1 в пределах 6–10 %, для графита ГЛС-2 – в пределах 8–12 %.

Средний размер частиц обогащенного графита ГЛС-1 составляет 6–10 мкм. Форма частиц, в основном, в виде неправильных пирамид и призм, поверхность шероховатая из-за тонких частиц, слагающих обломки. Зольность графита – 2–4 %.

За основу получения окисленного графита марки ГЛС-2-О была выбрана бихроматная технология, описанная в работе.

Результаты исследования элементного состава окисленных графитов показали (рис. 1), что в процессе окисления содержание серы увеличивается более чем в 2 раз. Это объясняется тем, что в состав сложного окислителя входит и серная кислота, активно насыщающая графит в процессе обработки серой. Однако в процессе прокалки сера из графита улетучивается в виде соединений SO_2, SO, что приводит к ее снижению в составе расширенного графита более чем в 7–10 раз в зависимости от его кристаллохимического строения.

Исходные, обогащенные и активированные графиты имеют pH водной вытяжки равную 6,3–7,4, что соответствует нейтральной среде. Из-за высокого содержания серы в составе графита pH водной вытяжки окисленных графитов составляет 2,8–4,3, что соответствует кислой среде.

Средний размер частиц бентонита марок БМ2$Т_2$ и БП1$Т_1$ равен 2,5 мкм; а после активации (бентонит марок БМ2$Т_2$МА и БП1$Т_1$МА) – 1,5–2 мкм. Удельная поверх-

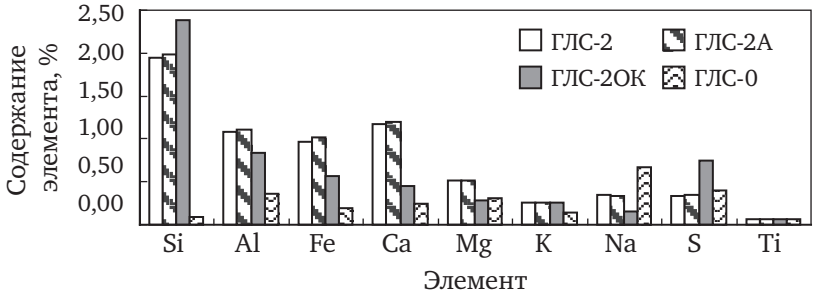


Рис. 1. Элементный состав скрытокристаллического графита, активированного различными способами

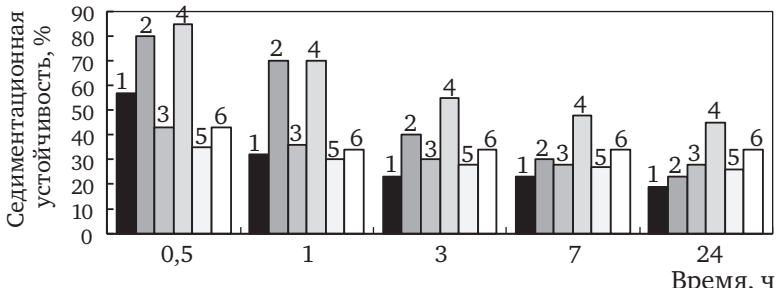
ность бентонита марок БМ2Т$_2$ и БП1Т$_1$ составляет 100 м^2/г, БМ2Т$_2$ (МА) – 200 м^2/г, а БП1Т$_1$МА – 150 м^2/г.

Форма частиц бентонита БП1Т$_1$ полуокруглая. Осколочные формы характерны для крупных частиц, на поверхности которых присутствуют микронеровности с налипшими ультрадисперсными частицами. Как и для природного бентонита, поверхность частиц основной части бентонита имеет «лохматость», «бесформенность», «расплывчатость», «рыхлость», что говорит о преобладании в глине монтмориллонита. В бентоните присутствуют и четко очерченные частицы каолинита и кварца.

После активации в бентоните БП1Т$_1$МА осколочных форм не наблюдается. Форма частиц становится округлой, с более гладкой и однородной поверхностью, не имеющей микронеровностей. При больших увеличениях хорошо просматриваются в большом количестве самостоятельные частицы размером до 1 мкм.

На основе активированных материалов были разработаны механосинтезированные композиции для алюминиевой промышленности состава: глинозем и графит, периклаз и графит, пылевидный кварц и графит, в которых активировали каждый материал в отдельности, а затем в обычном смесителе готовили композиты (механически смешанные композиции) и активировали дополнительно каждую композицию в течение 10 мин. (активированные композиции).

Все композиции были опробованы в составах водных суспензий (рис. 2).



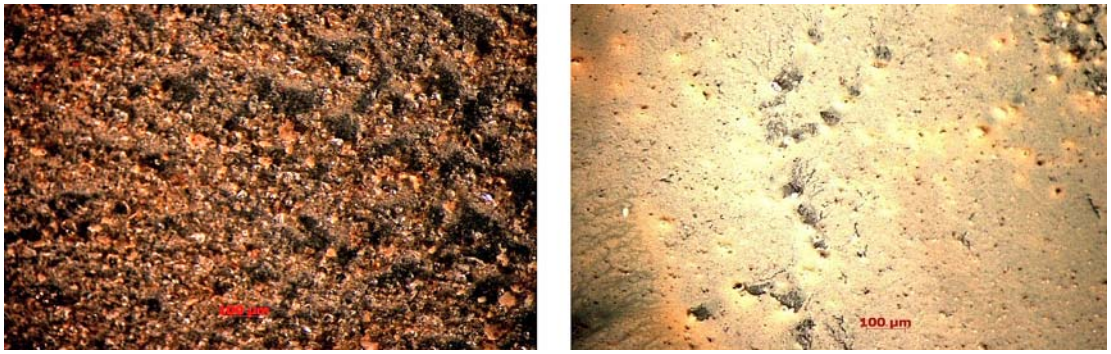
Механически смешанные композиции:
1 (■) – ПК-А + ГЛС-2А
3 (▫) – Al_2O_3-А + ГЛС-2А
5 (□) – MgO-А + ГЛС-2А

Дополнительно активированные в течение 10 мин. композиции:
2 (▪) – (ПК-А + ГЛС-2А) –10
4 (▫) – (Al_2O_3-А + ГЛС-2А) –10
6 (□) – (MgO-А + ГЛС-2А) –10

Рис. 2. Седиментационная устойчивость суспензий на механически смешанных и дополнительно активированных композициях

Суспензии на композициях, подвергающихся дополнительной активации, имеют плотность 1,053–1,070 г/см^3, вязкость 11–12 с. Седиментационная устойчивость суспензий на дополнительно активированных композициях выше, чем у суспензий на механически смешанных в 1,2–1,6 раза.

На рис. 3 показано распределение частиц в высушенном слое суспензии на основе композиции из активированного кварца и активированного графита, которая дополнительно активировалась в течение 10 мин.



а) *б*)

Рис. 3. Распределение частиц в высушенном слое суспензии

Видно, что после активации частицы в слое распределены более равномерно.

Все исследуемые материалы успешно опробованы в составах различных изделий для алюминиевой промышленности.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ГАЗО-ВОЗДУШНЫХ ВЫБРОСОВ ДЛЯ ALPHASET-ПРОЦЕССА

А.А. Веприцкий [1], *В.Г. Жуков* [2], *Н.А. Загустина* [2]

[1] ООО «Инновационные биотехнологии», г. Москва, Россия

[2] Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН, г. Москва, Россия

В альфасет-процессе (AlpHaset-процессе), широко используемом для производства форм литья цветных металлов, применяется щелочная, отверждаемая эфиром и лактоном фенолформальдегидная смола. Этим процесс кардинально отличается от процесса, использовавшегося ранее на литейных предприятиях, с применением отверждаемых кислотой фурановых смол, часто приводивших к поверхностным дефектам отливок, металлургическим проблемам, а также негативно влиявшим на окружающую среду.

Содержание свободного формальдегида в смоле, применяемой в AlpHaset-процессе, составляет менее 0,06%. При приготовлении смеси и формовке формальдегид не выделяется, так как количество смолы и отвердителя подбирается таким образом, что небольшое количество образующегося формальдегида связывается в полимер связующего. То же самое происходит и в процессе заливки металла.

Используемые смолы и отвердители не содержат серы, поэтому образующиеся во время заливки газы не содержат соединений серы. Количество угарного газа, образующегося во время заливки в результате выгорания связующего, значительно меньше, чем при использовании других связующих систем.

Тем не менее, литьевые производства, использующие AlpHaset-процесс, сталкиваются с экологическими проблемами, а именно с превышением предельно допустимых концентраций фенола и формальдегида в воздухе рабочей и селитебной зоны.

Локализация газо-воздушных выбросов литьевого производства за счет создания эффективной системы аспирации может решить проблему превышения ПДК в воздухе рабочей зоны, однако, собранный газо-воздушный выброс, содержащий фенол и формальдегид, требует последующей очистки.

Выбор технологии очистки

Выбор технологии очистки определяется, в первую очередь, параметрами самого газо-воздушного выброса AlpHaset-процесса, который характеризуется значительным объемным расходом, низкой нагрузкой по летучим органическим соединениям (ЛОС), относительно высокой температурой и присутствием твердых примесей. Перечень потенциально применимых технологий очистки газо-воздушных выбросов представлен на рисунке 1.

Низкая суммарная концентрация органических соединений (несколько миллиграмм на кубический метр воздуха) делает неэффективным использование рекуперативных термических окислителей (RTO). Аналогично, технология рекуперации растворителей не может рассматриваться в данном случае как экономически целесообразная.

Использование активированных углей (технология адсорбции) также имеет ряд ограничений. Стандартные марки активированного угля плохо адсорбируют фенол и формальдегид, поэтому для очистки выброса потребуется использовать специальные марки активированных углей, например, импрегнированный активированный уголь марки FORMASORB™ (производства фирмы Chemviron Carbon). По данным производителя, при концентрации формальдегида в выбросе равной 100 ppm (124,58862 мг/м^3), влажности 50% и объемном расходе 1,92 м^3/ч формальдегид адсорбируется из расчета 6,2 мг на 1 г активированного угля. Невысокая адсорбционная емкость активированного угля диктует необходимость использовать адсорбционные системы большого размера для эффективной очистки объемного газо-воздушного выброса.

Рис. 1. Технологии очистки газо-воздушных выбросов от ЛОС

Относительно высокая температура выброса (до 50°С) будет способствовать десорбции органических соединений из объема активированного угля и уменьшать эффективность очистки. Для преодоления этой проблемы необходима установка системы охлаждения, что удорожает стоимость эксплуатации системы очистки.

Насыщение активированного угля органическими соединениями потребует проведения регулярной перезагрузки адсорберов, что также увеличивает стоимость эксплуатации системы. Кроме того, использование адсорбента и его регулярная замена фактически откладывают решение экологических проблем, так как насыщенный уголь должен быть либо утилизирован на полигоне (что, кроме прочего, увеличивает экологические платежи предприятия), либо подвергнут термической реактивации, в результате которой образуются вредные продукты (продукты неполного окисления, избыточная теплота и CO_2), вызывающие вторичное, порой не менее опасное, загрязнение окружающей среды.

Реальной альтернативой упомянутым и другим технологиям очистки в диапазоне концентраций ЛОС до 1000 мг/м^3 являются микробиологические методы очистки воздуха (технология *биофильтрации*) от вредных примесей промышленного происхождения, основанные на естественной способности бактерий окислять и разлагать множество различных летучих соединений органической и неорганической природы, включая органические вещества искусственного происхождения (т.н. ксенобиотики).

Биофильтрация

Микроорганизмы способны полностью окислять (в итоге до CO_2 и H_2O) или расщеплять и ассимилировать в присутствии кислорода подавляющее большинство веществ природного происхождения. При этом речь идет именно о глубоком окислительном превращении и разложении исходных субстратов, то есть биофильтрация сопровождается фактическим уничтожением доступных для микробиологического окисления компонентов смеси ЛОС, что полностью исключает возможность возврата этих компонентов в атмосферу при возникновении различных критических ситуаций.

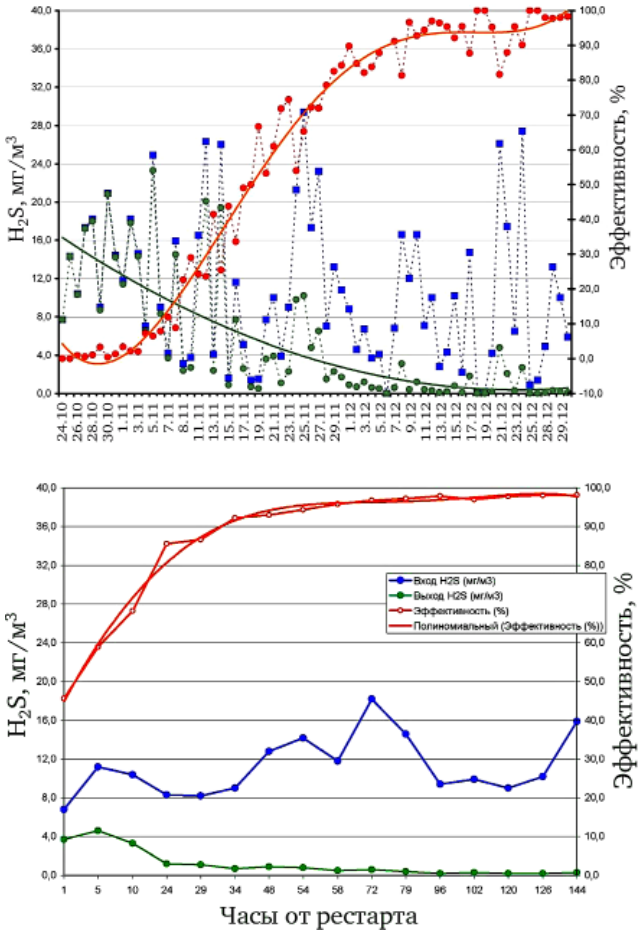
Разложение доступных для биоокисления компонентов смеси ЛОС происходит в рамках естественных биологических процессов и, в отличие от методов дожигания или каталитического окисления, полностью исключает возможность образования токсичных и/или опасных для здоровья вторичных продуктов (в биофильтрах используются только безопасные для человека культуры бактерий, выделенные из естественных природных источников и по возможности прошедшие соответствующие санитарно-эпидемиологические испытания; кроме того, как показали специально проведенные исследования, клетки производственных штаммов бактерий не покидают рабочей зоны биофильтра).

Биологическое разложение доступных для микробиологического окисления серосодержащих, азотсодержащих и галогенсодержащих соединений, в отличие

от методов каталитического окисления и дожигания, не приводит к образованию соответствующих кислотных газов (за исключением CO_2) или свободных галогенов. Конечными продуктами окисления в этих случаях являются, соответственно, анионы серной (HSO_4^- и SO_4^{-2}), азотной (NO_3^-), соляной (Cl^-) и угольной (HCO_3^- и CO_3^{-2}) кислот, остающиеся в питательном растворе и нейтрализуемые катионами этого раствора, либо газообразный азот (N_2).

Микробиологические фильтры эффективны в отношении многих компонентов смеси ЛОС, которые невозможно эффективно удалить с помощью методов адсорбции или абсорбции (метан, этан, аммиак, сероводород, диметилсульфид, диметилдисульфид, диметиламин, триметиламин, ацетон и др.).

Биофильтры обладают ярко выраженной пластичностью и способностью в широких пределах оперативно адаптироваться к реальным условиям функционирования («*самонастройка фильтра*»). Благодаря тому, что абсолютная производительность микробиологического фильтра заданного размера зависит от числа находящихся в нем активных микробных клеток, которое, в свою очередь, зависит от количества поступающих к ним окисляемых компонентов смеси ЛОС, любое достаточно продолжительное изменение концентрации ЛОС в очищаемом воздухе вызывает соответствующее изменение числа активных микробных клеток внутри фильтра. С другой стороны, бактерии, обладая высокой степенью пластичности и разнообразием ферментативных систем, способны достаточно быстро и эффективно реагировать на различные изменения в качественном составе смеси ЛОС. Более того, обладая высокой пластичностью и адаптивностью генетического аппарата, бактериальные культуры способны с течением времени увеличивать эффективность окисления конкретной смеси ЛОС, то есть микробиологический фильтр обладает способностью работать по принципу «*чем дольше, тем лучше и эффективнее*» (рис. 2).



а) при запуске биофильтра в эксплуатацию (эффективность очистки в 90 % достигается примерно на 40-й день работы фильтра)

б) при рестарте биофильтра после полугодовой консервации (эффективность очистки в 90 % достигается примерно через 30 часов работы фильтра)

Рис. 2. Типичная кривая выхода биофильтра на проектную эффективность очистки

Микробиологические фильтры, как правило, имеют оптимальный диапазон рабочих температур от 12 до 40 °С, то есть при работе в отапливаемых помещениях не нуждаются в применении каких-либо специальных устройств подогрева или охлаждения.

Помимо ЛОС, микробиологические воздушные фильтры весьма эффективно удаляют из очищаемого воздуха также частицы пыли и присутствующие в нем клетки и споры микроорганизмов.

Биофильтры относительно легки и компактны, долговечны (срок непрерывной службы зависит от конструкционных материалов, но составляет нескольких лет), просты в обслуживании (необходимо лишь периодическое приготовление и добавление буферного и/или минерального питательного раствора, служащих для компенсации изменений pH и истощения элементов питательного раствора, а также периодическое удаление осадка, образующегося из пыли, погибших клеток и нерастворимых в воде солей).

Микробиологические фильтры имеют сравнительно низкое энергопотребление (от 0,4 до 2,0 Вт/м^3 очищаемого воздуха) и, благодаря высокой проницаемости и, соответственно, малому перепаду рабочего давления, как правило, не нуждаются в применении вентиляторов высокого давления и достаточно легко встраиваются в стандартные вентиляционные системы.

Биофильтры могут быть просто и надолго законсервированы (на срок от 1 до 3 месяцев при комнатной температуре и до 15–18 месяцев при охлаждении до 10–12 °С).

Современные биофильтры, в частности, фильтры с орошаемым слоем, используют интенсивные методы фильтрации, что резко уменьшает эксплуатационные затраты, которые составляют не более 20–40 % от затрат на наиболее дешевые альтернативные методы (таблица 1).

Таблица 1

Сравнение капитальных и эксплуатационных затрат при использовании различных методов очистки

Технология очистки	Капитальные вложения	Эксплуатационные расходы на 1000 м^3
Термическое окисление	100 %	100 %
Каталитическое окисление	115 %	85 %
Адсорбция	60 %	60 %
Абсорбция	65 %	60 %
Озонирование	60 %	35 %
Биоскруббер	55 %	30 %
Биофильтр	45 %	30 %

Микробиологические методы очистки воздуха в настоящее время успешно применяются для удаления:

- различных запахов (бытовых, сельскохозяйственных, связанных с парфюмерной, пищевой, кожевенно-обувной промышленностью и переработкой пищевых отходов);
- дурно пахнущих неорганических веществ (сероводород, аммиак) и пр.;
- токсичных химических веществ (хлорбензол, этилбензол, фенол);
- растворителей (бензол, толуол, ксилолы, этилацетат, ацетон, ди- и трихлорэтан);
- компонентов промышленного производства полимеров и лакокрасочных материалов (стирол, хлорвинил, эпихлоргидрин, формальдегид, циклогексан, фталаты).

В ООО «Инновационные биотехнологии» совместно с Институтом биохимии имени А. Н. Баха РАН более 25 лет успешно ведутся работы над проблемой микробиологической очистки вентиляционных выбросов. Совокупность проведенных исследований и конструкторских разработок позволила довести лабораторные эксперименты до уровня реально работающей технологии и проверить идеи, заложенные в базовых исследованиях, в практических условиях. Были получены патенты на наиболее интересные в практическом отношении штаммы микроорганизмов-деструкторов и на биореактор для очистки воздуха от паров ЛОС.

В 1997 году творческому коллективу, принимавшему участие в разработке указанной технологии микробиологической очистки воздуха, была присуждена премия Правительства России в области науки и техники за технологию «Биореактор».

Биокатализатор

Основу любого биологического фильтра составляют бактериальные культуры, способные эффективно утилизировать загрязнители, входящие в состав выброса. Подбор микроорганизмов-биодеструкторов определяется, в первую очередь, составом выброса, так как содержащиеся в нем вещества являются исключительным источником углерода для микроорганизмов, формирующих биопленку. Эффективность бактериального консорциума для очистки конкретного выброса подтверждается в ходе лабораторных, пилотных и опытно-промышленных испытаний.

Для решения проблемы удаления фенола и формальдегида из газо-воздушного выброса AlpHaset-процесса могут быть использованы штаммы из коллекции культур микроорганизмов-биодеструкторов, поддерживаемой в ООО «Инновационные биотех-нологии», в том числе:

– *Methylobacterium extorquens* ВКМ В-2029Д (эффективный биодеструктор метанола и формальдегида);
– *Micrococcus luteus* INBI-4.sqn: EU438935 (эффективный биодеструктор фенола);
– *Bacillus thuringiensis* INBI-5 serovar konkukian.sqn: EU438936 (эффективный биодеструктор фенола).

Все штаммы имеют природное происхождение. Так, штамм *Methylobacterium species* ВКМ В-2029Д был выделен из почвы, загрязненной промышленными стоками метанола. Клетки бактерий представляют собой подвижные палочки 0,5–0.,7×1,0–1,8 мкм с одним-двумя полярными жгутиками, грамотрицательные, неспорообразующие. Культура бактерий росла при содержании метанола в среде до 4 объемных %. Из других одноуглеродных соединений штамм использовал также метиламин, формальдегид и муравьиную кислоту. Строгий аэроб, температура культивирования от 15 до 37 °С при оптимуме 28–32 °С, pH-оптимум 6,7–7,2.

При приведении испытаний штамма на лабораторных мини-реакторах была установлена его высокая эффективность при очистке воздуха от формальдегида и метанола (до 90–93 % при концентрации на входе до 100 мг/м^3).

Штамм *Methylobacterium sp.* по своим культуральным и физиолого-биохимическим характеристикам соответствует требованиям, предъявляемым к культурам, используемым в биологической очистке воздуха, был признан перспективным для применения в промышленных установках по очистке воздуха от токсичных соединений и депонирован во Всероссийской коллекции микроорганизмов (ВКМ В-2029Д). Штамм защищен патентом РФ № 2077580.

Указанные культуры доказали эффективность их использования для фильтрации газо-воздушных выбросов, содержащих фенол и формальдегид, в промышленных биофильтрах. В качестве примера можно привести пример эксплуатации биофильтра на химическом предприятии компании BIP Ltd. (г. Олдбари, Великобритания). Проект осуществлялся в кооперации с английскими партнерами. Использование биокатализатора в фильтре позволило снизить концентрацию формальдегида в выбросе на 99 % при входной концентрации от 10 до 500 мг/м^3 (рис. 3).

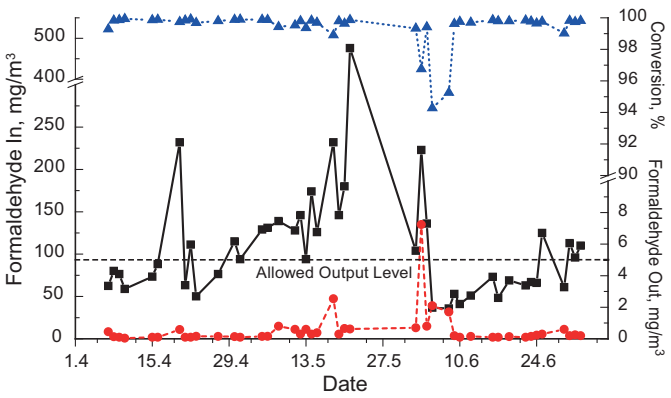


Рис. 3. Эффективность конверсии формальдегида в биофильтре.
▲ – степень конверсии формальдегида, ■ – концентрация формальдегида на входе в биофильтр, ● – концентрация формальдегида на выходе из биофильтра

Биофильтр

Фильтры для биологической очистки газо-воздушных выбросов по своей природе являются универсальными средствами для удаления летучих химических соединений, способных подвергаться биотрансформации и биодеструкции. Конкретное конструкторское исполнение биофильтра поддерживает оптимальные условия для развития бактериального консорциума, обеспечивающего процессы биологического окисления химических соединений, содержащихся в газо-воздушном выбросе.

Биофильтр, с точки зрения проектирования аппаратов для микробиологической промышленности, является устройством для культивирования микроорганизмов. Эту особенность биофильтров, разработанных ООО «Инновационные биотехнологии», отражает и используемое название технологии биофильтрации – «Биореактор» (патент РФ № 2090246). В отличие от классического оборудования для культивирования (ферментеров) биофильтр является открытой (нестерильной), строго аэробной, проточной системой с естественно иммобилизованной микрофлорой с поверхностным (не глубинным) ростом биомассы в условиях резкого ограничения источников органического углерода и других питательных веществ. При этом питательные вещества поступают в систему не из жидкой фазы (питательной среды), а из газо-воздушной фазы, используемой для аэрации.

В настоящее время ООО «Инновационные биотехнологии» выпускает биофильтры нового поколения – биологический фильтр контейнерного типа серии БФК-02 (ТУ 4863–001–11384423–2008). Принцип работы установок основан на технологии «Биореактор», разработанной ООО «Инновационные биотехнологии». Конструкция установок как обеспечивает поддержание оптимальных условий для роста бактериальных клеток, так и создает наилучшую доступность химических соединений, содержащихся в воздушных выбросах, для микроорганизмов. По типу конструкции установки серии БФК относятся к биологическим фильтрам с орошаемым слоем.

Биофильтр производительностью до 10000 м^3/ч представляет собой контейнер стандартного размера (6000×2400×2400 мм), внутри которого компактно смонтированы все необходимые для его работы устройства. К ним относятся блок предварительного распределения воздушного потока (дефлектор), блок нормализации воздушного потока, устройство контроля его температуры и влажности, блок биофильтрации, система циркуляции увлажняющего раствора, блок управления работой систем биофильтра с панелью индикации, внутренние воздуховоды и каплеуловитель (рис. 4).

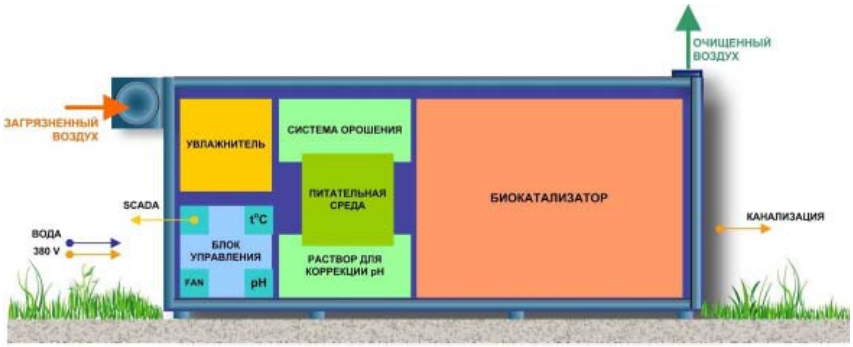


Рис. 4. Общая схема установки биофильтрации БФК-02

Контейнер имеет слой комбинированного утеплителя, что делает возможной его круглогодичную эксплуатацию на открытых производственных площадках даже в тех регионах, климатические условия которых характеризуются наличием отрицательных зимних температур и/или высокого уровня инсоляции (перегрева наружных поверхностей) в летний период.

Для запуска биофильтра достаточно подключить его к сети водоснабжения, к электрической сети и к общезаводской канализации. Конструкция фильтра не требует дополнительных внешних устройств. Биофильтр может быть подключен непосредственно к системе вытяжной вентиляции, что позволяет использовать установку по принципу «установили-запустили» (рис. 5).

Рис. 5. Биофильтр БФК-02 подключенный
к цеховой вытяжной вентиляции

Конструкция биофильтра предусматривает как возможность двойного прохождения очищаемого воздуха через слой биокатализатора, что позволяет увеличить глубину очистки, так и возможность простого наращивания его производительности за счет использования дополнительных фильтрующих модулей унифицированной конструкции.

Блок нормализации воздушного потока, встроенный в биофильтр, обеспечивает как дополнительное обеспыливание воздуха, так и эффективное снижение температуры воздушного потока до оптимальной.

Таким образом, опыт ООО «Инновационные биотехнологии» в области разработки и эксплуатации биокатализаторов и фильтров биологической очистки газовоздушных выбросов позволяет успешно решить проблему атмосферного выброса фенола и формальдегида в AlpHaset-процессе и других технологических процессах, сопровождающихся объемными выбросами, содержащими малые и средние концентрации ЛОС.

УПРАВЛЕНИЕ КОНВЕКТИВНЫМИ ПОТОКАМИ РАСПЛАВА В КАНАЛЬНОЙ ЧАСТИ ИНДУКЦИОННОЙ ПЕЧИ

В. Н. Тимофеев, М. Ю. Хацаюк

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

В данной статье показана возможность получения гомогенной структуры во всем объеме расплава, заключенного в тороидальную канальную часть индукционной канальной печи, используя МГД-перемешивание. Приведены результаты численного эксперимента по исследованию влияния формы канала на характер гидродинамических процессов, протекающих в объеме ванны.

Макроскопические и микроскопические неоднородности

В процессе приготовления многокомпонентных сплавов важную роль играет перемешивание расплава с целью выравнивания его химического состава и температуры во всем объеме ванны. В последнее время широкое распространение получают магнитогидродинамические (МГД) технологии перемешивания. Перемешивание считается эффективным, если оно позволяет ликвидировать в расплаве все виды неоднородностей и создать гомогенную структуру во всем объеме ванны.

Неоднородности разделяют на макроскопические и микроскопические. Макроскопические неоднородности можно разделить на естественные и искусственные. Первые обусловлены гравитационными силами, вызывающими в соответствующих зонах ликвацию компонентов по плотности и процессами термической диффузии, развиваемыми между различными температурными зонами.

Вторые обусловлены конструкционными и масштабными особенностями агрегатов, приводящими к появлению «застойных» зон и присутствием в расплаве легирующих модифицирующих компонентов. Например, в миксерах и печах с прямоугольной ванной индуктор МГД-перемешивателя устанавливают с боковой стороны или под подиной ванны. Перемешивание осуществляется локальной струей, образованной в расплаве вблизи индуктора, при этом, несмотря на большую потребляемую из сети электрическую энергию, в ванне с расплавом остаются застойные зоны со слабым перемешиванием.

Микроскопические неоднородности генетически связаны с микрогетерогенной структурой расплава и растущей номенклатурой элементов, привлекаемых для приготовления сплавов. Микроскопические неоднородности имеют особенно устойчивый характер.

Для устранения макроскопических и микроскопических неоднородностей МГД-перемешиватели должны обеспечивать возбуждение крупномасштабных ламинарных и когерентных вихревых движений в сочетании с мелкомасштабными пульсациями для образования ассоциативных образований в расплаве.

В данной статье показана возможность получение такого характера МГД-перемешивания в индукционной печи с тороидальной канальной частью.

Устройство индукционной канальной печи с тороидальной канальной частью

На рисунке 1 представлен разрез индукционной печи [1]. Индукционная канальная печь имеет Ш-образный магнитопровод 1 с намотанной на центральный сердечник основной катушкой 2. Две дополнительных катушки 3 расположены поверх основной катушки одна сверху, а другая снизу канала 4. Канальная часть выполнена из футеровочного материала 5 и имеет форму тора эллиптического сечения, заполненного расплавом.

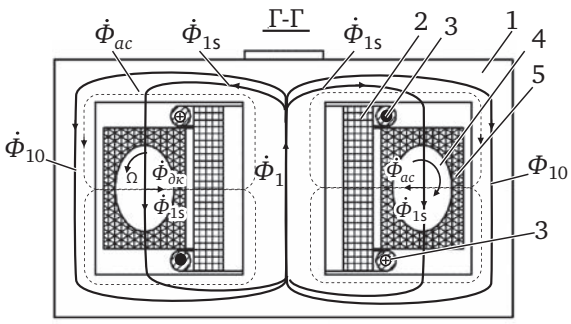


Рис. 1. Разрез индукционной канальной печи

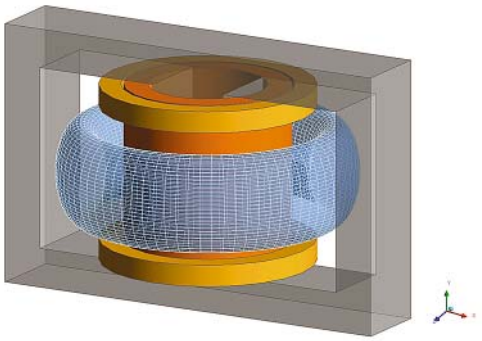


Рис. 2. Расчетная 3D-модель индукционной канальной печи

Принцип действия индукционной канальной печи заключается в следующем. При подключении основной катушки 2 к источнику переменного напряжения в ней возникает переменный электрический ток I_1, который создает переменный магнитный поток Φ_1. Часть этого переменного магнитного потока Φ_{10} замыкается по магнитопроводу и индуцирует в канале с расплавом электрический ток I_2. Другая часть магнитного потока Φ_1 представляет собой магнитный поток рассеяния $\Phi_{1\sigma}$, пронизывающий канал в вертикальной плоскости.

Как известно, в режиме короткого замыкания (вторичная обмотка закорочена), трансформатор имеет большие магнитные поля рассеяния, которые, в основном, сосредоточены между первичной и вторичной обмотками вне магнитопровода. Индукционная канальная печь по принципу работы аналогична работе короткозамкнутого трансформатора, у которой вторичной обмоткой является кольцевой канал с жидким металлом.

При подключении дополнительных катушек 3 к внешнему источнику напряжения в них возникает электрический ток, создающий свое магнитное поле Φ_{ac}, который пронизывает канал с расплавом в горизонтальной плоскости. В результате наложения магнитных полей $\Phi_{1\sigma}$ и Φ_{ac}, которые сдвинуты относительно друг друга по фазе и в пространстве, создается вращающиеся магнитное поле. Величина вращательного момента, а следовательно, и скорость вращения расплавленного металла зависят от величины тока в дополнительных катушках 3 и его фазового сдвига по отношению к току I_1 основной катушки 2. Поскольку канальная часть в виде тора с расплавом расположена симметрично относительно центрального сердечника магнитопровода 1, в любом его сечении возникает одинаковый вращающий момент.

Сечение тороидального канала может быть круглым ($r_a = r_b = r$) или эллиптичным ($r_a \neq r_b$). Здесь r_a и r_b – малая и большая оси эллипса.

Математическое моделирование МГД-процессов в тороидальной ванне

На рисунке 2 представлена расчетная 3D модель индукционной канальной печи с тороидальной канальной частью. Для проведения численного эксперимента использовались коммерческие программные продукты ANSYS Classic и ANSYS Fluent с дополнительным модулем для передачи и интерполяции источниковых членов уравнений движения [2].

Для анализа электромагнитного и гидродинамического полей решались система уравнений Максвелла и система уравнений Навье-Стокса. Электромагнитное поле рассчитывалось через вектор-потенциал магнитного поля в комплексной форме. Предварительная оценка показывает, что значение числа Рейнольдса для жидкого металла в канале радиусом 50 *мм* будет порядка 10000, что говорит о том, что течение расплава будет турбулентным, поэтому для моделирования гидродинамических полей была выбрана LES модель турбулентности. В качестве моделируемого металла заполняющего канал печи был выбран жидкий алюминий, имеющий электропроводность $\gamma = 3{,}36 \cdot 10^6\ (\Omega \cdot м)^{-1}$, плотность $\rho = 2370\ кг/м^3$, динамическую вязкость $\mu = 0{,}001\ Па \cdot с$.

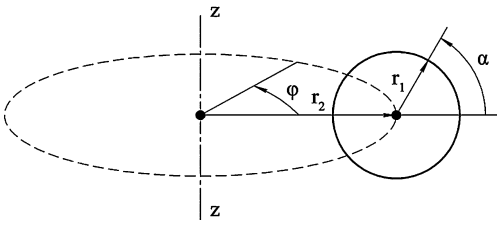
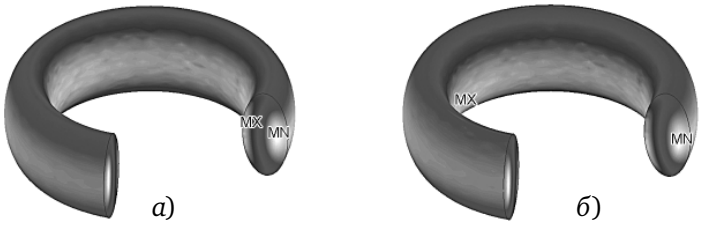


Рис. 3. Система направлений и обозначений в торе

Так как тор характеризуется двумя радиусами, для описания результатов воспользуемся системой направлений и их обозначений приведенной на рисунке 3.

Здесь α – направление вращения в плоскости образующей поверхности радиусом r_1, φ – направление вращения вокруг оси z-z образующей поверхности расположенной на расстоянии r_2.



а) *б*)

Рис. 4. Распределение в канале реальной составляющей магнитной индукции без воздействия (a) и с воздействием (b) дополнительных катушек, создающих вращающееся поле

На рисунке 4 представлены картины распределения магнитной индукции в канале. Рисунок 4*a* показывает распределение реальной составляющей индукции при отсутствии тока в дополнительных катушках $I_{ac}^{*}= 0$. На рисунке 4 *b* в дополнительных катушках протекает относительный ток $I_{ac}^{*}= 1$ со сдвигом фазы на –90° и 90° соответственно в верхнем и нижнем витках относительно основной катушки, т.е. магнитное поле становится вращающимся в направлении оси цилиндрических катушек. Здесь $I_{ac}^{*}= I_{ac}/I_1$.

Как следует из представленных рисунков, при отсутствии тока в дополнительной катушке ($I_{ac}^{*}= 0$) распределение магнитной индукции симметрично относительно горизонтальной плоскости канальной части. При подключении дополнительной катушки к источнику напряжения ($I_{ac}^{*}\neq 0$), симметрия нарушается.

Создание вращающегося поля в канале с круглым сечением позволяет получить одноконтурную циркуляцию расплава, направление которой определяется направлением перемещения максимума магнитного поля по поверхности тора и более сложный характер движения в канале с эллиптичным сечением.

На рисунке 5 представлены картины векторного поля скоростей в расплаве в установившемся режиме для тора круглого (слева) и эллиптического (справа) сечения, полученные при анализе результатов магнитогидродинамического расчета.

Из представленных распределений скоростей видно, что в торе круглого сечения преобладает компонента скорости v_α, создающая стационарное одноконтурное течение в плоскости, параллельной образующей тор поверхности, в то время как в торе эллиптичного сечения течение имеет ярко выраженную турбулентность во всем объеме.

На графике 6 представлена динамика компонент вектора скорости v_α и v_φ в произвольно выбранной точке для тора круглого (*a*) и эллиптического (*b*) сечения.

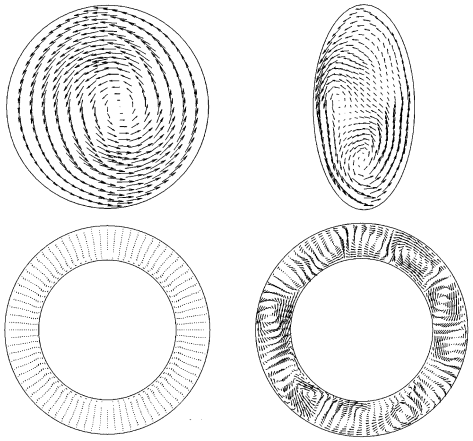


Рис. 5. Поле скоростей в торе круглого (слева) и эллиптичного (справа) сечения

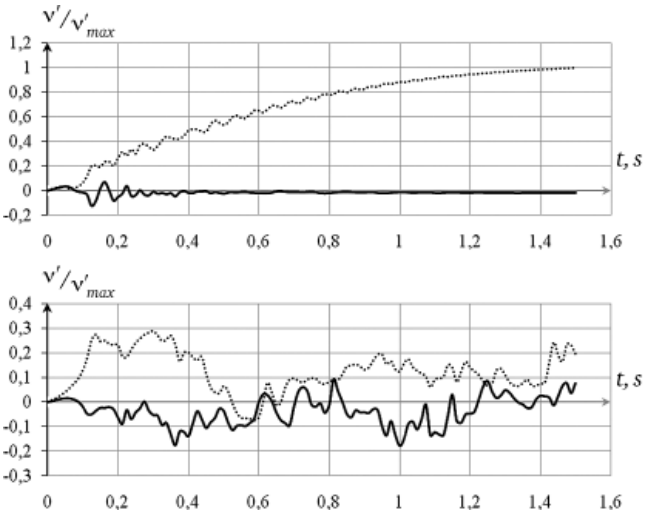


Рис. 6. Динамика компонент v_α (точечная кривая) и v_φ (сплошная кривая) вектора скорости для тора круглого (а) и эллиптичного (б) сечения

Из графиков видно, что для тора круглого сечения в определенный момент времени пульсации затухают, течение переходит в ламинарное, компонента скорости v полностью исчезает. В торе эллиптичного сечения все время сохраняются пульсации, присутствует компонента скорости v_φ переменного направления, однако при этом амплитуда компоненты скорости v_α снижается втрое.

Дополнение расчетной модели условиями входа и выхода на противоположных концах тора позволило решить задачу определения возникающего поля скоростей от действия давления на входе и электромагнитного давления.

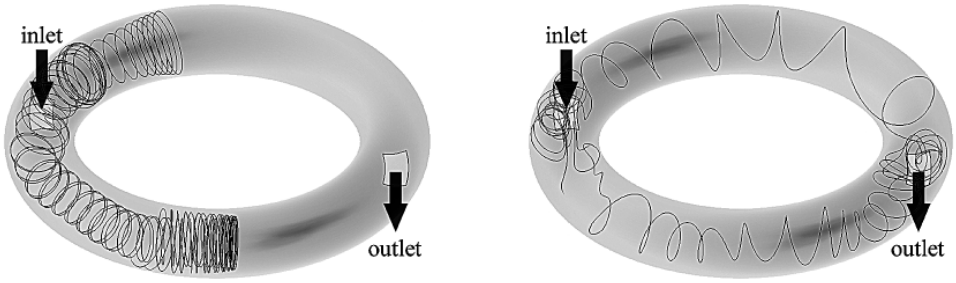


Рис. 7. Траектория произвольно взятых частиц от входа к выходу в электромагнитном поле

На рисунке 7 показана возможность управления траекторией частиц путем увеличения давления на входе при неизменном электромагнитном давлении.

Таким образом, изменяя значения давления на входе и электромагнитного давления можно, управлять характером перемещения частиц и временем их присутствия в торе.

Рассмотренное выше устройство с МГД-перемешиванием позволяет получить характер движения расплава в тороидальной ванне, при котором компоненты скорости v_α и v_φ позволяют устранить макроскопические неоднородности, а их пульсации – микроскопические неоднородности во всем объеме ванны.

ЛИТРЕАТУРА

1. Тимофеев В.Н., Тимофеев Н.В., Сергеев Н.В. Индукционная канальная печь, патент RU 2438272 C1.

2. Хацаюк М.Ю., Первухин М.В. Программа импорта и интерполяции источниковых членов уравнений движения и энергии для решения 3D-задачи во FLUENT, свидетельство 2011619130 RU.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МИКСЕР С ВЫСОКОЙ ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТИВНОСТЬЮ

А. А. Темеров, В. И. Сизов, В. Н. Тимофеев, Д. А. Михайлов

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Значительное потребление промышленностью металлов и сплавов на их основе требует создания высокопроизводительных и экономичных миксеров для приготовления расплавов с заданными свойствами. Важное место в этом процессе отводится разработке новых и модернизации действующих систем нагрева, которые являются одним из основных элементов конструкции. Основной составляющей реализации поставленной задач является повышение надежности и энергетической эффективности системы нагрева, от стабильной и надежной работы которой зависят основные технико-экономические показатели всего устройства.

Обзор конструкций систем нагрева электрических миксеров

Современные электрические миксеры для приготовления сплавов на основе алюминия имеют несколько основных конструктивно отличающихся разновидностей систем нагрева. Принципиально они отличаются отсутствием (открытого типа) или наличием (закрытого типа) экранов, защищающих нагревательные элементы от воздействия агрессивной внутрипечной атмосферы [1]. Однако все они обладают общими недостатками:

1. Малая длительность эксплуатационной кампании.
2. Низкая тепловая эффективность.

К первому типу систем нагрева относятся открытые нагревательные элементы из сплавов высокого сопротивления [2], которые располагаются в пазах свода. В процессе эксплуатации в условиях химически агрессивных сред такие нагревательные элементы подвержены воздействию брызг алюминия, осаждения частиц шлака и возгонов процесса флюсования с образованием на внешней поверхности низкотеплопроводного слоя отложений, который является причиной быстрого роста теплового сопротивления между поверхностью расплава и нагревательными элементами. Это, в свою очередь, ведет к повышению скорости коррозии нагревательных элементов, их электрического сопротивления и температуры, вследствие чего срок эксплуатации значительно уменьшается и не превышает 4 месяцев.

Эффективным методом, защищающим нагревательные элементы от газовой коррозии и попадания брызг алюминия, является применение защитных подвесных металлических труб, в которые помещаются нагревательные элементы. Применение таких систем нагрева в связи с условиями их эксплуатации в агрессивных средах также не устраняет вышеназванных проблем, так как металлические трубы являются объектом воздействия агрессивных сред.

Поиск путей повышения эффективности систем нагрева электрических миксеров

С 1976 г. на Красноярском металлургическом заводе (г. Красноярск) в миксерах для приготовления сплавов на основе алюминия с агрессивной внутрипечной средой авторами проводились исследования системы нагрева закрытого типа, представляющей собой нагревательные элементы с защитными экранами из различных материалов. В системах нагрева такой конструкции нагревательные элементы располагаются в пазах свода и экранируются защитными экранами из жаростойкого чугуна марки ЖЧХ-30 (рис. 1) или на основе SiC. Модернизация конструкции пазов, как показано на рисунке 2, позволяет увеличить площадь активной излучающей поверхности, результатом чего является рост среднеинтегральной температуры свода при сохранении установленной мощности системы нагрева на прежнем уровне [3]. Кроме этого,

дополнительными положительными эффектами применения материалов на основе SiC является уменьшение «зарастания» излучающей поверхности свода, и, соответственно, понижение теплового сопротивления между зеркалом расплава и нагревательными элементами. Однако было установлено, что в ходе эксплуатации невозможно производить очистку свода со сложной формой излучающей поверхности, поэтому энергетическая эффективность системы нагрева такой конструкции снижается примерно на 30% относительно расчетного значения, а срок службы не превышает 6 месяцев.

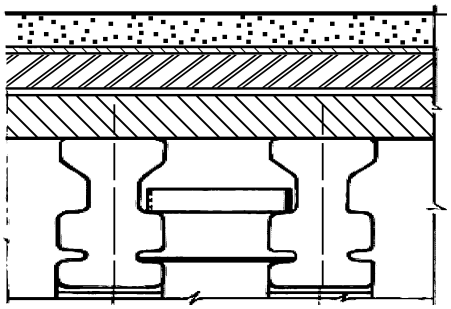


Рис. 1. Схема системы нагрева закрытого типа с защитными экранами с перекрытием одного паза

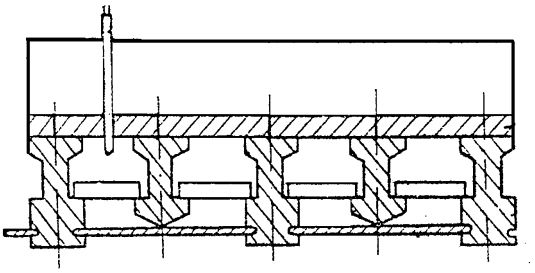


Рис. 2. Схема системы нагрева закрытого типа с защитными экранами с перекрытием двух пазов

Проведенный анализ конструктивных особенностей и опыта эксплуатации систем нагрева различного типа, применяемых в электрических миксерах, позволил сформулировать основные требования. К ним относятся:

- Снижение теплового сопротивления между излучающими нагревательными элементами и расплавом.
- Повышение среднеинтегральной температуры излучающей поверхности свода.
- Развитие активной излучающей поверхности свода.
- Повышение химической стойкости материала защитных экранов.

С учетом данных требований в ООО «НПЦ Магнитной гидродинамики» в 2004 г. был разработан вариант системы нагрева закрытого типа, основу которой составлял стержневой электронагреватель (рисунок 3). Система нагрева содержала стержни, которые располагались в каналах дистанцирующего устройства со смещением относительно центра в сторону печного пространства. Дистанцирующее устройство было набрано из секций из огнеупорного теплопроводного материала на основе белого электрокорунда и высококачественного высокоглиноземистого цемента фирмы «Алкоа» марки CS-270 (прочность при сжатии не менее 30 Н/мм^2, огнеупорность более 1700 °С, ρ = 3700–3900 кг/м^3), который хорошо зарекомендовал себя в течение многих лет в производстве огнеупорных бетонов и обладает низкой адгезией [4].

В 2005 году на миксере САМ-35 (ОАО «РУСАЛ-Красноярск») были проведены испытания опытно-промышленных образцов системы нагрева такой конструкции, которые были смонтированы в 4 средних пазах (секция 2) съемного арочного свода (рис. 4). В соседних восьми пазах (секции 1 и 3) были смонтированы типовые системы нагрева с защитными экранами: ленточные нагревательные элементы из нихрома Х20Н80-Н сечением 3×30 мм, экраны из жаростойкого чугуна ЖЧХ-30. Срок испытания составил три месяца, в течение которого миксер был заполнен расплавом алюминия. Температура металла поддерживалась на уровне 700 °С, а температура в пазах составляла 800–900 °С. В ходе испытаний были получены значения тока, потребляемого секциями 1, 2 и 3, который был равен 163, 133 и 151 А соответственно. Как следует из этих значений и из картины излучающей поверхности свода (рис. 4), системы нагрева такой конструкции обладают большей тепловой эффективностью, чем типовые системы нагрева закрытого типа с защитными экранами. Повышенная тепловая эффективность у такой системы нагрева достигается за счет снижения теплового сопротивления между нагревательными элементами и зеркалом расплава [5]. Полученные данные позволили определить направление поиска энергоэффективных конструкций сводовых систем нагрева.

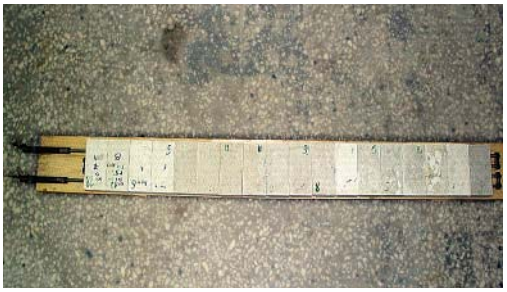


Рис. 3. Стержневой электронагреватель системы нагрева конструкции 2005 г.

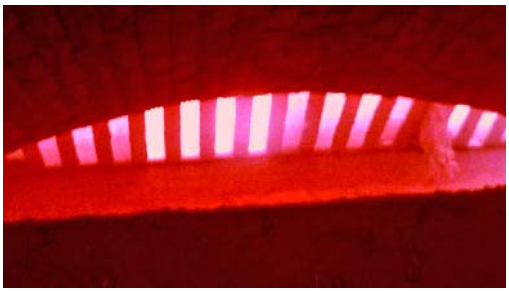


Рис. 4. Вид на опытно-промышленную систему нагрева конструкции 2005 г.

Электронагреватель конструкции «светящийся свод»

В 2007 г. для электрического миксера типа САМ-5 (ООО «ЗМИ Сиблента», г. Красноярск) была разработана система нагрева нового типа (рисунок 5), конструкция которой получил условное название «светящийся свод» [6].

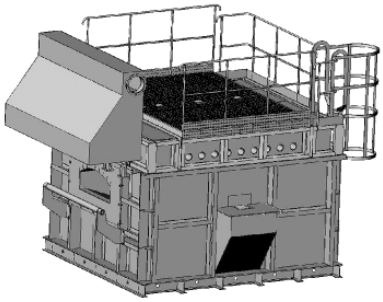


Рис. 5. Миксер САМ-5 с системой нагрева «светящийся свод»

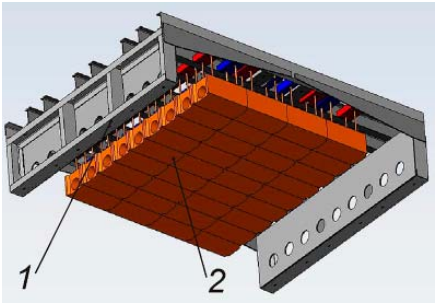


Рис. 6. Система нагрева конструкции «светящийся свод»

Данная система нагрева представляет собой развитие концепции, которая была заложена в конструкцию системы нагрева образца 2005 г. Техническое решение данной системы нагрева заключается в увеличении эффективной излучающей поверхности за счет выполнения ее из огнеупорного теплопроводного слоя, образующего сплошное дистанцирующее устройство по всей поверхности свода (рис. 6). Система нагрева конструкции «светящийся свод» состоит из следующих узлов: теплопроводный слой 1, обращенный к обрабатываемому расплаву излучающей поверхностью 2, теплоизоляция и нагревательные элементы (не показаны на рисунке).

Основой конструкции такой системы нагрева являются монолитные блоки, которые образуют поверхность максимально возможной площади. Эти блоки выполняются из корундокарбидкремниевого бетона ККБ-70 с массовой долей SiC 70 % и Al_2O_3 25 % ($\lambda_к$ = 4–7 Вт/м·°С, ρ = 2,6–2,7 г/см^3, предел прочности при сжатии 40 Н/мм^2, открытая пористость 20 %) [7]. Технические характеристики системы нагрева «светящийся свод» приведены в таблице 1.

Таблица 1

Технические характеристики электронагревателя

№	Наименование параметра	Значение
1	Количество нагревательных элементов, шт.	9
2	Мощность электронагревателей, кВт	120
3	Напряжение питающей сети, В	380
4	Максимальный ток нагревательных элементов, А	105,3
5	Схема соединения нагревательных элементов	треугольник
6	Вес металлоконструкций, кг	950
7	Основные параметры слоев футеровки: – огнеупорный теплопроводный слой (бетон ККБ-70), вес, кг: – теплоизоляционные плиты (материал АКБФ), вес, кг: – теплоизоляция (ШЛ-0,4 и ШБ), вес, кг:	 1980 185 525

Реализованные в конструкции технические решения позволяют снизить температурный перепад между нагревательными элементами и поверхностью расплава

и, соответственно, повысить тепловую эффективность за счет увеличения доли теплового потока, направляемого на расплав от нагревательных элементов. Расположение нагревательных элементов в огнеупорном слое дает возможность защитить их от воздействия газовой среды внутрипечного пространства, брызг расплава и, соответственно, повысить эксплуатационную надежность.

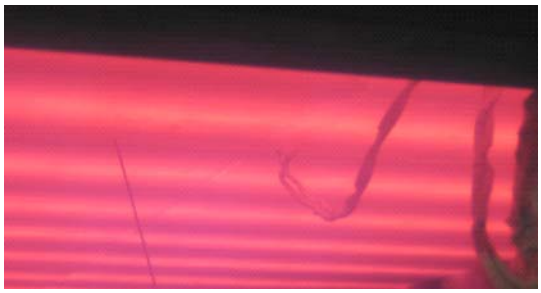


Рис. 7. Распределение температуры по излучающей поверхности (среднеинтегральная температура 748 °С)

Рис. 8. Распределение температуры по излучающей поверхности (среднеинтегральная температура 900 °С)

В том же 2007 г. были проведены испытания опытно-промышленного образца системы нагрева конструкции «светящийся свод». Первый этап испытаний включал в себя сушку футеровки и доведение температуры системы нагрева до номинального значения (900 °С на излучающей поверхности теплопроводного слоя). На втором этапе определяли распределение температуры в системе нагрева, и были получены картины распределения температурного поля по излучающей поверхности теплопроводного слоя, которые приведены на рисунках 7 и 8.

Проведенные испытания системы нагрева позволили установить, что тепловая мощность системы нагрева «светящийся свод», излучаемая на зеркало металла (в зависимости от условий), больше чем у типовых систем нагрева в среднем 2 раза, и, соответственно, сделать вывод о высокой тепловой эффективности системы нагрева конструкции «светящийся свод».

Заключение

Применение системы нагрева конструкции «светящийся свод» ООО «НПЦ Магнитной гидродинамики» с расположением нагревательных элементов в теплопроводном огнеупорном слое позволяет повысить тепловую мощность, которая излучается на поверхность расплава, в 2 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Свенчанский А. Д. Электрические промышленные печи / А. Д. Свенчанский. – М.: Энергия, 1975. – 384 с.

2. Жуков Л. Л. Сплавы для нагревателей / Л. Л. Жуков, И. М. Племянникова, М. Н. Миронова и др. – М.: Металлургия, 1985. – 144 с.

3. Темеров А. А., Видин Ю. В., Федюкович А. К., Злобин В. С. Тепловой режим работы алюминиевого миксера-копильника // Изв. вузов. Цв. металлургия, № 5, 1979.

4. Пат. 32953 РФ, МПК[7] Н 05 В 3/46, Н 05 В 3/48, Н 05 В 3/64. Электронагреватель / А. А. Темеров, В. Н. Тимофеев, П. А. Хоменков (РФ).– № 2003113452/20; Заявлено 07.05.2003; Опубл. 27.09.2003, Бюл. № 27.

5. Разработка промышленного электронагревателя с высокой степенью надежности относительно существующих, для электрических миксеров сопротивления: Отчет о НИР / ООО «НПЦ МГД. № 03/031 от 12.03.2003. – Красноярск, 2003. – 68 с.

6. Михайлов Д. А. Повышение надежности и эффективности систем электронагрева электрических миксеров и внепечного оборудования / Д. А. Михайлов, А. А. Темеров, В. Н. Тимофеев // Цветные металлы–2011: сб. научн. статей. – Красноярск: Версо, 2011. – С. 634–639.

7. Сизов В. И. Огнеупорные массы, бетоны и изделия для футеровок агрегатов плавки алюминия / В. И. Сизов, А. М. Гороховский, Е. В. Беклемышев и др. // Алюминий Сибири 2008: сб. научн. статей. – Красноярск: Версо, 2008. – С. 335–338.

ОПЫТ СОТРУДНИЧЕСТВА ПО СОЗДАНИЮ И ВНЕДРЕНИЮ НАДЕЖНЫХ СИСТЕМ НАГРЕВА ЭЛЕКТРОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

В. И. Закарлюкин [1], А. П. Лях [2], В. И. Сизов [3], Д. А. Михайлов [4], А. А. Темеров [4], В. Н. Тимофеев [4]

[1] ООО «Метасервис», г. Челябинск, Россия

[2] ЗАО «Перол-ЭКСПО», г. Москва, Россия

[3] ООО «РЕИН», г. Екатеринбург, Россия

[4] ООО «НПЦ Магнитной гидродинамики», г. Красноярск, Россия

Характерной тенденцией развития современных электрических печей сопротивления для приготовления алюминиевых сплавов является повышение их эксплуатационной надежности, тепловой эффективности, улучшение энергосберегающих свойств и увеличение их производительности. Эти технико-экономические показатели печей напрямую зависят от условий эксплуатации, качества исполнения и надежности одного из самых напряженных элементов конструкции печей – систем электронагрева.

Предпосылки для создания новых систем электронагрева

Современные электрические печи сопротивления для приготовления сплавов на основе алюминия имеют несколько основных конструктивных разновидностей систем электронагрева. Принципиально они отличаются наличием или отсутствием экранов, защищающих нагревательные элементы от воздействия агрессивной внутрипечной атмосферы.

Известные ленточные и проволочные нагревательные элементы обладают малой степенью надежности при эксплуатации их в условиях химически агрессивных сред и не защищены от попадания брызг алюминия, осаждения частиц шлака и возгонов процесса флюсования. Срок их службы составляет от 3 до 6 месяцев.

Исследования авторами эксплуатационной надежности металлических нагревателей в агрессивных средах были начаты в 1976 г. на Красноярском металлургическом заводе, г. Красноярск. В результате длительных промышленных испытаний и анализа многочисленных случаев выхода нагревателей из строя была изучена кинетика разрушения металлических нагревателей в зависимости от различных факторов и установлены основные причины преждевременного выхода их из строя. Модернизированные конструкции экранированных нагревателей и электрических печей сопротивления для приготовления алюминиевых сплавов и в настоящее время являются самыми распространенными. Однако, по причине резкого спада производства алюминиевых сплавов в России в 90-х годах прошлого столетия, дальнейшие исследования по этой тематике были прекращены, и основные рекомендации по обеспечению увеличения сроков службы нагревателей не были реализованы.

Размещение нагревательных элементов в пазах свода печи и дополнительно защищенных от агрессивной среды специальными экранами существенно снижает тепловую эффективность системы радиационного электронагрева из-за ее высокого теплового сопротивления. И, как следствие, в результате повышения температуры поверхности нагревательных элементов резко снижается их эксплуатационная надежность.

Авторы длительное время занимаются эксплуатацией электрических печей сопротивления и принимают самое активное участие в их совершенствовании. Исследования в этой области проводились на Красноярском металлургическом заводе совместно с учеными и специалистами Красноярского политехнического института, г. Красноярск. В результате проведенной работы были предложены технические решения, частичное выполнение которых позволило стабилизировать работу электрических печей сопротивления до приемлемого уровня. Надежная и долгосрочная работа электронагревателей в печи с агрессивной средой может быть обеспечена только тогда, когда они

выполнены из механически прочных, стойких к воздействию химически агрессивных сред и термических напряжений материалов. Таким образом, не реализованные предложения прошлых исследований и накопленные теоретические знания по поставленной проблеме являются богатым научно-техническим заделом при создании и внедрении надежных систем нагрева электротехнологических установок [1, 2, 3].

Другим эффективным методом, защищающим нагревательные элементы системы электронагрева от газовой коррозии и попадания брызг алюминия, является применение защитных керамических или металлических радиационных труб, в которые помещаются нагревательные элементы (в дальнейшем РЭН).

В России и в других странах в качестве защитных труб используются трубы известной шведской фирмы KANTHAL, трубы марки KANTHAL APM. Однако, применение РЭН фирмы KANTHAL в агрессивных средах также не устранило полностью вышеназванных проблем, т.к. в этом случае защитные трубы покрывались пористыми отложениями, что вызывало резкое возрастание теплового сопротивления между поверхностью расплава и проводом нагревательных элементов и, соответственно, перегрев материала труб и нагревательных элементов. Защитные трубы механически деформировались, прогорали и разрушались (рис. 1, 2) [4]. В результате резко снижались их тепловая эффективность и эксплуатационная надежность, повышалось энергопотребление. Средний срок службы РЭН при этом составлял на печах САМП-100 емкостью 100 тонн 9 месяцев (по данным ОАО «РУСАЛ-Красноярск»).

Проведенные исследования и анализ причин выхода из строя электронагревателей фирмы KANTHAL показал, что основными недостатками защитных труб KANTHAL APM являются их низкая механическая прочность и склонность к насыщению элементами N, K, Na, Cl, F, Cu, Ni, Mn и Mg материала труб при рабочих температурах в печи (рис. 2) [5]. Защитные трубы наиболее склонны к газовой коррозии при поддержании рабочей температуры в диапазоне 850–900 °С, а к механической деформации – в периоды перехода материала защитных труб через границу хладохрупкости 850–870 °С [6].

Анализ условий эксплуатации электронагревателей на ОАО «РУСАЛ-Красноярск», ОАО «РУСАЛ-Саяногорск», ОАО «РУСАЛ-Новокузнецк» с 2007 по 2011 гг. показал, что основной причиной выхода из строя электронагревателей при приготовлении алюминиевых сплавов с использованием флюсов является разрушение защитных труб по вышеназванным причинам.

Необходимыми условиями обеспечения надежности работы электронагревателей является соблюдение при эксплуатации допустимых температур для всех составляющих их узлов, гарантированная защита от перегрева, а также проверенные конструкторские решения, исключающие появление локальных перегревов при невозможности осуществления такой защиты.

Постоянно проводимый анализ мирового рынка РЭН и накопленный собственный научно-технический задел в процессе проведения исследований на математических моделях и натурных экспериментов на физических моделях и промышленных агрегатах для различных типов конструкций РЭН являются базой для новых технических решений, способных повысить тепловую эффективность и эксплуатационную надежность систем нагрева в условиях промышленного применения.

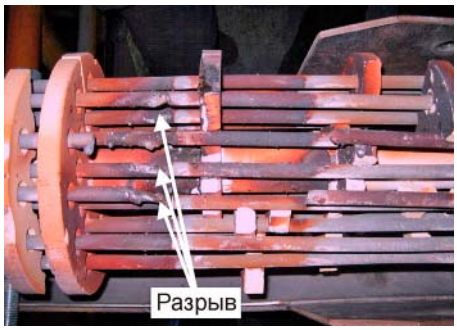


Рис. 1. Повреждение провода нагревательного элемента Kanthal Tubothal

Рис. 2. Деформация и окисление защитной трубы Kanthal APM

Сотрудничество предприятий по созданию и внедрению систем электронагрева

В настоящее время авторы занимаются исследованиями, разработкой, изготовлением и промышленными испытаниями систем электронагрева на печах сопротивления, предназначенных для приготовления сплавов на основе алюминия.

Разработаны РЭН, которые по своим эксплуатационным характеристикам превосходят ранее применяемые РЭН других фирм. Это дает возможность полностью заменить импортные поставки электронагревателей отечественными.

Начиная с 2008 г., изготовлены по новой технологии РЭН различной мощности для электротехнологических установок и поставлены на предприятия России, Казахстана и Армении в количестве более 500 штук.

Достигнутые успехи в создании надежных отечественных систем электронагрева для печей приготовления алюминиевых сплавов стали возможны только благодаря объединению усилий, взаимной заинтересованности и ответственному выполнению договорных обязательств между российскими предприятиями:

– ООО «НПЦ Магнитной гидродинамики», г. Красноярск;
– ООО «РЕИН», г. Екатеринбург;
– ООО «Метасервис», г. Челябинск;
– ОАО «Перол-ЭКСПО», г. Москва.

Совместная работа ученых, специалистов, конструкторов и организаторов производства этих предприятий была направлена, прежде всего, на поиск материалов, технических решений, технологических ноу-хау и финансовых возможностей, которые и обеспечили в условиях жесткой конкуренции полученный положительный результат.

Так, например, анализ механических свойств материала сталей различных марок при сопоставимой их стоимости позволил определить материал, обладающий наибольшими пределами прочности и текучести, а также максимальным временем на разрушение при предельных нагрузках. Трубы из такого материала с использованием новых технологий изготавливают и поставляют партнерские компании ЗАО «Перол-ЭКСПО» и ООО «Метасервис».

Одним из наиболее перспективных путей повышение надежности электронагревателей является изготовление провода нагревательных элементов из суперсплавов системы Fe-Cr-Al, в состав которых входят такие легирующие элементы, как Y, La, Ce, Zr, Ti, Si (GS23–5) и др. В отличие от суперсплавов системы Ni-Cr такие сплавы обладают повышенной термической стойкостью, которая обусловлена образованием пленки оксида алюминия Al_2O_3 на поверхности провода при температурах более 780 °C [7, 8]. Данное свойство и относительно низкая себестоимость суперсплавов системы Fe-Cr-Al предопределили концепцию конструкции нагревательных элементов для электротехнологических установок.

Сотрудниками ООО «НПЦ Магнитной гидродинамики» был разработан ряд конструкций электронагревателей различной мощности с повышенной степенью эксплуатационной надежности для электрических стационарных и поворотных миксеров, а также для установок фильтрации PDBF и установок рафинирования SNIF (рис. 3–8). Высокая эксплуатационная надежность электронагревателей таких конструкций была подтверждена в ходе их эксплуатации в 2008–2012 гг. на ОАО «РУСАЛ-Красноярск», г. Красноярск [9].

Рис. 3. Электронагреватели конструкции ООО «НПЦ Магнитной гидродинамики» для миксеров

Рис. 4. Электронагреватели конструкции ООО «НПЦ Магнитной гидродинамики» в ходе эксплуатации

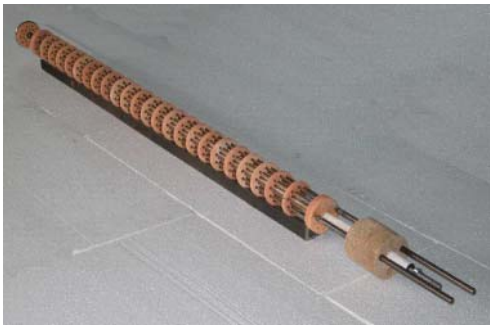


Рис. 5. Нагревательный элемент конструкции ООО «НПЦ Магнитной гидродинамики» для PDBF

Рис. 6. Защитная труба конструкции ООО «НПЦ Магнитной гидродинамики» для PDBF

Рис. 7. Нагревательный элемент конструкции ООО «НПЦ Магнитной гидродинамики» для SNIF

Рис. 8. Защитная труба конструкции ООО «НПЦ Магнитной гидродинамики» для SNIF

Разработчиком и поставщиком электроизоляционной керамики высокого качества является ООО «РЕИН», продукция которого обеспечивает надежную работу нагревательных элементов.

Инициатором разработки импортозамещающих высоконадежных РЭН, которые применяются в системах электронагрева миксеров и печей полезной емкостью от 10 до 100 тонн, в установках рафинирования и фильтрации, является ООО «НПЦ Магнитной гидродинамики» – предприятие, которое специализируется на разработках и изготовлении «под ключ» плавильно-литейного оборудования для алюминиевой промышленности. Компанией накоплен большой опыт в области разработки и внедрения электротехнологического оборудования металлургического назначения. Каждая пятая тонна алюминиевых сплавов в России производится на оборудовании, в разработке которого принимало участие ООО «НПЦ Магнитной гидродинамики». В России на текущий момент доля РЭН отечественного производства составляет около 25 %. Для расширения внедрения РЭН и повышения их конкурентоспособности внутри страны и особенно за рубежом, необходимо дальнейшее повышение их качества и объемов заказов. Для изготовления и сборки отдельных узлов РЭН (нагревательные элементы, подвески, гибкие токоподводы) используется современное оборудование на производственных площадях ФГУП КрОЗ Россельхозакадемии. Плановая производительность созданного производственного участка по изготовлению электронагревателей различной мощности – до 1000 шт. в год.

Сотрудничество с потребителями систем электронагрева

Необходимым условием совершенствования выпускаемой продукции (системы электронагрева печей-миксеров, внепечных электротехнологических установок при приготовлении алюминиевых сплавов) является тесное сотрудничество с ее потребителями. Долговременное взаимовыгодное сотрудничество, постоянная обратная связь между специалистами ООО «НПЦ Магнитной гидродинамики» и ООО «РУС-Инжиниринг», филиал в г. Красноярске, являются тому подтверждением. Начиная с 2007 года, по инициативе ООО «РУС-Инжиниринг» регулярно проводятся заседания технических советов с участием специалистов ООО «НПЦ Магнитной гидродинами-

ки» и ОАО «РУСАЛ-Красноярск», на которых рассматривается текущее состояние систем нагрева методом сопротивления, в т.ч. РЭН различного назначения. Распоряжением директора ДРТО ООО «РУС-Инжиниринг», филиал в г. Красноярске, создана рабочая группа специалистов по решению вопросов эксплуатационной надежности и модернизации электротехнологического оборудования ОАО «РУСАЛ-Красноярск». Рабочей группой были подготовлены мероприятия по заданному направлению. Благодаря проведенным техническим и организационным мероприятиям в 2011 г. была достигнута поставленная задача безаварийной работы плавильно-литейных агрегатов, в состав которых входят миксеры САМП-100 и внепечные установки PDBF и SNIF, по причинам нагрева и сокращены плановые простои оборудования за счет остановов на проведение ремонтных работ.

Особенностью приготовления алюминиевых сплавов в миксерах САМП-100 является агрессивность печной атмосферы по отношению к материалу защитных труб электронагревателей. Как уже было сказано выше, сроки службы защитных труб компании KANTHAL в такой среде составляли в среднем 9 месяцев. В соответствии с решениями объединенных заседаний специалистов была предоставлена возможность проведения промышленных испытаний защитных труб, изготовленных в ЗАО «Перол-ЭКСПО» по предложениям ООО «НПЦ Магнитной гидродинамики». Результатом совместной работы специалистов названных предприятий является увеличение сроков службы электронагревателей в среднем до 18 месяцев.

Заключение

Применение электронагревателей, разработанных и изготовленных по новой технологии, дает возможность значительно повысить как срок их эксплуатации, так и энергетическую эффективность систем электронагрева печей, миксеров и внепечных установок при приготовлении алюминиевых сплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Темеров А. А., Видин Ю. В., Федюкович А. К., Злобин В. С. Тепловой режим работы алюминиевого миксера-копильника. Изв. вузов. Цв. металлургия, № 5, 1979.

2. Темеров А. А., Видин Ю. В., Федюкович А. К., Злобин В. С. Некоторые пути повышения тепловой эффективности алюминиевых печей-копильников. Теплообмен и гидродинамика, вып. 4. Красноярск, 1976. С. 3.

3. Темеров А. А., Видин Ю. В. Интенсификация теплообмена в миксере-копильнике. Промышленная энергетика, № 3, 1980. С. 2.

4. Resistance Heating Alloys and System for Industrial Furnaces. Каталог 1-A-5B. KANTHAL. Hallstahammar, Sweden, 2001. – 38 p.

5. Жуков Л. Л. Сплавы для нагревателей / Л. Л. Жуков, И. М. Племянникова, М. Н. Миронова и др. – М.: Металлургия, 1985. – 144 с.

6. Investigation of KANTHAL Tubothal: Investigation report / «Kanthal AB». Reg. no. E07129.– Hallstahammar, Sweden, September 03, 2007. – 7 p.

7. Гутман М. Б. Срок службы нагревательных элементов из железо-хромалюминиевых сплавов сопротивления в воздушной атмосфере. М. Б. Гутман, А. Б. Плоткин, Ю. В. Шумков // Труды ВНИИ ЭТО: Сб. науч. тр. – М.: Энергоиздат, 1981. – № 11. – С. 3–14.

8. Sims C. T. Superalloys II: High Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power / C. T. Sims, N. S. Stolloff, W. C. Hagel – New York: John Wiley & Sons, Inc., 1987.– 615 p.

9. Михайлов Д. А. Повышение надежности и эффективности систем электронагрева электрических миксеров и внепечного оборудования / Д. А. Михайлов, А. А. Темеров, В. Н. Тимофеев // Цветные металлы-2011: Сб. научн. статей. – Красноярск: Версо, 2011. – С. 634–639.

ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ УСТАНОВОК ИНДУКЦИОННОГО НАГРЕВА С ПОСТОЯННЫМИ МАГНИТАМИ

А. И. Алиферов[1], *А. И. Инкин*[1], *А. В. Бланк*[1], *В. А. Промзелев*[1]

[1] Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, Россия

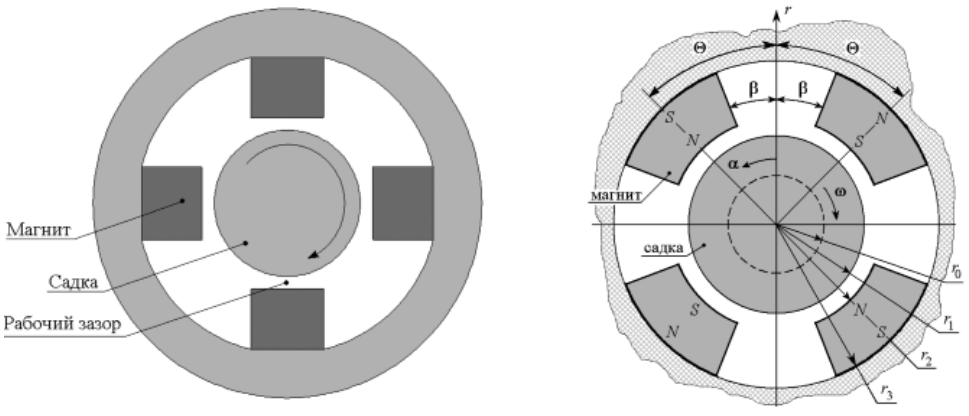
Предложен приближенный аналитический метод расчета электромагнитного поля установки индукционного нагрева с постоянными магнитами с помощью каскадной схемы замещения, которая сформирована в цилиндрической системе координат на основе сопоставления общих законов и методов расчета электромагнитного поля и методов теории электрических цепей синусоидального тока.

Для нагрева металлов перед горячей обработкой широко применяются установки индукционного нагрева. Во многих случаях индукционный нагрев весьма эффективен, однако при нагревании немагнитных материалов с низким сопротивлением (алюминий, медь) КПД индукционной установки оказывается весьма низким (около 50 %). В последние годы для повышения КПД установок индукционного нагрева предлагается использовать новый метод, при котором нагреваемое изделие вращается посредством электродвигателя в поперечном стационарном магнитном поле. При этом магнитное поле может быть создано постоянными магнитами, изготовленными из интерметаллических соединений на основе редкоземельных металлов [1]. Полный КПД процесса нагрева в этом случае определяется потерями в двигателе и может достигать 90 %.

Установка состоит из многополюсной системы возбуждения на постоянных магнитах, вращающейся садки и воздушного зазора между ними, в дальнейшем называемого рабочим зазором (рис. 1*а*). По существу такая установка представляет собой систему возбуждения генератора, совмещенную со встроенным потребителем энергии, что позволяет рассматривать ее как электрическую машину нетрадиционной конструкции специального назначения.

При проведении электромагнитных расчетов электрических машин нетрадиционных конструкций с составными активными объемами хорошо зарекомендовали себя универсальные каскадные схемы замещения [2, 3]. При синтезе каскадной схемы каждой конструктивной зоне машины ставится в соответствие активный или пассивный четырехполюсник, после чего четырехполюсники соединяются в каскад (рис. 2).

Применение каскадных схем к системам с постоянными магнитами затруднено тем обстоятельством, что магнитные свойства структуры «межполюсное пространство – постоянный магнит» скачкообразно изменяются на границе раздела сред, и по-



а *б*

Рис. 1. Установка индукционного нагрева с постоянными магнитами:
а – схема нагревательного узла; *б* – цилиндрическая слоистая модель

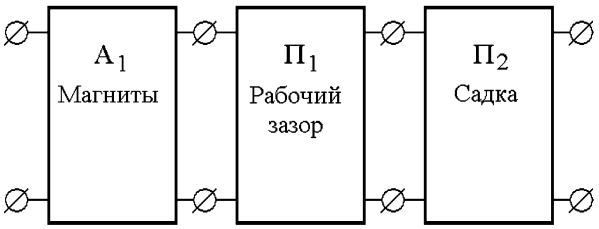


Рис. 2. Четырехполюсники, соединенные в каскад

этому строгое решение задачи приводит к бесконечным рядам по кусочно-непрерывным собственным функциям задачи Штурма-Лиувилля. Однако для синтеза каскадной схемы можно воспользоваться приближенным расчетным методом, в котором решение задачи теории поля формируется на базе одной кусочно-непрерывной функции, соответствующей первому собственному числу задачи Штурма-Лиувилля [4].

В настоящей статье описывается каскадная *A-H*-схема замещения, разработанная на основе слоистой модели индукционной установки с постоянными магнитами в цилиндрической системе координат.

Каскадная A-H-схема замещения системы «постоянные магниты – рабочий зазор – немагнитная садка»

При аналитическом расчете электромагнитного поля в системе с постоянными магнитами призматическим постоянным магнитам искусственно придана клиновидная форма (рис. 1б). После этого принято допущение, что в объеме расчетного клиновидного магнита вектор магнитной индукции имеет одну радиальную составляющую, а магнитная проницаемость магнита в направлении намагничивания равна

$$\mu_i = \frac{B_r}{H_c}, \qquad (1)$$

где B_r, H_c – остаточная индукция и коэрцитивная сила исходного призматического магнита.

В направлении, перпендикулярном намагничиванию, магнитная проницаемость магнита равна магнитной постоянной μ_0.

В каскадной *A-H*-схеме замещения системы «постоянные магниты – рабочий зазор – немагнитная садка» аналогом напряжения является векторный магнитный потенциал, а аналогом тока – касательная составляющая вектора магнитной напряженности, умноженная на текущий радиус. На рис. 3 слева направо изображены три четырехполюсника: первый (активный) четырехполюсник соответствует зоне постоянных магнитов, второй и третий (пассивные) четырехполюсники соответствуют рабочему зазору и садке.

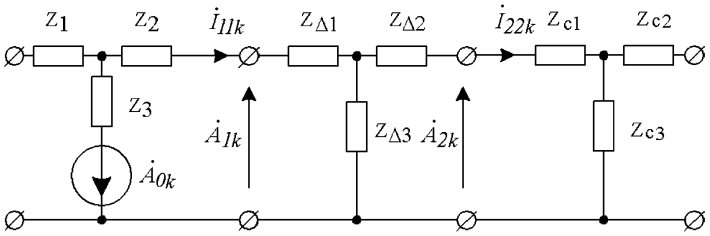


Рис. 3. Каскадная A-H-схема замещения системы «постоянные магниты – рабочий зазор – садка»

Ярмо, на котором укреплены постоянные магниты, является идеальным ферромагнетиком, на поверхности которого касательная составляющая вектора магнитной напряженности равна нулю. Поэтому входные зажимы первого четырехполюсника, соответствующие поверхности ярма, разомкнуты. Величина r_0 (рис. 1*б*) выбрана таким образом, чтобы магнитная напряженность при $r = r_0$ была пренебрежимо мала. Это позволяет оставить разомкнутыми выходные зажимы третьего четырехполюсника.

Источник $\dot{A}_{0k}$ в активном четырехполюснике аналогичен источнику ЭДС и для каждой гармоники поля описывается выражением:

$$\dot{A}_{0k} = j8\Theta B_r \frac{r_2}{k^2\pi^2}\sin\frac{k\pi}{2}\sin kp(\Theta-\beta), \tag{2}$$

где $k = 1, 2, 3..$, p – число пар полюсов в установке.

Сопротивления активного четырехполюсника равны:

$$Z_1 = Z_2 = \frac{\mu_0}{n}\frac{\left(\frac{r_3}{r_2}\right)^n + \left(\frac{r_2}{r_3}\right)^n - 2}{\left(\frac{r_3}{r_2}\right)^n - \left(\frac{r_2}{r_3}\right)^n}, \tag{3}$$

$$Z_3 = \frac{\mu_0}{n}\frac{2}{\left(\frac{r_3}{r_2}\right)^n - \left(\frac{r_2}{r_3}\right)^n}, \tag{4}$$

где постоянная n является первым собственным числом задачи Штурма-Лиувилля и вычисляется как первый положительный корень трансцендентного уравнения:

$$\operatorname{ctg} n\beta = \sqrt{\frac{\mu_i}{\mu_0}}\operatorname{tg} n\sqrt{\frac{\mu_i}{\mu_0}}(\Theta-\beta). \tag{5}$$

Сопротивления четырехполюсника, соответствующего рабочему зазору, равны:

$$Z_{\Delta 1} = Z_{\Delta 2} = \frac{\mu_0}{kp}\frac{\left(\frac{r_2}{r_1}\right)^{kp} + \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^{kp} - 2}{\left(\frac{r_2}{r_1}\right)^{kp} - \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^{kp}}, \tag{6}$$

$$Z_{\Delta 3} = \frac{\mu_0}{kp}\frac{2}{\left(\frac{r_2}{r_1}\right)^{kp} - \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^{kp}}. \tag{7}$$

Сопротивления четырехполюсника, соответствующего садке, равны:

$$Z_{c1} = \frac{\mu_0}{\nu_k r_1}\cdot\frac{\mathrm{H}_{kp}^{(2)'}(\nu_k r_0)\left[\mathrm{H}_{kp}^{(1)}(\nu_k r_1) - \mathrm{H}_{kp}^{(1)}(\nu_k r_0)\right] - \mathrm{H}_{kp}^{(1)'}(\nu_k r_0)\left[\mathrm{H}_{kp}^{(2)}(\nu_k r_1) - \mathrm{H}_{kp}^{(2)}(\nu_k r_0)\right]}{\mathrm{H}_{kp}^{(1)'}(\nu_k r_1)\mathrm{H}_{kp}^{(2)'}(\nu_k r_0) - \mathrm{H}_{kp}^{(1)'}(\nu_k r_0)\mathrm{H}_{kp}^{(2)'}(\nu_k r_1)}, \tag{8}$$

$$Z_{c3} = \frac{\mu_0}{\nu_k r_1}\cdot\frac{\mathrm{H}_{kp}^{(2)'}(\nu_k r_0)\mathrm{H}_{kp}^{(1)}(\nu_k r_0) - \mathrm{H}_{kp}^{(1)'}(\nu_k r_0)\mathrm{H}_{kp}^{(2)}(\nu_k r_0)}{\mathrm{H}_{kp}^{(1)'}(\nu_k r_1)\mathrm{H}_{kp}^{(2)'}(\nu_k r_0) - \mathrm{H}_{kp}^{(1)'}(\nu_k r_0)\mathrm{H}_{kp}^{(2)'}(\nu_k r_1)}, \tag{9}$$

где $\mathrm{H}_{kp}^{(1)}$,$\mathrm{H}_{kp}^{(2)}$ – функции Ганкеля первого и второго рода порядка kp; $\nu_k = \sqrt{-jkp\omega\mu_0\gamma}$; ω – круговая частота вращения садки, γ_c – проводимость садки.

После расчета каскадной *А-Н*-схемы любым известным методом теории цепей становятся известны касательные составляющие векторного магнитного потенциала и вектора магнитной напряженности на границах конструктивных зон индукционной установки. Далее определяются электрические напряженности и нормальные составляющие вектора магнитной индукции:

$$\dot{E}_k = -j\omega_k\dot{A}_k, \tag{10}$$

$$\dot{B}_{nk} = j\frac{kp}{r}\dot{A}_k. \tag{11}$$

Расчет электромагнитного поля установки индукционного нагрева с постоянными магнитами

Для проверки разработанной каскадной схемы была произведена серия расчетов двумя различными методами: по каскадной схеме (аналитически) и численно. Рассчитывались нормальная составляющая вектора магнитной индукции и электрическая напряженность на поверхности садки. Исходные данные для расчета:

$r_0 = 5$ мм; $r_1 = 20$ мм; $r_2 = 30$ мм; $r_3 = 50$ мм; $\Theta = \pi/4$; $\beta = \pi/8$; $B_r = 0{,}8$ Тл; $\mu_i = 1{,}45\,\mu_0$; $\gamma_c = 3{,}445 \cdot 10^{-7}$Ом$^{-1}$м$^{-1}$; скорость вращения садки 1500 оборотов в минуту.

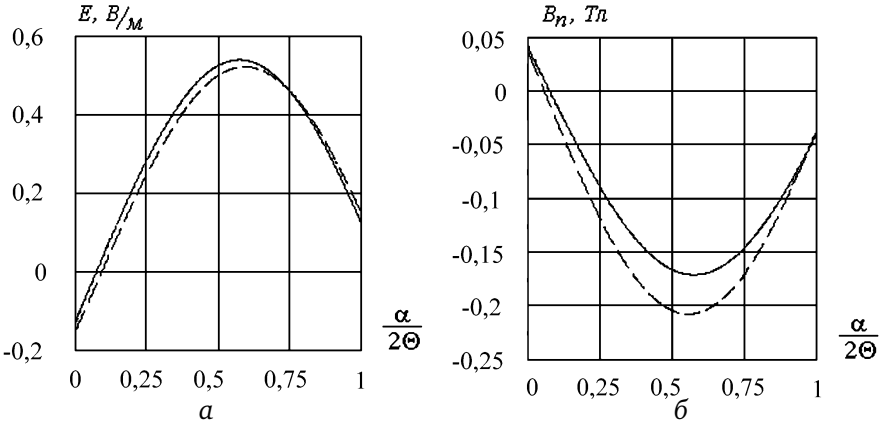


Рис. 4. Расчет электромагнитного поля на поверхности садки: а – первая гармоника вектора электрической напряженности; б – первая гармоника нормальной составляющей вектора магнитной индукции; сплошная линия – расчет по каскадной схеме; пунктир – численный расчет

На рис. 4 представлены кривые распределения первой гармоники вектора электрической напряженности и нормальной составляющей вектора магнитной индукции на поверхности садки. Анализ результатов расчета позволяет сделать вывод о достаточно высокой точности предлагаемого аналитического метода.

Работа выполнена по интеграционному проекту в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ, заявка 7.1230.2011.

Заключение

По результатам представленной работы могут быть сделаны следующие выводы:

1. В настоящей статье задача по расчету электромагнитного поля установки индукционного нагрева с постоянными магнитами сводится к аналитическому расчету эквивалентной каскадной схемы замещения, полученной на основании сопоставления общих законов и методов расчета электромагнитного поля и методов теории электрических цепей синусоидального тока.

2. При расчете каскадной схемы могут быть использованы универсальные средства компьютерной математики (пакеты *Mathcad*, *MATLAB* и т.п.), более доступные пользователям по сравнению с коммерческими пакетами для численных расчетов электромагнитного поля.

3. Предлагаемый аналитический метод хорошо согласуется с результатами численных расчетов электромагнитного поля и может быть использован при разработке методик оптимизационных расчетов установок индукционного нагрева с постоянными магнитами.

ЛИТЕРАТУРА

1. A new high efficiency technology for the induction heating of non magnetic billets / F. Dughiero, M. Forzan, S. Lupi, F. Nicoletti, M. Zerbetto // Heating by electromagnetic sources HES-10. – Padua, 2010. – P. 531–538.

2. Инкин А. И. Электромагнитные поля и параметры электрических машин: учеб. пособие. – Новосибирск: ЮКЭА, 2002. – 464 с.

3. Литвинов Б. В. Типовые звенья и каскадные схемы замещения электрических машин: монография / Б. В. Литвинов, О. Б. Давыденко. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2008. – 215 с.

4. Инкин А. И. Приближенный аналитический расчет поля возбуждения электрических машин, основанный на кусочно-непрерывной собственной функции / А. И. Инкин, А. В. Бланк // Электричество. – 2008.– № 6. –С. 52–56.

ТЕПЛООБМЕН В РАБОЧЕЙ КАМЕРЕ ШАХТНОЙ ПЛАЗМЕННОЙ ПЕЧИ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

А. И. Алиферов[1], А. С. Аньшаков[2], В. А. Синицын[2], П. В. Домаров[1], Д. С. Власов[1]

[1] Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия

[2]Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, г. Новосибирск, Россия

Введение

Проблема обезвреживания и уничтожения ТО (бытовые, промышленные, медицинские, биологические, токсичные и др.) встает перед человечеством со все нарастающей остротой. Переработка ТО в шахтных электропечах с плазменным подогревом позволяет не только уничтожать, но и утилизировать их и получать продукт пиролиза – синтез-газ (смесь водорода и оксида углерода), который может использоваться в дальнейшем для получения тепловой и электрической энергии (в газовых турбинах и котельных), а также в технологических целях (для производства новых продуктов). Разработка технологии переработки техногенных отходов требует создания методик расчета, учитывающих тепломассообмен между встречными потоками газа и пористого материала шихты с учетом фазовых и химических превращений отдельных компонентов отходов.

Расчетное моделирование теплообмена для условий шахтной печи осложнено многочисленными физико-химическими процессами: комбинированным тепломассообменом в двухфазной системе, сопровождаемым комплексом химических реакций, фазовыми переходами (сублимация, плавление, испарение), и поэтому требует применения современных численных методов.

К настоящему времени накоплен уже достаточно большой опыт по изучению переноса тепла и массы в пористых средах [1–3]. Расчеты и эксперименты по исследовнию оптимальных параметров технологического процесса плазменного газификатора представлены в работах [4–6].

Предлагаемая работа является развитием проведенных исследований в направлении создания адекватной модели теплообмена в плазменной шахтной электропечи при переработке/утилизации техногенных отходов.

Математическая модель

На рис. 1 представлена схема шахтной электропечи для переработки техногенных отходов.

В верхнюю часть шахты печи ($x = h$) подается шихта техногенных отходов. Навстречу движущейся вниз шихте поднимается газовый поток, нагретый в нижней части печи одним или несколькими генераторами электродуговой плазмы (плазмотронами). Шихта, перемещаясь по шахте, подвергается последовательно сушке, пиролизу и газификации (органической компоненты).

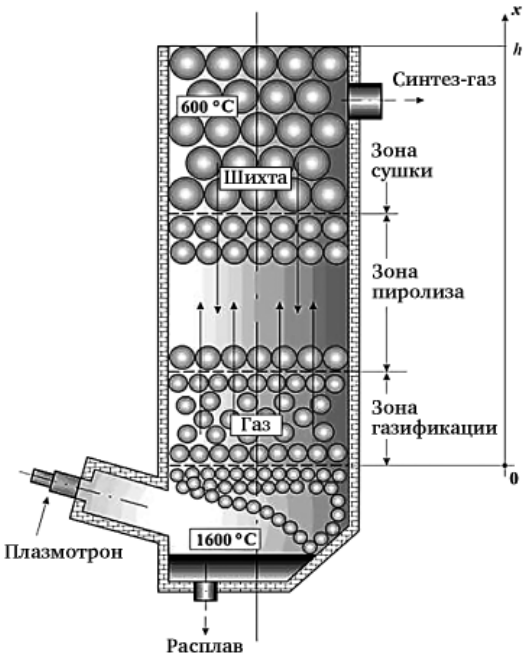


Рис. 1. Схема зон переработки техногенных отходов в плазменной шахтной электропечи

Непиролизуемая (неорганическая) часть техногенных отходов переходит в нижней части печи в расплав. Поднимающийся газовый поток насыщается переходящей в газообразное состояние органической составляющей и водяным паром.

При организации непрерывного технологического процесса в камере печи формируется установившийся динамический и тепловой режимы. Поэтому процессы тепломассообмена в таких условиях встречных потоков твердой и газообразной фаз можно считать стационарными.

С учетом сказанного разработанная модель создавалась при следующих граничных условиях. Техногенные отходы подаются сверху ($x = h$) в печь при начальной температуре t_0 с начальным удельным расходом $G_м^0$. Снизу в печь подается окислитель (воздух, водяной пар) с начальной температурой T_0 и удельным расходом $G_Г^0$. В нижнем сечении задана температура шихты $t_{ПЛ}$, которая должна иметь значение не ниже температуры плавления минеральной части шихты. В результате тепломассообмена между шихтой и газом формируется температурное поле в шихте и в газовом потоке.

Для моделирования пористой структуры системы применяется модель двух взаимопроникающих континуумов.

Теплообмен в слое шихты можно описать следующей системой уравнений:

уравнение энергии в шихте и газе

$$\begin{cases} (1-m)\dfrac{d}{dx}\left[\left(\lambda_K + \dfrac{md}{\dfrac{(1-\varepsilon)d}{\lambda}+\dfrac{1}{\alpha_Л}}\right)\dfrac{dt}{dx}\right] - G_M c\dfrac{dt}{dx} - \alpha_V(t-T) + q_V(x) - q_{mn}(x) = 0 \\ G_Г c_P \dfrac{dT}{dx} - \alpha_V(t-T) = 0. \end{cases} \quad (1)$$

Расчет удельной мощности тепловыделения q_v (t), обусловленной протеканием химических реакций, проводился в приближении химического равновесия. Использовался следующий комплекс химических реакций:

$$\begin{aligned} &C + O_2 = CO_2 - 394{,}1\ кДж/моль; \\ &2C + O_2 = 2CO - 110{,}7\ кДж/моль; \\ &C + CO_2 = 2CO + 172{,}7\ кДж/моль; \\ &C + H_2O = CO + H_2 + 131{,}5\ кДж/моль; \\ &C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2 + 90{,}2\ кДж/моль; \\ &C + 2H_2 = CH_4 - 74{,}9\ кДж/моль; \\ &2CO + O_2 = 2CO_2 - 283{,}4\ кДж/моль; \\ &2H_2 + O_2 = 2H_2O(пар) - 242{,}2\ кДж/моль; \\ &CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O\ (пар) - 803{,}5\ кДж/моль; \\ &CO + H_2O = CO_2 + H_2 - 41{,}2\ кДж/моль; \\ &C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O - 1324{,}9\ кДж/моль. \end{aligned} \quad (2)$$

Если зависимость константы равновесия фаз при окислении и газификации твердых отходов является функцией температуры, то в предположении линейного распределения температуры шихты по высоте печи можно получить распределение мощности тепловыделения за счет химических реакций q_v (x).

Результаты расчета температурных полей

Влияние тепловыделения за счет химических реакций на температурные распределения отчетливо проявляется на рис. 2. Видно значительное повышение температуры шихты, особенно в средней части печи. Это объясняется, по-видимому, тем, что здесь протекают реакции с наибольшим тепловым эффектом. Газ разогревается значительно меньше, поэтому температурные поля в нем с учетом и без учета химических источников тепла совпадают.

Распределение объемного тепловыделения по высоте печи, приведенная на рис. 3 для окислителя (воздух, водяной пар), позволяет судить об интенсивности процессов окисления ТО.

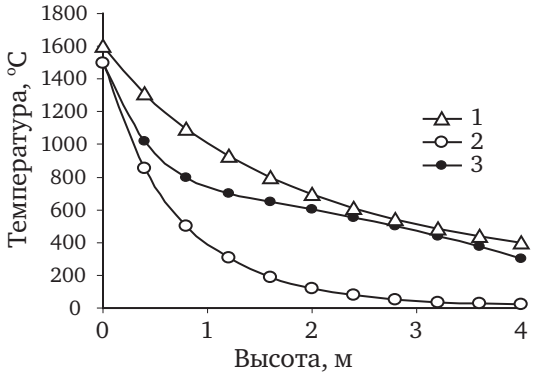


Рис. 2. Влияние источника тепловыделения за счет химических реакций на температурные поля: 1 – температура газа без учета и с учетом химических реакций, 2 – температура шихты без учета химических реакций; 3 – температура шихты с учетом химических реакций

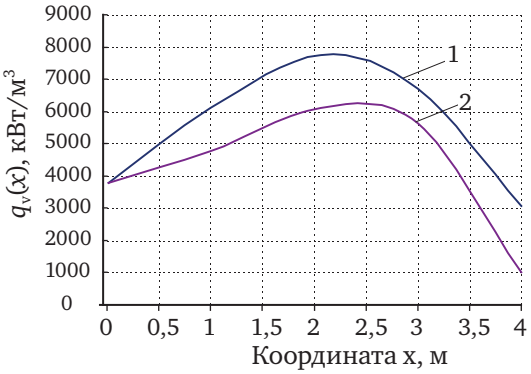


Рис. 3. Удельная мощность тепловыделения по высоте печи за счет химических реакций: 1 – воздух, 2 – водяной пар

Пик выделения энергии на приведенном графике обусловлен протеканием процессов горения синтез-газа и углеродного остатка.

Более низкий уровень энерговыделения пароводяной газификации относительно воздушной свидетельствует о том, что в первом случае основную роль играют менее энергетические реакции неполного окисления, в то время как во втором идет в основном полное окисление отходов до углекислого газа и воды.

Кривые энерговыделения на рис. 3 также иллюстрируют эффект «сдувания» максимума выделяющейся теплоты в направлении газового потока. Данный эффект можно объяснить тем, что при увеличении скорости вводимого в электропечь газа ухудшается процесс теплопередачи от газового потока шихте. В результате перерабатываемые отходы, достигая определенной высоты рабочей камеры, встречаются с более нагретыми газовыми потоками и начинают активно газифицироваться с выделением энергии.

Выводы

Предлагаемая модель теплообмена в шахтной электропечи с плазменным подогревом позволяет исследовать влияние основных факторов: теплового излучения, химических реакций, контактной теплопроводности. С ее помощью можно выбрать необходимый состав плазмообразующего газа с целью получения синтез-газа заданного состава, определить габариты печи для полной утилизации ТО и рассчитать необходимую мощность плазмотрона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горин А. В. Конвективный перенос в пористых средах и зернистых слоях// Автореф. дисс. … д-ра физ-мат. наук. – Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 1999. – 27 с.

2. Китаев Б. И., Тимофеев В. Н. и др. Тепло- и массообмен в плотном слое. – М.: Металлургия, 1972. – 315 с.

3. Любина Ю. Л. Сурис А. Л. Исследование процесса плазменной газификации твердых органических веществ в шахтном реакторе // Теплоэнергетика, 1999.–№ 11. – с. 64–67.

4. Аньшаков А. С., Фалеев В. А., Даниленко А. А. и др. Исследование плазменной газификации углеродсодержащих техногенных отходов // Теплофизика и аэромеханика, 2007. – т. 14, № 4. – С. 639–650.

5. Чередниченко В. С., Казанов А. М., Аньшаков А. С. и др. Современные методы переработки твердых бытовых отходов. Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 1995. –55 с.

6. Чередниченко В. С., Аньшаков А. С., Кузьмин М. Г. Плазменные электротехнологические установки. – Новосибирск: НГТУ, 2008. – 602 с.

ОБЕСПЕЧЕНИЕ РАБОТОСПОСОБНОСТИ ТЕХНИКИ И ОБОРУДОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

С. В. Корнеев, И. А. Зорин, А. М. Кавыев, Я. В. Ярмович, К. В. Финагин

НХИ ОмГТУ, г. Омск, Россия

Аннотация. *При эксплуатации техники в условиях низких температур в масла из-за конденсационных процессов поступает вода. Присутствие воды в маслах приводит к изменению их противоизносных свойств, сокращению периодичности замены и росту потока отказов техники.*

Значительная часть территории России расположена в зоне с суровыми климатическими условиями, где период отрицательных температур превышает шесть месяцев в году. В настоящее время идет интенсивное развитие этих районов из-за освоения нефтегазовых месторождений и месторождений минеральных ископаемых. По причине малой изученности влияния низких температур на работу мобильной техники организации теряют огромные средства при ее эксплуатации и ремонте за счет потерь из-за повышенного расхода топлива и увеличенной интенсивности износа сопряженных подвижных деталей машин.

Рис. 1. Распределение отказов дорожно-строительной техники в течение года при эксплуатации в условиях г. Сургут

На рисунке 1 представлено распределение потока отказов дорожно-строительной техники в течение года при эксплуатации в условиях г. Сургут. Из этих данных видно, что поток отказов увеличивается в период межсезонья, когда нагрузка на технику возрастает.

Одной из основных причин увеличения потока отказов и роста эксплуатационных затрат является изменение основных характеристик смазочных материалов [1, 2, 3]. Известно, что при изменении температуры изменяется и вязкость масел. Причем не редки случаи, когда смазочные материалы вообще теряют подвижность из-за низких температур окружающей среды. Если для моторных масел можно обеспечить необходимый тепловой режим за счет утепления моторного отсека машины для использования тепловыделения двигателя в этом случае низкие температуры не влияют на топливную экономичность двигателя то для трансмиссионных масел и пластичных смазок обеспечить необходимый тепловой режим практически невозможно. Влияние низких температур на работу двигателей внутреннего сгорания отражено на рисунках 2, 3.

Именно изменение вязкостно-прочностных свойств смазочных материалов приводит к повышенному расходу топлива при эксплуатации техники в условиях низких температур, и в зависимости от условий эксплуатации это повышение может доходить до 20 % и выше.

При увеличении вязкостно-прочностных свойств смазочных материалов за счет низких температур происходит изменение и условий смазывания деталей пар трения. Увеличиваются затраты энергии на перемешивание смазочного материала, увеличивается интенсивность износа трущихся пар, и как следствие, увеличивается поток отказов агрегатов техники. Кроме этого при эксплуатации техники следует учитывать, что в условиях низких температур наблюдается поступление воды во все виды нефтепродуктов.

Рис. 2. Изменение эффективной мощности и крутящего момента при снижении температуры окружающего воздуха

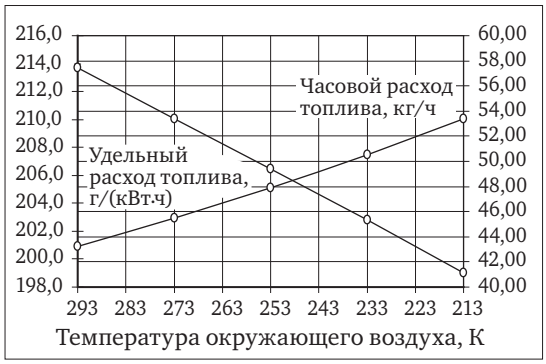


Рис. 3. Изменение расхода топлива двигателя ЯМЗ 7511 при снижении температуры окружающего воздуха

Присутствие воды в смазочных материалах резко изменяет их качество. У многих марок моторных масел наличие 0,1 % воды и более по массе приводит к осадкообразованию, состоящему из 40 % детергентно-диспергирующих и противоизносных присадок и 75 % антипенной присадки [3, 4, 5]. Это вызывает изменение и других показателей качества смазочных материалов. Например, на 40 % уменьшается щелочное число, которое определяет ресурс моторного масла. У моторных масел такое влияние воды происходит из-за низкой коллоидной стабильности вводимых присадок. Трансмиссионные масла также обводняются при их использовании в условиях низких температур. У некоторых масел также наблюдается низкая коллоидная стабильность присадок и осадкообразование, а присутствие воды оказывает существенное влияние на изменение триботехнических свойств трансмиссионных масел [6, 7]. Изменение основных характеристик обводненных трансмиссионных масел группы ТМ5 отображено на рисунке 3.

Установлено, что для различных масел предельные значения концентрации воды могут варьироваться, что объясняется различной устойчивостью пакетов присадок к воздействию воды, а также начальным уровнем эксплуатационных свойств, заложенных в товарном масле. На основе полученных данных установлены предельные значения содержания воды в масле для соответствующих уровней эксплуатационных свойств: для масел групп ТМ-3, ТМ-4, ТМ-5 предельные значения соответственно составили 0,29; 0,92; 2,15 % (по массе). Если учесть, что в некоторых случаях при низких температурах наблюдается обводнение трансмиссионных масел до 8 %, то для уменьшения воздействия воды на изменение свойств необходимо использовать масла высших эксплуатационных групп (ТМ-5) [8]. Данные влияния низких температур на отказы техники показывают, что максимальная их интенсивность приходится на март-апрель и октябрь-ноябрь. Это объясняется постепенным накоплением воды в маслах и постепенным изменением их триботехнических характеристик. Проведенные экспериментальные исследования подтверждают ухудшение противоизносных свойств масел при обводнении. Нужно отметить, что пики отказов двигателей и агрегатов трансмиссий приходятся на месяцы, когда наблюдается наиболее напряженная их работа, а даже незначительное изменение эксплуатационных характеристик смазочных материалов приводит к отказам техники. Внедрение разработанных методик расчета обводнения, обоснованного выбора марок масел, рекомендаций по техническому обслуживанию техники в условиях низких температур привело к значительному (до 50 %) увеличению наработки на отказ техники эксплуатируемой в условиях г. Сургут.

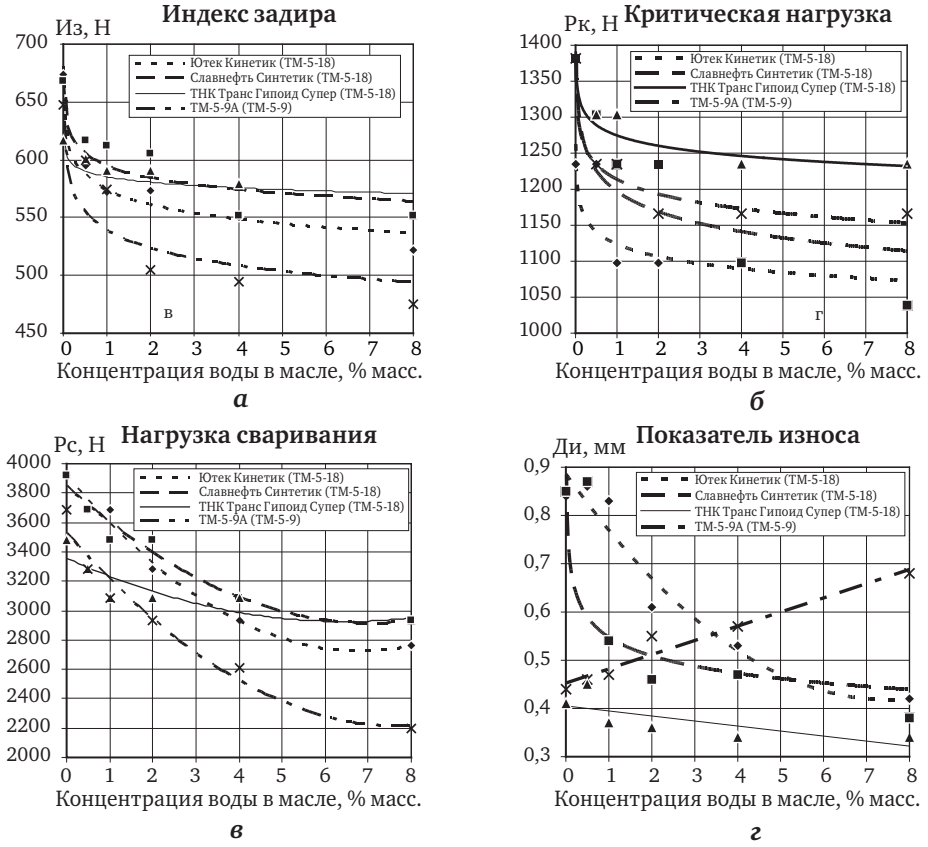


Рис. 3. Изменение трибологических характеристик трансмиссионных масел от концентрации воды: *а* – изменение индекса задира; *б* – изменение критической нагрузки; *в* – изменение нагрузки сваривания; *г* – изменение показателя износа

ЛИТЕРАТУРА

1. Корнеев С. В. Влияние обводнения на содержание присадок в моторных маслах /Корнеев С.В., Пилипенко Д. Н., Колунин А. В.// Строительные и дорожные машины.– № 12. – 2003. – с. 21–22.

2. Корнеев С. В., Пилипенко Д. Н. Процессы поступления воды в нефтепродукты при эксплуатации техники в условиях низких температур/ Материалы 43 Междунар. Науч.– техн. конф. Ассоциации автомобильных инженеров «Проблемы создания и эксплуатации автомобилей, специальных и технологических машин в условиях Сибири и Крайнего Севера», 24–25 сентября 2003 г. // Омск: СибАДИ, 2003. – с. 180–182.

3. Корнеев С. В. Обводнение и коллоидная стабильность моторных масел/Корнеев С.В., Дудкин В. М., Колунин А. В. // Химия и технология топлив и масел.– № 4. – 2006. – с. 33–34.

4. Корнеев С. В. Влияние низких температур на эксплуатационные материалы/Корнеев С.В., Колунин А. В., Дорошенко Н. В.// Материалы междунар. конф. «Смазочные материалы в промышленности». – М.: ВВЦ, 2005. – с. 54–58

5. Корнеев С. В. О работоспособности моторных масел/ Двигателестроение. – № 4. – 2004. – с. 36–38

6. Корнеев С. В. Особенности применения трансмиссионных масел в условиях низких температур/Корнеев С.В., Дорошенко Н. В., Залознов И. П.// Материалы конф.– семинара Ассоциации автомобильных инженеров. Сургут, 2005. – с. 73–77.

7. Корнеев С. В. Оценка трибологических свойств обводненных трансмиссионных масел/Корнеев С.В., Шестаковская Т. В. Дорошенко С. В. Дорошенко Н. В.// Вестник нефтяных компаний «Мир нефтепродуктов», 2007, № 3, с. 30–33.

8. Корнеев С. В., Дорошенко Н. В. Математическое моделирование накопления воды в маслах агрегатов трансмиссий техники/ Материалы 2 Всерос. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Развитие дорожно-транспортного комплекса и строительной инфраструктуры на основе рационального природопользования». Омск: СибАДИ, 2007. – с. 17–21.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНОМ РАФИНИРОВАНИИ Pb+Bi СПЛАВА

Н. М. Барбин[1], *Д. И. Терентьев*[1], *Т. М. Барбина*[2]

[1] Уральский институт ГПС МЧС России, г. Екатеринбург, Россия

[2] Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия

Ранее нами методом термодинамического моделирования изучены процессы, протекающие в конденсированной фазе при окислительном рафинировании сплава Pb–Bi [1].

В данной работе методом термодинамического моделирования изучены процессы, протекающие в газовой фазе [2].

Основными компонентами газовой фазы являются молекулярный кислород, аргон, атомарный кислород (при высоких температурах), а также PbO, Bi, Pb, BiO, Pb_2O_2, PbO_2.

Равновесное содержание молекулярного кислорода во всем интервале температур остается примерно постоянным, т.е. его количество избыточно (более 30 г O_2 на 300 г сплава Pb–Bi).

В температурном интервале 500–1200 К газовая фаза состоит из кислорода и аргона, металлических или оксидных паров нет.

В температурном интервале 1500–2100 К с увеличением равновесной температуры развивается процесс образования $PbBi_{12}O_{19}$ за счет разложения $Pb_3Bi_2O_6$ с выделением значительных количеств газообразного PbO по реакции

$$6Pb_3Bi_2O_{6(к)} = 17PbO_{(г)} + 6PbBi_{12}O_{19(к)} \quad (1)$$

При 2100 К концентрация $Pb_3Bi_2O_6$ приближается к нулю, 98 % от общего количества висмута и 8 % от общего количества свинца находятся в $PbBi_{12}O_{19}$; в газовой фазе находится 81 % от общего количества свинца в системе в виде газообразного PbO (величина равновесного парциального давления PbO достигает максимума и составляет $\sim 2{,}87 \cdot 10^3$ Па).

Начиная с равновесной температуры 1800 К и выше, до 3000 К, увеличивается содержание паров Pb в газовой фазе (с температуры 2100 К – за счет испарения $PbBi_{12}O_{19}$ по реакции)

$$2PbBi_{12}O_{19(к)} = 24Bi + 2Pb + 19O_2 \quad (2)$$

В температурном интервале 1500–2200 К происходит реакция образования PbO, а с 1900 по 2500 К – реакция образования BiO:

$$2Pb + O_2 = 2PbO \quad (3)$$

$$2Bi + O_2 = 2BiO \quad (4)$$

При высоких температурах (после 2200 К) наблюдается реакция разложения газовых оксидов PbO и BiO:

$$2PbO = 2Pb + O_2 \quad (5)$$

$$2BiO = 2Bi + O_2 \quad (6)$$

При 2500 К в виде паров находится 25 % от общего количества свинца в системе (парциальное давление Pb достигло величины $\sim 7{,}94 \cdot 10^2$ Па и с ростом равновесной температуры только увеличивается).

В температурном интервале 2000–2500 К с увеличением равновесной температуры системы начинается и прогрессирует испарение оксидной конденсированной фазы, представленной в виде $PbBi_{12}O_{19}$. В газовой фазе увеличивается содержание паров Bi (при температуре 2500 К величина равновесного парциального давления Bi

составляет ~$2{,}5 \cdot 10^3$ Па) и паров Pb (с одной стороны, за счет разложения газообразного PbO, с другой стороны, за счет испарения конденсированной оксидной фазы).

В температурном интервале 2600–3000 К весь металл находится в газовой фазе. В этом температурном интервале с увеличением равновесной температуры уменьшается содержание газовых оксидных форм BiO, PbO, Pb_2O_2 и PbO_2 за счет термического разложения, при этом продолжает увеличиваться содержание паровых Pb и Bi в газовой фазе.

В температурном интервале от 900 до 3000 К происходит возрастание парциальных давлений паров Pb, Bi, O, а также газообразных оксидов PbO, PbO_2, Pb_2O_2, BiO. Их зависимость от температуры описывается уравнениями вида

$$\lg P = a + b/T \qquad (7)$$

Табулированные значения коэффициентов уравнения (7) приведены в таблице. Зависимости рассчитаны методом наименьших квадратов по значениям давления, соответствующим определенным температурным точкам (с интервалом 100 К).

Таблица 1

Коэффициенты уравнения (7) парциального давления паров

	a	Δa	b	Δb	Температурный интервал, К
Pb	7,96	0,06	-20590,26	66,63	800–1800
Bi	8,28	0,01	-24702,65	20,62	1000–2500
PbO	5,72	0,08	-13806,95	91,79	800–1900
BiO	5,89	0,02	-19885,46	31,32	800–2500
PbO_2	2,11	0,09	-11217,77	89,80	600–1900
Pb_2O_2	4,83	0,11	-14344,41	126,13	800–1800

ЛИТЕРАТУРА

1. Барбин Н. М., Терентьев Д. И. Моделирование высокотемпературного окислительного рафинирования сплава Pb–Bi // Химическая технология: Сб. тез. докл. М., 2012. Т. 4. С. 208–209.

2. Моисеев Г. К., Вяткин Г. П., Барбин Н. М. Применение термодинамического моделирования для изучения взаимодействий с участием ионных расплавов. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2002. 166 с.

РАЗДЕЛ VIII

ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ ДАВЛЕНИЕМ И ТЕРМООБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ

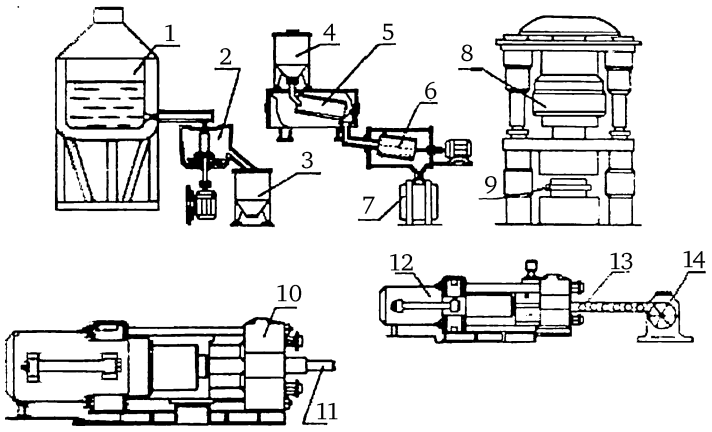
ПОЛУЧЕНИЕ ПРОВОЛОКИ СПОСОБОМ КОНФОРМ ИЗ ГРАНУЛИРОВАННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ И СТРУЖКИ

Ю. В. Горохов, И. В. Солопко, В. П. Катрюк

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Одним из наиболее эффективных методов повышения качества отливок из алюминиевых сплавов является введение в расплав лигатуры в виде прутков с дисперсными интерметаллидами-модификаторами. За рубежом широкое распространение получил лигатурный пруток алюминий-титан-бор, изготавливаемый специализированными фирмами и экспортируемый во многие страны мира.

В конце 80-х годов на КраМЗе была разработана промышленная технология получения лигатурного прутка из гранул, обеспечивающая регламентированный размер дисперсионных интерметаллидов-модификаторов путем гранулирования расплава со скоростями охлаждения до $5 \cdot 10^4$ град./с. Гранулы изготавливались центрифугированием расплава через радиальные отверстия в стенке при вращении стакана-распылителя и охлаждения шаровидных капель, попадающих в водяной столб, образованный в баке гранулятора с помощью вращающейся крыльчатки.



1 – плавильная печь; 2 – гранулятор; 3 – бункер приемный; 4 – бункер загрузочный; 5 – сушило; 6 – сито; 7 – гильза; 8 – пресс штамповочный $P_Н$ = 150 МН; 9 – брикет; 10 – пресс горизонтальный $P_Н$ = 70 МН; 11 – промежуточная заготовка; 12 – пресс горизонтальный $P_Н$ = 20 МН; 13 – лигатурный пруток; 14 – моталка.

Рис. 1. Схема технологического процесса получения лигатурного прутка

На рисунке 1 изображена схема технологического процесса получения лигатурного прутка диаметром 8–10 мм. Приготовление лигатур алюминий-титан, алюминий-титан-бор осуществлялось в пламенной плавильной печи емкостью 1 т. Технологические параметры гранулирования расплава приведены в таблице 1.

Таблица 1

Технологические параметры процесса литья гранул

Температура литья, °С	Число оборотов стакана, об./мин.	Диаметр отверстий в стенке стакана, мм	Производительность, кг/ч.	Размер гранул, мм
1050–1200	800–1200	2,0–4,0	90–200	1,0–4,0

Химический состав лигатуры с содержанием 2,0–3,0 % титана и 0,1–0,3 % бора выбран исходя из модифицирующей способности при обеспечении стабильного литья гранул с заданной производительностью процесса. Удаление молекулярной воды

из гранул осуществлялось их выстаиванием в течение 60 мин и последующего цетнрифугирования, режим которого представлены в таблице 2.

Таблица 2

Технологические режимы цетнрифугирования гранул

Производительность, кг/ч	Число оборотов стакана, об./мин.	Остаточная влажность, %	Толщина окисной пленки, Å
150–200	900–1250	0,3–0,5	60–70

Далее проводился отсев рабочей фракции гранул 1,0–2,5 мм на вибросите с производительностью 150–200 кг/ч, сушка и прокаливание в печи барабанного типа в соответствие с режимами (табл. 3).

Таблица 3

Технологические параметры сушки гранул

Производительность, кг/ч.	Температура литья, °С	Остаточная влажность, %	Толщина окисной пленки, Å
150–180	300–350	0,09–0,05	60–70

Обработанные по данным режимам гранулы засыпались в гильзы из сплава АД1, нагревались до температуры 450–500 °С, выдерживались в течение 12 часов и брикетировались на вертикальном штамповочном гидравлическом прессе номинальным усилием 150 МН. Температура предварительного нагрева штамповой оснастки составляла 300–400 °С, масса брикета – 550–600 кг. Полученный брикет обтачивался, нагревался и прессовался на горизонтальном гидравлическом прессе номинальным усилием 70 МН для получения промежуточной заготовки (табл. 4).

Таблица 4

Технологические параметры прессования промежуточной заготовки диаметром 120 мм

Размер брикета, мм	Коэффициент вытяжки	Температура, °С		Скорость прессования, мм/с.
		Брикета	Контейнера	
475–1100	7	470–530	380–420	8–12

Прессование промежуточной заготовки на пруток диаметром 8–10 мм со смоткой в бухты проводилось на гидравлическом прессе номинальным усилием 20 МН по режимам, представленным в таблице 5.

Таблица 5

Технологические режимы прессования лигатурного прутка диаметром 10 мм

Размер брикета, мм	Коэффициент вытяжки	Температура, °С		Скорость истечения, м/мин.	Качество поверхности прутка
		Брикета	Контейнера		
190–450	40	500–580	400–450	75–90	хорошее

Качество прутка оценивалось визуально на наличие трещин, рисок, забоин, шлаковых и других включений.

Разработанная в условиях КраМЗа технология обеспечивала однородность химического состава по объему лигатуры, хорошее качество по неметаллическим примесям и гарантированный размер интерметаллидов-модификаторов, составляющий менее 5 мкм для лигатуры алюминий-титан и менее 1 мкм для лигатуры алюминий-титан-бор.

Однако технологический процесс получения прутка диаметром 10 мм из гранул, включающий изготовление гильзы, засыпку в нее гранул, брикетирование на вертикальном прессе в специальном штампе, обточку брикета, прессование промежуточной заготовки для последующего прессования прутка заданного диаметра, требует задействования нескольких единиц основного оборудования, предварительного нагрева полуфабриката перед каждой операцией деформирования, сопровождается отходами металла при обточке брикета и в пресс-остатки при первом и втором прессовании. В связи с этим себестоимость лигатурного прутка высока при низком выходе годного.

Результаты лабораторных исследований процесса непрерывного прессования способом конформ гранулированных алюминиевых сплавов показали очевидные преимущества получения лигатурных прутков из гранул данным методом по сравнению с многооперационной заводской технологией. В связи с этим была спроектирована опытно-промышленная установка [1], смонтированная на участке гранулирования цеха № 8 КраМЗа (рис. 2). Привод колеса диаметром 400 мм с трапецеидальной кольцевой канавкой поперечным сечением 350 мм^2 осуществлялся двигателем постоянного тока мощностью 70 кВт через цилиндрический редуктор с крутящим моментом на выходном валу 60 кНм. Для подачи гранул в ручей колеса использовался бункер. Скорость вращения колеса составляла 10–12 об./мин., при этом температура металла в очаге деформации достигала 420–450 °С, что позволяло вести процесс непрерывного прессования без предварительного нагрева гранул. Установка снабжения системой принудительного охлаждения рабочего колеса.

Внедрение в производство установки непрерывного прессования гранул позволило значительно повысить технико-экономические показатели процесса изготовления лигатурного прутка: производительность, выход годного и т. д., и уменьшить его себестоимость в 5–6 раз.

Алюминиевую стружку обычно подвергают брикетированию на пакетировочных прессах перед последующим переплавом на специализированных участках по переработке отходов производства. Пакетировочные прессы целесообразно применять при больших объемах алюминиевой стружки. При малых объемах производства, в которых задействовано оборудование для непрерывного прессования металлов способом конформ, эффективнее использовать для переработки стружки непосредственно прессовые установки по двум вариантам [2]. Первый заключается в компактировании сыпучей массы стружки в виде прутков для дальнейшего переплава. Второй – это непрерывное прессование стружки из мягких алюминиевых сплавов в готовые изделия неответственного назначения, не требующие высокого уровня механических свойств.

Исследование проводилось на лабораторной установке «Конформ» с диаметром рабочего колеса 320 мм и с кольцевой канавкой трапецеидального сечения площадью 324 мм^2 при прессовании стружки (рис. 3), образующейся при резке прутков на дисковых пилах. Вал колеса 1 установлен на подшипниках в стойках 2, неподвижная часть контейнера (башмак 3) фиксируется в рабочем положении двумя эксцентриковыми прижимами 4 и упором 5.

Стружка подавалась в канавку колеса из бункера, в который она загружалась после очистки поверхности в мыльно-содовом растворе при температуре 80–90 °С в течение 8–10 минут при интенсивном перемешивании и последующей сушке при нагреве до 300–350 °С. Матрица устанавливалась в отверстие кольцевой вставки башмака 3 и сверху прижималась гайкой 6. Было изготовлено две вставки: одна для фиксации матрицы в рабочем положении под углом 90°, а другая – под углом 60°

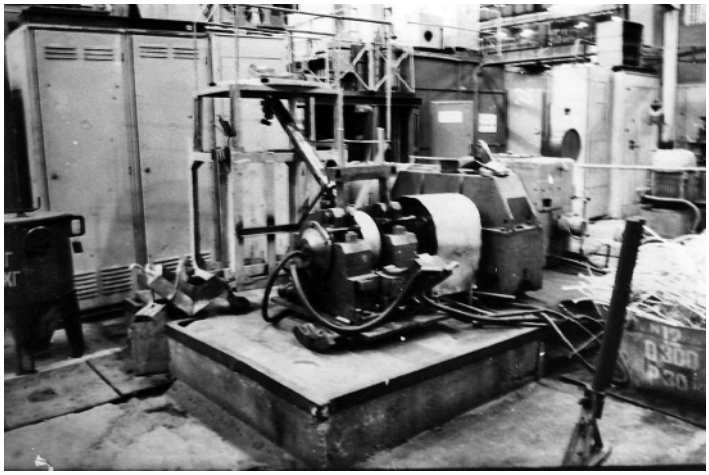


Рис. 2. Участок по изготовлению лигатурных прутков из гранулированных алюминиевых сплавов

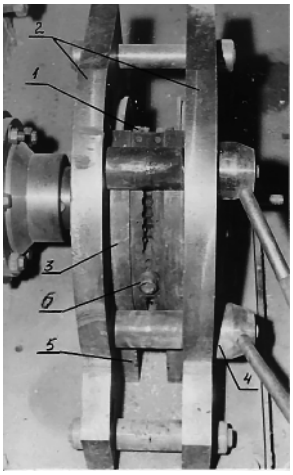


Рис. 3 Лабораторная установка «Конформ»

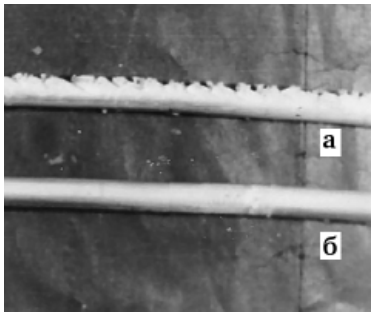


Рис. 4. Прутки, полученные непрерывным прессованием стружки марки АД1 при установке матрицы: а – под углом 90°; б – под углом 60° к оси контейнера

а) б)

Рис. 5. Продольный разрез пластилиновых образцов, полученных при прессовании в матрицы, установленных под углом к оси контейнера: а – 90°; б – 60°

к продольной оси камеры прессования. Сменные матрицы обеспечивали коэффициент вытяжки при прессовании 3, 5, 9, 16 и 27. Скорость прессования во всех опытах составляла 0,16 м/с, масса гранул, засыпаемых в бункер, 5 кг.

На этих режимах непрерывным прессованием получены прутки (рис. 4а, б) из опила алюминия марки АД1, анализ состояния поверхности которых показал, что при радиальном истечении металла из камеры прессования она гораздо хуже, чем при установке матрицы к оси калибра под углом 60°. Это можно объяснить тем, что при радиальном расположении матрицы наблюдается ассиметричный характер течения металла, обуславливающий значительную неравномерность сдвиговой деформации по поперечному сечению пресс-изделия [3]. Надрывы и трещины на прутках наблюдаются со стороны, противоположной выступу кольцевой вставки, перекрывающего перечное сечение камеры прессования. Качество поверхности прутков улучшается при возрастании коэффициента вытяжки до 16.

Выравнивание характера течения металла в деформационной зоне с приближением к осимметричному происходит при прессовании в матрицы, установленные под углом 60° к оси калибра, и небольшие надрывы на поверхности прутков присутствуют лишь при коэффициенте вытяжки, равном 3. Данное положение подтверждают результаты моделирования процесса непрерывного прессования на пластилине [4], проведенные в лаборатории кафедры «Обработка металлов давлением» Сибирского федерального университета (рис. 5а, б).

ЛИТЕРАТУРА

1. Устройство для непрерывного прессования гранул / Ф. С. Гилевич, В. М. Сергеев, Ю. В. Горохов, Н. П. Блинова / Металлургия гранул, ВИЛС. М., 1988. Вып. 4. С. 444–446.

2. Линия для непрерывного прессования электротехнической проволоки из вторичного алюминия. Ю. В. Горохов, В. Н. Корнилов, И. Л. Константинов и др. / Новые материалы и технологии. Ч1. Металлические материалы и методы их обработки. МГАУ. – М., 1994. – С. 118.

3. Особенности непрерывного прессования полуфабрикатов и изделий из стружки алюминиевых сплавов / В. М. Сергеев, В. А. Антич, В. Н. Корнилов, Б. В. Дранишников // Цветные металлы. – 1992. –№ 5. – С. 67–69.

4. Особенности пластического течения материала заготовки в деформационной зоне при непрерывном прессовании способом «Конформ» / Горохов Ю. В., Солопко И. В., Суслов В. П., Крылов М. А. // Цветные металлы. – 2010. – № 12. – С.69–71.

ПОЛУЧЕНИЕ ДЛИННОМЕРНЫХ ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al-РЗМ С ПОМОЩЬЮ НЕПРЕРЫВНЫХ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ

С. Б. Сидельников, Н. Н. Довженко, Д. С. Ворошилов, Л. П. Трифоненков, Р. И. Галиев, Е. С. Лопатина, А. П. Самчук

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

Деформированные длинномерные полуфабрикаты в виде проволоки, прутков, катанки из технического алюминия и его сплавов широко применяют для изготовления продукции электротехнического назначения. Высокие эксплуатационные свойства в сочетании с малым удельным весом и высокой электропроводностью дают возможность использовать кабельную продукцию из них в линиях электропередач, авиационной и космической технике. В последнее время возникла потребность в деформированных полуфабрикатах из сплавов алюминия с редкоземельными металлами (РЗМ), обладающих повышенными прочностными свойствами и термостойкостью. В связи с этим они широко применяется для изготовления электропроводников для летательных аппаратов, работающей при повышенных температурах (до 250 °С).

Для производства проволоки из таких сплавов применялась многоступенчатая технология, разработанная ОАО «ВИЛС», включающая 17 технологических переделов, в том числе литье гранул, дегазацию, спекание гранул, прессование и последующее волочение до заданного размера с промежуточными отжигами. Это приводило к высокой себестоимости этих полуфабрикатов, обусловленной высокой трудоемкостью производства и большими энергозатратами. В последнее время развитие получили технологии, включающие получение литой заготовки в электромагнитном кристаллизаторе и ее дальнейшую обработку методами ОМД, например, с помощью совмещенной прокатки-прессования (СПП). Целесообразно также использование метода совмещенного литья и прокатки-прессования (СЛИПП), характеризующегося минимальной трудоемкостью и энергоемкостью процесса изготовления длинномерных полуфабрикатов небольшого поперечного сечения [1].

Решение научной проблемы, связанной с разработкой новых технологий совмещенной обработки для получения длинномерных полуфабрикатов из высоколегированных сплавов системы Al–РЗМ и исследованием их структуры и свойств, является актуальной задачей. Применяемые на данный момент традиционные технологии производства таких изделий с использованием гидравлических прессов или гранульные технологии имеют ряд недостатков, основные из которых обусловлены низкой пластичностью сплавов системы Al–РЗМ, что приводит к высокой энерго- и трудоемкости процесса производства из них продукции, а также высокому проценту брака. Альтернативой указанным технологиям могут стать технологии совмещенной обработки, реализующие процесс получения деформированных полуфабрикатов в одном узле кристаллизации-деформации металла. Их применение позволяет получить технические и экономические преимущества перед традиционными технологиями, в первую очередь, за счет снижения количества технологических переделов. Для получения качественной литой заготовки в последнее время все чаще применяются технологии литья с использованием электромагнитного кристаллизатора (ЭМК). Данная технология за счет высоких скоростей охлаждения и отсутствия контакта металла со стенками кристаллизатора позволяет получать заготовки небольших размеров с мелкозернистой структурой и повышенными пластическими свойствами. Это позволяет использовать их для высокопроизводительного процесса совмещенной прокатки-прессования и получать длинномерные пресс-изделия из труднодеформируемых и малопластичных сплавов.

На первом этапе исследований проведены анализ течения металла и моделирование процесса совмещенной прокатки-прессования с одним приводным валком при

помощи пакета прикладных программ DEFORM 3D, определена принципиальная реализуемость процесса СПП с одним приводным валком, и дана расчетная оценка тепловых условий процесса совмещенной прокатки-прессования для экспериментального сплава системы Al–РЗМ, химический состав которого был близок к сплаву марки 01417 и регламентирован ТУ 1–809–1038–96.

Задача по изучению формоизменения металла модельного образца, подвергнутого прокатке – прессованию с одним приводным валком – решалась с помощью метода координатой сетки. Для проведения опытов были изготовлены образцы прямоугольного сечения размером 14×14 с нанесенной механическим способом координатной сеткой со средним параметром ячейки 2,5±0,2 мм. Далее образцы подвергались прокатке-прессованию, и по искажению ячеек сетки судили об особенностях течения металла при реализации заданной схемы совмещенной обработки. Полученное изменение формы заготовки после деформации металла приведено на рис. 1 в сопоставлении с недокатом, полученным по схеме СПП с двумя приводными валками.

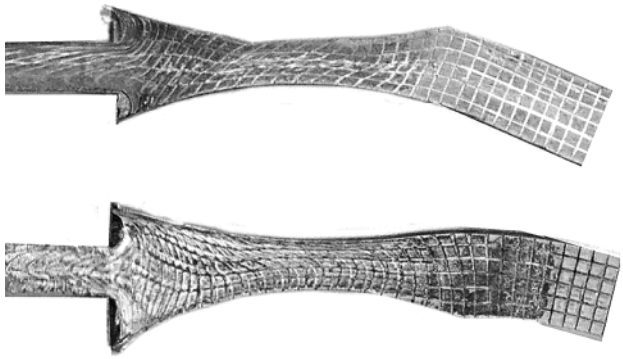


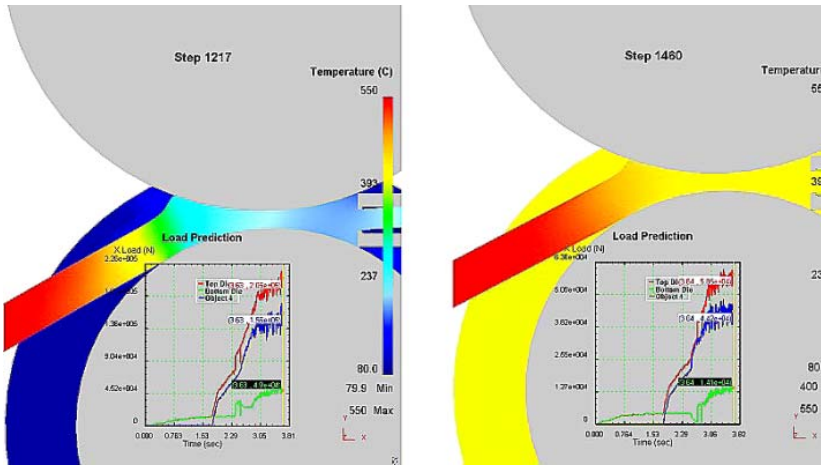
Рис. 1. Вид недокатов при реализации процесса СПП
с одним (верхний) и двумя (нижний) приводными валками

Анализируя формоизменение металла, можно отметить, что в момент максимального обжатия при прокатке боковые стенки калибра имеют полный контакт с боковыми гранями заготовки, как и в случае с двумя приводными валками. Однако после прохождения зоны максимального обжатия при прокатке наблюдается отставание металла от поверхности неприводного валка, что обусловлено различными скоростями течения металла на контакте с валковым инструментом. Данный вывод подтвержден расчетом перемещений и скоростей с построением графиков их изменения для различных линий тока (осевой и контактных) вдоль очага деформации.

Для подтверждения полученных результатов, а также оценки температурных и энергосиловых параметров изучаемого процесса проводили моделирование в системе DEFORM 3D [2] при следующих допущениях: рассматриваемый процесс является неизотермическим, валки несжимаемые, материал заготовки считается однородным, изотропным, деформируемая среда – вязкопластическая.

Результаты расчетов температуры и усилия, действующего на матрицу, приведены на рис. 2. Характеризуя полученные результаты, можно отметить, что на стадии установившегося процесса при моделировании наблюдалось образование бесконтактной зоны на границе неприводного валка и заготовки, что подтверждается данными экспериментальных исследований, полученными ранее. Было выявлено также, что с увеличением температуры рабочего инструмента существенно снижается неравномерность распределения температуры металла по очагу деформации. Так, при начальной температуре нагрева валков, равной $T_в$ = 80 °С, температура прессизделия на выходе составила 240 °С, а с увеличением $T_в$ до 400 °С она увеличилась до 390 °С. Установлено также, что повышение температуры валкового инструмента до 400 °С приводит к снижению усилий на валках и матрице в среднем на 50–70 %, что благоприятно сказывается на стойкости рабочего инструмента и позволяет обрабатывать сплавы с повышенными прочностными характеристиками.

Однако, как было установлено в результате анализа распределения скоростей по очагу деформации, с увеличением температуры валков до 400 °С существенно



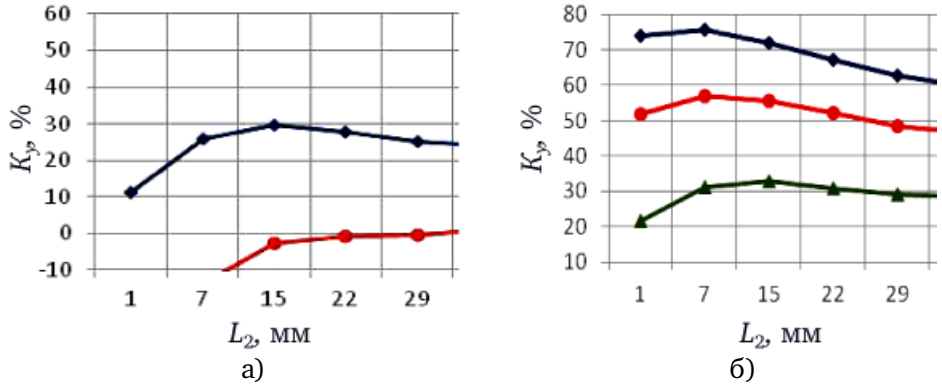
а) б)

Рис. 2. Распределение температуры металла по очагу деформации и значения усилия на матрице в зависимости от начальной температуры валков и матрицы ($T_в$) для процесса СПП с одним приводным валком при температуре заготовки $T_з = 550\,^{\circ}C$: а – $T_в = 80\,^{\circ}C$; б – $T_в = 400\,^{\circ}C$

снижается действие составляющей активных сил трения, что может привести к остановке процесса выдавливания металла. В связи с этим были проведены исследования реализуемости процесса СПП с одним приводным валком и сравнение результатов расчетов с реализуемостью процесса, когда оба валка являются приводными.

Реализуемость процесса оценивали с помощью коэффициента $К_у = \dfrac{P_1 - P_2\lambda}{P_1} \cdot 100\%$ (P_1 – усилие, подводимое валками за счет сил трения, P_2 – усилие, необходимое для выдавливания металла через отверстие матрицы, λ – коэффициент, характеризующий отношение текущей скорости металла к скорости валков), полученного из условия равенства мощностей, подводимых валками и затрачиваемых на выдавливание металла. Результаты расчетов приведены на рис. 3, при этом установлено, что коэффициент реализуемости $K_у$ для процесса СПП с одним приводным валком в среднем ниже на 20 % по сравнению со схемой с двумя приводными валками.

Для расчета изменения температуры металла и инструмента при прокатке-прессовании исследуемого сплава определяли объемные и поверхностные источники тепла и изменение температуры деформируемого металла и температуры валков на контакте при прохождении каждой зоны очага деформации по методике, изложенной в работе [3]. Результаты расчетов по длине очага деформации, определяемой отношением длины каждой характерной зоны L_i (прокатки, распрессовки, выдавливания) к его общей протяженности L, представлены на рис. 4.



а) б)

Рис. 3. Изменение коэффициента реализуемости процесса СПП для сплава системы Al – РЗМ в зависимости от коэффициента вытяжки μ и величины удаления матрицы от общей оси валков L_2 при степени деформации при прокатке $\varepsilon = 50\,\%$: а – с одним приводным валком; б – с двумя приводными валками

Анализ приведенных графиков подтвердил закономерности изменения температурных условий, характерных для СПП, полученных при моделировании, и позволил выявить оптимальный интервал температур подогрева инструмента, при котором процесс деформации будет гарантированно реализован, не превышая допустимую температуру пресс-изделий.

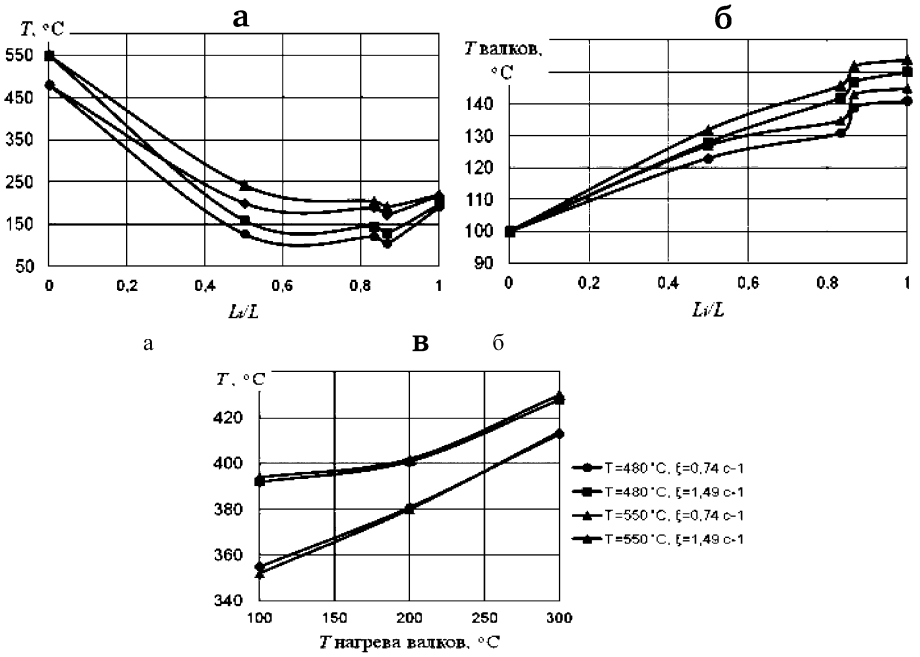


Рис. 4. Результаты расчета температурных условий обработки методом СПП для сплава системы Al–РЗМ: а – зависимость расчетной температуры металла на выходе из матрицы от начальной температуры нагрева валков и температуры нагрева заготовки ($T_з$); б – зависимость расчетной температуры валков от относительной длины очага деформации L_i/L и скорости деформации при температурах заготовки $T_з$ = 480 и 550 °С; в – зависимость расчетной температуры металла от L_i/L и скорости деформации при температурах заготовки $T_з$ = 480 и 550 °С

Таким образом, применение схемы обработки с одним приводным валком целесообразно тогда, когда ставится задача по снижению энергосиловых затрат процесса. Для снижения неравномерности деформации металла, а также гарантированной реализуемости процесса СПП целесообразно применение схемы процесса с двумя приводными валками, а увеличение энергетических затрат на продавливание металла можно компенсировать за счет снижения степени деформации (вытяжки).

С целью проверки этих выводов проведены экспериментальные исследования процесса получения деформированных полуфабрикатов электротехнического назначения из сплава системы Al–РЗМ с использованием методов СПП и СЛИПП. Варьируемыми факторами в экспериментах являлись следующие: температура (T), скорость деформации (ξ) и коэффициент вытяжки (μ). Для проведения регрессионного анализа результатов теоретических исследований и моделирования процессов СПП и СЛИПП каждый из факторов варьировался в заданном диапазоне значений [4].

Экспериментальные исследования проводились в следующем порядке.

Сначала с помощью ЭМК получали литые заготовки с максимальным диаметром до 17 мм. В результате анализа микроструктуры полученных слитков было выявлено, что структура представляет собой дендриты алюминиевого твердого раствора (светлый фон) и эвтектику (α+Al_4M) (темный фон), где М – мишметалл, в состав которого входят церий и лантан (рис. 5).

Для проведения экспериментальных исследований использовалась установка совмещенной обработки с начальным диаметром валков 200 мм, имеющая привод от электродвигателя переменного тока мощностью 40 кВт и переменную скорость вращения (4 и 8 об./мин.). Для замера энергосиловых параметров установка была снабжена тензометрической аппаратурой, позволяющей фиксировать усилие

а) б)

Рис. 5. Микроструктура литых и деформированных полуфабрикатов из исследуемого сплава: а – литая заготовка из ЭМК диаметром 17 мм при скорости литья 7 мм/с.; б – пруток диаметром 9 мм, полученный методом СПП при T = 550 °С, 0,74 $с^{-1}$; в пруток диаметром 9 мм, полученный методом СЛИПП при T = 780 °С, 1,49 $с^{-1}$

на валках и матрице. В результате экспериментальных исследований были получены прутки диаметром 5, 7 и 9 мм двумя методами (СПП и СЛИПП).

Анализ микроструктуры полученных образцов (см. рис. 5) показал следующее. В образце, полученном методом СПП, в структуре сохраняется дендритное строение, но наблюдается определенная направленность структурных составляющих. Структура металла образца, полученного методом СЛИПП, в целом неоднородна, однако при этом в крайних зонах наблюдается однородное распределение мелких частиц по твердому раствору.

Результаты экспериментальных исследований по изучению энергосиловых параметров процессов СПП и СЛИПП приведены на рис. 6. Анализ полученных данных показал, что усилия, действующие на инструмент (на валки и на матрицу) ниже при использовании метода СЛИПП, что можно объяснить более высокими температурами металла в очаге деформации и, как следствие, меньшими значениями сопротивления деформации металла. При этом максимальные усилия не превышают значений 550 кН, что в сравнении с усилиями традиционного прессования на горизонтальных гидравлических прессах таких же полуфабрикатов при заданных технологических параметрах ниже в 2–3 раза.

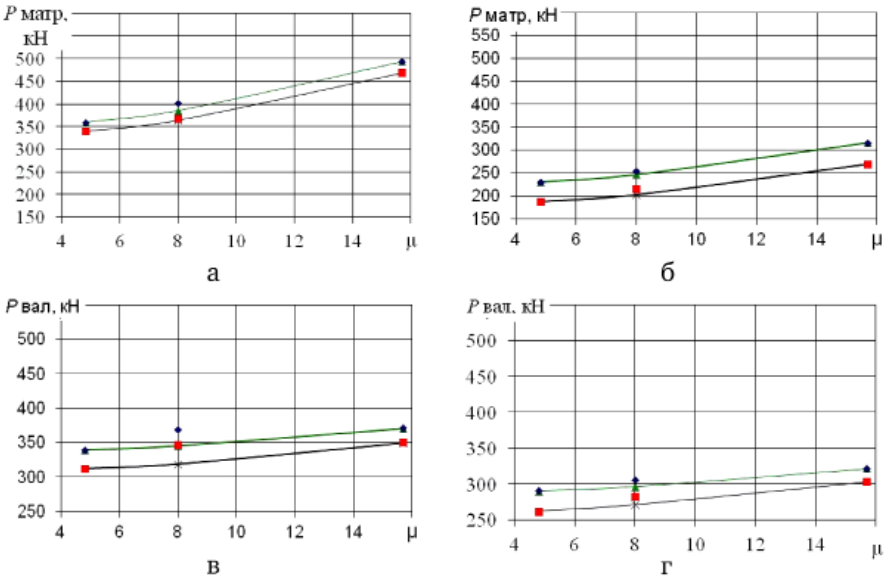


Рис. 6. Графики зависимости энергосиловых параметров от коэффициента вытяжки для исследуемого сплава: а, в – по методу СПП при температуре заготовки 550 °С; б, г – по методу СЛИПП при температуре расплава 780 °С; —◆— и —■— – экспериментальные значения при ξ = 0,74 $с^{-1}$ и 1,49 $с^{-1}$ соответственно; —▲— и × – расчетные значения при ξ = 0,74 $с^{-1}$ и 1,49 $с^{-1}$ соответственно

Комплекс полученных экспериментальных данных был обработан с помощью статистических методов, при этом были получены регрессионные зависимости для определения энергосиловых параметров процессов СПП и СЛИПП для исследуемого сплава, которые прошли проверку на адекватность с использованием критерия Фишера. Зависимости имеют следующий вид:

$$P = \beta_0 + \beta_1 a_1 + \beta_2 a_2 + \beta_3 a_3 + \beta_{12} a_1 a_2 + \beta_{23} a_2 a_3 + \beta_{31} a_1 a_3 + \beta_{123} a_1 a_2 a_3,$$

где $a_1 = (T - 765)/30$; $a_2 = 1{,}7\,(\ln\mu - 2{,}16)/1{,}18$; $a_3 = 2{,}7\,(\xi - 1{,}115)/0{,}75$; T – температура нагрева заготовки (СПП) или температура расплава (СЛИПП), μ – коэффициент вытяжки, ξ – скорость деформации, β_0, β_1, β_2, β_3, β_{12}, β_{23}, β_{31}, β_{123} – коэффициенты регрессии, значения которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения коэффициентов регрессии для расчета энергосиловых параметров

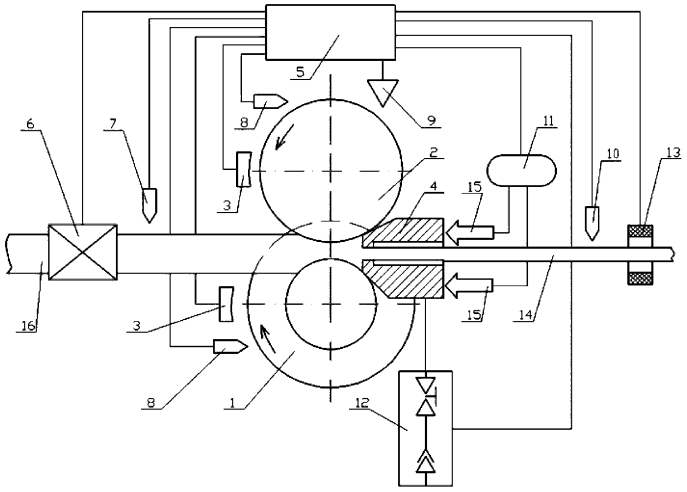
Параметр	Значения коэффициентов регрессии							
	β_0	β_1	β_2	β_3	β_{12}	β_{23}	β_{31}	β_{123}
Для процесса СПП								
$P_{вал}$	409,7	-66,4	31,13	-16,01	-13,68	1,52	3,71	0,17
$P_{матр}$	274,48	-23,72	46,81	-20,66	-5,26	0,66	-1,61	-1,24
Для процесса СЛИПП								
$P_{вал}$	359,47	-16,16	15,86	-10,78	1,59	1,79	-1,52	-0,1
$P_{матр}$	440,54	-25,3	74,8	-9,1	-8,7	-1,9	-1,7	0,8

Практическое использования результатов исследований заключалось в разработке новых высокопроизводительных технологий получения электротехнической проволоки из сплавов системы Al–РЗМ и новых технических решений по конструкции оборудования для их реализации с элементами автоматизации работы установки совмещенной обработки и вариантами охлаждения рабочего инструмента.

В качестве примера такого технического решения приведем описание устройства для непрерывной прокатки и прессования [5], защищенное патентом РФ № 101390 (рис. 7). Применение этого устройства позволяет повысить производительность процесса прокатки-прессования и качество получаемых пресс-изделий.

Оно включает в себя валок с ручьем 1 и валок с выступом 2, снабженные индукторами 3 для их нагрева и образующие рабочий калибр, на выходе из которого установлена охлаждаемая матрица 4, при этом оно дополнительно снабжено управляющей ЭВМ 5, выходы которой соединены с устройством для нагрева 6 заготовки 16, датчиками контроля нагрева 7 температуры заготовки 16, датчиками контроля температуры 8 валков 1 и 2, датчиком скорости вращения 9 валков 1 и 2, датчиком контроля температуры 10 пресс-изделия 14, выходящего из канала матрицы 4, прижимным устройством 11 матрицы 4, устройством для охлаждения 12 матрицы, дефектоскопом 13, расположенным за охлаждаемой матрицей 4 таким образом, что пресс-изделие 14 проходит через его детекторы. Кроме того, прижимное устройство матрицы имеет два рабочих цилиндра с регуляторами и датчиками давления 15.

После начала вращения валков 1 и 2 со скоростью $\omega_в$ включают индукторы 3 для их нагрева, температура нагрева которых отслеживается датчиками контроля 8 нагрева температуры валков 1 и 2. Далее передняя часть длинномерной заготовки 16 задается печь 6, температура нагрева которой фиксируется датчиком контроля 7 температуры заготовки. При достижении заданных температур нагрева валков 1 и 2 индукторы 3 отключаются, а нагретая передняя часть длинномерной заготовки 16 подается в валки 1 и 2. В этот момент времени к валкам 1 и 2 подводится охлаждаемая матрица 4, которая прижимается к валкам 1 и 2 с помощью прижимного устройства 11 матрицы 4 к валкам 1 и 2 с давлением, одинаковым в каждом рабочем цилиндре и равным $P_м = P_{м1} = P_{м2}$, и включается устройство для охлаждения матрицы 12, обеспечивая подачу хладагента в охлаждаемые каналы матрицы 4 со скоростью q_0. Длинномерная заготовка 16 захватывается валками 1 и 2, и начинается ее выдавливание с помощью активных сил трения со стороны валков 1 и 2 через каналы охлаждаемой матрицы 4.



1 – валок с ручьем, 2 – валок с выступом, 3 – индукторы, 4 – матрица, 5 – управляющая ЭВМ, 6 – устройство для нагрева заготовки, 7 – датчики контроля нагрева заготовки, 8 – датчики контроля температуры валков, 9 – датчик скорости вращения валков, 10 – датчик контроля температуры профиля, 11 – прижимное устройство матрицы, 12 – устройство для охлаждения матрицы, 13 – дефектоскоп, 14 – пресс-изделие, 15 – датчики давления, 16 – заготовка

Рис. 7. Общий вид устройства для непрерывной прокатки и прессования

В ходе прессования профиля 14 показания датчиков температуры нагрева заготовки 16, валков 1 и 2, выходной температуры профиля 14, скоростей валков 1 и 2, давления в каждом рабочем цилиндре 15 непрерывно в режиме реального времени передаются в управляющую ЭВМ 5. Дефектоскоп 13 непрерывно сканирует выходящий профиль 14 и при возникновении дефектов посылает сигнал в управляющую ЭВМ 5.

С использованием новых технических решений была разработана технология получения проволоки электротехнического назначения из исследуемого сплава системы Al–РЗМ с применением метода СЛИПП для получения заготовки под последующее волочение. Полученные в ходе исследований опытные партии деформированных полуфабрикатов были переданы в ООО НТЦ «Авиаспецсплав» (г. Москва) для получения проволоки заданных диаметров для электропроводников, используемых при производстве летательных аппаратов. Документально подтверждено, что результаты научных исследований, заключающиеся в разработке технологии получения длинномерных полуфабрикатов из высоколегированных сплавов системы Al – РЗМ, предназначенных для производства проволоки электротехнического назначения, внедрены в производство и позволяют повысить его эффективность.

Таким образом, в результате проведенных исследований с применением новых технических решений была разработана технология производства электротехнической проволоки из высоколегированных сплавов системы Al–РЗМ на базе применения методов совмещенной обработки. Применение данной технологии позволяет существенно уменьшить себестоимость продукции за счет снижения количества технологических переделов и повысить выход годного за счет получения качественных изделий небольшого поперечного сечения.

Данная работа выполнена в рамках Постановления Правительства РФ № 218 «О мерах государственной поддержке развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства» в соответствии с договором Минобрнауки России № 13.G25.31.0083 по созданию высокотехнологичного производства по теме «Разработка технологии получения алюминиевых сплавов с редкоземельными, переходными металлами и высокоэффективного оборудования для производства электротехнической катанки», по грантам в рамках «Программы развития СФУ на 2007–2010 годы», а также по договорам с ООО «РУСАЛ ИТЦ».

ЛИТЕРАТУРА

1. Сидельников С.Б., Довженко Н. Н., Загиров Н. Н. Комбинированные и совмещенные методы обработки цветных металлов и сплавов: монография. // М.: МАКС Пресс, 2005. – 344 с.

2. Исследование процесса совмещенной прокатки-прессования с одним приводным валком для сплава алюминия с редкоземельными металлами / Ворошилов Д. С., Сидельников С. Б., Довженко Н.Н, и др.//Сборник научных трудов по материалам международно-практической конференции «Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте 2011».Том 3. Технические науки. – Одесса: Черноморье, 2011. С. 28–32.

3. Исследование структуры металла и оценка свойств опытных образцов из сплава системы Al–РЗМ, полученных совмещенными методами литья и обработки давлением / Сидельников С. Б., Довженко Н.Н., Ворошилов Д. С. и др. // Вестник МГТУ им. Г. И. Носова. 2011. № 2. С. 23–28.

4. Прессование алюминиевых сплавов: моделирование и управление тепловыми условиями: монография / Довженко Н. Н., Беляев С. В., Сидельников С. Б., Лопатина Е. С., Галиев Р. И. // Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2009. –208 с.

5. Устройство для непрерывной прокатки и прессования. Патент РФ № 101390. Опубл. 20.01.11. Бюл. № 2.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ СПЛАВОВ ЗОЛОТА 585-й ПРОБЫ

С. Б. Сидельников, С. В. Беляев, О. С. Лебедева, Е. А. Павлов, А. В. Столяров, И. В. Усков, Е. В. Феськов, Ю. Д. Гайлис

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

ОАО «Красцветмет» г. Красноярск, Россия

Разработка технологий при внедрении в производство новых составов сплавов на основе драгоценных металлов, легированных элементами, улучшающими их свойства, с одной стороны, обусловлено расширением ассортимента ювелирной продукции, связанным с увеличением цветовой палитры и усложнением элементов, составляющих целостность готовой продукции, а с другой стороны – повышением требований к их качеству. Актуальным также является уменьшение вредного воздействия на здоровье человека некоторых металлов-аллергенов, входящих в состав стандартных сплавов. Перспективу в этом отношении имеют сплавы золота 585-й пробы, включающие в себя небольшие добавки рутения, родия, индия (в качестве модификатора), обеспечивающие равномерную мелкозернистую структуру, повышающие уровень механических свойств и позволяющие производить ювелирную продукцию методами литья и обработки металлов давлением [1].

Определяющими факторами получения качественной готовой ювелирной продукции являются технологические режимы и энергосиловые параметры сортовой прокатки на станах типа Famor TL12T и BILER марки INVIMEC [2] и технологические параметры и кинематические характеристики процесса волочения на стане типа 10NFS COMEVI [3]. При этом большое практическое значение при проектировании технологии изготовления деформированных полуфабрикатов имеют теоретические и экспериментальные исследования зависимостей прочностных и пластических свойств от технологических параметров обработки. Эти знания позволяют не только определять энергосиловые параметры сортовой прокатки и волочения драгоценных металлов и сплавов, но и производить проверку по допустимым усилиям используемого для этого оборудования.

В процессе промышленных исследований нового сплава золота 585-й пробы красного цвета, проводимых в условиях Красноярского завода цветных металлов им. Гулидова (ОАО «Красцветмет»), были получены данные по его механическим свойствам, на основании которых получены эмпирические зависимости для определения значений временного сопротивления разрыву ($\sigma_в$) и предела текучести ($\sigma_{0,2}$) для этих сплавов, где максимальная степень деформации достигает 95 %.

$$\sigma_в = a\varepsilon^2 + b\varepsilon + c \text{ и } \sigma_{0,2} = a\varepsilon^2 + b\varepsilon + c,$$

где a, b, c – безразмерные коэффициенты, характеризующие свойства новых сплавов (табл. 1).

Таблица 1

Коэффициенты для определения прочностных характеристик сплавов золота 585-й пробы красного цвета

Марка сплава	Механические свойства	Безразмерные коэффициенты		
		a	b	c
Красное золото	$\sigma_в$	-0,001082	1,7356	446,8
	$\sigma_{0,2}$	-0,0125	3,6301	217,29

Для предварительных расчетов деформационных режимов сортовой прокатки и волочения была применена программ «PROVOL», созданная в среде программирования Delphi производства корпорации Borland, которая предназначена для операционных систем Windows, GNU/Linux, Mac OS X и Windows CE.

Общая структура программы представляет собой следующую последовательность действий:

– выбор блока расчета;

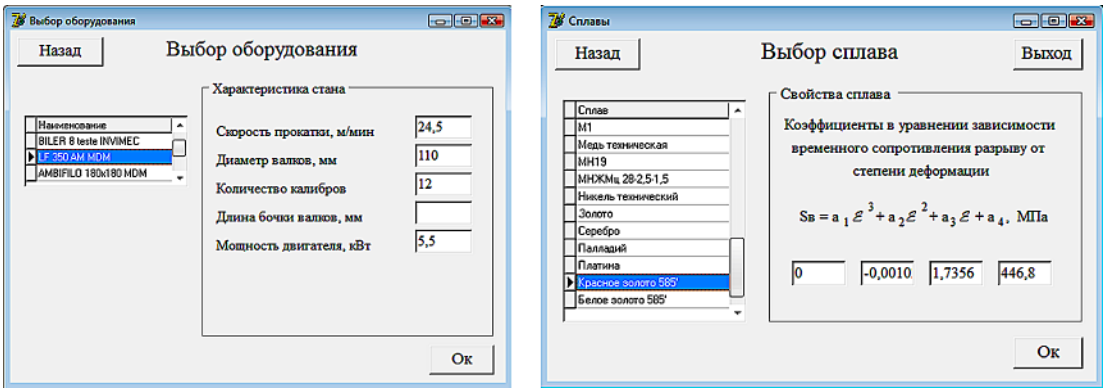
– ввод исходных данных;

– представление результатов расчета в виде таблицы и графиков.

Алгоритм программы включает формирование исходных данных, расчет геометрических размеров обрабатываемого металла, расчет режимов обжатий по проходам и определение энергосиловых параметров, при этом используются методики определения технологических режимов прокатки и волочения, приведенные в работах [4, 5].

В качестве исходной информации в программе заложена база данных по оборудованию и сплавам (рис. 1). База данных предназначена для хранения и поиска данных, представления информации в удобном виде и автоматизации часто повторяющихся операций. Для создания базы данных использовался программный продукт Access, с помощью которого можно разрабатывать простые и удобные формы ввода данных, а также обрабатывать данные и выдавать сложные отчеты.

В качестве выходной информации программа формирует таблицы результатов (рис. 2) и графики зависимостей рассчитанных параметров процессов от номера прохода.



а) б)

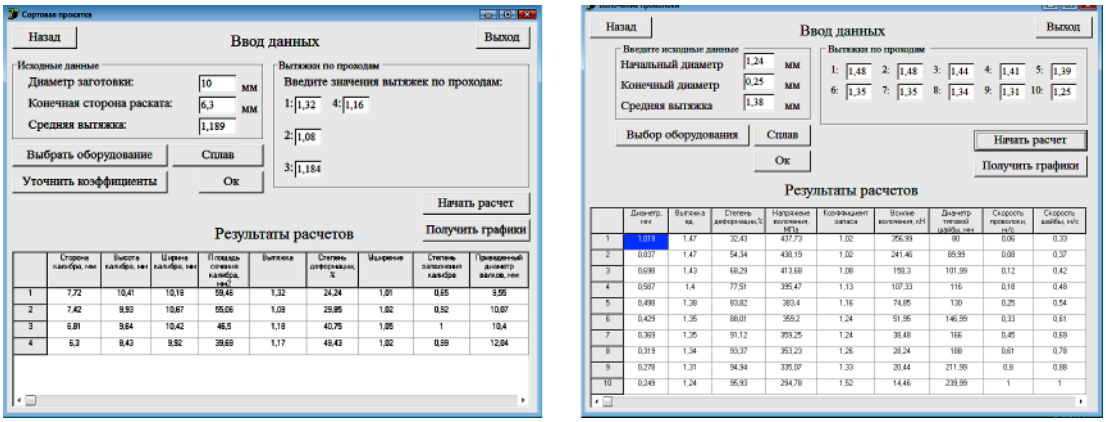
Рис. 1. Окно программы для расчета параметров сортовой прокатки при выборе оборудования (а) и сплава (б)

Для решения комплексной задачи по определению энергосиловых параметров при холодной сортовой прокатке нового золотого сплава 585-й пробы проводились исследования в лабораторных условиях на сортовом прокатном стане двухклетевой модели типа AMBIFILO VELOCE ROSEN 180 + 200×∅130 производства итальянской фирмы Mario Di Maio. Технические характеристики данного оборудования представлены в таблице 2.

Таблица 2

Технические характеристики сортового стана двухклетевой модели

Наименование параметра	Величина параметра стана
Мощность двигателей, кВт	4,8–7,5 и 0,25
Напряжение питания сети трехфазное, В	380
Частота тока, Гц	50
Максимальный момент прокатки, кг·м	136
Скорость прокатки, м/мин.	12,5+26
Длина бочки валков, мм	200+180
Диаметр валков, мм	130
Количество калибров	50
Габаритные размеры, мм	1700×1320×1450
Масса, кг	1445



а) б)

Рис. 2. Примеры расчета деформационных режимов при сортовой прокатке (а) и волочении (б)

Для получения точной геометрической модели очага деформации в калибрах, близких по форме к ромбическим, прокатанные образцы с помощью программы AutoCAD изобразили в масштабе 1:1, а затем с помощью векторной графики привели к определенной форме (рис. 3). Это позволило найти длину контакта металла и контактную площадь деформированного металла с валками с достаточно высокой точностью (рис. 4).

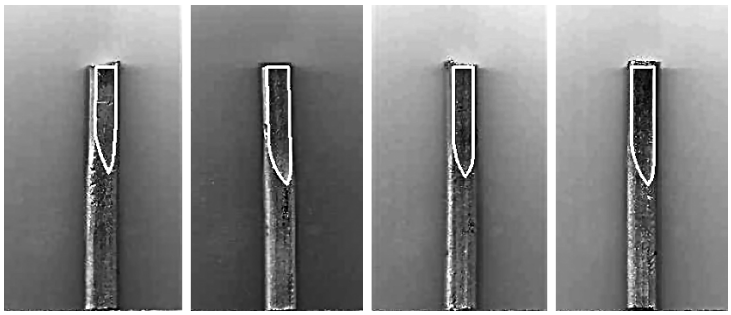


Рис. 3. Контактная площадь деформированных образцов после прокатки

На основании этих данных была получена эмпирическая формула для определения площади контакта металла с валками в калибрах при холодной сортовой прокатке.

$$F_{конт} = 19{,}178\ e^{(0{,}2612x)},$$

где x – размер стороны калибра, мм.

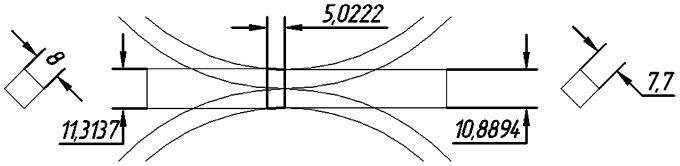


Рис. 4. Схема к определению длины контакта металла с валками

С использованием полученных данных вычисления по определению энергосиловых параметров проводили для следующих заводских условий обработки. Прокатку исходного слитка диаметром 10 мм осуществляли в три этапа. На первом этапе прокатку вели на стане Famor TL 12T в калибрах до размера сечения квадратной полосы 3,7×3,7 мм. Далее – на станах типа BILER в двух клетях до размера соответственно 2,1×2,1 мм и 1,1×1,1мм. Рассчитанные энергосиловые параметры прокатки нового сплава представлены в таблице 3. Изменение усилия прокатки по проходам показано на рис. 5.

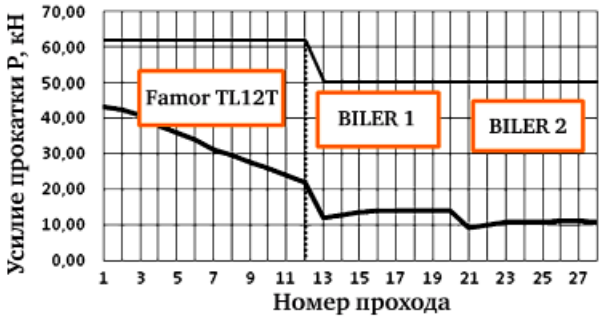


Рис. 5. Изменение усилия прокатки по проходам

Таблица 3

Энергосиловые параметры процесса сортовой прокатки

№ прохода	F, мм^2	$\varepsilon_{сум}$, %	$F_К$, мм^2	$\sigma_т$, МПа	P, кН
прокатка на стане Famor					
1	62,41	20	150,99	286,44	43,25
2	57,76	26	139,61	304,47	42,51
3	51,84	34	125,76	326,16	41,02
4	43,56	45	107,52	354,10	38,07
5	38,44	51	96,85	369,99	35,83
6	34,81	56	89,55	380,61	34,08
7	29,16	63	78,59	396,07	31,13
8	26,01	67	72,67	404,13	29,37
9	23,04	71	67,19	411,36	27,64
10	20,25	74	62,13	417,83	25,96
11	16,81	79	55,96	425,37	23,80
12	13,69	83	50,41	431,79	21,77
прокатка на стане BILER № 1					
1	12,96	5	49,11	236,29	11,60
2	11,56	16	46,61	270,74	12,62
3	10,24	25	44,24	300,83	13,31
4	9,00	34	41,99	326,98	13,73
5	7,29	47	38,82	359,68	13,96
6	6,25	54	36,85	377,65	13,92
7	5,29	61	34,97	392,97	13,74
8	4,84	65	34,07	399,72	13,62
прокатка на стане BILER № 2					
1	4,00	17	32,34	276,53	11,60
2	3,24	33	30,69	323,63	12,62
3	2,56	47	29,13	360,56	13,31
4	2,25	54	28,38	375,75	13,73
5	1,96	60	27,64	389,04	13,96
6	1,69	65	26,93	400,60	13,92
7	1,44	70	26,24	410,61	13,74
8	1,21	75	25,56	419,24	13,62

Расчет показал, что значения усилий не превышали допустимых (см. рис. 5), так как допустимое усилие прокатного стана Famor TL 12T составляло 61,7 кН, а прокатных станов типа BILER – 50,3 кН.

Конечным этапом получения проволоки является процесс волочения на стане типа 10NFS COMEVI, который осуществляли по следующему маршруту: 1,1–1,00–0,90–0,80–0,70–0,60–0,50–0,45–0,35–0,30–0,25 мм. Результаты расчетов приведены в таблице 4.

Для анализа показателей энергосиловых параметров процесса волочения рассчитывали напряжение волочения и коэффициент запаса. Анализ показал, что для нового сплава с его механическими характеристиками применяемый на заводе

Таблица 4

Энергосиловые параметры процесса волочения

№ прохода	d_i, мм	F, мм^2	$\varepsilon_{сум}$, %	σ_B, МПа	P_B, Н	K_B, МПа	$\gamma_З$
1	1,00	0,7850	35	506,16	317,93	405,01	1,25
2	0,90	0,6359	47	526,51	114,62	180,27	2,92
3	0,80	0,5024	58	544,43	106,36	211,70	2,57
4	0,70	0,3847	68	560,03	96,78	251,61	2,23
5	0,60	0,2826	77	573,38	86,08	304,59	1,88
6	0,50	0,1963	84	584,55	74,41	379,16	1,54
7	0,45	0,1590	87	589,34	32,57	204,92	2,88
8	0,40	0,1256	90	593,61	29,37	233,85	2,54
9	0,35	0,0962	92	597,37	26,09	271,33	2,20
10	0,30	0,0707	94	600,61	22,75	321,94	1,87
11	0,25	0,0491	96	603,35	19,34	394,23	1,53

маршрут волочения не рационален. Связано это с тем, что уже в первом проходе значение коэффициента запаса прочности ниже допустимого значения $\gamma_З = 1{,}4$, что свидетельствует о возможном обрыве проволоки.

Графическое изображение изменения напряжений волочения представлено на рис. 6.

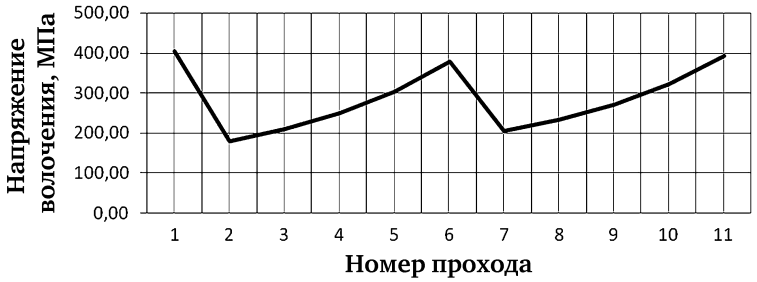


Рис. 6. Изменение напряжений волочения по проходам по заводскому режиму

Как видно из выше представленной зависимости, распределение значений напряжения волочения неравномерно по проходам, достигая пиковых значений в 1, 6 и 11 проходах, что может также привести к обрывам проволоки тонких сечений. Для устранения выявленных недостатков рассчитаны новые режимы волочения: с использованием волочильной машины, применяемой в заводских условиях (рис. 2), и ужесточенный режим волочения 1,1–0,82–0,67–0,55–0,45–0,37–0,30–0,25 мм, который предусматривает плавное изменение вытяжек по проходам (рис. 6) и снижение величины напряжений волочения к концу процесса (рис. 7).

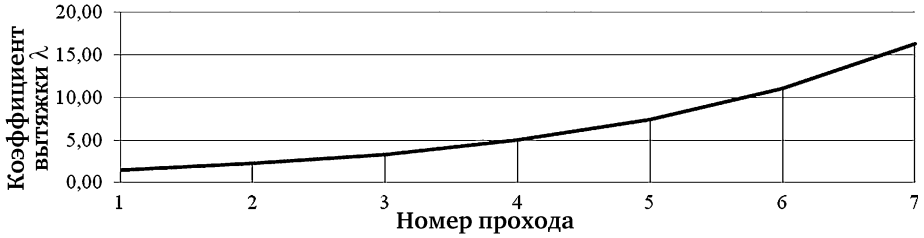


Рис. 7. Распределение коэффициентов вытяжек по переходам

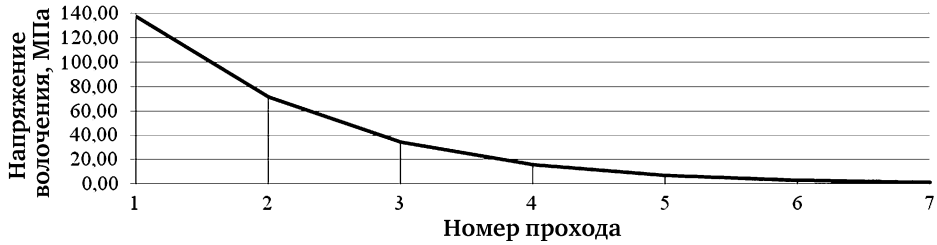


Рис. 8. Распределение напряжений волочения по переходам

Разработанные режимы волочения характеризуются более равномерным распределением деформационных характеристик, имеют повышенные запасы прочности, что должно положительно сказаться на реализации технологического процесса волочения.

Таким образом, в результате проведенных исследований:

– проведено моделирование процесса сортовой прокатки в калибрах, что позволило получить зависимости для расчета площади контакта металла с валками на сортовом стане и рассчитать энергосиловые параметры процесса;

– предложены методики и разработано программное обеспечение, позволяющее оперативно рассчитывать деформационные режимы обработки;

– проведен анализ деформационных режимов, используемых при сортовой прокатке и волочении на Красноярском заводе цветных металлов;

– предложены и апробированы режимы прокатки и волочения для новых сплавов золота 585-й пробы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сидельников С. Б., Довженко Н. Н., Биронт В. С. и др. Сплав на основе золота. Патент РФ № 2391425 РФ. Опубл.: 10.06.2010. Бюл. № 16.

2. Довженко Н. Н., Сидельников С. Б., Мальцев Э. В. и др. Анализ деформационных режимов обработки благородных металлов и сплавов на их основе // Цветные металлы-2010: Сборник докладов второго международного конгресса. Красноярск: Версо, 2010. С. 663–669.

3. Сидельников С. Б., Истомин В. Н., Мальцев Э. В. и др. Расчет показателей напряженного состояния и кинематических характеристик процесса волочения проволоки из сплавов золота 585-й пробы // Моделирование и развитие процессов обработки металлов давлением: межрегион. сб. науч. тр. / под ред. В. М. Салганика. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г. И. Носова, 2011. С. 185–193.

4. Смирнов В. К., Шилов В. А., Инатович Ю. В. Калибровка прокатных валков: Учебное пособие для вузов. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Теплотехник, 2010.

5. Непомнящий В. И. Волочильное производство: Метод. указания к практическим занятиям и самостоятельной работе для студентов специальности 150106. Красноярск: ГАЦМиЗ, 1999.

ПРОЕКТИРОВАНИЕ УСТАНОВКИ СОВМЕЩЕННОЙ ПРОКАТКИ-ПРЕССОВАНИЯ ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОЙ ОБРАБОТКИ НЕТЕХНОЛОГИЧНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ*

А. Л. Киселев, И. Л. Константинов, Р. И. Галиев, А. В. Салатов, М. М. Мотков

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

ООО «ЛПЗ Сегал», г. Красноярск, Россия

Одной из основных мировых тенденций в развитии алюминиевой индустрии является расширение объемов производства рециклированного алюминия, который все активнее заменяет в изделиях первичный алюминий. В развитых странах его доля в общем потреблении алюминия уже достигает 30 %, что свидетельствует о смене приоритетов в области потребления металлопродукции и будет связано с изменением основных технологий ее получения. В связи с этим разработка новых технологий на базе совмещенных, комбинированных и непрерывных методов обработки [1], модульного оборудования и мини-производств для металлургии, несомненно, является актуальной научно-технической проблемой.

Для ее решения были проведены работы по проектированию установки совмещенной прокатки-прессования для непрерывной обработки вторичных алюминиевых сплавов (табл. 1), типичным представителем которых является сплав АВ93, а также экспериментальные исследования формоизменения и энергосиловых параметров процесса его совмещенной обработки.

Таблица 1

Марки и химический состав вторичных сплавов алюминия

Марка	Массовая доля, %							
	сумма Al и Mg, не менее	в том числе Mg, не более	примесей, не более, %					
			Cu	Zn	Si	Sn	As	всего
АВ97	97	0,1	0,1	0,1	1,0	0,1	0,1	3,0
АВ91	91	3,0	3,0	0,8	3,0	0,3	0,2	9,0
АВ93	93	3,0	–	–	–	–	–	7,0
АВ87	87	3,0	3,8	3,3	5,0	0,3	0,2	13,0

Указанные в табл. 1 сплавы в том числе применяют для раскисления при производстве стали всех марок во всех сталеплавильных агрегатах, для чего используют алюминиевую катанку, получаемую непрерывным литьем и прокаткой, которая в России выпускается по ГОСТ 13843–78 «Катанка алюминиевая. Технические условия». Этот вид раскислителя гораздо эффективнее и удовлетворяет требованиям потребителя. Кроме того, катанку удобно вводить в расплав с определенной скоростью, что важно для получения качественной стали. Но основной недостаток такого раскислителя – высокая стоимость. Использование прессованных полуфабрикатов из вторичных сплавов в качестве раскислителей могло бы повысить эффективность раскисления стали без особого удорожания продукции. Однако невысокая пластичность вторичных сплавов делает нетехнологичным традиционные методы получения длинномерных полуфабрикатов. В связи с этим в данной работе изучалась возможность создания новых видов оборудования для совмещенной обработки таких сплавов и технологии производства пресс-изделий из них.

Установка совмещенной прокатки-прессования алюминиевых сплавов (далее установка СПП) предназначена для экспериментальных работ по получению опытных

* Работа выполнена под руководством проф., д. т. н. С. Б. Сидельникова

партий длинномерных пресс-изделий небольшого сечения из алюминия и его сплавов. Предпочтительный размер поперечного сечения квадратной заготовки 20×20 мм, а длина ограничена размерами печи и рекомендуется не более 1500 мм. Процесс получения длинномерных пресс-изделий протекает со сваркой заготовок в очаге деформации.

Рабочая клеть с гидроприжимом прессового инструмента показана на рис. 1 и представляет из себя агрегат, состоящий из станины, рамы, двух приводных валков, закрепленных с помощью шпонок на валах и зафиксированных от осевого перемещения с помощью гаек и контргаек. Станина выполнена жесткой, обеспечивающей минимальное смещение валов в радиальном и осевом направлениях. Рама установки СПП снабжена креплениями на фундаменте и имеет минимальный вес и габариты. Основные параметры деформирующего узла приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры установки СПП

Режим работы	непрерывный
Количество клетей	1
Площадь поперечного сечения заготовки	400 мм^2
Тип привода	мотор-редуктор
Мощность привода	15 кВт
Максимальная скорость истечения	52 м/мин.
Частота вращения валков	5 об./мин.
Крутящий момент	35 кНм
Начальный диаметр валков	400 мм
Диапазон температур на входе в валки	480–520 °С
Режим управления, регулирования	автоматический + ручной
Прижим матричного комплекта	гидравлический

С целью проведения экспериментальных исследований по опробованию процесса СПП установку разместили на производственных площадях ООО «ЛПЗ Сегал», при этом компоновка показана на рис. 2.

Для проведения экспериментальных исследований параметров процесса совмещенной прокатки-прессования прутков из сплавов вторичного алюминия марки АВ93 было осуществлено планирование ряда опытов (табл. 2) на установке СПП. При этом использовали заготовки, полученные с помощью электромагнитного кристаллизатора.

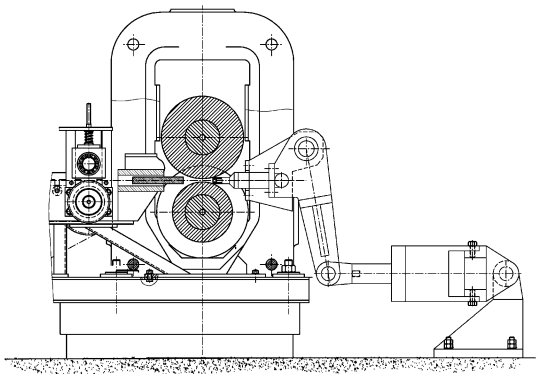


Рис. 1. Рабочая клеть установки СПП с правильно-задающим устройством и гидроприжимом

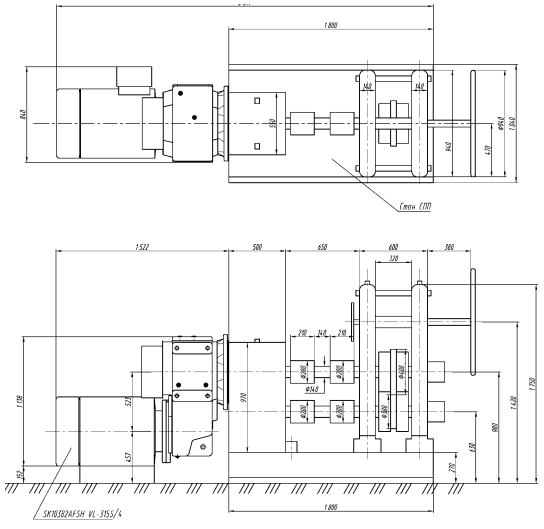


Рис. 2. Компоновка установки СПП

Таблица 2

Матрица планирования экспериментов для сплава АВ93

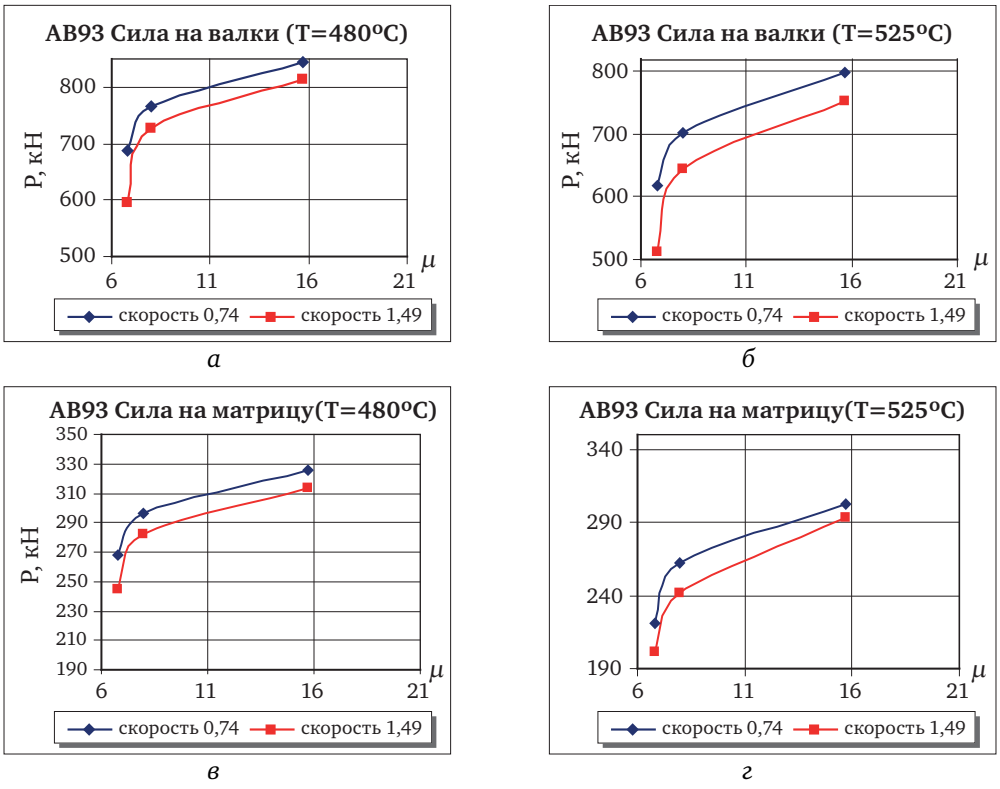
АВ93	Т = 480 °С			Т = 525 °С		
	μ = 6,8	μ = 8	μ = 15,7	μ = 6,8	μ = 8	μ = 15,7
ξ=0,74, c^{-1}	$P_{вал}$	$P_{вал}$	$P_{вал}$	$P_{вал}$	$P_{вал}$	$P_{вал}$
	$P_{матр}$	$P_{матр}$	$P_{матр}$	$P_{матр}$	$P_{матр}$	$P_{матр}$
ξ=1,49, c^{-1}	$P_{вал}$	$P_{вал}$	$P_{вал}$	$P_{вал}$	$P_{вал}$	$P_{вал}$
	$P_{матр}$	$P_{матр}$	$P_{матр}$	$P_{матр}$	$P_{матр}$	$P_{матр}$

В результате проведения исследований по разработанной матрице экспериментов получены опытные данные по величине сил, действующих на валки и матрицу, при различных значениях коэффициента вытяжки при прессовании μ, скорости деформации ξ и температуры нагрева заготовок, которые представлены в табл. 3 и на графиках (рис. 2).

Таблица 3

Результаты экспериментов по совмещенной прокатке-прессованию прутков

Сплав АВ93		Т = 480 °С			Т = 525 °С		
		μ = 6,8 (9 мм)	μ = 8 (7 мм)	μ = 15,7 (5 мм)	μ = 6,8 (9 мм)	μ = 8 (7 мм)	μ = 15,7 (5 мм)
ξ= 0,74 c^{-1}	$P_{вал}$, кН	687,5	765,3	844,8	619	702,4	798,6
	$P_{матр}$, кН	267,55	296,46	325,71	220,72	262,44	302,88
ξ= 1,49 c^{-1}	$P_{вал}$, кН	594,3	726,1	815	512	645	752,1
	$P_{матр}$, кН	244,22	281,9	313,3	201,05	241,41	293,39



а *б* *в* *г*

Рис.3. Графики зависимости энергосиловых параметров от коэффициента вытяжки m при различных условиях (а – г) процесса СПП

Замеры энергосиловых параметров позволили уточнить усилие прижима матрицы к валкам и давление на валки в процессе прокатки-прессования.

Для определения механических свойств были проведены опыты на растяжение пресс-изделий, полученных при различных режимах обработки. Испытания проводили на универсальной электромеханической испытательной машине LFM-400 усилием 400 кН. Возможности этой разрывной машины, на которой испытывали образцы, позволяли автоматизировать процесс испытаний. После того, как были заданы условия и начальные параметры образца, компьютер машины автоматически по окончании опытов рассчитывал и выводил на экран монитора значения всех механических характеристик, которые далее распечатывали в виде протокола.

По результатам испытаний были определены показатели относительного удлинения металла (δ) и значения временного сопротивления разрыву ($\sigma_в$). Механические свойства изделий из сплава АВ93, полученных на установке совмещенной прокатки-прессования, приведены в таблице 4. Как видно из этой таблицы, полученные пресс-изделия имеют достаточно высокий уровень прочностных и пластических свойств.

Таблица 4

Механические свойства прутков различного диаметра из сплава АВ93

Скорость ($с^{-1}$)	Параметр	Т = 480 °С		Т = 525 °С	
		μ = 6,8 (диаметр 9мм)	μ = 8 (7 мм)	μ = 6,8 (9 мм)	μ = 8 (7 мм)
0,74	$\sigma_в$ (МПа)	279	335	317	357
	δ(%)	6	5	2,7	4
1,49	$\sigma_в$ (МПа)	279	367	270	346
	δ (%)	6,5	7	8,1	6,5

Таким образом, спроектирована установка совмещенной прокатки-прессования, предназначенная для обработки нетехнологичных сплавов алюминия, имеющих низкую пластичность. Проведены экспериментальные исследования по определению формоизменения металла и энергосиловых параметров при получении прутков диаметром 5–9 мм из вторичного алюминиевого сплава АВ93. Оптимальными режимами совмещенной обработки для этого сплава являются: температура нагрева заготовки 525 °С, скорость вращения валков 8 об./мин., диапазон вытяжек от 6 до 15. Определены механические свойства пресс-изделий из сплава АВ93, полученные методом СПП, которые показали для таких сплавов достаточно высокие характеристики прочности и пластичности.

Результаты исследований могут быть полезны для предприятий, имеющих развитое литейное и прессовое производство, таких, например, как литейно-прессовый завод «Сегал», при этом для них рекомендуются разработанные режимы получения прутков по методу СПП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Комбинированные и совмещенные методы обработки цветных металлов и сплавов: Монография / С. Б. Сидельников, Н. Н. Довженко, Н. Н. Загиров // М.: МАКС Пресс, 2005. – 344 с.

2. Прессование алюминиевых сплавов: моделирование и управление тепловыми условиями: Монография / Довженко Н. Н., Беляев С. В., Сидельников С. Б., Лопатина Е. С., Галиев Р. И. Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2009. – 208 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА ALTiB МЕТОДОМ СОВМЕЩЕННОЙ ПРОКАТКИ-ПРЕССОВАНИЯ С ПОМОЩЬЮ КОМПЛЕКСА DEFORM 3D™ (СЕКЦИЯ ОМД)

И. Н. Довженко, Е. В. Гладков, И. Е. Сорочан

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

В настоящее время во всем мире наблюдается тенденция к все более широкому применению технологий моделирования при подготовке производственных процессов обработки металлов давлением (ОМД) как на крупных, так и на средних предприятиях.

Для моделирования процессов ОМД используются CAE-системы, основанные на методе конечных элементов (МКЭ) такие как Ansys® (с LS-Dyna®), Qform 2D/3D, Deform 2D/3D™. Метод конечных элементов (МКЭ) – численный метод решения задач прикладной физики. Метод широко используется для решения задач механики деформируемого твердого тела, теплообмена, гидродинамики и электродинамики.

Преимуществом Deform 3D™ является то, что это специализированный программный комплекс, созданный специально для моделирования процессов ОМД [1, 2].

Ранее нами было проведено моделирование в Deform 3D™ процесса СПП для алюминиевого сплава АД31 и проведено сравнение с экспериментальными данными, полученными на лабораторной установке СПП-200. Результаты, полученные путем моделирования, имеют высокую сходимость с экспериментальными данными. Отклонение данных по усилию, действующему на валки и матрицу, моментов от экспериментальных данных составляет от 5 до 15 %. Следовательно, использование программного комплекса Deform™ 3D является обоснованным для предварительного расчета сил и моментов процесса СПП.

В связи с тем, что в настоящее время для получения качественных слитков широко используется лигатура AlTi5B1, на кафедре ОМД были успешно проведены эксперименты по получения лигатурного прутка диаметром 5,7 и 9 мм на лабораторной установке СПП200 из заготовки с размером поперечного сечения 15 × 15 мм [3]. Качество полученного прутка соответствует качеству прутка, получаемого методом Conform™ известными мировыми производителями.

В настоящей работе в программном комплексе Deform 3D™ было проведено моделирование и исследование процесса получения деформированных полуфабрикатов из алюминиевого сплава AlTi5B1 методом совмещенной прокатки-прессования для промышленной установки СПП400 из заготовки с размером поперечного сечения 20 × 20 мм.

Важнейшим показателем, необходимым для расчета силовых условий процессов обработки металлов давлением, является сопротивление деформации. Для сплавов системы Al-Ti-B кривые деформационного упрочнения в литературе отсутствуют. Поэтому для получения данных по сопротивлению деформации в работе [3] для указанных сплавов был применен усовершенствованный метод испытания на горячее скручивание образцов разного диаметра. Данные по сопротивлению деформации сплава Al-Ti5,4 %-B0,87 % были импортированы в программный комплекс Deform 3D™.

Построение геометрических трехмерных моделей инструментального узла установки СПП и заготовки производилось в программном комплексе SolidWorks®. Далее эти геометрии были импортированы в формате *.stl в программный комплекс Deform 3D™.

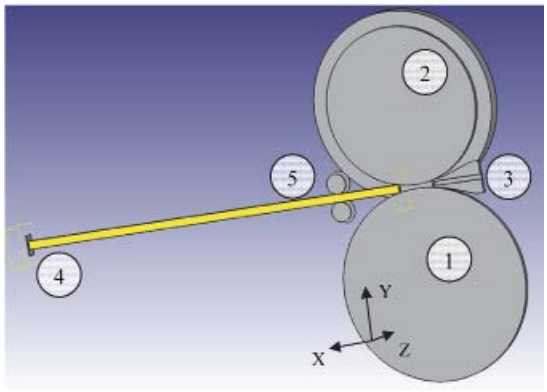


Рис. 1. 3D-модель процесса СПП:
1 – валок с выступом; 2 – валок с ручьем;
3 – матрица; 4 – заготовка;
5 – задающие валки

Ранее в результате моделирования в программном комплексе Deform 3D™ (для лабораторной установки СПП200) было установлено, что при входе в очаг деформации заготовка изгибается в сторону валка с вырезом, что вызвано разностью скоростей течения металла в различных частях заготовки. Данный изгиб увеличивает значения действующих сил, моментов, мощности и соответственно снижает эффективность процесса. Поэтому при моделировании применены два задающих ролика, препятствующих изгибу заготовки, и увеличена длина заготовки (рис. 1).

Исходные данные для моделирования процесса совмещенной прокатки-прессования:

1. Материал заготовки – алюминиевый сплав Al-Ti5,4%-B0,87%, материал валков и матрицы – сталь AISI 1045;
2. Конечным изделием является пруток диаметром 9,5 мм;
3. Параметры валкового и матричного узла:
   Ширина калибра – 21 мм;
   Размер заготовки (В×Ш×Д) – 20×20×500 мм;
   Размер зеркала матрицы (В×Ш) – 20×21 мм;
   Коэффициент вытяжки при прессовании – 6,2;
   Диаметр валка с выступом – 482 мм;
   Диаметр валка с ручьем – 394 мм.
4. Частота вращения валков от 4 до 14 об./мин.
5. Условия контактного взаимодействия заготовки и валков принимали, по Зибелю, с показателем трения 0,8; заготовки и матрицы 0,2.
6. Относительное обжатие при прокатке 50%.
7. Начальная температура заготовки ($T_{заг}$) составляет 575 °С, осуществляется теплообмен с окружающей средой и инструментом;
8. Начальная температура матрицы ($T_м$) и валков ($T_в$) от 100 до 300 °С, также происходил теплообмен с окружающей средой и заготовкой соответственно;
9. Температура окружающей среды 20 °С.

При осуществлении процесса СПП, как и любого непрерывного процесса ОМД, важно создание термостабильных условий работы инструмента – валков и матрицы, а также обеспечение постоянной температуры изделия на выходе из канала матрицы, гарантирующей требуемое качество продукции.

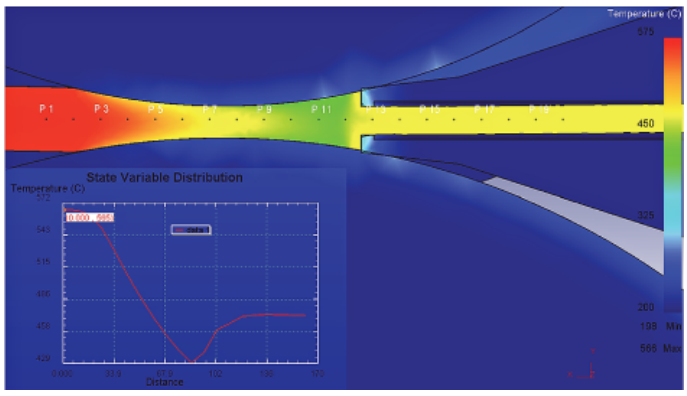


Рис. 2. Картина изменения температурных условий процесса СПП

Пример моделирования изменения температурных условий течения процесса СПП ($T_в$ = $T_м$ = 200 °С, $T_{заг}$ = 575 °С, скорость вращения валков 9 об./мин.) с помощью Deform 3D™ представлен на рисунке 2. Программный комплекс Deform 3D™ позволяет анализировать температуру в любой точке заготовки, изделия и инструмента в любой момент времени.

На рисунке 3 показаны зависимости температуры изделия ($T_{изд}$) на выходе из канала матрицы от частоты вращения валков. Анализ полученных зависимостей показал, что с увеличением частоты вращения валков сокращается время теплопередачи между металлом и валками, соответственно уменьшается падение температуры заготовки в зоне прокатки и распрессовки, что приводит к повышению температуры изделия на выходе из матрицы.

В результате моделирования ($T_в = T_м$ = 100–300 °С, $T_{заг}$ = 575 °С, частота вращения валков 9 об./мин.) установлено (рис. 4), что для процесса совмещенной прокатки-прессования имеется возможность управления тепловым режимом путем регулированием температуры валков и матрицы за счет их первоначального нагрева и последующего охлаждения. Например, при превышении изделия критической температуры температуру изделия можно снизить как за счет уменьшения частоты вращения валков (рис. 3), так и за счет снижения температуры валков и матрицы (рис. 4).

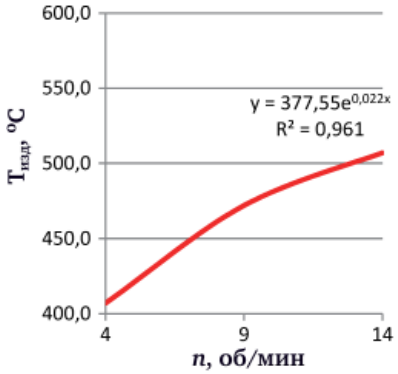


Рис. 3. График изменения температуры изделия $T_{изд}$ на выходе из матрицы от частоты вращения валков

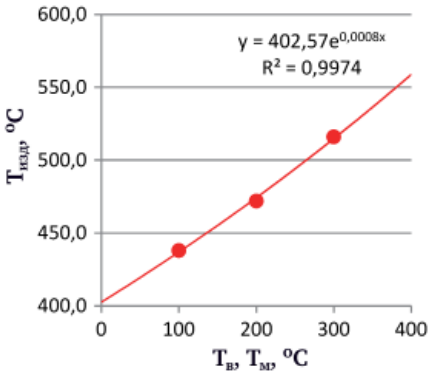
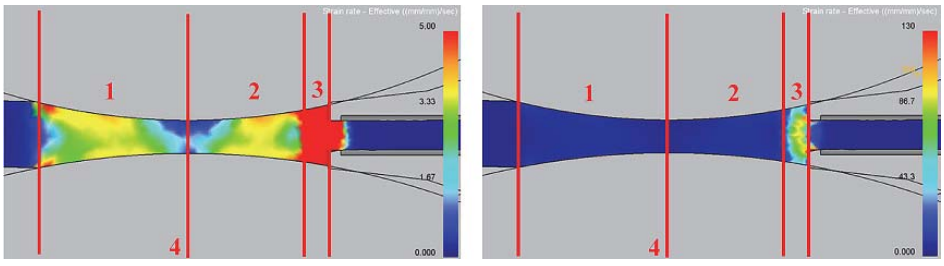


Рис. 4. Зависимость температуры изделия $T_{изд}$ на выходе из матрицы от температуры валков $T_в$ и матрицы $T_м$

Данные зависимости, смоделированные в программном комплексе Deform 3D™, схожи с расчетными зависимостями, полученными в работах [4, 5].

Таким образом, управление тепловым режимом процесса СПП необходимо осуществлять первоначальным нагревом валков и матрицы с последующим их охлаждением с применением автоматизированных систем управления, с использованием первоначальных данных, рассчитанных в Deform 3D™.

Анализ моделирования скоростей деформации ($T_в$ = 200 °С, $T_{заг}$ = 575 °С, $T_м$ = 200 °С, частота вращения валков 9 об./мин.) показал, что в зоне захвата заготовки и прокатки скорость деформации не превышает 2,5 $с^{-1}$ (рис. 5а), в сечении, проходящем через центры валков, скорость деформации снижается до 0,5–1,0 $с^{-1}$, далее в зоне распрессовки происходит незначительное увеличение и резко достигает максимальных значений до 130 $с^{-1}$ в зоне прессования (рис. 5б). Аналогичные зависимости были получены на основании обработки экспериментальных данных в работе [4].



а б

Рис. 5. Картина изменения скорости деформации при СПП (а – шкала значений от 0 до 5 $с^{-1}$, б – шкала значений от 0 до 130 $с^{-1}$): 1 – зона захвата заготовки и прокатки, 2 – зона распрессовки, 3 – зона прессования, 4 – сечение, проходящее через центры валков

В программном комплексе Deform 3D™ существует возможность анализировать напряжения, возникающие в зоне пластической деформации в заготовке.

Пример моделирования изменения напряжений, возникающих в заготовке ($T_в = T_м$ =200 °С, $T_{заг}$ = 575 °С, частота вращения валков 9 об./мин.), с помощью Deform 3D™ представлен на рисунке 6.

Из рисунка 6 видно, что в зоне прокатки действуют растягивающие напряжения по оси X и Z, сжимающие по оси Y. Далее, что является особенностью процесса СПП, в зоне распрессовки действуют сжимающие напряжения по всем осям, принимающие максимальные значения в мертвых зонах. Эта особенность обеспечивает возможность обработки достаточно малопластичных сплавов.

В зоне прессования уменьшаются сжимающие напряжения, и на выходе из матрицы происходит смена их на растягивающие.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что при экструдировании совмещенной прокаткой-прессованием появляется дополнительный вид деформации – знакопеременная, то есть когда каждый элементарный объем металла вначале подвергается вертикальной деформации сжатия и горизонтальной деформации удлинения, а после прохождения минимального межвалкового зазора – противоположной деформации. Такой характер деформации способствует повышению пластичности, особенно литого металла, и увеличению предельно допустимой скорости экструдирования [4].

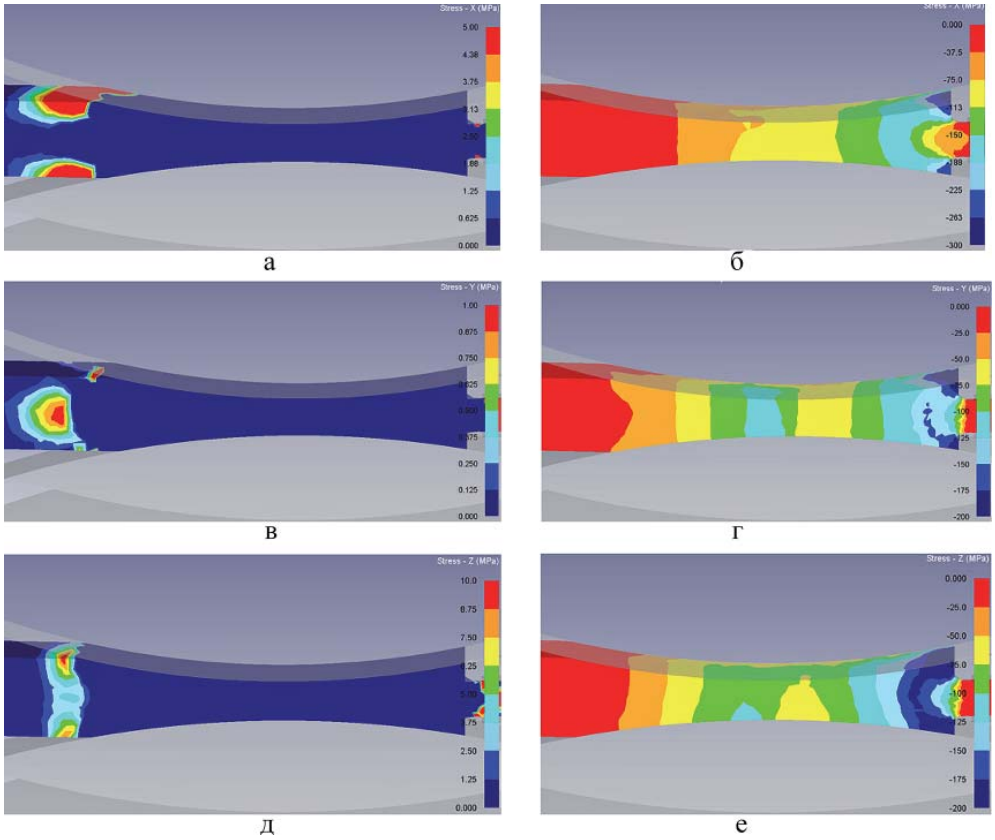


Рис. 6. Схема напряженного-деформированного состояния: а, в, д – растягивающие напряжения; б, г, е – сжимающие напряжения; а, б – напряжения по оси X; в, г – напряжения по оси Y; д, е – напряжения по оси Z

Также в Deform 3D™ существует возможность оценить контактные напряжения, действующие на инструмент. На рисунке 7 представлен пример моделирования ($T_в = T_м$= 200 °С, $T_{заг}$ = 575 °С, частота вращения валков 9 об./мин.) контактных напряжений, действующих на валки и матрицу.

График изменения контактных напряжений, действующих на валки, от изменения относительной координаты очага деформации L_i/L показан на рисунке 8. Анализируя полученные результаты, можно отметить, что в первой зоне наблюдается

рост напряжений до максимального значения, достигаемого в плоскости, проходящей через общую ось валков. Это подтверждается и данными работы [5] и работы В. Н. Корнилова [6]. В зоне распрессовки напряжения сначала снижаются, а затем увеличиваются, аналогичная зависимость была получена расчетным методом [5]. Это можно объяснить тем, что в зоне распрессовки учитывается действие как активных, так и реактивных сил трения. В области подпрессовки напряжения достигают своего максимального значения.

Сравнивая зависимость, полученную путем моделирования и зависимость, полученную инженерными расчетами в работе [6], можно сделать вывод о том, что они имеют аналогичный характер, следовательно, результаты моделирования подтверждаются аналитическими данными. На рисунке 9 показаны зависимости максимальных контактных напряжений на валках от частоты вращения валков.

Из графиков видно, что при увеличении скорости вращения валков происходит снижение контактных напряжений. Знание максимальных контактных напряжений необходимо для проектирования валкового и матричного инструмента.

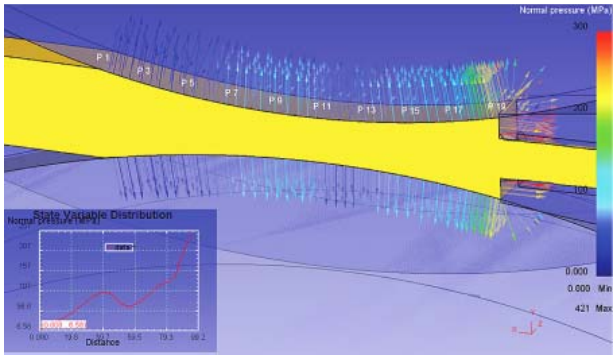


Рис. 7. Картина изменения контактных напряжений, действующих на валки и матрицу

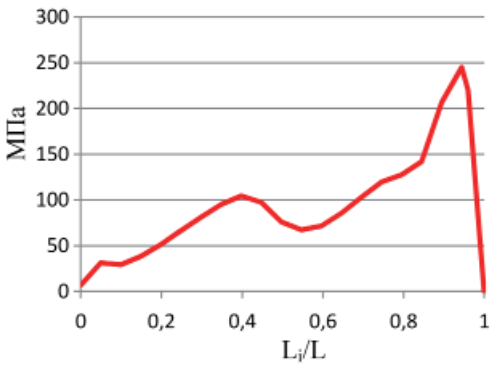


Рис. 8. График зависимости контактных напряжений на валке от относительной координаты очага деформации координаты очага деформации

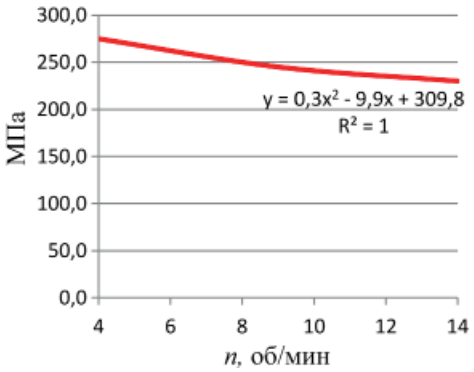


Рис. 9. График изменения максимальных контактных напряжений на валках от частоты вращения валков

Для выбора приводных двигателей и редукторов, системы прижима матрицы и валков необходимо проводить моделирование энергосиловых условий процесса СПП.

Пример из программного комплекса Deform 3D™ графиков изменения сил, действующих на валки и матрицу в процессе СПП ($T_в = T_м = 200\,^{\circ}C$, $T_{заг} = 575\,^{\circ}C$, частота вращения валков 9 об/мин), представлены на рисунке 10.

На рисунке 11 показаны зависимости усилий P_{BY}, действующих на валки по оси OY от исходной температуры заготовки, валков и матрицы и частоты вращения валков. С увеличением скорости вращения валков происходит уменьшается падение температуры заготовки в зоне прокатки и распрессовки, следствием чего является снижение сил действующих на валки по оси OY.

Сила P_{BY} практически одинакова для обоих валков (рис. 10б).

При проектировании установки СПП наибольшее внимание уделяется силе, в нашем случае действующей по оси OY, т.к. она учитывается при расчете прогибов валков, деформации станины и усилия прижимного гидроцилиндра.

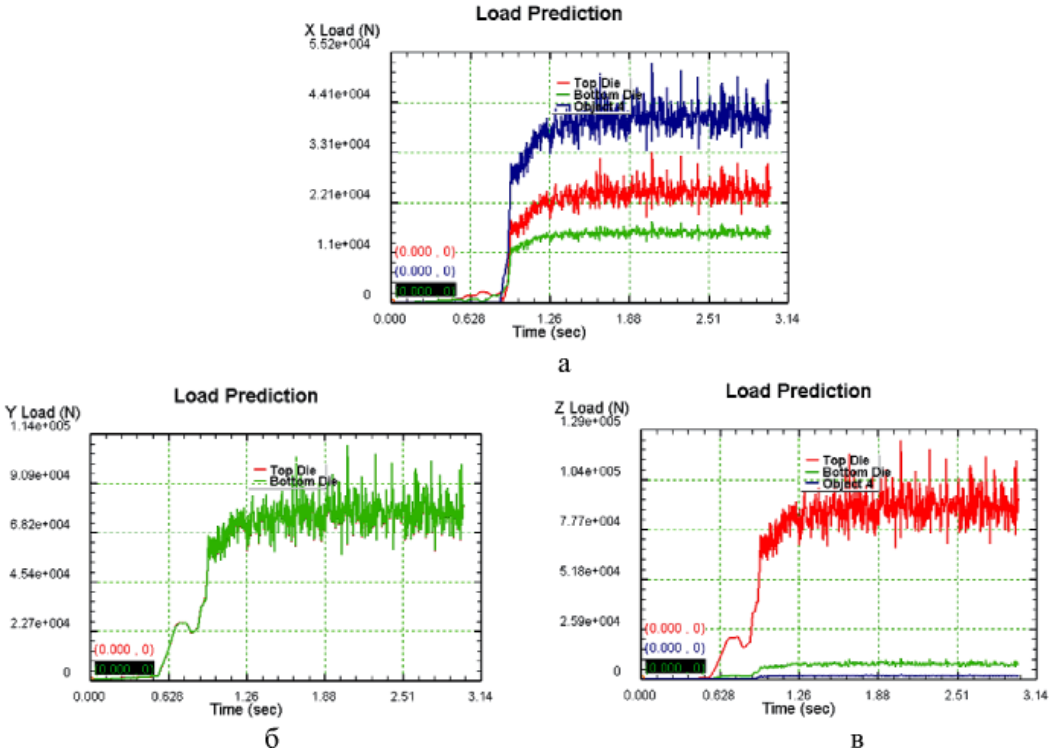


Рис. 10. График изменения действия сил на валки и матрицу от времени:
а – по оси X; б – по оси Y; в – по оси Z

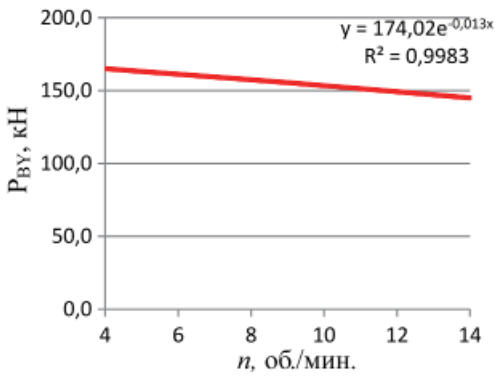


Рис. 11. График изменения действия силы PBY валки от частоты вращения валков

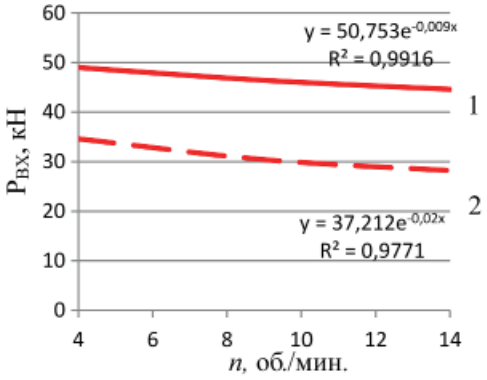


Рис. 12. График изменения действия силы PBX на валки от частоты вращения валков: 1 – валок с ручьем,
2 – валок с выступом

На рисунке 12 показаны зависимости усилий, действующих на валки, по оси OX от частоты вращения валков.

По оси OX на валки действует сила P_{BX}, которая «отжимает» валки от матрицы, и ее значения отличаются в 1,4–1,6 раза для валков с ручьем и выступом соответственно.

Вследствие чего наблюдается неравномерный отжим валков от матрицы, что необходимо учитывать при проектировании установки СПП.

На рисунке 13 показаны зависимости усилий, действующих на валок, с врезом по оси OZ от частоты вращения валков.

Значение этой силы, растягивающей вал, важно знать при проектировании и эксплуатации валков.

Значение силы по оси OZ действующей на валок с выступом, является незначительным и составляет 5–6 % от силы по оси OZ действующей на валок с врезом.

На рисунке 14 показаны зависимости силы, действующей на матрицу P_{MX}, по оси OX от частоты вращения валков. Данную силу необходимо учитывать при проектирование матрицы и системы ее прижима к валкам.

Также моделирование процесса СПП в Deform™ 3D позволяет получать значения моментов на валках (рис. 15).

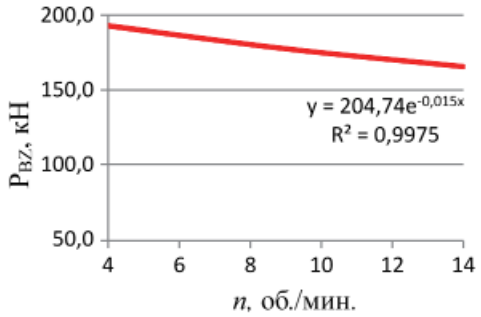


Рис.13. График изменения действия силы P_{BZ} на валок с врезом от частоты вращения валков

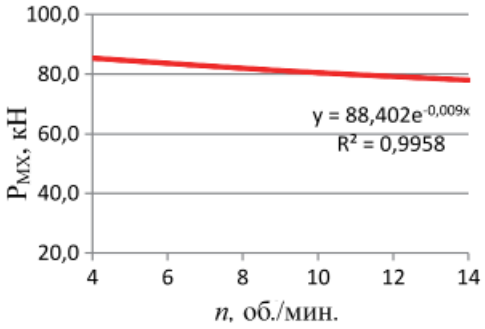


Рис. 14. График изменения действия силы P_{MX} на матрицу от частоты вращения валков

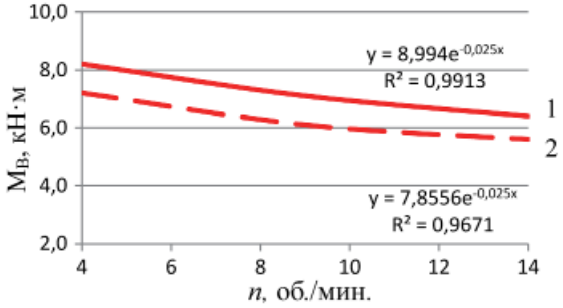


Рис. 15. График изменения моментов на валки от частоты вращения валков: 1 – валок с врезом; 2 – валок с выступом

При моделировании процесса СПП с размером заготовки 20×20 мм значение момента для валка с врезом незначительно отличается от значения момента для валка с выступом (рис. 15). Это объясняется тем, что силы P_{BX} для валка с врезом превышают эти составляющие для валка с выступом примерно в том же соотношении, что и диаметр валка с выступом превышает диаметр валка с врезом.

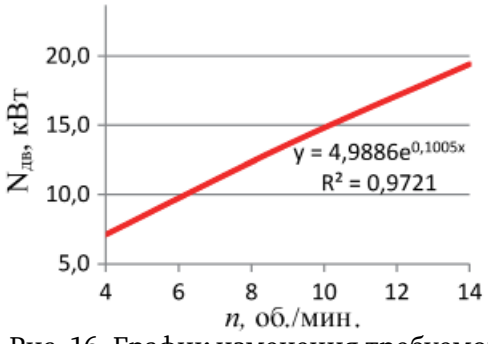


Рис. 16. График изменения требуемой мощности приводного двигателя от частоты вращения валков

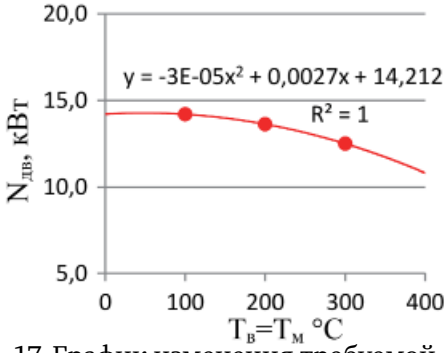


Рис. 17. График изменения требуемой мощности приводного двигателя от температуры валков и матрицы, $T_{заг}$ = 575 °C, частота вращения валков 9 об./мин.

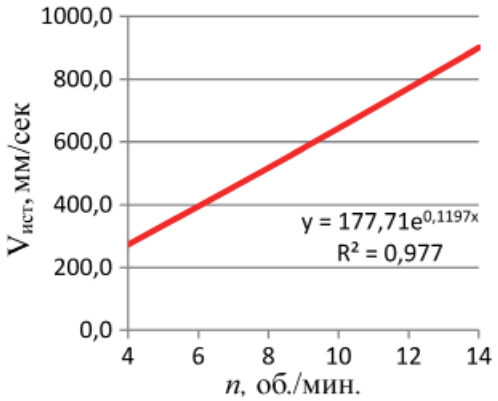


Рис. 18. График изменения скорости истечения металла из канала матрицы от частоты вращения валков

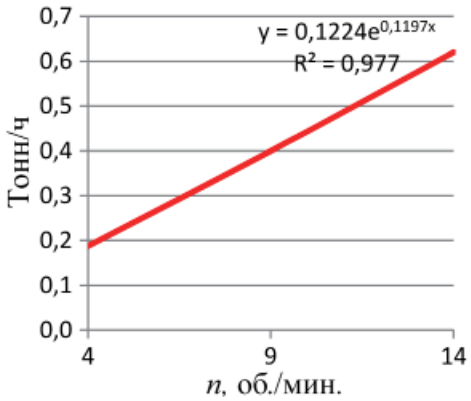


Рис. 19. График изменения производительности установки СПП от частоты вращения валков

Максимальные значения моментов необходимо учитывать при проектировании шестеренной клети и выборе редукторов и двигателей.

На основании полученных моментов можно рассчитать требуемую мощность прокатки (на бочке валка) и мощность приводного двигателя $N_{дв}$ (рис. 16–17) с учетом КПД редуктора (0,96) и шестеренной клети (0,95).

Как видно из рисунка 17, даже при одном скоростном режиме колебание температуры заготовки и валков с матрицей будет приводить к изменению сил и моментов и, как следствие, мощности прокатки и требуемого приводного двигателя.

Производительность установки СПП можно рассчитать, исходя из скорости истечения металла из канала матрицы (рис. 18) и частоты вращения валков (рис. 19).

Таким образом, в программном комплексе Deform 3D™ было проведено моделирование и исследование процесса получения деформированных полуфабрикатов из алюминиевого сплава AlTi5B1 методом совмещенной прокатки-прессования для промышленной установки СПП400. Получены зависимости сил и напряжений, действующих на инструмент, рассчитаны крутящие моменты на валках и требуемая мощность приводного двигателя. Показаны зависимости температуры получаемого изделия от скорости вращения валков и температуры инструмента. Рассчитана производительность установки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сидельников С. Б. Моделирование и автоматизированное проектирование технологических процессов обработки металлов: Учеб. пособие / С. Б. Сидельников, Н. Н. Довженко, И. Ю. Губанов, И. Н. Довженко, Р. И. Галиев, Е. С. Лопатина // ИЦМиЗ СФУ. – Красноярск. – 2007. – 118 с.

2. Харламов А. DEFORM – программный комплекс для моделирования процессов обработки металлов давлением / А. Харламов, А. Уваров // Инструменты конструктора-технолога. – 2003. – № 6. – С. 34–36.

3. Галиев Р. И. Разработка и исследование процесса совмещенной прокатки прессования с целью повышения эффективности производства длинномерных пресс-изделий из алюминиевых сплавов: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Магнитогорск, 2004.

4. Довженко И. Н. Разработка моделей функционирования агрегата совмещенной прокатки-прессования с целью повышения эффективности производства длинномерных изделий из цветных металлов и сплавов: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Магнитогорск, 2006.

5. Сидельников С. Б., Довженко Н. Н., Загиров Н. Н. – Комбинированные и совмещенные методы обработки цветных металлов и сплавов. – М.: МАКС Пресс, 2005. – 344 с.

6. Корнилов, В. Н. Непрерывное прессование со сваркой алюминиевых сплавов / В. Н. Корнилов. – Красноярск: Изд-во пед. ин-та, 1993. – 216 с.

Способы интенсификации сдвиговых деформаций и их роль при изготовлении пресс-изделий и проволоки из сыпучей стружки цветных металлов и сплавов

Н. Н. Загиров, Е. В. Иванов, А. А. Арефьев

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет»,
г. Красноярск, Россия

Экономия материальных ресурсов путем наиболее комплексного использования существующих источников сырья, изыскание новых нетрадиционных его видов и создание малоотходных энергосберегающих производств – вот лишь несколько из важнейших задач, поставленных перед отечественной промышленностью. В этой связи перспективным представляется рассмотрение вопроса о разработке и внедрении в промышленность методов получения материалов и изделий с использованием в качестве сырья стружковых и других диспергированных отходов металлообрабатывающих предприятий.

Традиционным методом, характерным для процессов порошковой металлургии – холодным прессованием с последующим спеканием – достаточно трудно получить беспористые изделия из стружки и других сыпучих отходов цветных металлов и сплавов, прессуемость которых в известной степени определяется их природой и методами получения. Крупные фракции содержат меньше вредных примесей ввиду малой способности их к поглощению, обусловленной незначительной удельной поверхностью, однако технологические свойства характеризуются, как правило, низкими насыпной плотностью и текучестью, а также неоднородностью прочностных и пластических характеристик. Они функционально вытекают из физических свойств, которые определяются размерами частиц стружки или фрагментов других видов отходов, их формой, микротвердостью, удельной поверхностью, пикнометрической плотностью, степенью несовершенства кристаллической решетки. Кроме того, поверхность частиц стружки неизбежно будет покрыта окисными пленками, которые часто имеют более высокую прочность, чем металлы, образовавшие их. А следовательно, для их охрупчивания и обнажения, так называемых ювенильных поверхностей необходимо инициирование в окисных пленках при компактировании дополнительных растягивающих напряжений, которое возможно лишь при реализации схем обработки с повышенным уровнем сдвиговых деформаций [1].

При получении тянутых прутков и проволоки круглого поперечного сечения с использованием в качестве исходного сырья сортных сыпучих стружковых отходов цветных металлов и сплавов общая схема изготовления такого рода продукции предполагает последовательное выполнение операции брикетирования, экструзии (прессования) и волочения. Каждая из операций в зависимости от своего назначения осуществляется при определенном сочетании температурно-деформационных параметров и является в той или иной мере обязательным звеном в формировании требуемых структуры и свойств конечного изделия [2].

Практически интенсификация деформационных процессов может осуществляться на любом из этапов обработки, однако наибольший эффект, по-видимому, будет достигнут, если инициировать дополнительные сдвиговые деформации на стадиях получения промежуточного продукта, т.е. при выполнении операций горячего брикетирования и горячей экструзии. В первом случае это объясняется тем, что при брикетировании под действием приложенной нагрузки в основном будет происходить лишь механическое соприкосновение уплотняемых компонентов, сопровождающееся незначительным разрушением окисной пленки, покрывающей поверхности частиц стружки. Чем меньше пластичность (больше твердость) окисных пленок по сравнению с пластичностью основного материала, тем легче она разрушается.

Следующая стадия – активация поверхностей – будет преобладать уже на этапе

горячей экструзии, представляющей собой операцию, при которой происходит истечение материала, помещенного в контейнер, под воздействием давящего на него рабочего инструмента – пуансона – в открытое отверстие – очко матрицы.

Вообще, строго говоря, процесс экструзии по характеру силовых и деформационных условий можно условно разделить на три последовательных периода: I – распрессовка брикета в контейнере с заполнением формующей полости матрицы; II – течение основной массы материала через матрицу (установившееся течение); III – окончание процесса (нестационарное течение).

Доуплотнение брикета протекает в первой фазе экструзии и заканчивается к началу истечения. В этот момент на тех участках, где имелся устойчивый физический контакт, возможно образование прочных химических связей, которые по мере истечения металла будут развиваться по всему объему пресс-изделия. Соединение фрагментов будет проходить точно также, как при соединении монометаллов в твердой фазе. При этом частицы стружки будут вести себя как монометаллы небольших размеров, а активные центры будут распределены крайне неравномерно как по поверхности частиц, так и в объеме прессовки в целом.

Вместе с тем следует учитывать, что для повышения уровня прочностных свойств получаемых пресс-изделий коэффициент вытяжки при экструзии должен составлять от 50 и выше. Однако реализация таких значений вытяжки сопровождается существенным уменьшением поперечного сечения исходного брикета, поэтому приемлемы они в основном при производстве изделий небольшого сечения.

Другим путем повышения стабильности свойств изделий из стружки является предварительное обновление контактных площадок, которые в процессе экструдирования сокращаются. В этом случае данные площадки уже не являются дефектами, ослабляющими сечение, так как по ним произошло схватывание в результате предварительной (перед экструзией) деформации, сопровождающейся растеканием поверхности.

Следует отметить, что данный эффект проявляется при следующих комбинациях схем обработки металлов давлением: осадка с последующим экструдированием, поворот потока металла с последующим экструдированием и скручивание заготовки с последующим экструдированием (рис. 1). Сравнительная характеристика перечисленных схем деформирования с точки зрения влияния их на обновление поверхности контактирующих тел выявила следующие особенности поведения металла заготовки [3].

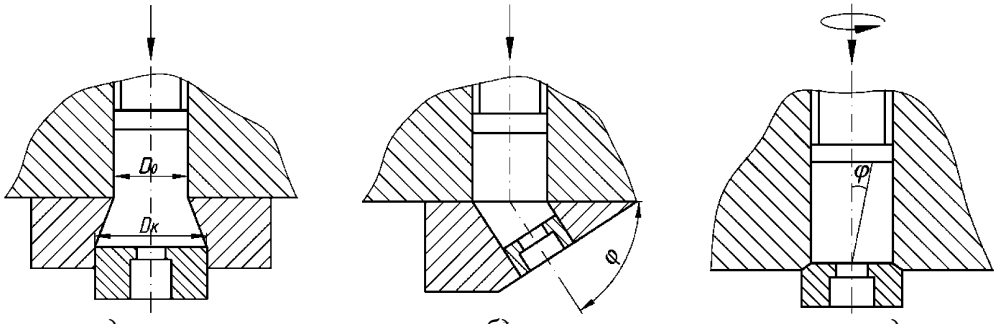


Рис. 1. Схемы процесса экструзии с предварительной осадкой (а), поворотом потока металла (б) и скручиванием заготовки перед матрицей (в)

В случае осесимметричной осадки потока металла в расширяющейся форкамере (рис. 1а) максимальное обновление поверхности происходит в плоскости, перпендикулярной оси осадки, а количественно оно пропорционально коэффициенту распрессовки $К_р = \frac{D_к^2}{D_0^2}$. То есть на стадии предварительной осадки максимальному обновлению подвергаются поверхности, перпендикулярные оси прутка, а на последующей стадии экструдирования формируется прочность схватывания по площадкам, параллельным оси прутка.

В меньшей степени подобного рода условия создаются при повороте потока металла на определенный угол φ (рис. 1б), когда реализуется деформация чистого сдвига. В этом случае обновление поверхности в плоскостях, перпендикулярных направлению

последующего экструдирования, пропорционально углу поворота φ, достигая максимума при $\varphi = 90^{\circ}$. Однако реализация указанной схемы деформирования сдерживается рядом технических сложностей, например, трудностью сопряжения двух цилиндрических полостей, поэтому в практических условиях применение ее, на наш взгляд, малоэффективно.

Воплощение третьего из перечисленных вариантов, заключающегося в осуществлении предварительного перед выдавливанием через матрицу скручивания заготовки в контейнере за счет вращения верхнего пуансона относительно неподвижных контейнера с матрицей (рис. 1в), предполагает применение специализированного гидравлического пресса, оснащенного независимым приводом вращения одной из рабочих плит. При реализации указанной схемы достижению высокого уровня дополнительных сдвиговых деформаций препятствует явление тангенциального проскальзывания металла относительно вращающегося пуансона. Поэтому угол скручивания заготовки всегда будет меньше угла поворота пуансона, а фактическая сдвиговая деформация будет оцениваться по углу поворота φ одного торца заготовки относительно другого.

Сообщение материалу дополнительных сдвиговых деформаций можно осуществить и непосредственно на стадии горячей экструзии брикетов через матрицу. При этом возможно несколько схем практической реализации указанного подхода [4], из которых наиболее очевидным является вариант, основанный на продавливании металла заготовки через неподвижную матрицу специальной конструкции с одновременным скручиванием выпрессовываемого прутка вокруг своей оси. Эффект скручивания достигается за счет нанесения на калибрующий участок матрицы нескольких неглубоких канавок в виде винтовых линий с определенным шагом и углом подъема (рис. 2). Прутки после выдавливания через такие матрицы имеют рифленую рабочую поверхность, а величина сообщаемой материалу дополнительной сдвиговой деформации соответствует тангенсу угла подъема винтовых линий.

Рис. 2. Матрицы с выполненными на калибрующем участке несколькими канавками в виде винтовых линий

Вместе с тем очевидно, что по абсолютной величине сообщаемой материалу дополнительной сдвиговой деформации, для оценки которой чаще всего используют величину степени деформации сдвига Λ, эффект от использования перечисленных выше схем будет все же не сопоставим с величиной Λ при экструзии, которая для осесимметричной схемы деформации рассчитывается по формуле

$$\Lambda = \sqrt{3} ln \mu = \sqrt{3} ln \frac{D^2_{\text{конт}}}{d^2_{\text{изд}}}.$$

Однако, с точки зрения влияния на формирование структуры и свойств прессуемого прутка и получаемой последующим волочением проволоки, дополнительный сдвиг определенным образом сказываться должен.

Материалом, на котором решено было провести практическое опробование некоторых из упомянутых выше схем инициирования сдвиговых деформаций в ходе изготовления продукции из стружковых отходов, была выбрана сортная сыпучая стружка меди марки М1, образующаяся при резке прессованных прутков из указанной марки

меди на ленточной пиле. Для некоторого расширения области проведения исследований, как вариант, в роли компактируемой сыпучей массы использовали стружковую смесь меди с цинком, полученную механическим смешиванием компонентов в пропорции 90 : 10 (%, по массе). Ориентиром в последнем случае служила простая (двойная) латунь марки Л90.

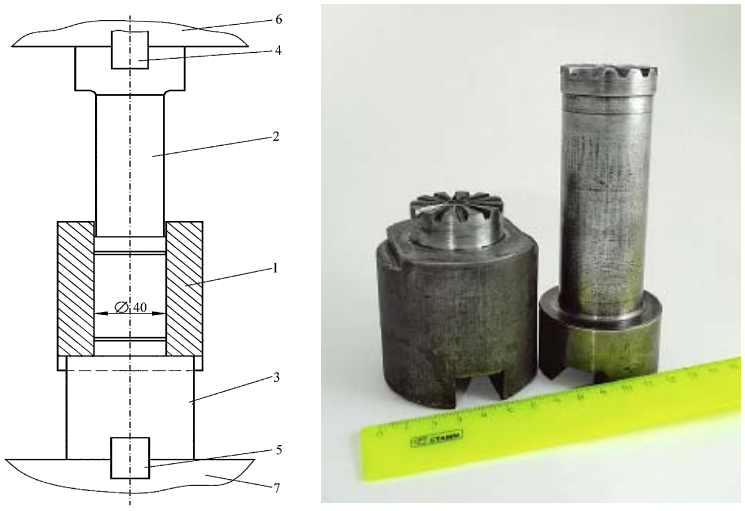
Конечным продуктом при выполнении работы была принята холоднотянутая проволока диаметром от 3 до 5 мм. Задача ставилась выявить основные особенности поведения исследуемых материалов при осуществлении ключевых технологических операций в ходе изготовления проволоки, отметить общие закономерности формирования ее структуры и свойств, а также провести сопоставление уровня достигнутых механических характеристик с уровнем свойств продукции, получаемой традиционным способом из литых заготовок меди и латуни Л90.

Структурная технологическая схема, по которой проводилось изготовление проволоки как из стружки чистой меди, так и стружковой смеси меди с цинком, а также наименования и параметры осуществления основных ее операций, приведены на рис. 3.

Интенсификация сдвиговых деформаций в одном случае заключалась в применении при горячем прессовании схемы сжатия брикета в контейнере с одновременным приложением крутящего момента. Для ее реализации была сконструирована и изготовлена инструментальная оснастка, отличительной особенностью которой являлось выполнение на рабочих торцах пуансонов специальных насечек в виде радиальных канавок, чередующихся с выступами трапециевидного профиля с перепадом высот 2 мм (рис. 4). Внешний вид прессовок после деформирования с ее помощью показан на рис. 5.

Рис. 3. Технологическая схема получения проволоки из стружковых материалов

Нижний пуансон 3 замковым соединением жестко сцеплен с контейнером 1. Верхний пуансон 2 и нижний пуансон 3 опираются, соответственно, на верхнюю 6 и нижнюю 7 опорные плиты, которые болтами прикреплены к бойкам универсальной испытательной машины LFM усилием 400 кН (рис. 6). Машина снабжена торсионным приводом с максимальным крутящим моментом 1000 Н·м, установленным на верхней подвижной траверсе с возможностью вращения на угол ±180°. Проворот верхнего пуансона 2 и нижнего пуансона 3 относительно опорных плит предотвращается с помощью шпонок 4 и 5, входящих в пазы, выполненные в опорных плитах.



а) б)

Рис. 4. Схема устройства (а) и внешний вид пуансонов (б) для получения прессовок сжатием с кручением

В работе скручивание заготовок проводили при усилии испытательной машины, соответствующем напряжению сдавливания p, равному 80, 120 и 200 МПа. Угол поворота пуансона α задавали равным 90°. Рабочую боковую поверхность контейнера смазывали консистентной смазкой на графитовой основе с добавлением дисульфида молибдена MoS_2. Деформация сдвига оказалась возможной только при p = 120 МПа, причем хотя поворот пуансона и произошел на заданный угол, величина Λ, подсчитываемая как тангенс угла наклона риски, первоначально нанесенной на недеформированный образец параллельно образующей, составила всего лишь 0,25. Это объясняется тем, что при $\alpha > 45°$ происходит локализация деформации в приконтактном слое, приводящая к срезу металла по выступам рифлений на пуансоне. Такое явление обусловлено значительной степенью деформации, получаемой приконтактным слоем металла, во-первых, еще до закручивания при внедрении рифленой поверхности пуансона в прессовку, а во-вторых, при перетекании металла по выступам и впадинам в результате скольжения металла по инструменту при закручивании заготовки.

Во втором случае эффект дополнительного скручивания достигался за счет применения при горячей экструзии матрицы с нанесенными на калибрующий участок несколькими неглубокими канавками в виде винтовых линий с шагом 5 мм и углом подъема $\varphi = 20°$, что соответствовало величине $\Lambda = tg\alpha = 0{,}36$. Прутки после выдавливания через такую матрицу имели вид, показанный на рис. 7.

Рис. 5. Прессовки, полученные сжатием с кручением стружковой массы

Рис. 6. Общий вид и пульт управления универсальной испытательной машины LFM усилием 400 кН

Рис. 7. Внешний вид прутков после выдавливания
через матрицус винтовыми канавками

Последующее волочение во всех случаях проводилось в идентичных условиях. При этом после протяжки прутков до диаметра 6 мм их делили на две части, одну из которых отжигали при температуре 600 °С в течении одного часа, а вторую термообработке не подвергали. Далее обе части дотягивали до конечного диаметра 3,3 мм. Параллельно для оценки механических характеристик проволоки на определенных диаметрах осуществлялся отбор образцов, которые в дальнейшем подвергали растяжению до разрыва на универсальной испытательной машине.

На рис. 8 с учетом величины суммарного относительного обжатия ε_{Σ} приведены средние для трех испытанных образцов значения временного сопротивления разрыву $\sigma_{в}$ и относительного удлинения δ для ряда холоднотянутых проволок, полученных из стружки чистой меди и стружковой смеси меди с цинком с использованием различных вариантов осуществления отдельных операций общей единой технологической схемы. Для сравнения на этой же диаграмме указаны заимствованные из справочника [5] значения тех же показателей при холодной обработке компактной меди М1 и латуни Л90. Хотя проводить сопоставление представленных данных не совсем корректно, определенные обобщения на основании их анализа сделать можно.

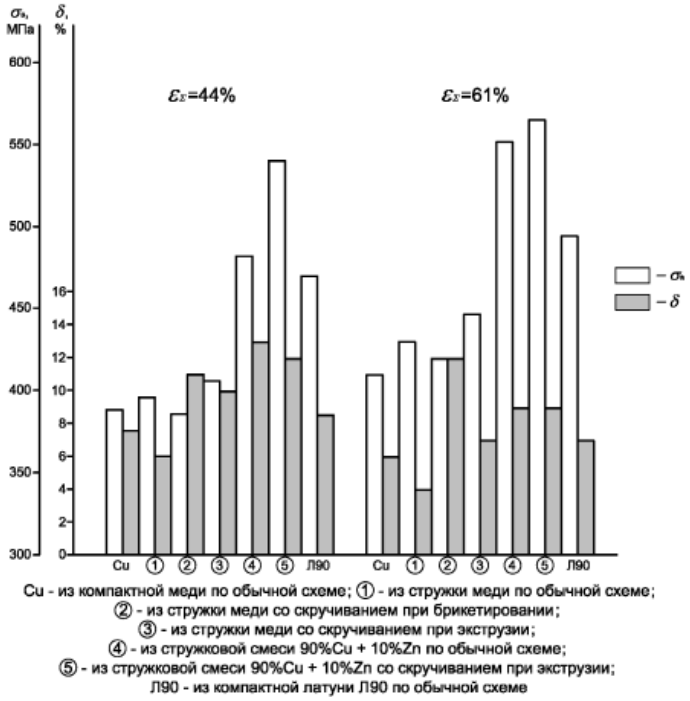


Рис. 8. Сравнительная диаграмма механических характеристик
холоднотянутой проволоки, полученной из различных материалов
на медной основе с разной величиной суммарного относительного обжатия

Проволока, полученная из стружковой меди, при любой величине суммарного относительного обжатия по своим характеристикам находится на уровне свойств продукции, изготовленной из компактной меди при тех же степенях деформации. Уровень этот оставляет:

– при $\varepsilon_\Sigma = 40…45\,\%$ величину временного сопротивления разрыву $\sigma_в = 380…400$ МПа, а относительного удлинения $\delta = 8…10\,\%$;
– при $\varepsilon_\Sigma = 60…65\,\%$ соответственно $\sigma_в = 410…430$ МПа, а $\delta = 5…7\,\%$.

При этом четко прослеживается тенденция, что проведение дополнительного скручивания при брикетировании стружки несколько снижает (примерно на 2…3 %) прочностные свойства получаемой в итоге проволоки с одновременным повышением в 2…3 раза ее пластических характеристик. Дополнительное же скручивание прутка при экструзии способствует повышению как прочностных (на 2…4 %), так и пластических (в 1,5…2,0 раза) свойств материала.

Проволока, изготовленная из стружковой смеси меди с цинком, имеет, как и следовало ожидать, более высокий уровень механических характеристик по сравнению с проволокой, полученной из стружки чистой меди. Превышение по временному сопротивлению разрыву, не зависимо от величины суммарного относительного обжатия стабильно составляет 20…30 %, а по относительному удлинению изменяется с 2…2,5 раз при $\varepsilon_\Sigma = 44\,\%$ до 1,2…1,3 раз при $\varepsilon_\Sigma = 61\,\%$. Кроме того, значения $\sigma_в$ стружковой проволоки из исследуемой смеси превосходят при тех же степенях деформации уровень прочностных свойств холоднодеформированной продукции из компактной латуни Л90 в среднем на 10…15 %, а значения δ – уровень пластических свойств продукции примерно на 30…50 %. При этом по прочности верхние пределы этого диапазона приходятся на проволоку, полученную по схеме с дополнительным скручиванием прутка при горячей экструзии, в то время как по пластичности эта зависимость в большей степени все-таки обратная. Заметим, что по справочным данным, которые приведены в специальной литературе, прочностные характеристики холоднодеформированных изделий из компактной латуни Л90 превосходят указанные характеристики изделий из компактной меди в среднем на 20…25 %, а пластические характеристики выше у латуни Л90 в среднем на 15…20 %.

По результатам проведенной работы можно сделать следующие выводы.

1. Обеспечение четкой организации работ по сбору стружковых отходов в местах их образования, а также проведение соответствующих мероприятий по удалению, складированию и их хранению с целью последующей переработки позволяют использовать сыпучую стружку как сортный исходный материал для получения продукции, не уступающей по своим характеристикам изделиям из компактных металлов и сплавов и отвечающей требованиям соответствующих ГОСТов или ТУ.
2. Технологическая схема изготовления полуфабрикатов и изделий непосредственно из стружки, являющаяся при соблюдении всех перечисленных выше условий альтернативой традиционному способу переработки стружковых отходов через плавильный передел, включает в большинстве случаев стадии компактирования стружки в брикеты, горячей и холодной обработки давлением, эффективность реализации которых определяется температурно-деформационными условиями осуществления каждой из входящих в общую схему операций.
3. Для обеспечения необходимого, достаточно высокого уровня плотности промежуточной заготовки компактирование стружки в брикеты, как правило, производится при температурах, превышающих температуру начала рекристаллизации металла стружки или компонента, составляющего основу механической стружковой смеси, а величина прикладываемого давления горячего прессования должна быть не ниже значений предела текучести материала при выбранной температуре обработки.
4. При выборе операций горячей обработки давлением скомпактированных из стружки брикетов предпочтение следует отдавать тем из них, что характеризуются большими значениями развиваемых степеней деформации с высоким уровнем сдвиговых деформаций и благоприятной схемой напряженного состояния, среди которых указанным критериям, в первую очередь, отвечает

процесс экструзии (выдавливания) металла через матрицы, рабочее отверстие которых соответствует заданной конфигурации получаемого промежуточного продукта.

5. В тех случаях, когда речь идет об изготовлении круглых в плане полуфабрикатов и изделий (прутков, проволоки), из всех возможных способов интенсификации сдвиговых деформаций наиболее очевидным является вариант, связанный с реализацией в ходе горячего деформирования принудительного их скручивания, однако величина сообщаемой при этом материалу степени деформации сдвига, определяемая углом скручивания, не сопоставима с уровнем сдвиговых деформаций, развиваемых в материале непосредственно в ходе экструзии, задаваемым коэффициентом вытяжки, поэтому значимого деформационного эффекта дополнительное скручивание материалу не дает.
6. Достижение требуемого сочетания прочностных и пластических характеристик получаемой в итоге продукции наряду с формированием ее окончательных форм и размеров происходит уже на заключительном этапе, предполагающем выполнение с определенной степенью деформации отдельных операций холодной обработки (типа волочения или прокатки) и проведение после того или иного деформационного передела операции термообработки (типа отжига).

ЛИТЕРАТУРА

1. Сидельников С. Б., Довженко Н. Н., Загиров Н. Н. Комбинированные и совмещенные методы обработки цветных металлов и сплавов. М.: МАКС Пресс, 2005. 344 с.

2. Загиров Н. Н. Использование методов термодеформационной обработки для получения изделий из сортной сыпучей стружки цветных металлов и сплавов // Цветные металлы – 2010: Сборник докладов второго международного конгресса. Красноярск: Версо, 2010, с. 677–681.

3. Корнилов В. Н. Непрерывное прессование со сваркой алюминиевых сплавов. Красноярск: Изд-во пед. ин-та, 1993. 216 с.

4. Бейгельзимер Я. Е., Варюхин В. Н., Орлов Д. В., Сынков С. Г. Винтовая экструзия – процесс накопления деформации. Донецк: Фирма ТЕАН, 2003. 87 с.

5. Смирягин А. П., Смирягина Н. А., Белова А. В. Промышленные цветные металлы и сплавы. М.: Металлургия, 1974. 488 с.

6. Медные сплавы. Марки, свойства, применение: Справочник / Ю. Н. Райков, Г. В. Ашихмин, В. П. Полухин, А. С. Гуляев. Под общей ред. Ю. Н. Райкова. – М.: Институт Цветметобработка, 2011. 456 с.

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ РАЗВИТИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ПРОВОДНИКОВ ТОКА И ПРИПОЕВ

Ю. А. Горбунов

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

По данным из различных источников, до 5% общего объема алюминия, производимого в мире, в настоящее время используется для переработки в проводники электрического тока. Так, обобщая данные из разрозненных источников, можно представить, что объем потребления проволоки для изготовления проводов составляет в США около 1,946 тыс. т, в Европе – 2,88 тыс. т, в Азии – 6,35 тыс. т, Китае – 2,622 тыс. т, Японии – 0,775 тыс. т. В России кабельная отрасль потребляет до 25% производимого алюминия.

Большие объемы потребления проволоки из алюминиевых сплавов в качестве проводников электрического тока связаны не только с высокой электропроводностью алюминия, но и с существенным облегчением конструкции линий наземной передачи электроэнергии от генерирующих и распределяющих сетей. Большинство подземных линий также выполняются из алюминия и его сплавов. Однако, судя по отечественным публикациям и доступным материалам исследований, ситуация по разработке и применению алюминиевых сплавов за рубежом и в РФ далеко не идентична.

Воздушные линии электропередач (неизолированные). По опубликованным данным отечественных экспертов в конце прошлого – начале этого века в России подавляющее большинство алюминиевой проволоки изготавливалась из технически чистого алюминия марок А5Е, А7Е. Удельная прочность (отношение предела прочности металла к его плотности) проволоки из этих материалов мала. Так как вероятность разрыва таких проводов под собственным весом велика, то большая часть российских линий электропередач, в том числе наиболее разветвленные и протяженные линии среднего и низкого напряжения (коммунальные, осветительные и т.п.) выполнены неизолированными проводами. Длина распределительных сетей, состоящих из неизолированных проводов, составляет в России порядка 1,32 млн км. По ним передается около 3/4 потребляемой в стране электроэнергии. Пониженные сроки эксплуатации и необходимость постоянной замены распределительных сетей создают общегодовую потребность в таких проводах более 100 тыс. км в год.

Заготовку для производства проволоки из алюминия сегодня производят, в основном, на алюминиевых заводах. Однако существующие производственные мощности этих заводов морально и физически устарели и не в состоянии удовлетворить возможный рост внутреннего спроса на проволоку. Поэтому, по имеющейся информации, отечественные заводы начали работы по модернизации и замене оборудования. В частности, обсуждается приобретение линий непрерывного действия у итальянской компании Continuus Properzi.

Композитный алюминиевый провод для высоковольтных воздушных линий электропередачи. В 2005 г. компания 3М разработала и ввела в коммерческую эксплуатацию в США композитный провод для высоковольтных воздушных линий электропередачи, который способен передавать в два–три раза больше мощности по сравнению с обычным сталеалюминиевым проводом такого же сечения при одновременном улучшении механических и прочностных характеристик.

Продукт получил название ACCR – алюминиевый композитный усиленный провод. Помимо улучшенной пропускной способности ACCR обладает меньшей массой, большей прочностью, более высокой температуростойкостью и устойчивостью к провисанию по сравнению с существующими аналогами. Композитный провод более устойчив к коррозии, обладает повышенным сопротивлением усталости и безвреден для окружающей среды (отсутствие экологической деградации). Это изобретение является поистине революционным и считается первым важным прорывом в области проводов воздушных ЛЭП с тех пор, как в начале XX века появился широко применяемый сталеалюминиевый провод. ACCR является витым многожильным проводом, ко-

торый состоит из сердечника и внешних токоведущих жил. Композитный сердечник образуют несколько проволок диаметром от 1,9 до 2,9 мм. Каждая проволока представляет собой алюминий высокой чистоты, в который внедрено более 25 000 микрометровых непрерывных продольных волокон оксида алюминия (Al_2O_3). Эти волокна придают материалу сверхвысокую прочность. Внешне композитный сердечник выглядит так же, как и обыкновенный алюминиевый провод, но его механические и физические свойства значительно превосходят алюминиевые и стальные аналоги. Аналогичные отечественные разработки отсутствуют.

Изолированные провода. За рубежом еще с 50-х годов прошлого века стали применять проволоку из алюминиевых сплавов 6101 и 6201. Проволока из них обладает электропроводностью до 86% от чистого алюминия и имеет отношение предела прочности к плотности до 110 $Н{\cdot}м{\cdot}г^{-1.}$ Отечественный стандарт также предусматривает изготовление проволоки из близкого по химическому составу сплава АВЕ. При совпадающих эксплуатационных характеристиках АВЕ отличается более жесткими требованиями по примесям, поэтому он дороже и сложнее в производстве. В то же время катанку из АВЕ практически не выпускают. В 2000 г. в ГОСТ 4784 включен сплав АД31Е (аналог 6101), чем узаконено применение импортной катанки и проволоки в отечественных проводах.

В то же время значительные мощности по производству заготовок для волочения проволоки из легированных сплавов сегодня существуют на многочисленных кабельных заводах, таких, например, как «Амуркабель», «Иркутсккабель», «Сибкабель», «Камкабель», «Москабель», «Электрокабель» и многих других, которые обеспечивают производство специализированной электротехнической продукции, в том числе и из алюминиевых сплавов. По некоторым данным, кабельные заводы России и СНГ сегодня практически полностью закрывают спрос по самонесущим изолированным проводам.

Внутренние сети зданий и сооружений – другое важное направление в применении проволоки из алюминиевых сплавов. В России для этих целей применяют исключительно технически чистый алюминий. Существенным недостатком этого материала является его пониженная сопротивляемость ползучести и отжигу, что приводит к частым ослаблениям электрических контактов, обрыву проводов, замыканиям и т.п. К тому же у большинства российских производителей данные провода не регламентируются по пластическим свойствам, что в условиях монтажа часто приводит к нарушению целостности проводов и в итоге влечет вышеперечисленные проблемы. Поэтому в последние два года в России наметилась тенденция по замене алюминиевых проводов медными, что приводит к удорожанию проводок в 2–3 раза.

На Западе данную проблему решили, применяя в качестве токопроводников низколегированные алюминиевые сплавы 8ххх серии. Проволока из таких сплавов, также как и медная, гарантирует надежность контактов и долговременную прочность, допускает частые перегибы и пониженные радиусы гиба при монтаже. В России рынок таких проводов, рассчитанный специалистами отрасли на середину 70-х годов, только для применения в жилищном строительстве составлял более 50 тыс. км, или 2 тыс. тонн металла в год. При учете того, что новые нормы требуют увеличения подаваемой мощности в 1,5 раза при соответствующей замене проводов, то годовая потребность в проволоке из алюминиевых сплавов 8ххх серии составляет более 3 тыс. тонн в год.

Термостойкие провода из сплава Al-Zr широко применяются в качестве материала для производства кабельно-проводниковой продукции в Японии и в ряде других зарубежных странах.

Небольшие добавки циркония до 0,4% резко повышают прочность и температуру рекристаллизации (более чем на 100 °С), при этом мало снижают проводимость алюминия. Наличие в структуре сплава соединений $ZrAl_3$, имеющих иглообразную форму, вызывает резкое измельчение зерна литых сплавов.

При комнатной температуре механические свойства сплава алюминия с цирконием (до 0,4%) и алюминия различаются мало. Однако повышение температуры испытания до 200 °С приводит к заметной разнице в свойствах этих материалов. Максимально допустимой температурой для сплава алюминия с цирконием обычно считается температура 150 °С. Длительные нагревы проволоки из сплава алюминия с цирконием при 150 °С практически не приводят к снижению его прочности.

Сплав алюминия с цирконием нашел широкое применение за рубежом в качестве жилы в кабельных изделиях. В Японии, например, для воздушных линий электропередач применяют голый многопроволочный кабель, в котором центральный пучок стальных жил обмотан жилами из жаропрочного алюминиевого сплава марки TACSR.

Преимущества проволок из алюминиевых сплавов наиболее полно проявляются в собирательных шинах на электрических подстанциях, так как здесь увеличение потерь на нагрев и величина провисания не имеют большого значения. Использование этой проволоки на городских электроподстанциях позволяет ограничиться простым одножильным проводом, в то время как при использовании обычной твердой алюминиевой проволоки необходим двухжильный провод.

В связи с отсутствием производства аналогичных проводов на территории РФ действующие участники рынка импортируют соответствующую продукцию. С целью занятия пустующей ниши термостойких проводов на рынке РФ ОК «РУСАЛ» летом 2010 г. сообщила об изготовлении опытной партии термостойкого алюминиевого сплава, который будет использован в высокотемпературных проводах воздушных линий электропередачи в рамках совместного проекта РУСАЛа, ЗАО «Москабельмет» и Московского энергетического института. Первая опытная партия алюминий-циркониевого сплава для изготовления таких проводов была произведена на Кандалакшском алюминиевом заводе РУСАЛа. В дальнейшем планируется освоение производства катанки на одном из агрегатов Иркутского алюминиевого завода.

Провода из сплавов А1-РЗМ-ПМ. В плане создания термостойких проводов с более высокими температурами эксплуатации, чем сплавы Al-Zr, представляют интерес сплавы на основе алюминия с добавками редкоземельных элементов (РЗМ). Эти сплавы, разработанные во Всесоюзном институте легких сплавов (ВИЛСе) под руководством В. И. Добаткина, обладают высокими электропроводностью и прочностью в диапазоне температур до 250 °С.

Первые совместные работы по изготовлению и применению многожильных проводов из сплава А1-РЗМ для бортовых систем сверхзвуковых летательных аппаратов были проведены в 70–80-х годах ВИЛСом, кафедрой ОМД Красноярского института цветных металлов и Красноярским металлургическим заводом (КраМЗом) в содружестве с ОКБ им. П. О. Сухого. В основу технологического процесса было положено гранулирование сплава, получившего маркировку 01417 (а затем, при уточнении состава 01417у – а.с. СССР № 1549092), его брикетирование, прессование и многократное волочение до диаметра 0,12 мм. Процесс был реализован группой специалистов с участием автора в середине 80-х годов прошлого века в опытно-промышленном производстве КраМЗа, который производил поставки партий проволоки для ряда новых изделий различных отраслей промышленности.

Внедренная опытно-промышленная технология производства длинномерных изделий характеризовалась высокой энерго- и трудоемкостью, относительно не высоким выходом годного при достаточно высокой стоимости конечной продукции. При этом на различных этапах деформации металла было возможно образование дефектов, которые при волочении на малые диаметры приводили к нарушению технологического процесса, что создавало дополнительные проблемы в производстве.

Поэтому автором в 2002 г. предложена идея получения заготовки для производства проволоки диаметром 15–20 мм методом непрерывного литья в электромагнитный кристаллизатор, что предполагало достаточно высокие скорости охлаждения расплава и получение мелкозернистой структуры, эффективной для последующей деформации. Предложение было реализовано в 2004 г. в КПТИ на установке, разработанной под руководством В. Н. Тимофеева с коллегами, для получения заготовок Al-РЗМ, Al-Si и других сплавов. Эти заготовки с уникальными физико-механическими характеристиками были в дальнейшем использованы для получения проволоки специалистами кафедры ОМД СФУ, на которой созданы опытные технологии непрерывной обработки, основанные на совмещении операций прокатки и прессования алюминиевых сплавов.

В последнее время аналогичные работы начаты в МГУПИ – Московском государственном университете приборостроения и информатики (В. Н. Федоров, Д. К. Фигуровский, Е. В. Романова), в которых исследуется влияние электромагнитного поля в процессе кристаллизации на процесс формирования структуры сплава 1417М.

Перспективы проводниковых сплавов алюминия в автопроме. Роль электричества и электроники во всех видах транспортных средств постоянно возрастает. В настоящее время в качестве проводника в большинстве случаев используется медь, которая по сравнению с алюминием является более тяжелым и дорогим металлом. Обладающий своей легкостью алюминий мог бы послужить хорошей заменой меди в электромобилях. Именно поэтому ученые из Мюнхенского технического университета в сотрудничестве с разработчиками компании BMW сосредоточились на решении задачи, как сделать возможной данную замену.

В условиях высокой температуры – а в автомобиле достаточно таких мест – алюминий проявляет вязкость. Медь, в отличие от алюминия, такими свойствами не обладает. Одно из возможных решений – использовать алюминий в силовых кабелях, а медь – в контактах – не является оптимальным. Из-за высокого электрохимического потенциала между таким соединением формируется коррозия. Кроме того, соединение меди с алюминием технологически достаточно сложно.

Для решения указанных проблем специалистами университета и BMW предложена инновационная концепция электрических алюминиевых контактов. Механическая стабильность разъема и долговременная поддержка пружины контактного давления гарантируется конструкцией специальной камеры из листового металла. Поскольку необходимая сила контакта обеспечивается специальной камерой, а не предоставляется элементами контакта непосредственно, изначально проблемная вязкость алюминия превращается в положительное свойство и приводит к стабилизации контакта. Это, в свою очередь, гарантирует постоянную силу контакта в течение 10 лет.

Одновременно разработана также специальная клинообразная геометрия для алюминиевых контактов. Вязкость алюминия приводит к тому, что два контакта прижимаются друг к другу все ближе на долгое время, формируя все более стабильное подключение к сети.

Другая проблема, связанная с заменой меди алюминием – это более низкая электрическая проводимость. В случае со встроенными системами высокой мощности необходимо использовать кабели с сечением примерно на 60 % больше. Тем не менее, начальные результаты исследований уже показали, что замена меди приведет к снижению веса, стоимости и, в конечном счете, сокращению выбросов. Предполагается, что к 2020 году в большинстве встроенных высокомощных систем вместо меди будет применяться алюминий.

Проволока из алюминия и алюминиевых сплавов для микроэлектроники. Дальнейшее развитие применения алюминиевых сплавов в виде проводов малых сечений получило в микроэлектронике. Например, за рубежом их активно рекламирует компания SPM для создания электрических соединений, как между чипом и платой, так и между двумя чипами. Основное применение в микроэлектронике находит алюминиевая проволока трех видов: – 5/9Al (99,999 % чистый алюминий), 4/9Al (99,99 % чистый алюминий) или 0,5 % Mg/Al (0,5 % магния – алюминий). Некоторые отечественные аналоги из алюминия высокой чистоты выпускает отечественная компания «Славич». Легированная алюминиевая проволока обычно используется чаще проволоки из чистого алюминия, кроме случаев использования при больших токовых нагрузках. Преимущество легированной проволоки – возможность достижения меньших диаметров и более высоких показателей усилия на разрыв.

Судя по рекламным материалам компании SPM, оптимальными характеристиками обладает проволока 5/9Al. Производство проволоки данной чистоты требует особого подхода. Производственный цикл компании SPM жестко контролируется, в результате чего удается обеспечить получение алюминиевой проволоки заданной чистоты. Каждая из марок (5/9, 4/9 и 0,5 % Mg/Al) имеет уникальные свойства, которые можно использовать при различных условиях сварки. Добавление никеля в чистый алюминий делает проволоку стойкой к коррозии. Отмечается, что по требованию заказчиков SPM производит проволоку с особыми характеристиками, не указываемыми в рекламных материалах.

Наряду со сплавами системы AL–Mg в микропроводниках применяют и сплавы системы Al-Si. Одной из наиболее важных характеристик высококачественной проволоки Al-1 %Si является однородность сплава. Поэтому, по информации компании SPM для изготовления этой проволоки применяются специальные устройства и методы контроля.

В микроволновых устройствах и других электронных приборах используется также алюминиевая лента. Лента 1 % Si/Al может быть прокатана до толщины 0,0005 дюймов (0,0127 мм) и поставляться в виде разрезанных полос на катушках. Чистый алюминий производится толщиной от 0,001 дюймов (0,025 мм) и выше.

Отечественных производителей проволоки для микроэлектроники, имеющих существенные объемы производства, при подготовке данного обзора не выявлено.

Алюминиево-кремниевые припои. Проволока из алюминиево-кремниевых сплавов находит применение не только как проводник, но и при пайке алюминиевых изделий. Алюминиевая паяная конструкция автомобильных теплообменников является наиболее предпочтительной при производстве охладителей наддувочного воздуха, радиаторов, конденсаторов, испарителей. Паяные конструкции отличают меньшие ограничения в геометрии, повышенные прочность и надежность, лучшие функциональные характеристики, а также меньшая металлоемкость по сравнению со сборными конструкциями. Поэтому паяный тип конструкции теплообменников более перспективен для автомобильных двигателей повышенной мощности (объемом более 2 л). Для их изготовления применяются проволочные припои из сплава Al–12 %Si.

Первым в РФ эти работы начал Бугурусланский завод «Радиатор», который в сотрудничестве с НТЦ КраМЗа провел в течение 2001–2003 гг. работы по изготовлению и применению отечественной проволоки Al–12 %Si диаметром 1,2 и 2 мм при получении радиаторов методом газотермического напыления. В этом случае структурную целостность радиатора формируется в тот момент, когда при нагревании изделия в печи слой из проволоки Al–12 %Si, предварительно напыленный на поверхность изделия, плавится и растекается по поверхности, обеспечивая при охлаждении металлическую связь между компонентами.

При проведении испытаний была изготовлена партия отопителей для автомобиля ВАЗ 2105 и радиаторов охлаждения модели 3153. Установлено, что проволока опытной партии обеспечила стабильное проведение процесса напыления и получения после спекания качественных изделий, не уступающих по совокупности характеристик образцам, получаемым с применением проволоки импортного производства. В результате поставку проволоки сторонами разработаны и согласованы ТУ 1–808–274–2003.

Однако в связи с рядом организационных проблем того времени завод «Радиатор» перешел на закупку проволоки сплава 4047 из зарубежья (производители фирмы Solvei Fluor und derivate GmbH, Firinit GmbH, Arup). Объем потребления проволоки на период 2003–2006 гг. оценивался заводом в размере порядка 20–25 т/год с последующим ростом до 50 т/год.

Аналогичную технологию в содружестве с НТЦ КраМЗа применили и на Железногорском предприятии «Информационные спутниковые системы» (ранее НПО «ПМ»). Однако объем потребления проволоки в этом случае не превышает 100–150 кг/год, что обеспечивается в настоящее время лабораторными возможностями СФУ.

В 2009 г. году ШААЗ приступил к серийному выпуску алюминиевых теплообменников по технологии «Ноколок», которые сегодня активно поставляются на конвейеры головных автосборочных заводов и рынок запасных частей («Ноколок» – зарегистрированный торговый знак фирмы Alcan Aluminium Ltd, Канада). Эта технология так же предусматривает использование припоя из сплава Al – 12 %Si, поставляемого из-за рубежа.

Следует отметить, что имеются и альтернативные варианты применения деформированных алюминиево-кремниевых сплавов. В Нижнем Новгороде в 2010 г. открылся завод ТРМ, так же специализирующийся на разработке, проектировании и промышленном изготовлении алюминиевых паяных радиаторов и охлаждающих модулей для автомобильной техники. Однако на этом предприятии отошли от применения проволочного припоя. Технология построена на применении для изготовления радиаторов алюминиевого листа, плакированного с двух сторон силумином, вероятно, эвтектического состава (АК12). Такой материал привозят прямо из Японии в рулонах.

В рамках развития технологии производства паяных конструкций разработан способ получения более эффективного присадочного материала (ПМ) из заэвтектического силумина (Al–18–35 %Si) с применением или без модификатора (Al–1 %Sc или Al–5 %Ti–1 %B). Материал расплавляют и напыляют на экран в форме цилиндра диаметром 150–160 мм. Затем его прессуют при 450 °С до прутка диаметром 6–8 мм

и протягивают в проволоку 1,2 мм для применения в качестве ПМ при лазерной сварке или прокатывают в ленту толщиной 1,2 мм. Подобные операции возможны с высококремнистым (обычно хрупким) материалом благодаря очень мелкозернистой структуре, полученной при напылении. По сравнению с эвтектическими присадками (Al–12 %Si) новые ПМ намного снижают растрескивание шва при лазерной сварке алюминиевых сплавов, например, таких как сплав AA6082.

Технология, безусловно, позволяет получить специфический припой, но весьма затратна. Представляется более простым получение аналогичных продуктов с применением тиксотропного литья и последующего формования проволочной заготовки традиционными методами.

Таким образом, как в области проводников тока, так и в группе материалов, используемых в качестве припоев, активно развивается применение алюминиевых сплавов, отличающихся качественно новыми химическими составами и эксплуатационными характеристиками. Однако специфика композиций и состояния структуры этих сплавов требует от отечественных науки и техники разработки и освоения принципиально новых технологических процессов переработки их в конечные продукты, гарантирующих сохранение или улучшение потребительских свойств материалов в процессе переделов при одновременном обеспечении высоких технико-экономических показателях производства.

АНАЛИЗ ОБЛАСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ И ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА ПЕНОАЛЮМИНИЯ

Ю. А. Горбунов

ООО « Инженерно-технологический центр «СИАЛ», г. Красноярск, Россия

Во многих зарубежных странах за последние десятилетия достаточно широкое распространение в строительстве и транспортном машиностроении получил новый материал – пеноалюминий (ПАл). В России рынок ПАл также должен иметь хороший потенциал, но его применение в отечественной промышленности до сих пор сдерживается отсутствием производств по выпуску этого уникального материала (кроме опытных участков) и, как следствие, самого материала на рынке.

Основные характеристики пеноалюминия. ПАл является ячеистым материалом, который может производиться с закрытой или открытой пористостью. Размер пор в этом материале в зависимости от параметров технологии может изменяться от долей миллиметра до 20–30 и более мм. Анализ широкого круга публикаций, доступных в отечественных и зарубежных изданиях, позволяет выделить следующие достоинства этого материала.

Плотность ПАл регулируется в пределах от 1,5 до 0,3 и менее г/см^3. Вспененный алюминий сохраняет основные достоинства исходного металла – коррозионную стойкость, свариваемость, хорошую обрабатываемость и высокую удельную прочность. ПАл хорошо окрашивается и склеивается, эффективно поглощает энергию удара, имеет высокий коэффициент звукопоглощения, пониженную теплопроводность и оригинальный внешний вид. Масса изделий из ПАл не превышает массы изделий из пластмасс или дерева. При этом он не горюч, не токсичен, термо- и биостоек, не разрушается при воздействии горюче-смазочных веществ, растворителей, ультрафиолета и радиации. При попадании в воду пеноалюминий плавает, не набухая. Пористый алюминий имеет высокую развитую внутреннюю поверхность, составляющую при плотности 1,1 г/см^3 от 1 до 2 м^2/г. Это свойство может быть использовано в компактных теплообменниках. При воздействии открытого огня ПАл постепенно размягчается, если температура в зоне нагрева достигает 650–800°С. Основные физико-механические свойства ПАл и сравнения его с другими материалами, по данным исследований отечественных специалистов, приведены в таблицах 1 и 2.

Характеристики звукопоглощения ПАл зависят от толщины листа, спектра распределения размеров и формы пор, наличия микропор в стенках ячеек. Наиболее эффективно пеноалюминием поглощается звук с частотой 500–1000 Гц.

Большой интерес представляют характеристики композиционных многослойных конструкций, в которых сердцевина изготовлена из ПАл, придающего им жесткость при сохранении легкости. Оболочка может быть создана из высокомодульных волокон, обеспечивающих прочность, покрыта декоративным пластиком или деревянным шпоном, плакирована алюминиевым или титановым сплавом.

В настоящее время ПАл получают разными способами, которые можно разделить на две группы технологий – жидкофазные и твердофазные.

Жидкофазные технологии. Наиболее известный с давних пор способ состоит в заливке капсулы с наполнителем расплавленным металлом. После удаления наполнителя остается тело с открытыми порами, соединенными между собой. Путем выбора наполнителя можно варьировать плотность материала и морфологию пор в широких пределах. Современные технологии делят процесс производства на четыре стадии.

1. Подготовка наполнителя, при этом предпочтительно применять неорганические гранулы, но можно также использовать засыпку из органических материалов.

2. Инфильтрация засыпки наполнителя металлом. Чтобы обеспечить сквозное заполнение промежутков между гранулами, инфильтрацию проводят под повышенным давлением или под разряжением.

3. Удаление материала наполнителя путем растворения или выбивания.

4. Обточка полученной пористой заготовки, резка на требуемые размеры или другая механообработка.

Таблица 1

Физико-механические свойства плит пеноалюминия при плотности ρ = 0,7 г/см^3

Наименование характеристики	Уровень значения
Прочность	32 МПа
Модуль Юнга	E=450 МПа
Теплопроводность	< 5 Вт/ (м · град)
Звукопроводимость	< 1,1 дб/см
Электропроводимость	< 0,2 МСм/м
Демпфирование	75 % при P_{const}

Таблица 2

Сравнительные свойства плит из пеноалюминия и ряда других материалов

Свойства	Материал			
	Пеноалюминий	Алюминий АД-31	Древесностружечные плиты	Дубовые плиты
Плотность, г/см^3	0,3–0,8	2,7	0,25–1,1	0,69
Прочность, МПа	45	150–250	0,4–3,5	5,0–123
Модуль Юнга, МПа	450	70000	0,4–35	107,7
Электропроводность, МСм/м	0,2	30	$3 \cdot 10^{-6}$	
Теплопроводность, Вт/м · град	4,0–5,0 плохой проводник	140 проводник	0,046–0,18 теплоизоляторы	0,35–0,17 теплоизоляторы
Звукопроводность, Дб/см	1,1	50	-	2,4
Специфические свойства	негорюч, устойчив к внешним воздействиям	хороший проводник	горюч, выделяет фенолы, неводостоек	горюч

Преимущества указанного способа:

– исходные материалы недороги – в качестве и наполнителя, и алюминия могут использоваться низкосортные лома и отходы;

– не загрязняет окружающую среду;

– рециклируемость как у обычных литых деталей;

– при литье могут быть изготовлены сочлененные структуры.

Другой вариант – механическое вспенивание расплава**.** Например, фирма Cymat использует способ компании Norsk-Hydro: в расплав алюминия с частицами оксида алюминия и карбида кремния вдувается газ с помощью импеллера. Возникающая на поверхности пена снимается конвейерной лентой в виде вспененной плиты, пористость которой может варьироваться от 80 до 97 %. Фирма использует до 15 % керамических частиц с целью стабилизации пеноматериала и предотвращения его разрушения, Cymat контролирует плотность пеноматериала с погрешностью 0,5 % от заданной.

Твердофазная порошковая технология получила наибольшее распространение для производства пеноалюминия (разработана Институтом Фраунгофера, Германия). В качестве исходного материала используются порошки алюминия или его сплавов, которые смешиваются с порофором (веществом, которое выделяет при нагреве газ), например, гидридом титана или $CaCO_3$. Доля порофора составляет обычно менее 1 %. Подготовленная смесь уплотняется путем горячего прессования. Предварительная заготовка имеет вид прутка или профиля. Заготовка внешне не отличается от обычного металла и может в дальнейшем деформироваться в полуфабрикат прокаткой или прессованием в зависимости от вида конечного вспененного изделия. Полученный полуфабрикат подвергают нагреву для вспенивания, газ образует в металле пенную структуру. После достижения желаемого увеличения объема процесс заканчивается охлаждением материала, и пенная структура стабилизируется с закрытыми порами.

Для изготовления фасонных деталей используется различная техника вспенивания. Например, для получения деталей сложной формы, близкой к конечному изделию, применяются полые стальные разборные формы, в которые закладывается определенное количество отпрессованной заготовки с порофором. При нагреве пена заполняет свободное пространство формы, и после охлаждения получается желаемая деталь с закрытой пористостью. Примерно так же можно изготовить заполненные пеной полые профили или трубы, в результате чего при малой массе значительно повышаются жесткость деталей и их энергоабсорбирующие свойства.

Из прокатанной в листы предварительной заготовки путем вспенивания получают плиты различной толщины. Можно также изготовить трехслойные (сандвичевые) структуры, в которых внешние слои состоят из сплошного металла (например, алюминиевого сплава), а сердцевина – из пеноалюминия. Путем деформирования перед вспениванием многослойной заготовки в трехмерный полуфабрикат получают также легкие сандвичевые конструкции сложной формы.

Гораздо более дешевый пеноалюминий можно получить из алюминиевых отходов с помощью экономичного диспергирующего устройства, позволяющего производить порошок дисперсностью 200–300 мкм из стружки. Энергозатраты при этом не превышают 0,3 $ США на 1 кг. Даже при использовании такого дорогого вспенивателя, как гидрид титана, себестоимость изготовления пеноалюминия снижается в 1,5–2 раза, что, по оценкам зарубежных специалистов, резко увеличивает спрос на него.

Сферы применения пеноалюминия. Первоначально возможные области применения пористого алюминия рассматривались по аналогии со спеченной бронзой и другими пористыми материалами, которые используются уже давно. В их число входят следующие.

Шумоглушители. Шумогасящие элементы, изготовленные из неплотно спеченных порошков бронзы, довольно дороги. Пористый алюминий, полученный литейным способом, дешевле и может быть при изготовлении сочленен со сплошным металлом с резьбой. Технические испытания показали, что таким образом достигаются те же результаты, что и у спеченной бронзы. Заметны преимущества пеноалюминия по шумоглушению при повышенных частотах (более 800 Гц).

Фильтры. Область применения: можно отделять твердые частички, например, сажи, от жидкостей или газов.

Носители катализаторов. Вследствие развитой внутренней поверхности в комбинации с хорошей проницаемостью пористый алюминий может использоваться в качестве несущей решетки для катализаторов. Высокая теплопроводность материала имеет значение при сильных экзотермических реакциях, например, при окислении этилена в этиленоксид.

Теплообменники. Высокая теплопроводность алюминия предполагает использование пористых конструкций из этого металла с развитой поверхностью для теплообмена между жидкостями, газами или между жидкостью и газом.

Другие области применения. Пористые материалы, в том числе алюминий, могут употребляться в качестве накопителей жидкости для последующей ее дозированной подачи, например, в пористых валках, в деталях подшипников скольжения (поры заполняют смазкой). Благодаря своей теплопроводности используется в конструкциях пламягасителей.

Судостроение. Исследователи из института в Хемнице (Германия) провели серию экспериментов, которые показали, что применение пеноалюминия позволяет снизить вес кораблей на 30 процентов. Для среднего размера грузового судна вместимостью в 7000 метров кубических это эквивалентно снижению веса более чем на тысячу тонн.

Меньший вес корабля означает больший вес полезного груза. Более легкий корабль будет иметь меньшую осадку судна, что позволит ходить в более мелкой воде. Также уменьшится потребление топлива по отношению к количеству полезной нагрузки.

Целью исследователей из ЕС, которые принимали участие в проекте под названием CREATING, было найти технологический режим создания многослойных листов пеноалюминия, что позволило бы заменить стальные листы на суднах. Для создания такой композиции порошок прессуется в слитки. Затем слитки помещают

между двумя стальными листами и нагревают в печи. При температуре более 650 °С, материал расширяется и сращивается со стальными листами даже без помощи клеящих материалов. Тесты доказали упругость и прочность нового материала. Даже под высокой нагрузкой он не ломался, а только деформировался.

Строительство. Наиболее широкое развитие интереса к пеноалюминию определилось возможностями его применения в строительстве. Алюминиевые пены эффективны для повышения жесткости полых профилей, изготовления негорючих фасадных элементов зданий, легких и огнестойких кабин лифтов, в производстве теплостойких демпфирующих материалов, для упрочнения анкеров в бетонных стенах.

Транспортное машиностроение. Большое внимание иностранные автомобилестроители проявляют к сэндвичам из алюминиевым листов с алюминиевой пеной внутри (AFS – Aluminium Foam Sandwich). Такой материал обладает высокой удельной жесткостью, малой термической и электрической проводимостью, не горит и хорошо подходит для поглощения или демпфирования энергии. Низкая масса подобной конструкции уменьшает расход бензина. Кузов на 50 % легче соответствующего стального, но в 10 раз жестче. Трехмерные многослойные структуры усиливают жесткость рамы, из них можно изготавливать также заднюю стенку кузова и сидения.

Предполагается, что в безопасном современном автомобиле могут использоваться не плоские алюминиевые элементы, а трехмерные многослойные детали с пеноалюминием – от дверец до сложной группы днища. Такие детали очень легкие и имеют в 15 раз более высокую жесткость, чем обычные листовые конструкции.

Зарубежные производители пеноалюминия. *Фирма Neuman Alufoam (Австрия)* уже изготавливает из алюминиевой пены корпусные ненагруженные детали автомобилей и гасители бокового удара, которые закладываются в боковые дверцы. Плотность деталей из пеноалюминия – 0,5–0,6 г/см^3. Отмечается, что закрытая внешняя оболочка, окружающая пористую структуру, обеспечивает многократно более высокую жесткость, чем структуры с открытой пористостью. Фирма выпускает также детали кузова и ходовой части, работающие на изгиб и кручение для усиления их жесткости.

Фирма Wilghelm Karmann GmbH (Германия) запатентовала новую конструкцию алюминиевых сэндвич-панелей для автомобилестроения. Специалисты компании полагают, что в ближайшие годы алюминиевые сэндвич-панели смогут вытеснить до 20 % кузовных элементов.

Фирма CecoDoor Product (Milan, Italy) является основным производителем изделий из пеноалюминия, которые применяются в строительстве и архитектуре. Это негорючие стены, навесные потолки, двери.

Фирма Tenn использует этот материал как наполнитель для легких и шумопоглащаюших дверей, устанавливаемых в помещениях, имеющих источники внутреннего шумового давления.

Фирма Dynatec Corp. (Canada) с главным офисом Richmand Hill, Ont. организовала производство бесшумных вентиляторов для горных разработок.

Японская компания Kobe Steel разработала новый вид продукции из пеноалюминия, который имеет ту же прочность, что и сталь, но при этом легко подается формовке. Инженеры Kobe Steel предложили помещать пеноалюминий между двух алюминиевых листов толщиной всего лишь 0,15 мм и нагреть при температуре свыше 200 градусов. В итоге получается композит и гибкий, и одновременно очень прочный.

Пеноматериалы фирмы Cymat (France) в виде профилей прямоугольного сечения используются для амортизаторов дверец легковых автомобилей и аварийных перегородок. В отличие от сотовой конструкции алюминиевого материала пеноалюминий изотропен и может противостоять удару под любым углом. Фирма Cymat сотрудничает с французскими автомобильными фирмами Peugeot и Citroen в разработках сложных композиционных объемных деталей с металлической оболочкой, наполненной пеноалюминием, для предания им большей жесткости и большего рассеивания энергии при ударной деформации. Пеноалюминий фирмы Cymat (с механическими свойствами – 0,6 до 1,4 кг/мм^2) сравнительно широко внедряется в строительстве и автомобильной промышленности и в Америке. Так, компания Cymat Aluminium начала производство пеноматериалов по лицензии фирмы Alcan International на своей новой линии в г. Кингстон (Канада).

Фирма *Alulight International GmbH,* созданная слиянием ряда немецких и австрийских компаний, предлагает следующие виды изделий из материала alulight, который представляет собой пеноалюминий плотностью от 300 до 1000 кг/м^3:

– корпусные шумозаглушающие детали;

– шумогасители, работающие в тяжелых условиях (высокая температура, влажность, пыль, вибрация), в стерильных или пожароопасных помещениях (самолетах, отелях, универмагах, промышленных зданиях);

– электромагнитные экраны в виде настенных и потолочных плит, защищающих от проникновения или излучения электромагнитных волн частотой от 0,1 до 1000 МГц, а также корпуса электронных приборов;

– тепловые экраны (в строительстве в виде несгораемых перегородок и облицовочного материала – магазины, киоски, стеллажи, столы, мебель, выставочные стенды, внутренние и внешние фасады, разделительные перегородки, потолки и полы);

– легкий строительный материал как несгораемая альтернатива дереву и пластмассам (может поставляться в виде плит с максимальными размерами 625х625 мм, толщиной от 8 до 25 мм);

– гасители удара для автомобильного и рельсового транспорта.

Фирма ERG Materials & Aerospace (Oclend, USA) производит пористый алюминий, который используется в компактных низкотемпературных теплообменниках в аэрокосмической технике.

На выставке Aluminium –2000 в Эссене была представлена плита из пеноалюминия с прочностью, не уступающей армированному бетону. Среди областей применения таких плит: строительство, транспорт и машиностроение (стенки рельсового транспорта, кораблей, системы безопасности и надстроек для легковых автомашин, авиаконтейнеры, троллеи, фундаменты машин, направляющие элементы, шумозащитные колпаки).

Xiamen Goot Advanced Material Co., Ltd (Fujian, China) на своем сайте рекламирует плакированные плиты из пеноалюминия различного назначения.

Hangzhou Tyco Industrial Co., Ltd (China) специализируется на производстве изделий из пеноалюминия для строительной отрасли, начиная с 2003 г.

FoamTech Co Ltd, южнокорейская компания, выпускает сэндвич-панели с наполнителем из алюминиевой пены для применения в интерьере вагонов железнодорожного транспорта, офисных перегородок, шумопоглощающих экранов для автотрасс и изделия другого применения.

Таким образом, практически все промышленно развитые страны за последние 15–20 лет перешли от стадии исследований к практическому применению пеноалюминия в строительстве и различных областях машиностроения.

Состояние исследований и производства пеноалюминия в РФ. Первым в России начал исследовательские работы и освоил в опытном порядке производство пеноалюминия ВИЛС (Всероссийский институт легких сплавов, Москва). В организации этих работ активное участие принимали Л. А. Арбузова, А. И. Литвинцев, Б. И. Бондарев и другие известные специалисты-металлурги. Порошковая технология, примененная в ВИЛСе, позволяет изготавливать листы и плиты толщиной от 3 до 85 мм, шириной до 1000 мм. Первые образцы продукции впервые экспонировались на ВВЦ в 1999 году и были награждены золотой медалью. Способ получения материала защищен патентами и авторскими свидетельствами. Практически материал впервые был использован в конструкции шумозащитных экранов на ряде участков МКАД и Каширского шоссе в г. Москве.

Для вспенивания скомпактированного и продеформированного алюминия ВИЛС разработал и запатентовал специальную конструкцию печи (заявка 2006145194/02, 20.12.2006). Печи для этой же цели рекламирует ЗАО «Накал».

В опытно-промышленном варианте технология ВИЛСа действовала до последнего времени, но практически применялась, судя по обрывочной информации, только для атомной промышленности. Возможности производства составляли около 150000 кг/год, при стоимости около 8–12 $/кг.

Следом за ВИЛСом работы по новому материалу были начаты и в алюминиевой отрасли. Сибирский научно-исследовательский, конструкторский и проектный

институт алюминиевой и электродной промышленности (СибВАМИ, г. Иркутск) в 1992 г. подал заявку и в 1996 г. получил патент № 2068455 на способ получения пеноалюминия, включающий:

1. Смешивание расплава металла с газом, вспенивание расплава и охлаждение до затвердевания, отличающийся тем, что смешивание и вспенивание расплава осуществляют диспергированием в потоке аэрозоля, содержащего ультрадисперсные частицы твердого адсорбирующего газ вещества, и перед охлаждением в потоке диспергированной смеси увеличивают статическое давление до атмосферного.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве аэрозоля используют диоксид кремния в виде аэросила.

Дальнейшего развития работы в алюминиевой отрасли не получили, вероятно, вследствие общей экономической ситуации в стране и структурных преобразований, происходивших в это время в отечественной промышленности. Однако на пеноалюминий обратили внимание и в ряде других организаций.

Для решения проблемы снижения цены на ПАл в Государственном технологическом университете МИСИС выполнена работа по исследованию и разработке пеноалюминия из вторичного сырья (Д. А. Иванов, 2008). В этой работе рассмотрена возможность получения ПАл методом механического легирования (МЛ) низкосортных отходов производства и ломов алюминиевых сплавов, что значительно удешевляет производство. Технологический процесс включает обработку разнородного вторичного сырья и частиц порофора в планетарной или вибрационной мельнице с целью получения гранул, консолидацию гранул для получения компактного полуфабриката и его вспенивание при температурах выше температуры дегидратирования.

Аналогичные по направленности работы одновременно начаты в ФТИ НАН Беларуси и НТУУ «КПИ», г. Киев. В ФТИ НАН Беларуси совместно с УП НИИСМ проведен комплекс исследований по использованию отходов переработки алюминиевых сплавов с целью создания новых материалов для строительной промышленности и технологии их получения. Благодаря внедрению комплекса по подготовке стружечных отходов алюминиевых сплавов и организации участка по переработке шлака на УП ММЗ появилась возможность очищать их от загрязнений и вредных примесей, прогнозировать состав и свойства. С целью расширения областей применения ПАл и создания широкой номенклатуры изделий из него в институте электросварки (ИЭС) разработана технология его сварки плавлением с монолитными алюминиевыми сплавами различных систем легирования. При сварке заготовок ПАл между собой предложено использовать вставки из монолитных алюминиевых сплавов. Разработаны различные схемы конструктивного оформления кромок для соединения заготовок одинаковой и различных толщин.

В 2008 г. сотрудники ОАО АНХ «ВНИИМЕТМАШ» им. А. И. Целикова на основе выполненных исследований подали заявку на выдачу патента на «Способ получения слоистых плит из пеноалюминия». Способ по заявке включает горячую прокатку смеси порошка алюминиевого сплава с порофором в листовые заготовки, предварительную подготовку поверхностей полученных заготовок, сборку пакета с размещением между листовыми заготовками прослойки, укладку собранного пакета в форму с размерами готового изделия и вспенивание. В качестве прослойки между листовыми заготовками размещают смесь порошка алюминиевого сплава листовой заготовки с порофором. Вспенивание осуществляют путем нагрева до температуры на 40–70 °С выше температуры фазового перехода твердый–жидкий. При этом вспенивание проводят в форме с подвижной верхней частью в два этапа. На первом этапе осуществляют вспенивание до толщины не более 50 % от требуемой для готового изделия. На втором этапе подвижную верхнюю часть формы поднимают, обеспечивая вспенивание до толщины готового изделия. Достигаемый технический результат – повышение прочности в местах соединения слоев и слое пеноалюминия в целом.

В мае 2008 г. правительство Москвы подписало распоряжение о предоставлении этой организации бюджетного кредита в сумме 120 млн руб. для организации серийного производства крупногабаритных деталей из ПАл. Технологическое оборудование линии по производству панелей планировалось изготовить на Московском опытном заводе ВНИИМЕТМАШ. Предполагалось, что срок реализации проекта составит 2 года при окупаемости менее двух лет.

В результате реализации проекта ожидалось создание первой в России промышленной линии импортозамещающего производства панелей. Ориентировочная стоимость материалов из ПАл, обеспечивающая конкурентоспособность российскому производству, должна была составить около 9 $/кг, а чистая прибыль при годовом объеме производства 5000,0 тыс. тонн ~ 42,5 млн рублей.

Технология изготовления пористого алюминия на базе жидкофазного метода была разработана на кафедре литейного производства Уральского государственного технического университета (УГТУ-УПИ). При содействии УГТУ-УПИ на Каменск-Уральском металлургическом заводе (КУМЗе) в опытном порядке был освоен выпуск различных деталей из пористого алюминия. Методом кокильного литья были изготовлены круглые слитки диаметром 100 и 200 мм, а также плоские слитки размерами 100 × 500 × 800 и 200 × 500 × 800 мм.

После механической обработки и резки были получены пористые диски и плиты различных размеров с двумя видами пор 0–1,4 мм и 1,4–5 мм, сэндвич-панели, фасонные изделия, а также заполненные алюминиевой пеной трубы. Пористость полученных деталей составляла 52–61 %, плотность материала – от 1,04 до 1,38 г/см^3.

Изготовление на КУМЗе образцов изделий из ПАл позволило определить основные параметры технологии их производства с использованием имеющегося оборудования. В итоге было намечено создание специализированных участков по производству пеноалюминия на существующих площадях литейного и прессового цехов. Для реализации этих намерений ученые, производственники, оборонщики и российские парламентарии обсудили в апреле 2009 г. за круглым столом в Госдуме возможность создания в Каменске-Уральском центра по промышленному внедрению технологии производства ПАл. Совместно с участниками встречи депутаты решили создать рабочую группу, которой предстояло лоббировать продвижение проекта, как на уровне Госдумы, так и в правительстве страны. Конечная цель – разработать и утвердить федеральную целевую программу по производству и использованию пеноалюминия. Причем речь шла не только о том, чтобы «получить добро» от правительства, главной задачей являлось обеспечить проекту финансовую поддержку государства, например, прямым субсидированием из федерального бюджета или кредитованием на выгодных условиях (газета «Каменский рабочий», 28.04.2009, № 40).

Несмотря на значительный период времени, прошедший с момента означенных событий, дальнейшего развития освоение производства ПАл не получило. Одна из вероятных причин – достаточно высокая для промышленности РФ стоимость материала.

В то же время в начале 2012 г. в СМИ появились сообщения о том, что один из департаментов российской компании «Колтек интернешнл», производящей химические реагенты для нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей отраслей, занимается разработкой недорого способа промышленного производства пеноалюминия. В этот проект компания вложила уже около $6 млн и полагает, что «Колтек» ближе к успеху, чем конкуренты. Стадия испытаний должна закончиться весной 2012 года, после чего компания планирует строить завод и выходить на рынки России и Европы, США и Канады. Для производства пеноалюминия «Колтек интернешнл» привлек на работу лучшие научные кадры и заказал исследования и разработки в российских институтах и зарубежных лабораториях. По информации специалистов компании, печи для нагрева сырья были созданы с помощью специалистов Санкт-Петербургского НИИ токов высокой частоты, правильно подготовить сырье помогли ученые Московского института стали и сплавов и одной из фармацевтических компаний. В итоге удалось найти эффективные решения, позволившие получать более или менее однородную ячеистую структуру материала для изделий большой площади. Другая задача, которую успешно решили в «Колтек интернешнл» – это создание слоистых материалов, то есть внедрение в пеноалюминий цельных металлических пластин из алюминия, титана, нержавеющей стали.

По мнению специалистов «Колтек интернешнл», в мире сегодня выпускают не более 1 тыс. тонн пеноалюминия в год. Опыт применения материала есть на многих рынках, но массово закупать его компании пока не готовы. Во многих областях этот композит имеет безусловные преимущества, но если альтернативные материалы продаются по цене от $80 до $200 за 1 кв. м, то до недавнего времени себестоимость квадратного метра ПАл аналогичной толщины без плакировки составляла более $200.

По расчетам «Колтек интернешнл», конкурентная цена на плакированный ПАл должна находиться сегодня на уровне ниже $150 за 1 кв. м. Достичь же низкой себестоимости можно только выпуская не менее 500–800 тонн материала в год. На своем опытном заводе, построенном совместно с партнерами в Канаде, «Колтек интернешнл» может производить 1 кв. м материала в минуту. Автоматизированная линия, разработанная специалистами «Колтек интернешнл», сможет выпускать уже 10 кв. м в минуту. При такой производительности нужные объемы вполне достижимы, и компания рассчитывает начать строительство первого завода производительностью на 10 тыс. тонн продукции в год. Для сравнения: по разработкам конкурентов, на производство 1 кв. м материала требуется не менее получаса.

По предварительным оценкам, строительство предприятия в России обойдется в $35–60 млн, а, например, в Канаде дешевле – как минимум на $10 млн. Стоимость килограмма ПАл, производимого по технологии «Колтек интернешнл», по расчетам должна составить около $10. При производстве и реализации 10 тыс. тонн материала проект окупится уже в течение года. При этом если североамериканский и европейский рынки компании в принципе понятен (партнеры «Колтек интернешнл» провели там исследования), то российский пока нет, известны только основные области применения. В следующем году владельцы компании планируют потратить на маркетинг и продвижение около $100 тыс.

Таким образом, несмотря на привлекательную совокупность физико-механических и эксплуатационных свойств, широкое применение пеноалюминия практически во всех возможных областях сдерживается высокой стоимостью этого материала. Однако разработки последних лет показывают положительную перспективу изменений в этом вопросе, что уже в ближайшем будущем может повлечь за собой лавинообразное распространение пеноалюминия в самых различных отраслях техники.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ ВОЛОЧЕНИЯ ПРОВОЛОКИ ИЗ СПЛАВА СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ-ЦИРКОНИЙ*

Э.А. Рудницкий, В.М. Беспалов, А.А. Роговой, А.Л. Трифоненков

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Высокий спрос на кабельную продукцию из алюминиевых сплавов обуславливает актуальность исследований по поиску новых технических и технологических решений в данной области. Тем более что в настоящее время при реализации государственной программы поддержки развития кооперации и использования субсидий по Постановлению Правительства РФ № 218, ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет» и ООО «РУСАЛ ИТЦ» в рамках договора № 13.G25.31.0083 с Министерством образования и науки России ведется выполнение комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства по теме «Разработка технологии получения алюминиевых сплавов с редкоземельными, переходными металлами и высокоэффективного оборудования для производства электротехнической катанки».

В результате исследований разработана серия алюминиевых сплавов с различным содержанием циркония, легирование которым дает возможность получить повышенные механические свойства при сохранении удовлетворительных значений электропроводности при температурах 150–200 °С. Из предложенных сплавов на литейно-прокатном агрегате (ЛПА) и на установке совмещенного литья и прокатки-прессования (СЛИПП) [1, 2] были получены образцы катанки диаметром 9,5 мм, которые являлись заготовками для последующего изготовления проволоки диаметром 2,0 мм. В данной работе рассчитывался возможный маршрут волочения и диаметры тяговых шайб для получения проволоки из новых сплавов.

Методика расчета основывается на исследованиях, описанных в работах В.З. Жилкина, В.Н. Истомина и И.С. Гоголя [3, 4], позволяющих учитывать напряженное состояние в очаге деформации, неравномерность деформации по продольному сечению на входе и выходе из зоны деформации и упрочнение деформируемого металла, выраженное через коэффициент упрочнения($k_i^{\text{упр}}$). Основные формулы и параметры приведены ниже. Напряжение волочения определяется по формуле:

$$\sigma_i^{\text{вол}} = \sigma_{\text{в}i-1} \cdot k_i^{\text{вол}},$$

где $k_i^{\text{вол}}$ – коэффициент напряжения волочения в соответствующем *i*-м переходе, вычисляемый по формуле:

$$k_i^{\text{вол}} = \frac{m(\lambda_i-1)}{2(m-cos\alpha)} \cdot \left[\lambda_i + \frac{k_i^{\text{упр}}\frac{(m-cos\alpha)}{m} - 0{,}5(\lambda_i-1)\lambda_i}{1{,}5\lambda_i - \lambda_i^{3/2}\cdot\frac{cos\alpha}{m} - 0{,}5}\right] + \frac{m}{3}\left(sin\gamma_0 + \frac{k_i^{\text{упр}}}{\sqrt{\lambda_i}} \cdot sin\gamma_{ki}\right),$$

где *i* – номер перехода волочения; λ_i – коэффициент вытяжки в *i*-м проходе, $\lambda_i = \left(\frac{d_i}{d_{i-1}}\right)^2$; d_i, d_{i-1} – диаметры проволоки соответственно до и после деформации; α – принятый в оптимальной зоне минимальный полуугол волоки; m – коэффициент комплексной неравномерности деформации, $m = \frac{sin(\alpha+\gamma_0)}{sin\gamma_0}$; $\text{tg}\gamma_0$, γ_0 – коэффициенти угол трения на входе в зону деформации; $\text{tg}\gamma_{ki}$, γ_{ki} – коэффициент и угол трения на выходе из волоки, $\text{tg}\gamma_{ki} = \frac{\sqrt{\lambda_i}}{\text{ctg}\gamma_0 - (\sqrt{\lambda_i}-1)\cdot\text{ctg}\alpha}$; $k_i^{\text{упр}}$ – коэффициент упрочнения, $k_i^{\text{упр}} = \frac{\sigma_{\text{в}i}}{\sigma_{\text{в}i-1}}$; $\sigma_{\text{в}i}$, $\sigma_{\text{в}i-1}$ – временное сопротивление разрыву до и после *i*-го перехода волочения.

Коэффициент запаса процесса можно определить двумя способами, зная временное сопротивление разрыву и напряжение волочения на данном переходе, либо через отношение коэффициента упрочнения металла к коэффициенту напряжения волочения в соответствующем переходе:

$$\eta_i^{\text{зап}} = \frac{\sigma_{\text{в}i-1}}{\sigma_i^{\text{вол}}} = \frac{k_i^{\text{упр}}}{k_i^{\text{вол}}}.$$

* Работа выполнена под руководством проф., д. т. н. Н.Н. Довженко и проф., д. т. н. С.Б. Сидельникова.

Для выбора оборудования надо знать нагрузку на электродвигатель привода машины, поэтому необходимо рассчитать мощность волочения по переходам волочения, которую будем определять по следующей формуле:

$$N_i^{\text{вол}} = v_i^{\text{сек}} \cdot \sigma_i^{\text{вол}},$$

где $v_i^{\text{сек}}$ –секундный расход металла, $v_i^{\text{сек}} = F_i \cdot \upsilon_i$; F_i; F_i – площадь поперечного сечения проволоки на выходе из *i*-й волоки; v_i – скорость волочения в *i*-м переходе.

В качестве исходных данных для расчета принимали следующие:

– усредненный (среднегеометрический) коэффициент трения на входе в зону деформации (волоки) в зависимости упрочненного состояния металла проволоки и материала волок $\operatorname{tg}\gamma_0 = \sqrt[3]{0{,}11 \cdot 0{,}10 \cdot 0{,}09} = 0{,}0997$, откуда = 5,7°;

– принятый в оптимальной зоне минимальный полуугол волоки $\alpha = 11°$.

В качестве основного оборудования выбрали однократную машину ВСМ 1/550 производства АО «АЗТМ» с мощность двигателя $N_{ab} = 40$ кВт и возможностью регулирования скорости от 1,18 до 4,14 м/с ($\upsilon_1 = 1{,}18$; $\upsilon_2 = 1{,}84$; $\upsilon_3 = 2{,}74$; $\upsilon_4 = 4{,}14$.

Расчеты режимов волочения, выполненные для этих условий, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Расчетные данные маршрута волочения проволоки из сплава системы Al-Zr

i	d_{i-1}, мм	d_i,мм	λ_i	ε, %	$\Sigma\lambda_i$	$\Sigma\varepsilon$, %	$\sigma_{в_{i-1}}$, МПа	$\sigma_{в_i}$, МПа	$k_i^{\text{упр}}$	$\sigma_i^{\text{вол}}$, МПа	$\eta_i^{\text{зап}}$
1	9,5	8,2	1,34	25	1,34	25	123,2	149,6	1,21	86,8	1,7
2	8,2	7,2	1,30	23	1,74	43	149,6	160,1	1,07	91,0	1,8
3	7,2	6,4	1,27	21	2,20	55	160,1	167,1	1,04	89,8	1,9
4	6,4	5,7	1,26	21	2,78	64	167,1	173,0	1,04	92,4	1,9
5	5,7	5,1	1,25	20	3,47	71	173,0	175,1	1,01	92,2	1,9
6	5,1	4,6	1,23	19	4,27	77	175,1	177,4	1,01	88,8	2,0
7	4,6	4,2	1,20	17	5,12	80	177,4	178,3	1,01	82,9	2,2
8	4,2	3,8	1,22	18	6,25	84	178,3	179,6	1,01	88,5	2,0
9	3,8	3,4	1,25	20	7,81	87	179,6	180,2	1,00	95,3	1,9
10	3,4	3,1	1,20	17	9,39	89	180,2	180,6	1,00	84,9	2,1
11	3,1	2,8	1,23	18	11,51	91	180,6	191,0	1,06	92,6	2,1
12	2,8	2,55	1,21	17	13,88	93	191,0	203,7	1,07	93,3	2,2
13	2,55	2,33	1,20	17	16,62	94	203,7	214,9	1,06	96,9	2,2
14	2,33	2,15	1,17	15	19,52	95	214,9	224,1	1,04	95,1	2,4
15	2,15	2,00	1,16	13	22,56	96	224,1	231,7	1,03	93,2	2,5

Диаметр проволоки в соответствующем переходе определяли с помощью итерационного метода, т.е. изначально задавали диаметр, меньший исходного, после чего проводили расчет по представленной выше методике с определением коэффициента запаса. Затем, при неудовлетворительном результате (коэффициент запаса меньше либо больше необходимого), повторяли расчет с изменением соответствующего параметра. Расчеты повторяли до тех пор, пока не был достигнут необходимый коэффициент запаса, либо задавался требуемый коэффициент запаса и определялся диаметр проволоки на выходе из волоки. Особенностью такого подхода является то, что, зная механические свойства протягиваемого металла, можно добиться необходимых значений коэффициента запаса (устойчивости) процесса волочения.

Расчетный маршрут волочения состоит из 15 переходов: 9,5–8,2–7,2–6,4–5,7–5,1–4,6–4,2–3,8–3,4–3,1–2,8–2,55–2,33–2,15–2,00 мм. Дополнительные расчетные данные по определению основных параметров технологического маршрута волочения проволоки из сплава системы Al-Zr представлены в табл. 2, где $P_i^{\text{вол}}$– сила волочения.

Анализ данных показал, что в третьем проходе реализуется резкий рост мощности волочения, что вызвано переходом волочения проволоки с первой скорости на четвертую.

С целью повышения производительности производства проволоки диаметром 2,0 мм из исходной заготовки предлагается волочение осуществлять на многократном стане со скольжением ВМ15, спроектированным на базе ВМ-13М АЗТМ. Последовательность расположения 15-ти волок с заправленной проволокой схематично представлена на рис. 1.

Таблица 2

Дополнительные данные маршрута волочения проволоки

i	d_i, мм	F_i, мм^2	υ_i, м/с	$\upsilon_i^{\text{сек}}$, м/с·мм^2	$k_i^{\text{вол}}$	$\sigma_{\text{в}i-1}$, МПа	$\sigma_i^{\text{вол}}$, МПа	$P_i^{\text{вол}}$, Н	$N_{i\,\text{точно}}^{\text{вол}}$, Н·м/с	$N_i^{\text{вол}}$, кВт
1	8,2	52,8	1,18	62,3	0,704	123,2	86,8	4580,4	5404,8	5,4
2	7,2	40,7	1,18	48,0	0,608	149,6	91,0	3704,0	4370,8	4,4
3	6,4	32,2	4,14	133,2	0,561	160,1	89,8	2889,5	11962,5	12,0
4	5,7	25,5	4,14	105,6	0,553	167,1	92,4	2356,8	9757,3	9,8
5	5,1	20,4	4,14	84,6	0,533	173,0	92,2	1882,0	7791,6	7,8
6	4,6	16,6	4,14	68,8	0,507	175,1	88,8	1475,9	6110,4	6,1
7	4,2	13,9	4,14	57,4	0,468	177,4	82,9	1148,8	4756,0	4,8
8	3,8	11,3	4,14	47,0	0,496	178,3	88,5	1003,5	4154,5	4,2
9	3,4	9,1	4,14	37,6	0,531	179,6	95,3	865,1	3581,4	3,6
10	3,1	7,5	4,14	31,2	0,471	180,2	84,9	640,8	2653,0	2,7
11	2,8	6,2	4,14	25,5	0,513	180,6	92,6	570,1	2360,4	2,4
12	2,55	5,1	4,14	21,1	0,488	191,0	93,3	476,3	1971,9	2,0
13	2,33	4,3	4,14	17,7	0,476	203,7	96,9	413,0	1709,8	1,7
14	2,15	3,6	4,14	15,0	0,442	214,9	95,1	345,1	1428,7	1,4
15	2,00	3,1	4,14	13,0	0,416	224,1	93,2	292,7	1211,6	1,2

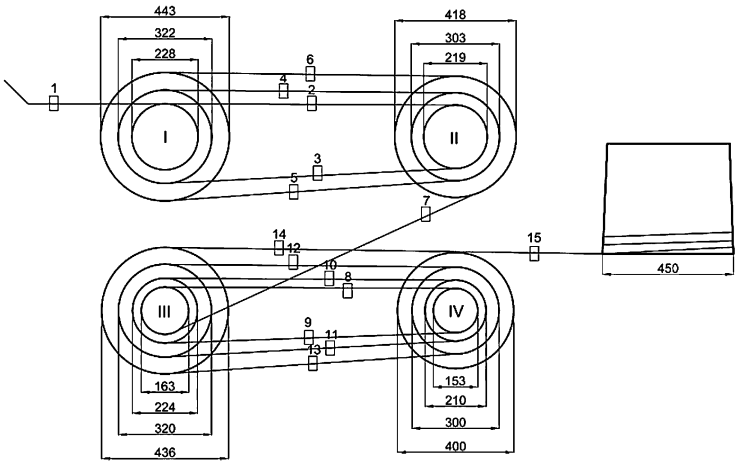


Рис. 1. Схема расположения волок при 15-кратном волочении проволоки

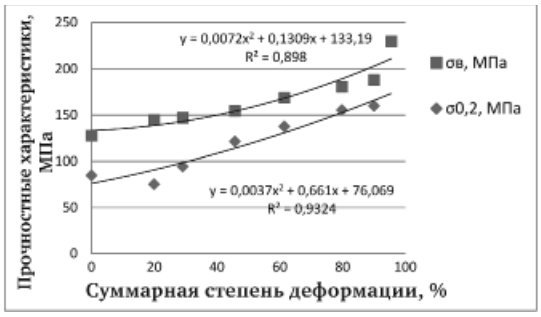
В состав установки входят четыре тяговых ролика (I, II, III, IV) и намоточный барабан. Первые два ролика состоят из трех тяговых шайб, которые расположены на валу ступенчато. Последние два ролика состоят из четырех тяговых шайб.

Диаметры тяговых шайб определены с учетом кинематических коэффициентов волочения на соответствующих переходах, а результаты расчета сведены в табл. 3.

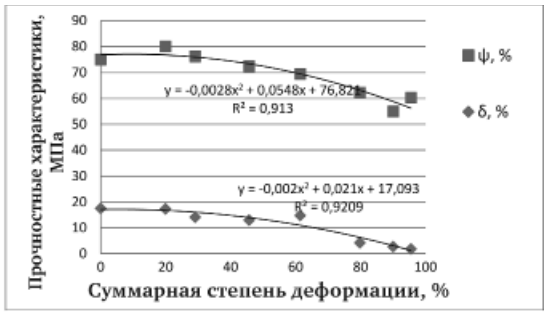
Результаты расчета режимов волочения были опробованы в лабораторных условиях при волочении катанки диаметром 9,5 мм, полученной по различным технологиям на ЛПА и установке СЛИПП-2,5. Исследования показали, что при получении проволоки диаметром 2 мм из сплавов с содержанием циркония до 0,1 %, процесс волочения протекал стабильно и без обрывов. Уровень механических свойств соответствовал требованиям потребителей. Графики изменения механических свойств (предела текучести $\sigma_{0,2}$, временного сопротивления разрыву $\sigma_{\text{в}}$, относительного удлинения δ и сужения ψ) полученной проволоки при увеличении степени деформации с одновременной аппроксимацией полученных зависимостей, представлены на рис. 2.

Таким образом, рассчитан маршрут волочения проволоки диаметром 2,0 мм из заготовки диаметром 9,5 мм, определены секундный расход метала и мощность волочения в каждом переходе, рассчитаны кинематические параметры и диаметры тяговых шайб для многократного волочения. Результаты расчетов проверены экспериментально, при этом получены зависимости прочностных и пластических характеристик от суммарной степени деформации при волочении. Результаты иссле-

дований могут быть использованы при промышленном проектировании технологии производства проволоки для кабельной продукции из сплавов системы Al-Zr.



а



б

Рис. 2. Прочностные (а) и пластические (б) характеристики сплава системы Al-Zr

Таблица 3

Кинематические параметры 15=кратного волочения

№ перехода, i	Скорость проволоки, м/с		Вытяжка		Диаметр шайбы, мм		Коэффициент	
	на входе $\upsilon_{i-1}^{\text{пр}}$	на выходе $\upsilon_{i}^{\text{пр}}$	$\lambda_i^{\text{ном}}$	$\lambda_i^{\text{кинем}}$	$D_i^{\text{тяг}}$	$D_i^{\text{отд}}$	скольжения $S_i^{\text{ск}}$, %	опережения $K_i^{\text{опер}}$
1	0,36	0,48	1,34	—	228	—	45,5	—
2	0,48	0,62	1,30	1,20	219	228	41,0	1,085
3	0,62	0,79	1,27	1,18	322	219	36,7	1,075
4	0,79	0,99	1,26	1,17	303	322	31,9	1,075
5	0,99	1,24	1,25	1,17	443	303	27,5	1,065
6	1,24	1,52	1,23	1,18	418	443	24,2	1,045
7	1,52	1,83	1,20	1,16	163	418	22,0	1,030
8	1,83	2,24	1,22	1,17	153	163	18,5	1,045
9	2,24	2,79	1,25	1,17	224	153	13,4	1,065
10	2,79	3,36	1,20	1,16	210	224	10,8	1,050
11	3,36	4,12	1,23	1,17	320	210	10,6	1,050
12	4,12	4,97	1,21	1,17	300	320	7,7	1,030
13	4,97	5,95	1,20	1,17	436	300	5,2	1,030
14	5,95	6,99	1,17	1,14	400	436	2,7	1,027
15	6,99	8,07	1,16	1,25	450	400	—	0,925

ЛИТЕРАТУРА

1. Сидельников С. Б., Довженко Н. Н. Загиров Н. Н. Комбинированные и совмещенные методы обработки цветных металлов и сплавов: монография // М.: МАКС Пресс, 2005. – 344 с.

2. Сидельников С. Б., Довженко Н. Н., Трифоненков Л. П. и др. Исследование структуры металла и оценка свойств опытных образцов из сплава системы Al-Zr для производства электропроводников с помощью методов литья и обработки давлением Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г. И. Носова. – № 1. – Магнитогорск, 2012. – С. 51–55.

3. Жилкин В.З., Истомин В. Н., Брыскин Б. А. Новая методика определения коэффициента трения при волочении методом измерения твердости // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1969. – № 6.

4. Истомин В. Н., Спирин А. А., Акимов Ю. Д. Оценка неравномерности деформации при волочении круглых профилей // Непрерывные процессы обработки давлением: Труды Всерос. научно-технической конф., посвященной 100-летию со дня рождения академика А. И. Целикова, Москва, 14–15 апреля 2004 года / Науч. совет РАН по проблемам машиноведения и технологич. процессов, МГТУ им. Н. Э. Баумана, Гос. науч. центр «ВНИИМЕТМАШ им. А. И. Целикова». – М., 2004. – С. 373–376.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АЛЮМИНИЕВО-ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ

С. В. Беляев, И. Ю. Губанов, Р. Е. Соколов, И. Ю. Маслов

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

При исследовании и моделировании процессов обработки металлов давлением необходимо знание функциональной зависимости сопротивления деформации пластической деформации (σ_s), характеризующей реологическое поведение деформируемого металлического материала, от степени, скорости и температуры деформации. От ее достоверности в значительной мере зависит точность результатов моделирования и выбор рациональных режимов обработки.

Сотрудниками Сибирского федерального университета разработана серия сплавов системы алюминий-цирконий с содержанием циркония не более 1,0 % масс. При проектировании установки для их обработки с применением математического и компьютерного моделирования возникла необходимость в определении уравнения реологии. Поэтому целью данной работы явилось проведение исследования реологических характеристик алюминиево-циркониевого сплава АЦЕ-1 с содержанием циркония 0,15 % масс., для чего предложена методика определения сопротивления деформации по результатам опытов прямого прессования, и разработана установка для их реализации.

Для исследования сопротивления деформации новых алюминиевых сплавов с цирконием в качестве базового уравнения связи прочностных свойств с параметрами горячего деформирования вполне обоснован выбор следующей зависимости [1]:

$$\sigma_s = C\varepsilon^n \xi^m, \quad (1)$$

где C, n, m – реологические коэффициенты; $\varepsilon = \ln(\lambda)$ – степень деформации; $\xi = \varepsilon/t$ – скорость деформации, $с^{-1}$.

Сопротивление деформации определяли косвенным методом в результате измерения усилия прямого горячего прессования круглого прутка на испытательной машине LFM 400. Для нахождения величины сопротивления деформации воспользуемся научно обоснованной формулой полного усилия прессования, предложенной Л. И. Перлиным и уточненной М. З. Ерманком [2]:

$$P_П = R_M + T_M + T_K + T_П, \quad (2)$$

где R_M – усилие для осуществления основной деформации без учета трения; T_M – усилие для преодоления трения на боковой поверхности обжимающей части пластической зоны (ОЧПЗ); T_K – усилие для преодоления трения на боковой поверхности контейнера; $T_П$ –усилие для преодоления трения на поверхности калибрующего пояска матрицы.

Определяя усилия прессования на образцах с разной длиной заготовки при прочих равных условий, можно записать:

$$\Delta P_П = \pi D_K^2 \cdot \Delta\mu\sigma_T, \quad (3)$$

где $\Delta P_П = P_{П1} - P_{П2}$ – разность максимальных усилий, снятых с диаграммы для эксперимента 1 и 2 (рис. 1); D_K – диаметр контейнера; $\Delta L_П = L_{P1} - L_{P2}$ – разность длин распрессованной заготовки для эксперимента 1 и 2; μ – коэффициент трения.

Выражая сопротивление деформации из уравнения (3) получим:

$$\sigma_s = \frac{\Delta P_П}{\pi D_К \cdot \Delta L_Р \cdot \mu}. \quad (4)$$

Для определения сопротивления пластической деформации была сконструирована и изготовлена специальная установка на базе универсальной разрывной машины LFM-400, общий вид которой показан на рис. 2. Технические характеристики установки представлены в табл. 1. Управление экспериментом производили при помощи внешнего цифрового контроллера PCS 200 и персонального компьютера

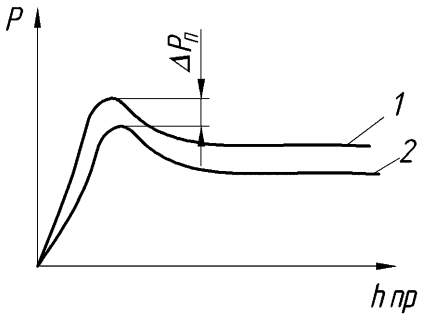


Рис. 1. Схема диаграммы «усилие – перемещение»

Рис. 2. Испытательная установка на базе универсальной разрывной машины LFM-400: 1 – универсальная разрывная машина; 2 – экспериментальная оснастка для горячего прессования; 3 – горизонтальная лабораторная муфельная печь LH 30/13; 4 – пульт управления

со специализированным программным обеспечением фирмы «Walter+Bai AG», Швейцария, осуществляющим программирование условий проведения испытаний, сбор и обработку получаемой информации.

Таблица 1

Основные технические характеристики установки

Наименование параметров	Единицы измерения	Значение
Номинальное усилие	кН	400
Мощность электродвигателя постоянного тока	кВт	1,0
Частота синхронизации измерения нагрузки и перемещения	Гц	400
Максимальная температура нагрева	°С	1350

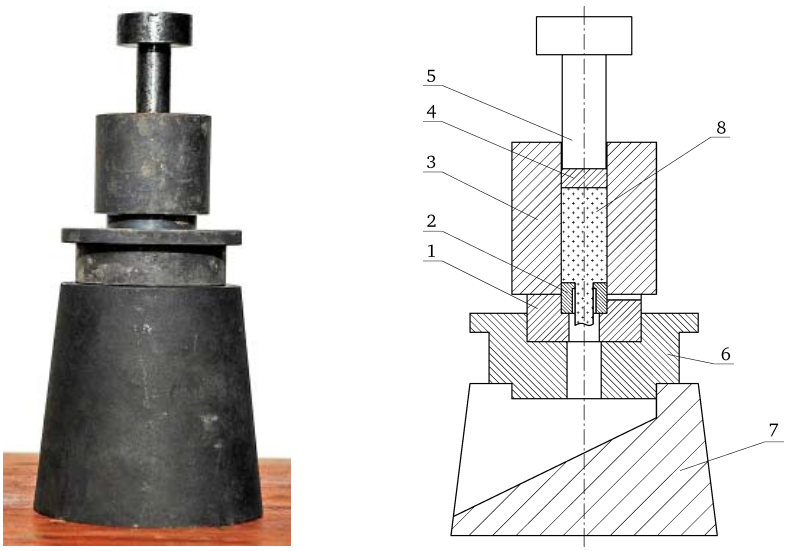
Спроектированная специализированная прессовая оснастка (рис. 3) состоит из прессового узла, включающего разъемную матрицу 2, установленную на матрицедержатель 1, контейнера 3, пресс-шайбы 4 и пресс-штемпеля 5. Конус 7 с основанием 6 предварительно устанавливается и центрируется на нижней плите разрывной машины.

Образцы для испытаний изготавливались из слитков с размерами ∅ 24×150 мм. Далее слитки разрезали на заготовки разной длины и обтачивали на токарном станке до диаметра 23,5 мм. Перед испытанием прессовый узел вместе с установленной в контейнер заготовкой 8 нагревали в муфельной печи до заданной температуры, которая контролировалась встроенным регулятором HT40AL с применением платинородий-платиновой термопары типа «S», обеспечивающей точность измерений ±1,0 °С. Для обеспечения необходимой вытяжки при прессовании применяли матрицы с диаметрами рабочего пояска 6,2; 7,6; 10,7 мм. Постоянную скорость перемещения пресс-штемпеля и его ход задавали с помощью управляющей программы.

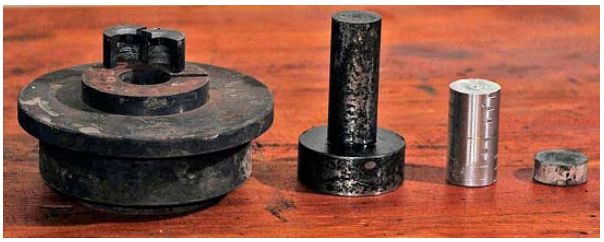
Далее прессовый узел устанавливали на испытательную машину и проводили прессование до заданной величины перемещения пресс-штемпеля в соответствии с предварительно запрограммированными правилами проведения эксперимента. По построенной диаграмме «усилие – перемещение» определяли максимальное усилие, соответствующее началу процесса прессования через канал матрицы. Точность определения усилия составляла ±0,5 кН.

Величину сопротивления деформации определяли по формуле (4). На каждую точку испытаний брали не менее трех образцов каждой длины. Результаты эксперимента в трехмерном виде представлены на рис. 4.

Полученные значения реологических коэффициентов сплава АЦЕ-1 приведены в таблице 2.



а) б)



в)

Рис. 3. Прессовый инструмент для проведения экспресс-анализа сопротивления деформации металла

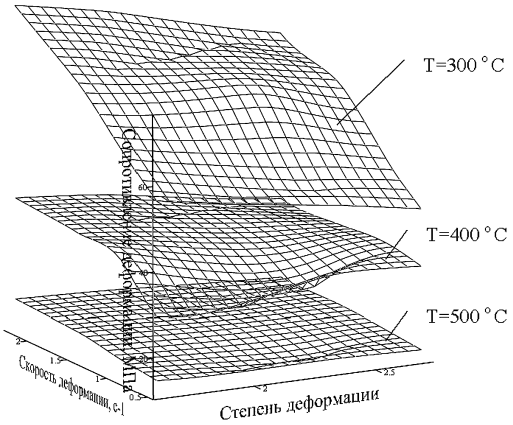


Рис. 4. Зависимость сопротивления металла пластической деформации от параметров горячего деформирования по результатам эксперимента горячего прессования литой заготовки из сплава АЦЕ-1

Талица 2

Реологические коэффициенты C, n, m для сплава АЦЕ-1 при температурах деформации

T, °C	Расчетные значения		
	C, МПа	*n*	*m*
300	80,42	-0,34765	0,31015
400	41,59	-0,29096	0,16685
500	17,74	-0,27377	0,11578

Рассчитанные коэффициенты C, n и m позволяют определять σ_s только при определенных температурах. Для исследуемого диапазона температур целесообразно определение зависимости вида $C = f_1(T)$, $n = f_2(T)$ и $m = f_3(T)$. Предложенные аппроксимирующие функции представлены на рис. 5.

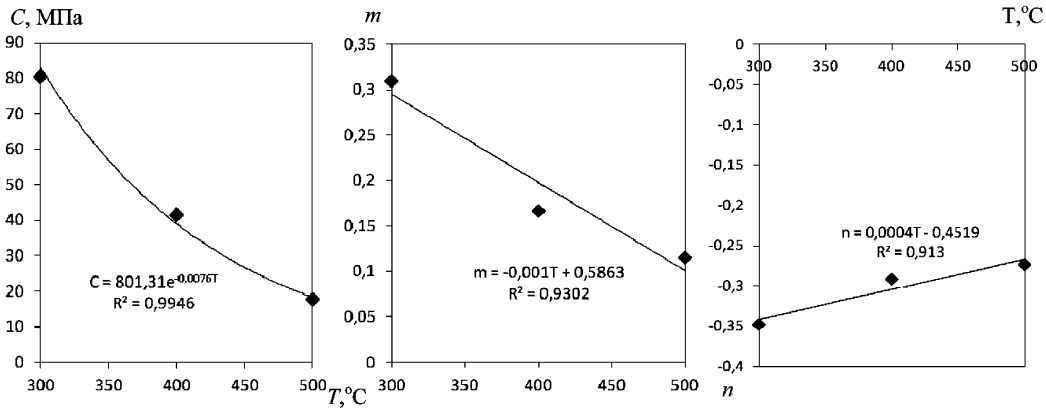


Рис. 5. Зависимость реологических коэффициентов C, n, m от температуры обработки сплава Al-0,15 %Zr

Подставляя рассчитанные зависимости C, n, и m (рис. 5) в уравнение (1), получим:

$$\sigma_s = 801{,}31e^{(-0{,}0076T)} \cdot \varepsilon^{(0{,}0004T-0{,}4519)} \cdot \dot{\xi}^{(-0{,}001T+0{,}5863)}. \quad (5)$$

Оценка определенной аналитической зависимости сопротивления металла деформации с данными эксперимента показала достаточную ее достоверность, при этом ошибка не превышает 6–8 %.

Уравнение реологии (5) алюминиевого сплава АЦЕ-1 позволяет определять сопротивление пластической деформации в требуемом диапазоне температур Т = 300–500 °С, степени ε = 1,6–2,1 и скорости деформации $\dot{\varepsilon}$ = 0,47–2,23 c^{-1} .

В ходе исследований были получены следующие результаты.

1. Разработана методика определения сопротивления деформации металла методом прямого прессования.

2. На базе испытательной машины разработана инструментальная наладка для определения сопротивления деформации алюминиевых сплавов при различных температурно-скоростных параметрах процесса прессования.

3. На основе современных методик сбора и обработки исходной информации получены коэффициенты уравнения (5) для расчета сопротивления деформации нового алюминиевого сплава АЦЕ-1.

4. Результаты исследований были использованы при моделировании процесса совмещенной прокатки-прессования алюминиевых сплавов на стадии разработки конструкции новой установки СЛИПП–2,5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Охрименко Я. М. Вывод уравнения связи свойств алюминиевых сплавов с параметрами горячего деформирования / Я. М. Охрименко, В. Н. Щерба, А. В. Недугов и др. // Цветные металлы. – 1983. – № 2. – С. 66–69.

2 Ерманок М. З. Прессование профилей из алюминиевых сплавов / М. З. Ерманок, В. И. Фейгин, Н. А. Сухоруков. – М.: Металлургия, 1977. – 264 с.

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ШТАМПОВКИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭФФЕКТА СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ

И. Л. Константинов, Ю. В. Горохов, И. О. Астрашабов

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

В ряду промышленных сплавов алюминиевые сплавы обладают уникальным комплексом эксплуатационных свойств, к которым следует отнести малую плотность, высокую удельную прочность в сочетании с высокой коррозионной стойкостью. В качестве конструкционных материалов в основном используют деформированные полуфабрикаты из алюминиевых сплавов, получаемые разными видами обработки металлов давлением. Эти сплавы находят широкое применение во многих областях промышленности, таких как самолето- и ракетостроение, кораблестроение, автомобилестроение, строительство и т. д. При этом детали, полученные объемной штамповкой, по физико-механическим свойствам превышают аналогичные детали, но изготовленные другими процессами обработки материалов. Эти преимущества проявляются в большей прочности при статических и динамических нагрузках, а также в более экономичном использовании металла. Штампованные детали при серийном производстве дешевле сварных, клепаных или обработанных на металлорежущих станках деталей. Среди них особый интерес представляют детали с развитым полотном, ребрами жесткости, резкими переходами сечений и другими подобными элементами. Получение таких деталей традиционными методами штамповки, особенно из средне- и высоколегированных сплавов, требует применения открытых штампов нескольких переходов штамповки, отличается большим объемом последующей механообработки и поэтому характеризуется низким коэффициентом использования металла и высоким значением коэффициента необрабатываемых поверхностей.

Детали, получаемые листовой штамповкой из алюминиевых сплавов, широко востребованы как в быту, так и в промышленности, особенно в авиастроении. Но если малолегированные сплавы характеризуются высокой технологичностью при листовой штамповке, то ряд распространенных сплавов, таких как Д16, В95, 1420 и др., при штамповке требуют специальной обработки: отжигов, закалок и других видов термообработки, которые усложняют технологический процесс и не всегда обеспечивают получения деталей сложной формы.

Эффективным фактором, способствующим значительному расширению диапазона деформируемости алюминиевых сплавов, является перевод металлов в состояние сверхпластичности. Устойчивый интерес к этому явлению, проявляемый специалистами в области штамповочного производства, объясняется тем, что деформационный ресурс металлов при переводе их в состояние сверхпластичности повышается во много раз (значения относительного удлинения составляют 10^2–10^3 $с^{-1}$), а сопротивление деформации снижается в несколько раз по сравнению с типичным поведением этих же сплавов при традиционных видах пластического деформирования.

Например, при объемной штамповке особенно привлекательным представляется использование эффекта сверхпластичности для получения из труднодеформируемых сплавов полуфабрикатов сложной формы, которые потребуют лишь минимальной доводки механической обработкой до готовой детали (обычно по сопрягаемым поверхностям). Другим направлением является использование данного эффекта для штамповки крупногабаритных полуфабрикатов, в том числе с большой площадью поверхности деформирования, что позволит значительно снижать усилия штамповки и переходить со штамповки на уникальных прессах на прессы значительно меньших усилий.

Что касается листовой штамповки, то в этом виде обработки металлов давлением эффект сверхпластичности позволяет получать детали со сложным рельефом за одну операцию на простой штамповой оснастке, а вместо деформирующего оборудования

применять сжатый инертный газ. Листовую штамповку металлов с использованием эффекта сверхпластичности принято называть сверхпластической формовкой (СПФ), т.к. аналогом для нее послужила формовка термопластов, а не традиционная штамповка металлов. На рис. 1 представлена схема одной из разновидностей СПФ – простая негативная формовка. При этом способе деформирования предварительно нагретая заготовка 1 помещается на матрицу 2, установленную на стол гидравлического пресса. Гравюра матрицы соответствует форме получаемой детали, и ее рельеф включает сложные для оформления элементы, обеспечивающие высокую жесткость деталей при эксплуатации: борта, подсечки, рифты, отбортованные и неотбортованные отверстия и пр. Поверхность матрицы нагрета до температуры СПФ, для чего под ней располагаются нагреватели. Для снижения тепловых потерь матрица изолируется асботермоселикатными плитами 4. Поверхность заготовки прижимается к плоскости матрицы с помощью прижима 3, закрепленного на ползуне пресса 5. В качестве деформирующей среды используется сжатый инертный газ (азот или аргон), который подается под прижим из баллона 6. Давление подаваемого газа, обычно от 0,1 до 1 МПа, варьируется регулятором 7, а усилие прижима контролируется с помощью пульта управления прессом 8. Штамповку детали со сложным рельефом ведут за одну операцию в течение обычно от 2–5 до 20 мин.

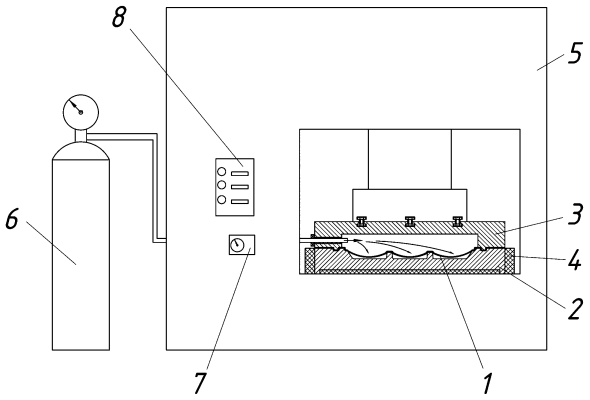


Рис. 1. Схема установки для СПФ:
1 – заготовка; 2 – матрица; 3 – прижим; 4 – теплоизоляционная плита; 5 – гидравлический пресс; 6 – баллон;
7 – регулятор давления газа; 8 – управление прессом

Как известно [1], перевод металлов в состояние сверхпластичности требует выполнения трех условий: заготовок с ультрамелкозернистой структурой, использования низких скоростей деформации (10^{-4}–10^{-2} $с^{-1}$), а также поддержания в течение всего процесса деформирования температуры выше 0,5 от температуры плавления (К). Выполнение последних двух условий обычно не представляет сложности и решается применением для штамповки тихоходных гидравлических прессов (объемная штамповка) или плавным регулированием подачи сжатого газа (формовка листов), а также использованием изотермического блока.

Что касается формирования в заготовке ультрамелкого зерна, то эта задача успешно решена для целого ряда алюминиевых сплавов, включающих как термически упрочняемые, так и термически неупрочняемые сплавы, но главным образом для листовых полуфабрикатов. Это связано с тем, что промышленные алюминиевые деформируемые сплавы имеют матричную структуру, и поэтому все известные схемы измельчения в них зерна основываются на обеспечении условий для протекания рекристаллизации из большого числа центров. Создания же большого числа центров рекристаллизации обычно добиваются большой степенью (более 80 %) холодной или теплой деформации. Если для листовых полуфабрикатов данная задача решается достаточно просто – путем прокатки, и необходимо лишь подобрать для конкретного сплава термодеформационные режимы прокатки и отжига-рекристаллизации, то для объемного полуфабриката равномерно продеформировать заготовку с большой степенью при низкой температуре или технически невыполнимо, или экономически нецелесообразно.

Исключения составляют объемные полуфабрикаты небольшого размера. Интенсивно развивающиеся в последнее время эффективные способы измельчения зерна, основанные на интенсивной пластической деформации [2], осуществляемой по двум схемам – кручение под гидростатическим давлением и равноканальное угловое прессование – пока достаточно сложны по технологии, применяемому оборудованию и оснастке, а кроме того, пригодны лишь для заготовок малого сечения (до нескольких десятков миллиметров). Однако установлено, что даже использование режимов СПД для крупногабаритных объемных заготовок с обычной структурой позволяет резко повысить деформируемость сплавов. Этот способ деформирования, в отличие от деформирования в состоянии сверхпластичности, называют деформированием в режимах сверхпластичности или объемной изотермической штамповкой [3].

Разработка технологических процессов штамповки является достаточно трудоемкой задачей, которая требует точных расчетов, опробований, доводок, и позволяет достигать результата только после длительного времени. Иногда такая работа не приносит положительного результата. С этой точки зрения повысить результативность этой работы позволяет компьютерное моделирование, которое значительно сокращает саму процедуру проектирования и дает возможность на разных этапах проектирования последовательно устранять ложные направления работ.

В последние годы для проектирования процессов горячей обработки давлением, вчастности и для штамповочного производства, широко используются компьютерные программы, основанные на методе конечных элементов, такие как QFORM, DEFORM и другие. При подготовке данных для моделирования по этим программам необходимы сведения о сопротивлении деформации материала заготовки, характеристиках применяемой смазки, а также технических параметрах деформирующего оборудования.

Так, в работе [4] приведены результаты компьютерного моделирования сверхпластической формовки оболочек из алюминиевого сплава 1570. Авторами работы для моделирования процесса СПФ оболочек, имеющих форму купола, с помощью программы SolidWorks были получены трехмерные модели штампового блока и инструмента, которые затем вводили в препроцессор компьютерной вычислительной системы конечно-элементарного моделирования в виде файлов в качестве исходной геометрической 3 D-модели.

В препроцессоре также задавали геометрическую модель заготовки, которую разбивали на конечные элементы. После этого задавали режим деформирования через отверстие матрицы, варьируя давление деформирования. Для задания реологических свойств материала использовали экспериментально полученные зависимости эффективных напряжений от степени и скорости деформации. В результате исследований было получено количественное описание основных стадий формоизменения, кинематические и геометрические параметры формуемых оболочек, а также имелась возможность контролировать скоростной и силовой режимы сверхпластичности в процессе формоизменения заготовки.

Авторами настоящей работы было проведено компьютерное моделирование объемной изотермической штамповки сплава АМг6. Штампованная поковка представляла собой панель со сложным рельефом. При моделировании трехмерную модель поковки создавали с помощью программы SolidWorks (рис. 2).

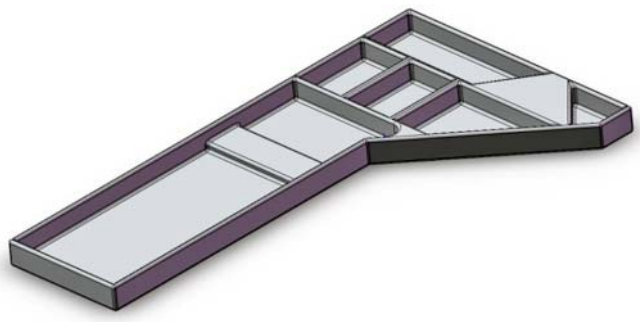
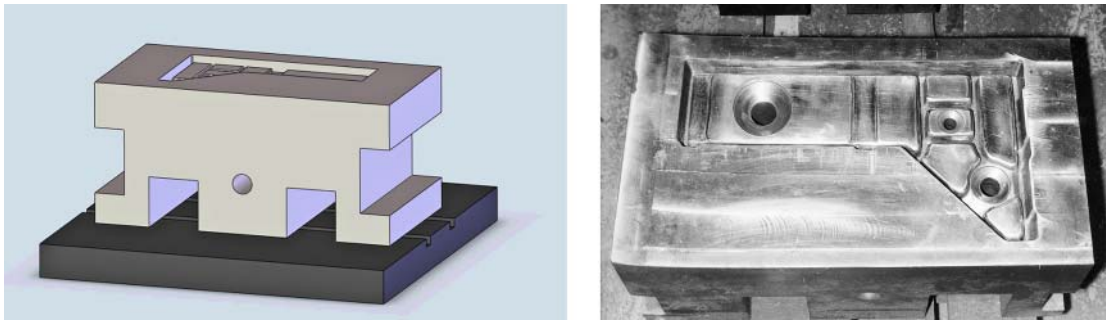


Рис. 2. Компьютерная модель штампованной поковки

Затем модель в виде файлов формата STL импортировали в препроцессор пакета программ DEFORM-3D, а также вводили параметры моделирования, в которые включали реологические свойства материала заготовки, условия трения, температурно-скоростные параметры штамповки. На выходе была получена сгенерированная база данных процесса штамповки, на основе которой формируется компьютерная модель штампового инструмента (рис. 3) и процесса штамповки.



а) б)

Рис. 3. Компьютерная модель (а) и матрица (б) для изотермической штамповки

Программа позволила поэтапно проследить формоизменение заготовки, например, прогнозировать то, на сколько повысится усилие деформирования при оформлении таких элементов, как тонкие ребра, углы и т. д. Эти результаты можно использовать для оптимизации процесса штамповки, например, на данной стадии штамповки деформирование следует проводить при пониженных скоростях деформации, отвечающих оптимальному интервалу скорости сверхпластической деформации. Программа позволяет также показывать в динамике картину изменения таких параметров процесса, как интенсивность скоростей и деформаций, распределение скоростей деформации и температуры по объему поковки и т. д., что также очень важно для своевременной корректировки технологического процесса штамповки.

Полученные компьютерным моделированием данные сравнили с реальным процессом изотермической штамповки этой же поковки [5]. Результаты сравнения показали адекватность полученной модели деформирования реальным условиям штамповки, как по характеру формоизменения, так и по энергосиловым характеристикам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новиков И. И., Портной В. К. Сверхпластичность сплавов с ультрамелким зерном. М., Металлургия, 1981. 168 с.

2. Добаткин С. В. Цветные металлы. 2011, № 5. С. 77–82.

3. Чумаченко Е. Н., Смирнов О. М., Цепин М. А. Сверхпластичность: материалы, теория, технологии. М.: КомКнига, 2005. – 320 с.

4. Нгуен Чыонг Ан, Цепин М. А., Апатов К. Ю., Коровкина А. В. Цветные металлы. 2009, № 1, С. 64–66.

5. Константинов И. Л., Белокопытов В. И., Горохов Ю. В., Катрюк В. П. Сб. материалов 7-й Международной науч. техн. конф. – ч. II. – Красноярск ИПК СФУ, 2009. С. 221–229.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ И РАЗРАБОТКА УСТРОЙСТВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАНКИ ИЗ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al-ПМ МЕТОДОМ СОВМЕЩЕННОЙ ПРОКАТКИ-ПРЕССОВАНИЯ

И. Ю. Губанов

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Алюминиевая катанка широко используется в кабельной промышленности для производства проводов и кабелей. Современная энергетика выдвигает повышенные требования к электротехническим проводниковым материалам: максимально высокая электропроводность; максимально высокая механическая прочность; небольшая погонная масса; устойчивость к высоким температурам; малые температурные удлинения; устойчивость к старению. Для их изготовления в отечественной промышленности применяют электротехнический алюминий (А5Е и А7Е) или низколегированные сплавы системы Al-Si-Mg (АД31, АД31Е, АВЕ и др.). Введение легирующих добавок кремния и магния позволяет увеличить прочностные характеристики, но существенно снижают электрическую проводимость. Применение сплава алюминия с цирконием (до 0,4%) позволяет повысить электропроводность, при этом сохраняется высокая прочность материала при повышенных температурах до 150°С. Традиционная технология изготовления электротехнической катанки на литейно-прокатных агрегатах связана с использованием энергоемкого и металлоемкого оборудования, кроме того, технология получения готовых изделий включает множество промежуточных технологических операций. Конкуренция в этой области привела к необходимости создания высокоэффективных интегрированных мини-производств, реализующих технологии получения изделий из цветных металлов непрерывным прессованием на основе совмещения процессов литья и обработки металлов давлением. Одним из таких направлений, которое развивает коллектив ученых института цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета, является создание новых металлургических технологий для получения пресс-изделий электротехнического назначения из новых алюминиевых сплавов с переходными металлами с использованием высокоэффективного оборудования.

Процесс совмещенной прокатки-прессования (СПП) основан на деформации длинномерной заготовки прямоугольного поперечного сечения в двухвалковом закрытом калибре, перекрытом на выходе матрицей. При этом матрица смещена от плоскости, проходящей через оси валков в направлении прокатки. Одним из преимуществ процесса СПП является высокий выход годного, но полностью избежать потерь металла не удается, т. к. часть металла выдавливается в зазор между валками и матрицей. Для обеспечения рационального зазора на контакте рабочих валков и матрицы требуется создание необходимого усилия прижима матрицы к валкам. Повышенные значения усилия прижима матрицы снижают стойкость инструмента и приводят к возрастанию энергозатрат. В противном случае, когда усилие прижима матрицы к валкам недостаточно, происходит выдавливание матрицы из калибра, интенсивно образуется заусенец из деформируемого металла повышенной толщины, что приводит к браку и снижению выхода годного. Поэтому выбор рационального зазора в калибре с учетом технологических и конструктивных параметров процесса СПП и разработка новых технических решений для его обеспечения являются актуальной задачей.

Процесс образования заусенца в калибре при СПП аналогичен процессу обратного прессования, в котором роль пресс-штемпеля выполняет матрица, а давление прессования создается за счет активных сил трения подвижными валками в калибре. В начальный момент времени заусенец будет образовываться в том случае, если удельное усилие прессования будет больше, чем удельное усилие при образовании самого заусенца. Для определения зависимости удельного усилия (1) при выдавливании заусенца из калибра прямоугольного сечения применена методика И. Л. Перлина [1],

вывод которого представлен в работе [2]:

$$\frac{p_{ЗС}}{\sigma_S} = 2\ln\lambda_{ЗС} + \frac{2\pi\lambda_{ЗС}\, l_{РП}/b_K}{1 + h_M/b_K + 2\Delta/b_K} - \sqrt{\lambda_{ЗС}} + \frac{(\lambda_{ЗС}-1)^{3/2}}{6\lambda_{ЗС}}, \qquad (1)$$

где $\lambda_{ЗС} = \frac{F_H}{F_{ЗС}} = \frac{F_H}{F_H - F_{ПР}}$ – вытяжка при выдавливании заусенца; $F_H = \frac{\pi D_H^2}{4}$ и $F_{ПР} = \frac{\pi d_K^2}{4}$ – площади поперечного сечения контейнера и пресс-штемпеля соответственно; $l_{ПР}$ – длина контакта матрицы с калибром; b_K – ширина калибра; h_M – высота матрицы. На рис. 1 представлены график относительного давления в начальный момент образования заусенца, полученный по формуле (1) – кривая 1, а также кривая 2 – изменение относительного давления прессования в зависимости от вытяжки прессования, которая изменялась в пределах $\lambda_{ПР}$ = 4–12, при прессовании прутка из алюминиевого сплава Al-0,15 %Zr на установке СПП. При этом калибр имел ширину b_K = 20 мм, высота матрицы составляла h_M = 22 мм, а длина контакта матрицы с калибром равнялась $l_{РП}$ = 20 мм. Кривая 3 – это изменение относительного давления при образовании заусенца, рассчитанное по формуле (1) и при длине контакта матрицы с калибром $l_{РП}$ = 6,0 мм.

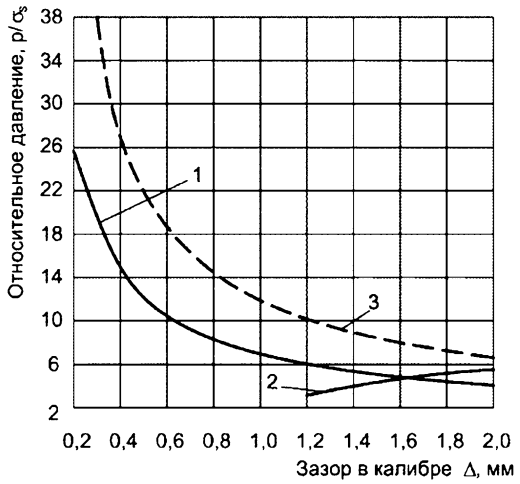


Рис. 1. Изменение относительного давления при выдавливании заусенца

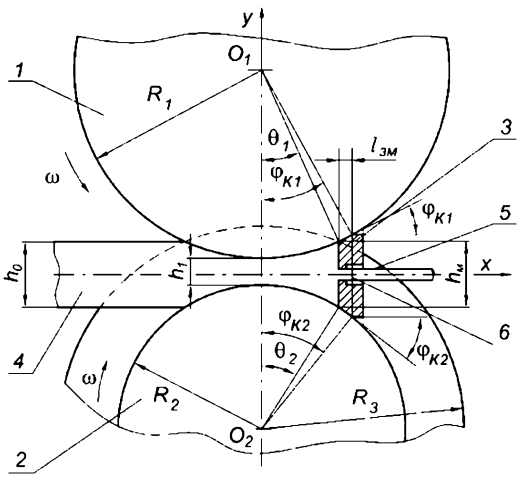


Рис. 2. Общий вид установки для совмещенной прокатки-прессования [3]: 1 – рабочий валок с выступом; 2 – рабочий валок с вырезом; 3 – матрица; 4 – заготовка; 5 – профиль; 6 – рабочий канал матрицы

Анализ графиков на рис. 1 показал, что увеличение длины контакта матрицы с калибром в два раза, также приводит к увеличению относительного давления для образования заусенца в 1,6÷1,8 раза. При этом деформируемый металл начинает преимущественно выдавливаться в зазор между валками и матрицей, чем через рабочее отверстие в матрице в профиль, если односторонний зазор превышает 0,8 мм. В этом случае удельное усилие прессования становится выше, чем относительное давление образования заусенца. Меньшая протяженность контакта между валками и матрицей может привести к перекосу последней в калибре, особенно при запуске процесса СПП. С учетом вышеизложенного рациональный односторонний зазор при СПП должен составлять $0{,}5 \le \Delta/2 \le 0{,}7$ мм.

Для выбора величины зазора, необходимого для реализации процесса СПП, предложена следующая методика.

1. Выбирается конструкция матричного узла.

2. Определяется протяженность контактной поверхности между подвижными валками и матрицей.

3. Для заданной поверхности контакта выбирается максимально возможный зазор с регламентируемой толщиной заусенца.

4. Определяется усилие образования заусенца с учетом истинного сопротивления деформации сплава Al-0,15 %Zr.

5. Определяется усилие выдавливания через канал матрицы.

6. Сопоставляется усилие прессование $P_{ПР}$ и усилие образования заусенца $P_{ЗС}$.

7. Если $P_{ПР} > P_{ЗС}$, то зазор уменьшают и повторяют расчет с п. 4.

8. При выполнении условия $P_{ПР} < P_{ЗС}$ рассчитанный зазор принимается в качестве технологического.

Для обеспечения рационального зазора при реализации процесса СПП было разработано устройство для непрерывной прокатки и прессования, защищенное патентом РФ № 102542 [3], где оригинальная конструкция матрицы позволяет во время эксплуатации обеспечивать назначенный конструктивно рабочий зазор и свести до минимума образование заусенца из деформируемого металла. Устройство работает следующим образом (рис. 2). Заготовка начальной высотой h_0 захватывается валками, деформируется до высоты h_1 в рабочем закрытом ящичном калибре прямоугольного сечения и выдавливается в виде профиля через рабочий канал матрицы, имеющей высоту рабочей плоскости матрицы $h_М$. Положение матрицы в рабочем калибре определяется центральными углами валков θ_1 и θ_2. При этом матрица выполнена в виде прямой трапецеидальной призмы, на заходной части которой на наклонных гранях выполнены вогнутые поверхности с радиусами закруглений, соответствующими радиусам валков, а в конце вогнутого участка наклонные грани располагаются по касательной к поверхности валков с углом наклона боковых граней, равным:

$$\varphi_{Ki} = \frac{l_{ЗМ}}{R_i} + \theta_i = \frac{l_{ЗМ} + \sqrt{(h_M - h_1)R_{ПР}}}{R_i}, \qquad (2)$$

где $l_{ЗМ}$ – длина заходной части матрицы с вогнутыми поверхностями; R_i – радиус i-го валка; θ_1 – центральный угол i-го валка положения матрицы; $h_М$ и h_1 – высота рабочей плоскости матрицы и рабочего зазора между валками соответственно; $R_{ПР} = \frac{2R_1R_2}{R_1 + R_2}$ – приведенный радиус валков.

Вогнутые поверхности с радиусами закруглений, соответствующими радиусам валков на заходной части матрицы $l_{ЗМ}$, обеспечивают равномерный назначенный конструктивно рабочий зазор на контактной поверхности валков и матрицы, что сводит до минимума образование заусенца из деформируемого металла. Расположение наклонных граней по касательной в конце вогнутого участка на заходной части матрицы обеспечивает параллельность рабочей плоскости матрицы к плоскости, проходящей через оси вращения валков, и исключает ее перекос во время работы.

Другим условием обеспечения рационального зазора на контакте рабочих валков и матрицы при реализации СПП является создание необходимого усилия прижима матрицы к валкам. Для определения усилия прижима матрицы к валкам рассмотрено равновесие матрицы во время установившегося процесса СПП (рис. 3).

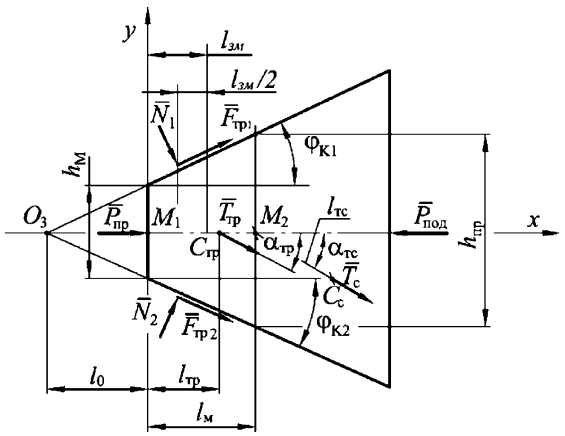


Рис. 3. Схема сил, действующих на матрицу во время реализации процесса СПП: $P_{ПР}$ – сила прессования при выдавливании профиля через канал матрицы; $P_{ПОД}$ – сила прижима матрицы к валкам; N_1 и N_2 – силы нормального давления на матрицу со стороны валков; $F_{ТР1}$ и $F_{ТР2}$ – силы трения на границе контакта матрицы и катающих радиусов валков; $T_{ТР}$, $T_С$ – силы трения на границе контакта матрицы и боковой поверхности валка с вырезом (с калибром)

Учитывая, что все силы, действующие на матрицу во время установившегося процесса СПП, находятся в одной вертикальной плоскости прокатки или расположены в параллельных ей плоскостях (контактные силы трения на боковой поверхности калибра и матрицы), то можно воспользоваться тремя уравнениями равновесия матрицы в плоскости относительно осей координат:

– горизонтальных составляющих сил:

$$\sum_{i=1}^{n} F_{ix} = P_{ПР} + F_{TP1}\cos\varphi_{K1} + N_1\sin\varphi_{K1} + F_{TP2}\cos\varphi_{K2} + N_2\sin\varphi_{K2} + T_{TP}\cos\alpha_{TP} + T_C\cos\alpha_{TC} - P_{ПОД} = 0, \quad (3)$$

– вертикальных составляющих сил:

$$\sum_{i=1}^{n} F_{iy} = N_2\cos\varphi_{K2} - F_{TP2}\sin\varphi_{K2} - N_1\cos\varphi_{K1} + F_{TP1}\sin\varphi_{K1} - T_{TP}\sin\alpha_{TP} - T_C\sin\alpha_{TC} = 0, \quad (4)$$

–моментов сил относительно точки O_3, которая будет находиться на пересечении прямых от боковых наклонных сторон матрицы и оси прокатки (ось x) и удалена от зеркала матрицы (точки M_1) на расстоянии $l_O = \frac{h_M}{4}(ctg\varphi_{K1} + ctg\varphi_{K2})$:

$$\sum_{i=1}^{n} m_{O_3}(F_i) = N_2\frac{l_0 + l_{ЗМ}}{\cos\varphi_{K2}} - N_1\frac{l_0 + l_{ЗМ}}{\cos\varphi_{K1}} - T_{TP}(l_0 + l_{TP})\sin\alpha_{TP} - T_C(l_M + l_O)\sin\alpha_{TC} = 0, \quad (5)$$

При расчете моментов сил N_1 и N_2 относительно точки O_3 допускали, что они приложены посередине участка $l_{ЗМ}$ на длине заходной части матрицы с вогнутыми поверхностями, и учитывали следующее соотношение:

$$l_{ЗМ} = l_{ЗМ1}\cos\varphi_{K1} = l_{ЗМ2}\cos\varphi_{K2}, \quad (6)$$

Анализ системы полученных уравнений (3), (4) и (5) показывает, что число неизвестных величин N_1, N_2, $P_{РОД}$ соответствует числу уравнений, т.е. задача является статически определимой.

Пусть силы трения на контакте валков с боковой поверхностью матрицы подчиняются закону Зибеля, тогда:

$$F_{TP1} = \frac{f_1\sigma_{S\theta}\, l_{ЗМ}\, b}{\cos\varphi_{K1}}, \quad F_{TP2} = \frac{f_2\sigma_{S\theta}\, l_{ЗМ}\, b}{\cos\varphi_{K2}}, \quad \tau_K = f_K\sigma_{S\theta}, \quad (7)$$

где b – ширина калибра.

Решая систему уравнений (3), (4) и (5), получим:

$$N_1 = \frac{\cos\varphi_{K1}}{\cos^2\varphi_{K1} - \cos^2\varphi_{K2}}\{\frac{\cos^2\varphi_{K2}}{1 + l_{ЗМ}/l_0}[T_{TP}(1 + \frac{l_{TP}}{l_0})\sin\alpha_{TP} + T_C(1 + \frac{l_M}{l_0})\sin\alpha_{TC}] - \frac{1}{2} \quad (8)$$

$$-0{,}5\,\sigma_{S\theta}\, l_{ЗМ}\, b(tg\varphi_{K2} - tg\varphi_{K1}) - T_{TP}\sin\alpha_{TP} - T_C\sin\alpha_{TC}\},$$

$$N_2 = N_1\frac{\cos\varphi_{K2}}{\cos\varphi_{K1}} + \frac{\cos\varphi_{K2}}{1 + l_{ЗМ}/l_0}[T_{TP}(1 + \frac{l_{TP}}{l_0})\sin\alpha_{TP} + T_C(1 + \frac{l_M}{l_0})\sin\alpha_{TC}], \quad (9)$$

$$P_{ПОД} = P_{ПР} + \sigma_{S\theta} l_{ЗМ} b + N_1\sin\varphi_{K1} + N_2\sin\varphi_{K2} + T_{TP}\cos\alpha_{TP} + T_C\cos\alpha_{TC}. \quad (10)$$

На рис. 4 представлены графики изменения относительных значений сил, действующих на матрицу во время СПП в зависимости от относительного удаления матрицы $L_\theta/L_{\theta ПРЕД}$ от оси, соединяющих центры валков. При этом установка СПП имеет следующие конструктивные параметры: радиусы валков R_1 = 236 мм, R_2 = 192 мм, R_3 = 230 мм. При этом калибр имел ширину b_K = 40 мм, зазор между валками при прокатке составлял h_1 = 20 мм. Во всех случаях диаметр получаемого прутка из алюминиевого сплава Al-0,15 %Zr был

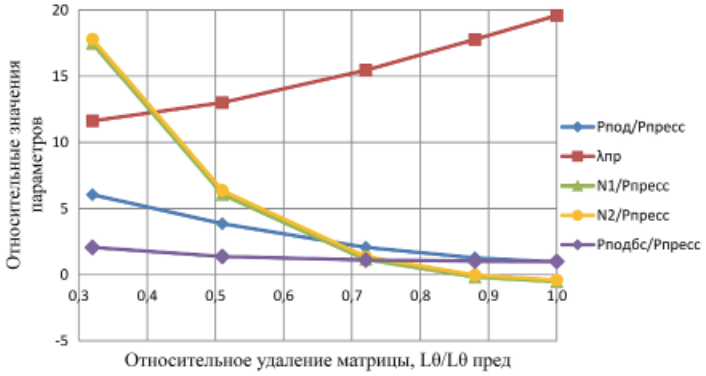


Рис. 4. Изменение относительных значений сил, действующих на матрицу во время СПП в зависимости от относительного удаления матрицы от оси, соединяющих центры валков

постоянным и равным $d_{ПР} = 9{,}5$ мм. Поэтому при удалении матрицы от оси, соединяющих центры валков, вытяжка при выдавливании прутка через матрицу увеличивалась в пределах $\lambda_{ПР} = 11{,}5–19{,}6$ вследствие раскрываемости калибра, что вызывало и рост усилия прессования. Длина заходной части матрицы $l_{ЗМ}$ с вогнутыми поверхностями во всех случаях принималась равной 4 мм.

Из графиков видно, что характер изменения данных величин в основном определяется конструктивными параметрами установки СПП.

Анализируя полученные результаты, можно отметить следующее.

1. Контактное давление N_2 со стороны валка 2 (с вырезом) всегда больше контактного давления N_1 со стороны валка 1 (с выступом), имеющего больший радиус. При соотношении радиусов $R_1 / R_2 = 1{,}23$ относительные значения N_2 / N_1 изменяются в пределах 1,05–1,2, а относительные значения $N_i / p_{пресс}$ в пределах 1,01–1,1, поэтому данные графики на рис. 4 практически совпали.

2. Контактные силы на наклонных боковых поверхностях матрицы N_1 и N_2 достигают максимального значения при расположении матрицы на оси, соединяющей центры валков, и значительно больше (в 17 раз) усилия прессования. Но по мере удаления матрицы от данной оси значение контактных сил уменьшается и при определенном положении матрицы становятся меньше усилия прессования.

3. При реализации процесса прокатки-прессования усилие прижима матрицы к валкам всегда должно быть по абсолютному значению больше усилия прессования.

4. С удалением матрицы от оси, соединяющих центры валков, относительное усилие прижима $P_{ПОД} / P_{ПРЕСС}$ уменьшается и изменяется в пределах от 2,00 до 1,01.

5. Для стабильной реализации процесса СПП, когда относительные значения параметров изменяются в пределах 1,5–2,0, относительное удаление матрицы от оси, соединяющих центры валков, должно находиться в диапазоне $L_\theta / L_{\theta ПРЕД} = 0{,}7–0{,}9$, что подтверждается результатами экспериментальных исследований.

По результатам исследований предложена следующая методика определения усилия прижима матрицы к валкам.

1. Определяются конструктивные и технологические параметры установки СПП.

2. Принимается уравнение реологии исследуемого сплава.

3. Для заданных конструктивных параметров и диапазона изменения технологических параметров рассчитывается изменение усилия выдавливания профиля в зависимости от удаления матрицы от оси валков.

4. Выбирают такое удаление матрицы, при котором контактные усилия не превышают усилия на матрицу более чем в 1,5 раза.

Предложенные решения нашли применение при проектировании опытно-промышленной установки по производству катанки, разрабатываемой в соответствии с договором Минобрнауки России № 13.G25.31.0083 по созданию высокотехнологичного производства по теме «Разработка технологии получения алюминиевых сплавов с редкоземельными, переходными металлами и высокоэффективного оборудования для производства электротехнической катанки».

ЛИТЕРАТУРА

1. Перлин И. Л. Теория прессования металлов / И. Л. Перлин, Л. Х. Райтбарг. – М.: Металлургия, 1977. – 448 с.

2. Выбор оптимальных зазоров в калибре при совмещенной прокатке-прессовании / С. В. Беляев, С. Б. Сидельников, И. Н. Довженко, И. Ю. Губанов, Д. С. Ворошилов // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. 2010. том. 3. № 4. С. 411–421.

3. Патент на полезную модель 102542 Российская Федерация, МПК[7] B21C 23/08. Устройство для непрерывной прокатки и прессования профилей / Беляев С. В., Сидельников С. Б., Довженко Н. Н. и др., заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет». – Заявл. 20.08.2010, опубл. 10.03.2011 г. Бюл. № 7.

РАЗДЕЛ IX

ПРОИЗВОДСТВО И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

ОСОБЕННОСТИ ВЫРАЩИВАНИЯ КРУПНОГАБАРИТНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНИЯ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

И. А. Каплунов

Тверской государственный университет, г. Тверь, Россия

Введение

Кристаллы германия для оптики используются для изготовления призм, фильтров, конденсоров, объективов, зеркал и других основных деталей приемо-передающих устройств наземного и космического применений, приборов ночного видения; известны применения германия в теплопеленгаторах, в системах навигации воздушных и космических аппаратов. Инфракрасные (ИК) системы наведения работают на минимальном угловом разрешении, а пассивная и активная пеленгация с их применением значительно превышает точность пеленгаторов в диапазоне радиоволн [1–3]. Германий обладает высоким пропусканием и малым значением коэффициента ослабления излучения в ИК-области, характеризуется механической прочностью, стабильностью оптических свойств в «окнах прозрачности» атмосферы при колебаниях климатических условий. Максимальная дальность действия приборов ночного видения прямо пропорциональна диаметру объектива, а температурная чувствительность (температурное разрешение) тепловизоров обратно пропорциональна площади объектива прибора, поэтому оптическое разрешение впрямую связано с площадью поперечного сечения используемых монокристаллов [1–3]. Расчеты, основанные на величине предельного разрешения атмосферы для размеров излучающих объектов с линейными размерами менее метра, подтверждают целесообразность использования оптики из германия диаметром до 400–600 мм.

Работы по выращиванию германия и изготовлению изделий на его основе, в том числе для оптики, в промышленных масштабах ведутся с середины прошлого века по настоящее время [2–12]. Данные о способах производства и о применении монокристаллов германия с большой площадью поперечного сечения за рубежом немногочисленны. В основном они сосредоточены в рекламных проспектах некоторых фирм. В начале производства германиевой оптики компаний Servo Corporation, Aga, Multic сообщали о производстве одно – и многоэлементных объективов из германия для ИК техники диаметром до 100–150 мм. Впоследствии данные фирм Silvania, Hoboken, Eagle-Picher Technologies' и других свидетельствовали о том, что за рубежом для оптических устройств использовались монокристаллы диаметрами до 300 мм, а большего размера – только поликристаллы. В настоящее время за рубежом кристаллы для германиевой оптики производят Umicore (Бельгия), PPM (Франция-Германия), GFI Advanced Technologies' (США), Crystran (Великобритания), Material-Technologie and Kristalle GmbH (Германия) [4, 5]. Наиболее крупный зарубежный производитель всей продукции из германия – Umicore (Бельгия) – предлагает в настоящее время монокристаллы германия для ИК-оптики диаметром до 350 мм.

В СССР работы по выращиванию монокристаллов германия для оптики были начаты в 70-х годах XX века. В начале 90-х годов уже выращивались монокристаллы диаметрами 400–500 мм и поликристаллы диаметром 620 мм [13, 14].

Выращивание крупногабаритных кристаллов германия для оптики

Кристаллы германия для инфракрасной оптики получают способами Чохральского, Степанова, Бриджмена, направленной кристаллизации и их разновидностями. Наиболее распространенным в технологии выращивания монокристаллов германия является метод Чохральского. Способ универсален: им можно выращивать кристаллы от минимальных размеров до крупногабаритных, он эффективен и производителен, позволяет выращивать монокристаллы с высокими характеристиками. Сложность

получения крупногабаритных монокристаллов связана с контролем устойчивого монокристаллического роста слитков, контролем поддержания диаметра большими загрузками исходного сырья.

Наиболее существенные значительные результаты были достигнуты при получении крупногабаритных оптических монокристаллов германия модернизированным способом Степанова на Запорожском титано-магниевом комбинате (Украина) и в Тверском государственном университете способом направленной кристаллизации.

По модернизированному способу Степанова (метод погружного вращающегося формообразователя) [15–18], выращивание монокристаллов производится путем кристаллизации на монокристаллический затравочный кристалл с использованием погружаемого в расплав формообразователя (выполненного в виде кольца или иной формы, отвечающей профилю выращиваемого слитка), который жестко крепится на шток вместе с затравочным кристаллом. На первом этапе в процессе роста от вращающегося вместе с формообразователем затравочного монокристалла без вытягивания формируется выращиваемый кристалл, который достигает формообразователя и приобретает задаваемую боковую поверхность. На втором этапе производится вытягивание монокристалла совместно с формообразователем в осевом направлении. Способ характеризуется высокими уровнями термических напряжений в слитках, которые приводят к значительной неоднородности показателя преломления в монокристаллах, используемых в инфракрасной оптике; снижению механической прочности. Однако, способ позволяет устойчиво получать монокристаллы большого диаметра.

Способ направленной кристаллизации, разработанный в Тверском государственном университете для выращивания оптического германия [19–20], и созданные на его основе технологии позволяют выращивать монокристаллы и поликристаллы германия плоской формы практически любых размеров и формы профиля. Сущность способа заключается в направленной кристаллизации расплава германия в графитовом тигле на монокристаллический затравочный кристалл. Формообразующим элементом, который придает требуемый профиль кристаллу, является сам тигель – его ограничивающие поверхности (дно и боковая часть). Конструкция теплового узла, выполненная из графита и включающая разборный тигель, систему теплоизолирующих экранов (донных, боковых, верхних), нагреватель, позволяет кристаллизовать весь объем расплава в тигле без возникновения напряжений в кристалле и без разрушения тигля.

Выращивание монокристаллов германия в форме диска способом направленной кристаллизации

Монокристаллы выращиваются в графитовом тепловом узле на модернизированной промышленной установке «Редмет». Исходным сырьем для получения монокристаллов является германий поликристаллический зонноочищенный. Затравочные кристаллы могут иметь кристаллографическую ориентацию <111>, <100>, <110>. В качестве защитной атмосферы используется либо вакуум $(4–9)\cdot10^{-4}$ мм рт. ст., либо аргон при избыточном давлении 1,1 атм. Лигатура (сурьма) добавляется путем помещения ее на исходную загрузку перед процессом расплавления. После расплавления с поверхности расплава специальным устройством (манипуляторного типа) удаляются шлаковые и графитовые загрязнения, попавшие в расплав с сырьевым германием и из графитовой оснастки.

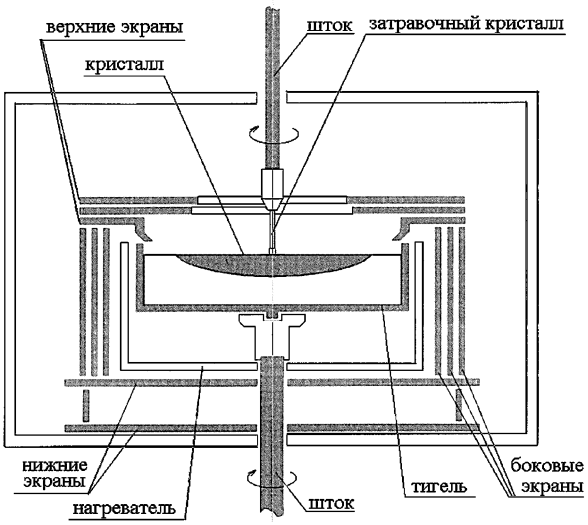


Рис. 1. Схема метода направленной кристаллизации [19]

Схема метода выращивания представлена на рис. 1. Выращивание монокристалла, согласно разработанной технологии, можно разделить

на два этапа – рост кристалла в радиальном направлении до стенок тигля и затем рост в осевом направлении до полной кристаллизации всего объема расплава. Решающим является первый этап, поскольку определяет структурное совершенство монокристалла.

Скорость роста монокристалла на помещаемую в расплав затравку зависит от переохлаждения расплава; кристаллизация происходит одновременно в радиальном и осевом направлении. Фронт кристаллизации (ФК) имеет выпуклую в расплав форму, и кривизна его поверхности зависит от соотношения осевого и радиального температурных градиентов в расплаве, которые определяют форму изотермических поверхностей в расплаве.

Температурные условия в системе выращивания определяются конструкцией теплового узла, расположения в нем тигля с расплавом, количеством расплава в тигле и кинетическими условиями процесса. Конструкция теплового узла (площади и геометрия верхних, боковых, донных экранов; геометрия нагревателя), характеризующая условия теплообмена в системе кристалл – расплав – окружающая среда, и относительное расположение тигля в нем являются решающими факторами, влияющими на совершенство растущего монокристалла.

Процесс разращивания монокристалла в радиальном направлении в общем случае может предполагать формирование формы торцевой верхней поверхности (на границе с окружающей средой) – полностью круглой, полностью ограненной или сочетать ограненные и округлые участки (рис. 2, 3). Известно, что наиболее совершенные в структурном отношении монокристаллы германия получаются при разращивании в условиях полного ограничения с торцевой поверхности кристалла (рис. 3). Трехфазная граница фронта кристаллизации (кристалл – расплав – окружающая среда) представляет из себя контур правильного многоугольника. Фронт кристаллизации, который находится в глубине расплава, имеет округлую ровную поверхность, которая задается изотермой кристаллизации, практически представляя собой поверхность шарового сегмента (рис. 4).

Разращивание монокристаллов в радиальном направлении в ограненном виде достигается в том случае, когда на фронте кристаллизации (можно говорить только об участке ФК, примыкающем к поверхности расплава по периметру слитка) присутствуют сформировавшиеся грани <111>. Условием, способствующим образованию граней, является наличие переохлаждения в расплаве, величина и протяженность которого в осевом направлении может быть различна; уровень переохлаждения задается согласно технологического режима.

Разращивание монокристалла в радиальном направлении может осуществляться в условиях небольшого переохлаждения расплава со скоростью роста 0,8–1,5 мм/мин., верхняя торцевая часть кристалла при этом круглая (или с наличием небольших по размеру участков выхода граней). Разращивание в условиях значительного переохлаждения расплава со скоростью роста 1,5–2,5 мм/мин происходит при ограненной верхней части кристалла.

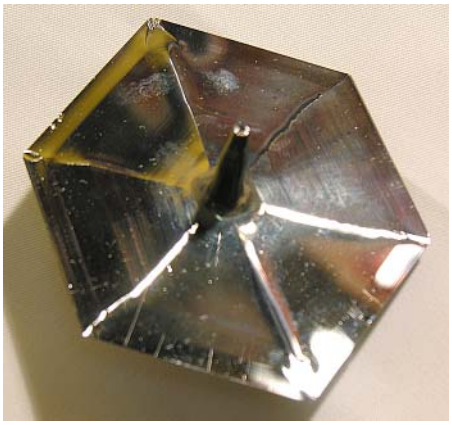


Рис. 2. Ограненный в торцевой части монокристалл германия с кристаллографической ориентацией <110>

Рис. 3. Верхняя часть выращенного монокристалла диаметром 160 мм кристаллографической ориентации <100> с сочетанием ограненных и округлых участков

Условием поддержания монокристаллического роста германия является, в первую очередь, обеспечение требуемого переохлаждения в расплаве. При медленных скоростях разращивания форма ФК округлая в глубине расплава и около поверхности, переохлаждение минимально и существует только непосредственно на ФК. Теплоотвод осуществляется строго через твердую фазу – через кристалл излучением вверх удаляется теплота кристаллизации и реализуется теплоотвод из расплава. Рост кристалла протекает с невысокими скоростями, поверхность ФК полностью шероховатая. При высоком переохлаждении трехфазная граница ФК полностью ограненная или сочетается с округлой. В таких условиях возможно инвертирование градиента температур с отводом тепла кристаллизации одновременно в твердую и жидкую фазы. Инвертирование направления теплопереноса не приводит к появлению структурных дефектов (поликристаллизации, двойников) для плоских граней {111}. Полностью ограненные с торцевой поверхности монокристаллы имеют выходы граней {111} (явных и неявных) на фронте кристаллизации вблизи поверхности расплава, размер граней обычно составляет 0,5–5,0 мм по ширине и зависит от величины переохлаждения и размеров кристалла (рис. 5). Теоретические оценки температурных полей в модельной ростовой системе и экспериментальные измерения температур и температурных градиентов позволяют высокоэффективно подбирать оптимальные технологические режимы выращивания. Типичные экспериментально измеренные радиальные градиенты температур во время выращивания для большинства основных технологических режимов составляют 150–180 $К \cdot м^{-1}$.

Рис. 4. Форма фронта кристаллизации монокристалла в процессе радиального

Рис. 5. Выходы граней {111} на фронте кристаллизации монокристалла германия кристаллографической ориентации <111>

Конструкционные особенности оснастки для выращивания монокристаллов

Представленный процесс выращивания может быть реализован с применением разных конструкций оснастки. На рис. 6 представлена одна из разновидностей конструкций оснастки для выращивания, которая представляет собой тигель (обычно круглой формы) с осесимметрично помещенным вовнутрь формообразователем в виде обечайки (круглой или иной формы, соответствующей боковой форме выращиваемого слитка). Формообразователь закрепляют, чтобы не было возможности его горизонтального или вертикального перемещения. Особенностью конструкции, обеспечивающей удаление расширяющегося при кристаллизации германия, является наличие отверстий в нижней части формообразователя. Расплав германия удерживается в тигле и не вытекает через отверстия из-за сил поверхностного натяжения

во время расплавления и проведения технологического процесса. В определенный момент, отвечающий полной кристаллизации верхней поверхности расплава, и при котором создается избыточное давление внутри расплава, часть расплава германия может перетекать в свободное пространство. Снижая температуру, можно обеспечить полное затвердевание расплава в формообразователе без его разрушения.

Оценка радиусов отверстий может быть выполнена следующим образом. На рис. 7 представлена половина разреза, проходящего через одно из отверстий в формообразователе, заполненном расплавом германия с начальной высотой h. Эта высота остается практически постоянной от момента расплавления до момента полной кристаллизации поверхности расплава. Величина максимального радиуса отверстия r_{max}, при котором расплав высотой h еще удерживается силами поверхностного натяжения и не вытекает из отверстия, находится из уравнения Жюпрена для высоты капиллярного поднятия (в нашем случае несмачивания-опускания) жидкости:

$$r_{max} = \frac{2\,\sigma_{ж-г}\left|\cos\theta_p\right|}{\rho_ж\, gh}, \qquad (1)$$

где θ_p – равновесный угол смачивания графита германием; g – ускорение свободного падения; $\rho_ж$ – плотность жидкой фазы; $\sigma_{ж\text{-}г}$ – поверхностное натяжение расплава на границе жидкость-газ.

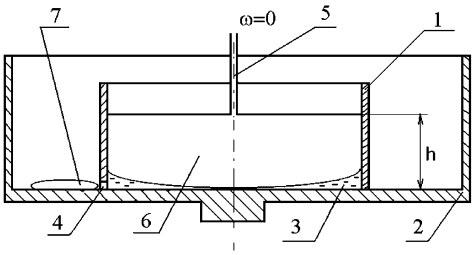


Рис. 6. Схема осуществления процесса кристаллизации: 1 – формообразователь; 2 – тигель; 3 – расплав; 4 – отверстия в формообразователе; 5 – затравочный кристалл; 6 – растущий кристалл; 7 – удаленный избыток расплава

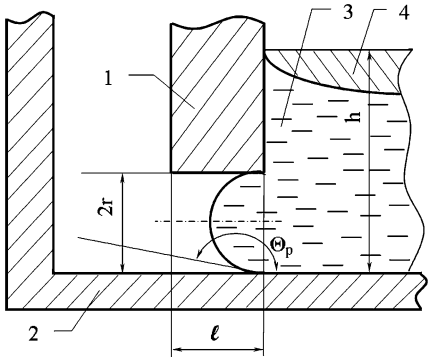


Рис. 7. К расчету максимальных радиусов отверстий в формообразователе: 1 – формообразователь; 2 – тигель; 3 – расплав германия; 4 – закристаллизованная часть расплава (кристалл)

Подставляя в формулу (1) значения констант, можно определить величину максимального радиуса отверстия r_{max} как

$$r_{max} = \frac{K}{h}, \qquad (2)$$

где К – постоянная, зависящая от свойств материала (для германия и графита в нашем случае К ~ 0,2 см^2); h – уровень расплава германия в формообразователе.

Количество отверстий и их взаимное расположение в формообразователе должно отвечать следующим требованиям: число отверстий должно быть минимально, но таким, чтобы общая площадь сечения отверстий обеспечивала вытекание расплава в ламинарном режиме, т. е. с достаточно низкой скоростью. При этом должны быть исключены рост давления, обусловленный силами вязкого трения и инерции, и такие гидродинамические эффекты, как разбрызгивание мелких капель на выходе из отверстий. Типичные размеры отверстий и их количество при выращивании монокристаллов германия диаметром 200–350 мм составляет 0,5–1,0 мм в диаметре и 12–18 штук.

Характеристики крупногабаритных монокристаллов германия

Важной задачей при выращивании крупногабаритных кристаллов германия является создание условий формирования слитка, при которых достигается однородность свойств кристаллов. К важнейшим характеристикам кристаллов германия,

применяемых в ИК-технике, относятся [21–25]: а) оптические – оптическое пропускание в диапазоне длин волн 2,5–12 мкм; величина рассеяния излучения в этом диапазоне; однородность показателя преломления; б) структурные – определяющие наличие и распределение дислокаций, малоугловых границ, линий скольжения; наличие поликристаллизации; в) механические свойства – наличие внутренних напряжений в кристаллах.

Оптическое пропускание в ИК-диапазоне и однородность пропускания по сечению кристаллов германия зависит в основном от наличия, концентрации и равномерности распределения легирующей примеси. Можно отметить преимущество выращивания крупногабаритных монокристаллов в кристаллографическом направлении <100>, а также положительное влияние отжига на оптические свойства крупногабаритных кристаллов германия.

Механические свойства кристаллов определяют возможность изготовления оптических деталей на их основе и накладывают ограничения на условия эксплуатации изделий. Механические свойства кристаллов могут косвенно характеризоваться величиной внутренних напряжений и величиной плотности дислокаций в них. Как установлено, типичная плотность дислокаций в крупногабаритных монокристаллах (более 200 мм) составляет для модернизированного способа Степанова на уровне 10^5 $см^{-2}$ и выше, для кристаллов, получаемых методом направленной кристаллизации – от 10^4 $см^{-2}$ и выше.

Структурное совершенство крупногабаритных монокристаллов германия также существенно зависит от наличия, количества и протяженности таких дефектов в них, как поликристаллические включения и блоки. На границах зерен в поликристаллических областях концентрируются примеси, на которых возможно поглощение излучения. Границы ослабляют проходящий поток излучения и приводят к наличию рассеяния. Это снижает эффективность применения материала в ИК-оптике, и поэтому использование монокристаллов со структурными дефектами, а тем более поликристаллов для изготовления деталей оптических систем, связанных с передачей и обработкой изображений, нежелательно. Получение крупногабаритных (особенно диаметрами более 200 мм) монокристаллов германия, полностью свободных от структурных несовершенств, представляет собой сложную задачу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Криксунов Л. З. Справочник по основам инфракрасной техники. М.: Советское радио, 1978. 400 с.

2. Криксунов Л. З. Приборы ночного видения. Киев: Техника, 1975. 216 с.

3. Левитин И. Б. Применение инфракрасной техники в народном хозяйстве. Л.: Энергоиздат, 1981. 264 С.

4. Наумов А. В. Мировой рынок германия и его перспективы // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2007. № 4. С. 32–40.

5. Наумов А. В. Обзор мирового рынка германия // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2003. № 4. С. 7–14.

6. Вильке К. –Т. Выращивание кристаллов. Л.: Недра, 1977. С. 359.

7. Gafni G., Azoulay M., Shiloh C. and ather. Large Diameter Germanium Single Crystals for Infrared Optics // Optical Engineering. 1989. V. 28. № 9. P. 1003–1007.

8. Azoulay M., Gafni G., Roth M. Seeled Growth in a Soft Lined Crusible: Application to Phosphorus Doped Optical Germanium Single Crystals // J. Crystal Growth. 1986. V. 79. P. 326–330.

9. Sagalowicz L., Clark W. A. T. A Theoretical and Experimental Study of Non-Perfect Grain Boundary Dislocations // Interface science. 1996. V. 4. P. 29–45.

10. Runyan W. K. Growth of Large Diameter Silicon and Germanium Single Crystals // J. Applied Physics. 1956. V. 27. № 12. P. 1562.

11. O`Connor J. R., Mc.Laughlin W. A. Growth of Silicon and Germanium Disks // J. Applied Physics. 1959. V. 29. № 2. P. 222.

12. Adams J. H., Thomas D. W. Germanium Products and Their Applications // Precious and rare metals technologies: Proc. of a symp. on precious and rare metals. Albugueque, 1988. P. 577–687.

13. Смирнов Ю. М., Каплунов И. А., Колесников А. И., Родионова Г. Е. Выращивание высокочистых крупногабаритных монокристаллов // Высокочистые вещества. 1990. № 6. С. 213–216.

14. Смирнов Ю. М., Каплунов И. А. Взаимодействие термических условий при росте монокристаллов германия с диаметрами до 600 мм // Физика кристаллизации. Тверь: ТвГУ, 1994. С. 21.

15. Антонов П. И., Затуловский Л. М., Костыгов А. С. и др. Получение профилированных монокристаллов и изделий способом Степанова. Л.: Наука, 1981. С. 133–175.

16. Дудник Е. П., Левинзон Д. И., Петрик А. Г. и др. Получение и исследование профилированных монокристаллов с большой площадью поперечного сечения // Изв. АН СССР. Сер. физическая. 1973. Т. 37. № 11. С. 2286–2287.

17. Критская Т. В., Карпенко А. В., Богомаз А. В. Тепловой узел ростовой камеры установки выращивания крупногабаритных кристаллов германия методом погружного вращающегося формообразователя // Металургія: наукові праці ЗДІА. 2009. Вип. 20. С. 83–91.

18. Трубицын Ю. В., Левинзон Д. И., Трубицын В. Ю. Полупроводниковые материалы на основе элементов IV группы // Складні системи і процеси. 2007. № 1. С. 18–37.

19. Каплунов И. А., Смирнов Ю. М., Долматов А. Б., Колесников А. И. Монокристаллы германия для инфракрасной техники: выращивание, дефекты структуры и оптические характеристики // Перспективные материалы. 2003. № 4. С. 35–41.

20. Смирнов Ю. М., Каплунов И. А Монокристаллы германия для инфракрасной техники // Материаловедение. 2004. № 5. С. 48–52.

21. Каплунов И. А., Колесников А. И. Влияние характеристик германия на рассеяние ИК излучения // Поверхность. 2002. № 2. С. 14–19.

22. Каплунов И. А., Колесников А. И., Скоков К. П., Гречишкин Р. М., Седова Л. В., Третьяков С. А. Связь между механическими напряжениями и оптическими аномалиями в германии и парателлурите // Оптический журнал. 2005. Т. 72. № 7. С. 85–89.

23. Каплунов И. А., Колесников А. И., Шайович С. Л., Талызин И. В. Рассеяние света монокристаллами германия и парателлурита // Оптический журнал. 2005. Т. 72. № 3. С. 51–56.

24. Каплунов И. А., Смирнов Ю. М., Колесников А. И. Оптическая прозрачность кристаллического германия // Оптический журнал. 2005. Т. 72. № 2. С. 61–68.

25. Каплунов И. А. Внутренние напряжения и дислокационная структура крупногабаритных монокристаллов германия для инфракрасной оптики // Оптический журнал. 2006. Т. 73. № 2. С. 85–91.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Л. А. Иртюго, Л. Т. Денисова, В. М. Денисов, Л. Г. Чумилина

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Монокристаллы сложных оксидных соединений используются в электронной технике в качестве подложек для запоминающих устройств с цилиндрическими магнитными доменами, активного рабочего тела в квантовых генераторах и др. Соединения на основе оксида висмута обладают целым рядом уникальных свойств, что делает их перспективными для практического применения.

Несмотря на прикладную значимость сложных оксидных соединений и большого количества работ, связанных с изучением их физических и оптических свойств, в литературе имеется ограниченное число публикаций, посвященных изучению их термодинамических свойств. Отсутствие информации о величинах температурной зависимости теплоемкости, необходимой для проведения термодинамических и теплофизических расчетов, не позволяет оптимизировать условия синтеза сложных оксидных соединений, образующихся по перитектическим реакциям, а также имеющих очень высокие температуры плавления.

Измерение теплоемкости Bi_2CuO_4, $BiFeO_3$, $GaFeO_3$, $BaFe_{11}O_{19}$, $Y_{2,93}Ho_{0,07}Fe_5O_{12}$, $Bi_{12}[Bi_{0,67}Zn_{0,33}]O_{19,33}$ проводили в платиновых тиглях на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH).

В качестве примера на рис. 1, 2 приведены полученные данные по влиянию температуры на молярную теплоемкость $GaFeO_3$ и $Bi_{12}[Bi_{0,67}Zn_{0,33}]O_{19,33}$. Из представленных результатов следует, что с ростом температуры полученные значения C_p закономерно увеличиваются. Для исследованных оксидов они могут быть представлены в виде уравнения Майера-Келли $C_p = a + bT - cT^{-2}$ ((Дж/ (моль · К):

– Bi_2CuO_4 (298–950 К)
$$C_p = 155{,}74 + 30{,}10 \cdot 10^{-3}T - 3{,}85 \cdot 10^{5}T^{-2}; \quad (1)$$
– $BiFeO_3$ (298–510 К)
$$C_p = 141{,}12 + 1{,}41 \cdot 10^{-3}T - 23{,}09 \cdot 10^{5}T^{-2}; \quad (2)$$
– $GaFeO_3$ (330–900 К)
$$C_p = 118{,}46 + 14{,}50 \cdot 10^{-3}T - 11{,}56 \cdot 10^{5}T^{-2}; \quad (3)$$
– $BaFe_{11}O_{19}$ (350–478 К)
$$C_p = 884{,}23 + 0{,}10 \cdot 10^{-3}T - 119{,}44 \cdot 10^{5}T^{-2}: \quad (4)$$
– $Y_{2,93}Ho_{0,07}Fe_5O_{12}$ (340–464 К)
$$C_p = 533{,}57 + 5{,}12 \cdot 10^{-3}T - 67{,}49 \cdot 10^{5}T^{-2}; \quad (5)$$
– $Bi_{12}[Bi_{0,67}Zn_{0,33}]O_{19,33}$ (446–939 К)
$$C_p = 726{,}54 + 155{,}78 \cdot 10^{-3}T \quad (6)$$

На основании этих данных по известным термодинамическим уравнениям $\Delta H = \int C_p(T)dT$ и $\Delta S = \int C_p(T)dT/T$ были рассчитаны термодинамические функции.

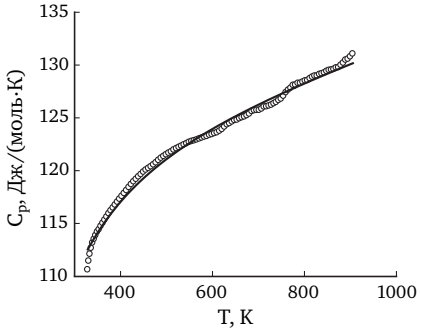


Рис. 1. Зависимость теплоемкости $GaFeO_3$ от температуры

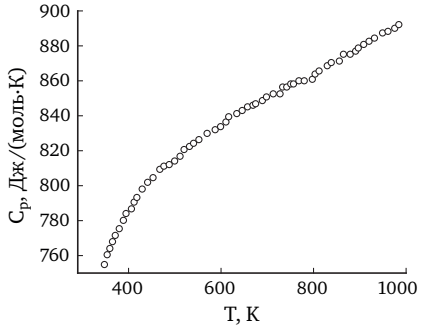


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости $Bi_{12}[Bi_{0,67}Zn_{0,33}]O_{19,3}$

КОНТАКТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАСПЛАВОВ Bi_2O_3–B_2O_3 С ЗОЛОТОМ И СЕРЕБРОМ

Л. Т. Денисова, О. В. Кучумова, В. М. Денисов

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Бораты висмута привлекают к себе внимание исследователей благодаря своим физико-химическим свойствам. Они могут быть использованы в качестве нелинейно-оптической среды для ультрафиолетовых лазеров. Получение таких материалов осложнено высокой вязкостью, расслоением и, что особенно важно, растворением платиновых тиглей. Для поиска новых тигельных материалов исследовано контактное взаимодействие расплавов Bi_2O_3–B_2O_3 с золотом и серебром от состава расплавов и температуры.

Равновесная диаграмма состояния системы Bi_2O_3–B_2O_3 характеризуется наличием пяти соединений $Bi_{24}B_2O_{39}$, $Bi_4B_2O_9$, $Bi_3B_5O_{12}$, BiB_3O_6, $Bi_2B_8O_{15}$, в то время как фазовая диаграмма метастабильных состояний характеризуется всего двумя соединениями $5Bi_2O_3 : 3B_2O_3$ и $1Bi_2O_3 : 1B_2O_3$. Учитывая это, было исследовано смачивание Au и Ag расплавами 18,5 (e_1) и 43,5 (e_2) мол. % B_2O_3 (эвтектические составы), $Bi_4B_2O_9$, $BiBO_3$, $Bi_3B_5O_{12}$ и BiB_3O_6.

На рис. 1 приведены данные по смачиванию Ag расплавом e_1 при своей температуре плавления. Видно, что при $\tau > 800$ с значением Θ не изменяются. Принимая последние значения Θ за равновесные, было изучено влияние температуры на смачивание Ag этими расплавами. Эти результаты показаны на рис. 2.

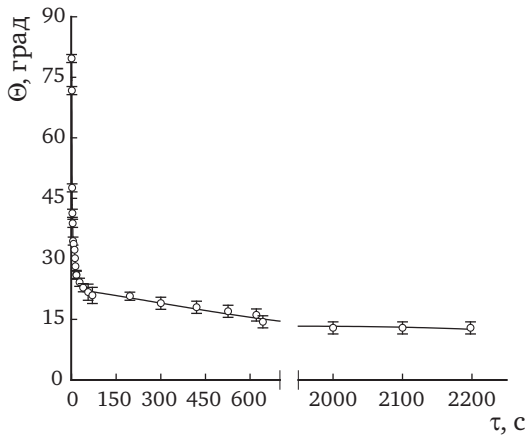


Рис. 1. Смачивание Ag расплавом Bi_2O_3 + 18,5 мол.% B_2O_3

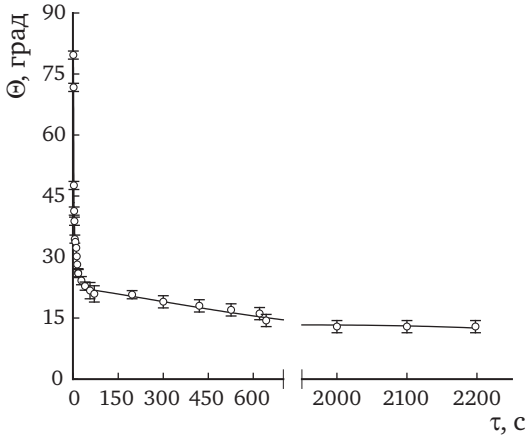


Рис. 2. Влияние температуры на смачивание (*1*) и работу адгезии (*2*) в системе (Bi_2O_3 + 18,5 мол. % B_2O_3) – Ag

Можно отметить, что Θ в некотором интервале температур практически не изменяются, тогда как при $T > 980$ К наблюдается сильное изменение краевых углов смачивания с ростом температуры.

С использованием литературных данных по поверхностному натяжению σ расплавов Bi_2O_3–B_2O_3 по уравнению Юнга-Дюпре

$$W_a = \sigma (1 + \cos\Theta), \quad (1)$$

рассчитана работа адгезии W_a. Эти результаты показаны на рис. 2. Видно, что с ростом температуры значения W_a в данной системе меняются довольно сложным образом. Для определения характера взаимодействия между исследованными расплавами и подложкой из Ag были рассчитаны значения молярной работы адгезии W_μ

по следующему уравнению

$$W_\mu = W_a \left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} N_A^{1/3}, \quad (2)$$

где M и d – молекулярный вес и плотность твердого тела соответственно, N_a – число Авогадро. Из полученных данных следует, что молярная работа адгезии к серебру в исследованном интервале температур практически не изменяется и равна 18 кДж/моль.

В качестве примера на рис. 3 показана кинетика растекания $Bi_4B_2O_9$ по серебру при 948 и 1008 К. Подобные результаты получены и при других температурах.

Исследование контактного взаимодействия расплавов e_2, $BiBO_3$, $Bi_3B_5O_{12}$ и BiB_3O_6 с серебром показало, что в этом случае уже при своей температуре плавления равновесные краевые углы смачивания не образуются, и происходит практически полное растекание. Во всех случаях в первый момент времени начальные значения краевых углов изменяются во времени достаточно быстро, а затем наблюдается длительное растекание. Такой вид зависимости $\Theta = f(\tau)$ обычно связывают с вязкостным режимом. В этом случае растекание происходит не при постоянном усилии на периметре смачивания $\Delta\sigma$, как это часто принимается, а при переменном, т.е.

$$\Delta\sigma = \sigma(\cos\Theta_o - \cos\Theta), \quad (3)$$

где Θ_o – угол смачивания подложки, Θ – контактный угол в момент времени τ.

Поскольку полное смачивание и положительный коэффициент растекания K_p

$$K_p = W_a - W_к = \sigma(\cos\Theta - 1), \quad (4)$$

где $W_к$ – работа когезии, означает, что

$$\sigma_{тг} > \sigma_{тж} + \sigma_{жг}, \quad (5)$$

где $\sigma_{тг}$, $\sigma_{тж}$, $\sigma_{жг}$ – поверхностные натяжения на границах раздела соответствующих фаз твердое тело–газ, твердое тело–жидкость и жидкость–газ.

В тоже время можно отметить, что хорошее смачивание в анализируемых системах может быть связано с низкими значениями поверхностного натяжения смачивающих расплавов.

При исследовании смачивания золота этими же расплавами установлено, что стационарные значения Θ устанавливаются в большем концентрационном интервале. Поэтому данный материал может быть рекомендован для получения монокристаллов целого ряда боратов висмута.

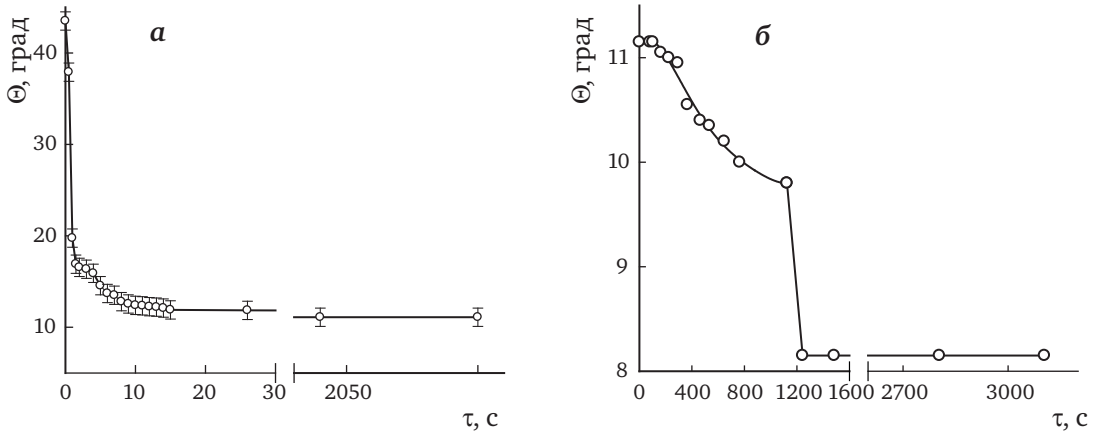


Рис. 3. Кинетика растекания $Bi_4B_2O_9$ по серебру: *а* – 948 К, *б* – 1008 К

ПОВЕДЕНИЕ КИСЛОРОДА В ГЕРМАНИИ

О. И. Подкопаев[1], Т. В. Кулаковская[1], А. Ф. Шиманский[2], А. М. Погодаев[2], Н. О. Молотковская[2]

[1] ОАО «Германий», г. Красноярск, Россия

[2] ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Методом ИК-Фурье спектрометрии определено содержание кислорода в монокристаллах германия, выращенных по методу Чохральского. Проведен термодинамический анализ процесса растворения в Ge остаточного кислорода, содержащегося в газовой фазе.

Введение

Монокристаллы германия с минимальным содержанием дефектов и примесей имеют колоссальную перспективу в связи с развитием полупроводниковых нанотехнологий. Они необходимы в фотовольтаике в качестве подложек для эпитаксиальных A^{III}–B^{V} оптико-электронных структур, которые требуются для изготовления солнечных элементов на основе систем GaInP/GaInAs/Ge, являющихся эффективными фотопреобразователями [1–3]. Особо чистый германий HPGe (High-Purity Germanium), или ОЧГ, необходим для производства радиационностойких фотоэлектрических детекторов, где требуются кристаллы с содержанием линейных дефектов порядка 100 $см^{-2}$ и концентрацией электрически активных примесей на уровне 10^{9}–10^{10} $см^{-3}$ [4, 5].

Структурное совершенство монокристаллов Ge и параметры полупроводниковых приборов, изготовленных на их основе, прежде всего, детекторов ионизирующих излучений, в значительной степени зависят от содержания примеси кислорода [O]. Современная технология получения монокристаллов германия должна обеспечивать низкую концентрацию [O] на уровне 10^{15} $см^{-3}$ [4, 6–8].

В связи с этим цель работы – исследование содержания кислорода в полупроводниковом германии, полученном в промышленных условиях, и термодинамический анализ взаимодействия остаточного кислорода, содержащегося в газовой фазе, с расплавом германия в процессе выращивания монокристаллов.

Методика эксперимента

Для проведения экспериментов по определению содержания кислорода в Ge применяли ИК-Фурье спектрометр Nicolet 380. Исследования проводили с использованием модернизированной оптической схемы приставки НПВО (нарушение полного внутреннего отражения) Smart Performer. Из оптической схемы приставки удаляли кристалл ZnSe и на его место устанавливали исследуемый образец, поверхность которого совмещалась с наконечником спектрометра. Такая методика измерений позволила исключить держатель образцов и исследовать кристаллы в широком диапазоне геометрических размеров, имеющие произвольную форму с соблюдением плоскопараллельности двух противоположных поверхностей. Регистрацию ИК-спектров производили в диапазоне 400–4000 $см^{-1}$, с разрешением 4 $см^{-1}$ и накоплением 16 спектров.

Концентрацию кислорода рассчитывали по известной формуле [6], скорректированной на длину хода луча в исследуемом образце

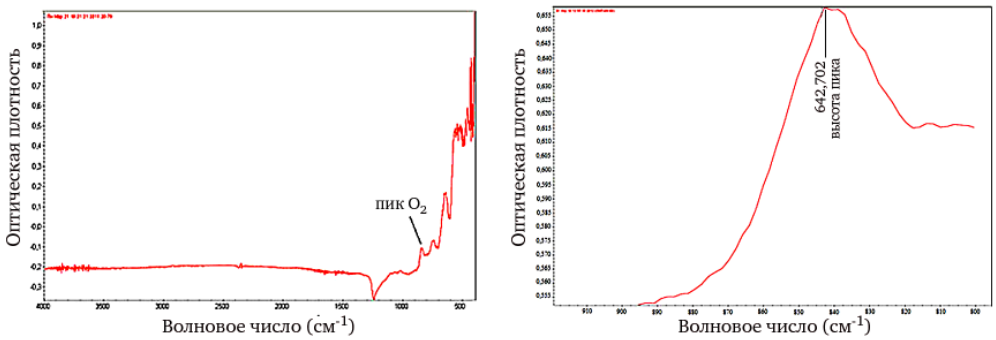
$$[O] = 1{,}05 \times 10^{17} \left(\frac{2{,}3 D \times \cos 10{,}08^{\circ}}{2d} \right), \quad (1)$$

где D – оптическая плотность, соответствующая «кислородному» пику; d – толщина образца; 10,08 ° – угол, под которым ИК–излучение проходит через кристалл германия.

Объектами исследования явились монокристаллические образцы германия оптического качества марки ГМО и особо чистого германия (ОЧГ), выращенные по методу Чохральского в среде азота, водорода либо аргона в промышленных условиях.

Результаты

На рис. 1 представлен типичный спектр поглощения образцов монокристаллического германия.



а *б*

Рис. 1. ИК-Фурье спектр монокристаллического образца германия:
а – в диапазоне 400–4000 см$^{-1}$; *б* – в диапазоне 900–800 см$^{-1}$

Концентрацию кислорода в кристаллах определяли по пику с волновым числом 842,780 см$^{-1}$, отвечающему, соответственно нашим данным [7], а также – авторов работы [9], колебаниям связи Ge–O при содержании $O_2 \le 10^{16}$ см$^{-3}$.

На основании проведенных исследований установлено, что в исследуемых кристаллах содержатся оптически активные атомы кислорода в количестве от $0{,}50 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$ до $1{,}10 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$. В связи с ужесточением в настоящее время требований к качеству полупроводникового германия проведем анализ взаимодействия остаточного кислорода с его расплавом в процессе выращивания монокристаллов и оценим возможность снижения в них концентрации [O], исходя из того, что эффективный коэффициент его распределения ≈ 1 [10].

Для этого рассчитаем по справочным данным [11] изменение стандартной энергии Гиббса реакций с участием германия и кислорода, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Изменение стандартной энергии Гиббса реакций с участием германия и кислорода

Температура, К	923	1073	1223	1363	1573
$2GeO = GeO_2 + Ge$ (2)					
ΔG^o_T, Дж	-128859	-94780	-43090	0	+59650
$GeO_2 = Ge + O_2$ (3)					
ΔG^o_T, Дж	+401350	+375540	+345630	+316800	+277640
$lgP_{O2\ (GeOn)}$ (атм)	-22,75	-18,21	-14,78	-12,16	-9,23
$2GeO_2 = 2GeO_{пар} + O_2$ (4)					
ΔG^o_T, Дж	–	–	+407296	+316980	+217980
$lgP_{O2\ (GeOn)}$ (атм)	–	–	-17,42	-12,16	-7,25
$2GeO = 2Ge + O_2$ (5)					
ΔG^o_T, Дж	–	–	+302540	+316620	+337290
$lgP_{O2\ (GeOn)}$ (атм)	–	–	-12,94	-12,15	-11,21

По приведенным в табл. 1 термодинамическим данным можно определить области устойчивости оксидов германия GeO_2 и GeO, которые представлены на рис. 2.

Из данных, приведенных на рис. 2, следует, что при кристаллизации Ge из расплава при температуре 1210 К ($T_{плGe}$) давление диссоциации оксида германия равно $P_{O_2(2GeO)} = 1{,}60 \cdot 10^{-15}$ или $1{,}60 \cdot 10^{-10}$ Па. Если парциальное давление кислорода в газовой фазе будет выше приведенной величины, германий будет окисляться с образованием второй фазы на основе GeO_2. При условии,

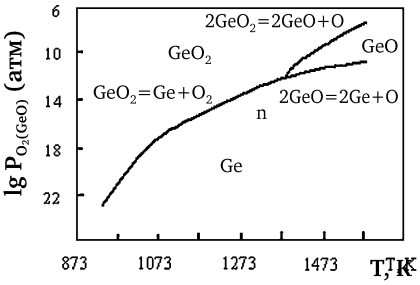


Рис. 2. Области устойчивости оксидов германия

что парциальное давление кислорода в газовой фазе будет меньше, образуется ненасыщенный раствор монооксида (низшего оксида) германия в расплаве. Необходимо отметить, что при растворении монооксида в расплаве германия он будет диссоциировать с образованием атомарного кислорода и последующим его внедрением в междоузлия растущего кристалла. Вследствие флуктуаций концентрации и температуры, особенно на поверхности вблизи фронта кристаллизации, возможно формирование в кристалле преципитатов и вторых фаз на основе GeO_2, являющихся источниками напряжений, искажения его структуры и образования дислокаций, на что указывают также авторы работы [4]. Для того, чтобы оценить вероятность выращивания малодислокационных кристаллов германия с низким содержанием кислорода, выведем уравнение взаимосвязи его концентрации в расплаве и давления O_2 в газовой фазе.

В ходе выращивания монокристалла германия температура расплава выше точки его плавления 1210 К на несколько градусов. Поэтому выполним термодинамический анализ взаимодействия O_2 с Ge при температуре 1223 К. Методом экстраполяции по литературным данным [11] определена растворимость кислорода в жидком германии при данной температуре. Она составляет ~ 0,2 ат.%, что соответствует мольной доле кислорода X_O, равной 0,002. Исходя из общих соображений, примем допущение, что из насыщенного раствора выделяется низший оксид германия (GeO), и его термодинамическая активность α_{GeO} равна 1. При малых концентрациях кислорода в германии без большой погрешности можно принять, что мольные доли кислорода и монооксида германия в расплаве равны, то есть $X_O = X_{GeO}$.

Поскольку термодинамическая активность оксида металла в областях растворимости систем Me–MeO является линейной функцией от концентрации оксида в расплаве, в нашем случае получаем

$$\alpha = \gamma_{GeO} \times X_{GeO}, \tag{6}$$

где γ_{GeO} – коэффициент термодинамической активности GeO.

Растворение монооксида германия приводит к возрастанию его активности в расплаве, и при насыщении раствора ($X_{GeO} = 0{,}002$) термодинамическая активность станет равной $\alpha_{GeO} = 1$.

С учетом выше сказанного, коэффициент термодинамической активности будет равен:

$$\gamma_{GeO} = 1/0{,}002 = 50.$$

Таким образом, уравнение (6) принимает вид:

$$\alpha_{GeO} = 500 \times X_{GeO}. \tag{7}$$

Монооксид германия диссоциирует по реакции (5), приведенной в табл. 1.

При термодинамических активностях монооксида германия и германия в реакции (5), равных единице, давление диссоциации монооксида при температуре выращивания монокристалла рассчитаем по уравнению стандартного химического сродства

$$\Delta G_T^o = -RT\ln P_{O_2(2GeO)}, \tag{8}$$

из которого следует, что

$$\ln P_{O_2(2GeO)} = -\frac{302540}{8{,}31 \times 1223} = -29{,}7683,$$

$$P_{O_2(2GeO)} = 1{,}18 \cdot 10^{-13}\ атм\ (1{,}10 \cdot 10^{-8}\ \text{Па}).$$

Для ненасыщенных растворов кислорода в германии выражение константы равновесия реакции (5) имеет вид:

$$K = \frac{P'_{O_2(2GeO)}}{\alpha^2_{GeO}} = P_{O_2(2GeO)} \text{ отсюда } P'_{O_2(2GeO)} = P_{O_2(2GeO)} \times \alpha^2_{GeO},$$

где $P'_{O_2(2GeO)}$ – давление кислорода над расплавом германия.

Таким образом, давление кислорода над расплавом при температуре 1223 К описывается уравнением

$$P'_{O_2(GeO)} = 1{,}18 \times 10^{-13} \left(500 \times X_{GeO}\right)^2 \quad \text{или} \quad P'_{O_2(2GeO)} = 2{,}95 \times 10^{-8} \times X^2_{GeO}. \tag{9}$$

Полученное уравнение (9) позволяет определить давление кислорода над ненасыщенным раствором кислорода в германии при 1223 К, исходя из его мольной доли в расплаве. Рассчитаем $P'_{O_2(2GeO)}$ над германием, содержащим O_2 в количестве, необходимом для получения кристаллов с его концентрацией в кристалле 10^{15} см$^{-3}$, или $2{,}28 \cdot 10^{-6}$ ат. % O]. Соответствующая мольная доля кислорода составляет $2{,}28 \cdot 10^{-8}$. Если концентрация кислорода в германии снижена до остаточного содержания $X_{[O]} = 2{,}28 \cdot 10^{-8}$, то при ранее принятом допущении $X_O = X_{GeO}$ давление $P'_{O_2(2GeO)}$ составит

$$P'_{O_2} = 2{,}95 \times 10^{-8} \left(2{,}28 \times 10^{-8}\right)^2 = 1{,}53 \times 10^{-23}\ атм\ (\sim 1{,}50 \cdot 10^{-18}\ \text{Па}) \qquad (11)$$

Таким образом, для достижения требуемой концентрации кислорода в германии 10^{15} см$^{-3}$ парциальное давление кислорода в газовой фазе должно быть ниже значения $1{,}53 \cdot 10^{-23}$ атм ($\sim 1{,}50 \cdot 10^{-18}$ Па).

Требуемое парциальное давление кислорода в среде выращивания монокристалла германия может быть достигнуто ее очисткой посредством высокотемпературного окисления в парах металла, имеющего высокое сродство к O_2, например, магния:

$$2MgO = 2Mg + O_2,\ \Delta G^0_{1173\,K} = +946990\ \text{Дж}.$$

Расчет по уравнению стандартного химического сродства приводит к значению парциального давления кислорода в газовой фазе над расплавом магния при температуре 1223 К, равному $2{,}46^{-45}$ атм. ($\sim 2{,}40 \cdot 10^{-40}$ Па), что является достаточным для получения монокристаллов германия требуемого качества.

Заключение

Для достижения низкой концентрации кислорода в германии порядка 10^{15} см$^{-3}$ парциальное давление кислорода в газовой фазе не должно превышать $1{,}53 \cdot 10^{-23}$ атм. ($\sim 1{,}53 \cdot 10^{-18}$ Па).

ЛИТЕРАТУРА

1. Rakwal D., Bamberg E. Slicing, cleaning and kerf analysis of germanium wafers machined by wire electrical discharge machining/ Journal of materials processing technology. 2009. P. 3740–3751.

2. Dimroth F., Kurtz S. High efficiency multijunction solar cells/ MRS Bull. 2007. 32 (3). P.230–235.

3. Luque A., Hegedus S. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering/ 1st ed. Wiley, New York. 2003. vol. 176. P. 223–225.

4. Claeys Cor L., Simoen E. Germanium-based technologies: from materials to devices / Elsevier, 2007. 449 p.

5. B. Depuydt, A. Theuwis, I. Romandic Germanium: From the first application of Czochralski crystal growth to large diameter dislocation-free wafers/ Materials Science in Semiconductor Processing. August-October 2006. V. 9. Issues 4–5. P. 437–443.

6. Taishi T., Ohno Y., Yonenaga I. Reduction of grown-in dislocation density in Ge Czochralski-grown from the B_2O_3-partially-covered melt/Journal of Crystal Growth. 2009. V. 311 Issue 22. P. 4615–4618.

7. Подкопаев О. И., Шиманский А. Ф., Бычков П. С., Вахрин В. В. Влияние содержания оптически активного кислорода на дефектную структуру монокристаллического германия / Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета имени академика М. Ф. Решетнева. 2012. Выпуск 1 (41). С. 129–132.

8. Кирьянова Т. В., Рябец А. Н., Левинзон Д. И. Свойства кислородсодержащего германия, легированного редкоземельными элементами/ Складні системи і процеси. 2003. № 2. С. 12–17.

9. K. Seref, I. Romandicb, A. Theuwisb Optical characterization of dislocation free Ge and GeOI wafers/ Materials Science in Semiconductor Processing 9. 2006. P. 753–758.

10. Денисов В. М., Истомин С. А., Подкопаев О. И. Германий, его соединения. Екатеринбург: РАН Уральское отделение института металлургии, 2002. 600 с.

11. Элиот Р. П. Структура двойных сплавов. Т. 2. М.: Металлургия, 1970. 474 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ РАСТВОРА В РАСПЛАВЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ФОСФАТОВ ВИСМУТА

Н. А. Бабицкий, В. П. Жереб, И. В. Кондратьев, Т. И. Корягина

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Ортофосфат бора BPO_4 обеспечивает высокую Li^+-ионную проводимость и является одним из самых перспективных твердых электролитов для литиевых аккумуляторов [1]. Существенным недостатком этого материала является необходимость относительно высоких температур для обеспечения ионного переноса. Для снижения температуры этого процесса изучаются возможности получения многокомпонентных оксидных фаз в системах, содержащих $BiPO_4$. Большой интерес для современной когерентной оптики, систем управления лазерным излучением представляют и другие сложные оксидные фазы, содержащие фосфаты и бораты висмута. Тройные бораты висмута с элементами I и II групп периодической системы являются также уникальными сцинтилляторами [2]. Во всех случаях для исследования кристаллической структуры и изучения физических свойств указанных фосфатов висмута требуется получать монокристаллы образующихся соединений. Это определило потребность в исследовании фазовых отношений в бинарных и многокомпонентных системах, содержащих оксиды висмута, бора и фосфора.

Фазовые отношения в системе Bi_2O_3-$BiPO_4$

Фазовые отношения в системе Bi_2O_3-$BiPO_4$ изучали с помощью дифференциально-термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) анализов [3, 4]. Предложенный в этих работах характер субсолидусных отношений на фазовых диаграммах стабильного и метастабильного равновесий определяли только по результатам ДТА. Применение высокотемпературного РФА позволило существенно изменить представления о фазовых взаимодействиях в этой системе [5, 6]. На рис. 1 показана полученная в [5] фазовая диаграмма системы Bi_2O_3-$BiPO_4$. Несмотря на ошибку в изображении геометрического образа эвтектического равновесия при 940 °C (выделено овальным пунктиром), а также не вполне точно определенный состав соединения 7 : 2 – $Bi_{14}P_4O_{31}$, уточненный в [7], характер субсолидусных отношений, представленный на этой диаграмме, достаточно хорошо соответствует имеющимся результатам ДТА.

Однако эвтектическая горизонталь, изображенная на этой диаграмме, указывает на равновесие четырех фаз, чего быть на диаграмме бинарной системы не может. Поэтому нами был выполнен синтез соединения 7:2, который проводили в твердой фазе из смесей компонентов стехиометрического состава, рассчитанных на P_2O_5. В процессе ступенчатого отжига была получена указанная фаза, идентифицированная с помощью РФА и ДТА.

По результатам ДТА было установлено, что это соединение плавится при T = 941 °C, а эвтектическое равновесие наблюдается при температуре 911 °C.

Таким образом, фаза 7:2 имеет ветвь кристаллизации, позволяющую получать кристаллы $Bi_{14}P_4O_{31}$ из раствора в расплаве эвтектики. Следует заметить, что полученные нами данные хорошо согласуются с результатами исследований, посвященных кристаллической структуре. Монокристаллы фазы $Bi_{14}P_4O_{31}$ получали спонтанной кристаллизацией расплава [7]. Для исследования большинства оптических и многих электрофизических характеристик этого соединения необходимы более крупные монокристаллы, поэтому нами была исследована возможность получения монокристалла этого соединения из раствора в расплаве системы Bi_2O_3–$BiPO_4$–BPO_4–B_2O_3 [1, 2].

Фазовые отношения в системе Bi_2O_3-$BiPO_4$-BPO_4-B_2O_3

Исследование системы Bi_2O_3–P_2O_5–B_2O_3 показало, что в области концентраций, ограниченных составами Bi_2O_3–$BiPO_4$–BPO_4–B_2O_3 (рис. 2), образуется, кроме соединения $Bi_{24}BPO_{40}$ со структурой силленита, тройная фаза состава Bi_4BPO_{10}, обозначенная далее χ. Поэтому для выращивания монокристаллов соединения $Bi_{14}P_4O_{31}$ были исследованы расплавы, состав которых лежал на разрезе (7–2) – χ.

Для выращивания монокристаллов оксидных соединений из расплава разработана, построена и опробована ростовая установка. Вращение штока с затравкой происходит со скоростями 2–60 об./мин., и скоростью вытягивания 0,035–2,3 мм/час. Установка обеспечивает выращивание кристаллов из расплава стехиометрического состава (метод Чохральского) и из раствора в расплаве. Выращивание выполняли из расплава, находящегося в платиновом тигле, намораживанием на платиновую проволочку с последующим выделением в процессе роста монокристаллического образца. Стабилизацию температуры при 850°С осуществляли с помощью терморегулятора с точностью ±0,2 град. Опираясь на экспериментально определенную зависимость температуры ликвидуса разреза $Bi_{14}P_4O_{31}$ – χ вблизи соединения $Bi_{14}P_4O_{31}$ и эмпирический подбор режима выращивания, были получены монокристаллы соединения $Bi_{14}P_4O_{31}$, фотографии которых показаны на рис. 3а. Результаты РФА порошка, полученного из выращенных монокристаллов, хорошо совпадает с результатами, приведенными в работе [7].

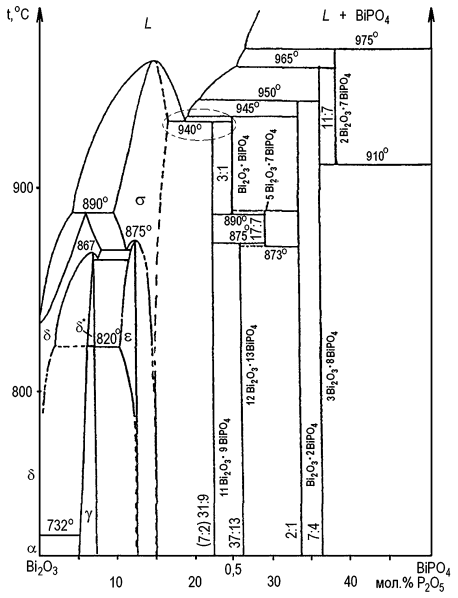


Рис. 1. Фазовые диаграмма системы Bi_2O_3–$BiPO_4$ по данным авторов работы [5]

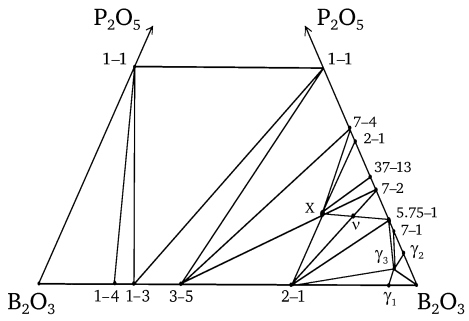
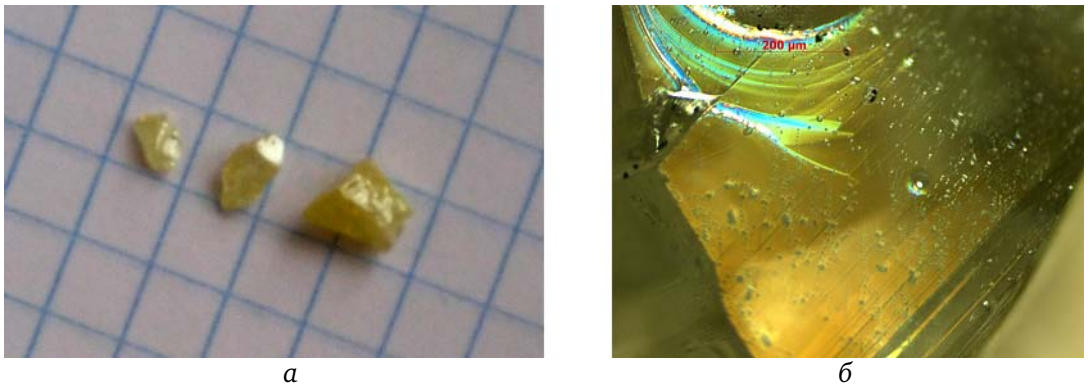


Рис. 2. Фазовые отношения в системе Bi_2O_3–B_2O_3–P_2O_5 при комнатной температуре



а *б*

Рис. 3. Фотография (*а*) полученных монокристаллов соединения $Bi_{14}P_4O_{31}$ и микрофотография (*б*) текстуры поверхности его фронта кристаллизации

По результатам локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА), выполненного с помощью энергодисперсионной системы растрового электронного микроскопа HITACHI TM-1000, в образце присутствуют (рис. 5), кроме неопределяемого

кислорода, только элементы висмут и фосфор в соотношении 3,9:96,1, что находится в хорошем соответствии с теоретическим отношением 4,07:95,93 для соединения с формулой $Bi_{14}P_4O_{31}$.

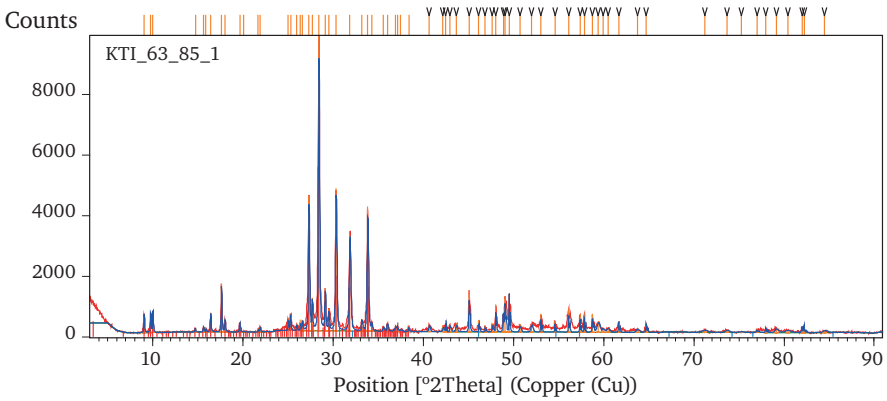
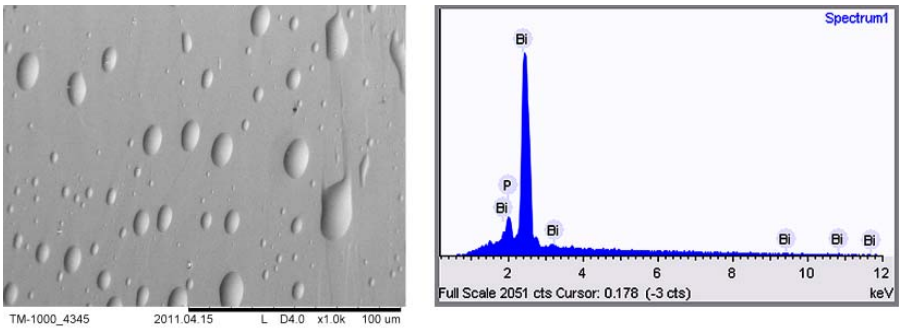


Рис. 4. Рентгенограмма порошка полученного монокристалла $Bi_{14}P_4O_{31}$



а *б*

Рис. 5 РЭМ – фотография морфологии поверхности фронта кристаллизации (а) и спектр элементного состава по данным ЛРСА (б)

Таким образом, были получены монокристаллы инконгруэнтно плавящегося фосфата висмута $Bi_{14}P_4O_{31}$ кристаллизацией из раствора в расплаве системы Bi_2O_3–$BiPO_4$–BPO_4–B_2O_3 размером до 7 мм, не содержащие примеси растворителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Skinner S. J., Laguna-Bercero M. A. Advanced Inorganic Materials for Solid Oxide Fuel Cells //Energy Materials. Edited by D. W. Bruce, D.O'Hare and R. I. Walton. N.– Y.: John Wiley & Sons, Ltd. 2011. – PP. 34–94.

2. Lee, S. L. Fluorite type oxide ion conductors of Bi_2O_3-M_2O_5 (M = P, As, V) / Lee Siew Ling – Universiti Teknologi Malaysia, 2008. –237 c.

3. Волков, В. В. Система Bi_2O_3–P_2O_5 / В. В. Волков, Л. А. Жереб, Ю. Ф. Каргин // Журнал неорганической химии. – 1983. – Т 28 № 4. – С 1002–1005.

4. Жереб В. П. Стабильное и метастабильное равновесия в системе Bi_2O_3 – $BiPO_4$ / В. П. Жереб, Ю. Ф. Каргин, Л. А. Жереб, В. А. Миронова, В. М. Скориков // Неорганические материалы. – 2003. – Т 39 № 8. – С. 1–4.

5. Wignacourt, J. P. New phases in Bi_2O_3- Bi_4PO_4 system. 1. Description of phase diagram. / J. P. Wignacourt, M. Drache, P. Conflant, J. C. Boivin // J. Chim. Phys. – 1991. – V. 88. – P. 1933–1938.

6. Wignacourt, J. P. New phases in Bi_2O_3- Bi_4PO_4 system. 2. Structure and electrical properties of sillenite type solid solution. / J. P. Wignacourt, M. Drache, P. Conflant, J. C. Boivin // J. Chim. Phys. – 1991. – V. 88. – P. 1939–1949.

7. Mauvy, F., Launay J. C., Darriet J. Synthesis, crystal structures and ionic conductivities of $Bi_{14}P_4O_{31}$ and $Bi_{50}V_4O_{85}$. Two members of the series $Bi_{18-4m}M_{4m}O_{27+4m}$ (M = P, V) related to the fluorite-type structure / F. Mauvy, J. C. Launay, J. Darriet // J. Solid State Chemistry. – 2005. – V.178, No. 6. – P. 2015–2023.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ОКСИДНЫХ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Н. А. Бабицкий, В. П. Жереб, Т. И. Корягина, С. Д. Кирик

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Интерес к оксиду висмута Bi_2O_3, двойным и многокомпонентным системам с его участием не ослабевает на протяжении уже многих лет, что связано с широким применением висмутсодержащих материалов (сцинтилляторы, ионные проводники, оптическиактивные кристаллы и др.) и с не меньшими перспективами дальнейшего расширения области применения (мультиферроики). Это во многом связано с уникальной кристаллографической активностью висмута, способностью к образованию большого количества структур, многие из которых имеют гомологические ряды, включающие огромное количество индивидуальных соединений (силлениты, фазы Ауривиллиуса). Бораты висмута – хорошо известные оптически активные кристаллы, стекла в этой системе также находят применение в оптике, что привлекло интерес к системе боратов висмута, и к настоящему времени вопросы, касающиеся фазовых отношений, себя уже исчерпали. Диаграмма состояния в стабильном равновесии была описана в [1], далее ее дополнили данные, касающиеся полиморфизма фазы BiB_3O_6 [3]. Диаграмма метастабильного равновесия описана в [2].

Фазовые отношения и стеклообразование в системе $Bi_2O_3 – B_2O_3 – P_2O_5$. Новые борофосфаты висмута

Фосфаты висмута исследованы не меньше [8–11, 13], их потенциальная применимость как материалов электронной техники не вызывает сомнений, имеются упоминания о применении кристаллов фосфатов висмута в лазерной технике.

В системе Bi_2O_3–$BiPO_4$, по различным данным, может существовать от 4 [10] до 11 [8] двойных оксидов. Такие явные противоречия можно объяснить, пожалуй, лишь особенностями синтеза, применяемыми разными авторами, и методами измерения. Обширный обзор, посвященный фазообразованию в системе Bi_2O_3–P_2O_5 и некоторых аналогичных системах, представлен в [11], при этом нельзя сказать, что экспериментальные данные внесли какую-либо ясность в характер фазовых отношений или в структурные особенности интересующих фаз. При таком обилии данных касающихся структуры и свойств оксидных фаз представлено всего три работы [9, 10, 13], посвященных исследованию фазовых отношений, результатом которых стало построение диаграммы состояния. В нашей работе мы будем опираться на вид диаграммы стабильного равновесия, построенной в [8] с некоторыми замечаниями относительно состава фаз, определенных в более поздних источниках. Кроме того, следует обратить внимание на ошибку, допущенную при построении диаграммы – наличие четырехфазного равновесия. Речь идет об эвтектической горизонтали (эвтектика при приблизительно 20 мол % P_2O_5, 930 °C), которая одновременно является перитектикой фазы состава $11Bi_2O_3$–$9BiPO_4$

При этом исследований, касающихся фазовых отношений в системе Bi_2O_3–B_2O_3–P_2O_5 проведено не так много. В [20, 21] исследовалась область концентрационного треугольника вблизи оксида висмута, обнаружен тройной оксид со структурой силленита. В [22] сообщается об обнаружении в системе Bi_2O_3–B_2O_3–P_2O_5 двух тройных соединений состава $Bi_{9.68}B_{2.58}P_{0.65}O_{20}$ и $Bi_{10}B_6P_2O_{29}$. Первый из них имеет структуру силленита, но область существования этой фазы, видимо, несколько завышена и ограничена примерно 75 мол. % оксида висмута, что не возможно даже из самых общих соображений. В настоящей работе нами начато исследование фазовых отношений в указанной системе, обнаружен тройной оксид состава Bi_4BPO_{10}, обозначаемый в дальнейшем χ, получены и исследованы поли- и монокристаллические образцы.

Методика эксперимента

Нами использовались Bi_2O_3 и B_2O_3 квалификации Ос.Ч, BPO_4 и $BiPO_4$, синтезированные по методике описанной в [23]. Исходные навески взятых в необходимой пропорции компонентов были перетерты в агатовой ступке и отожжены в платиновом тигле при температуре 700 °С в течении суток. Использование оксида бора при синтезе весьма затруднительно ввиду его высокой гигроскопичности. В связи с чем навеска оксида бора предварительно сушилась при 1273–1373 °С в течении 6–10 часов в платиновом тигле, затем определялась доля сухого остатка, добавлялись остальные компоненты, и проводилось сплавление компонентов. Расплавы закаливали между медными пластинами от температуры 1273–1373 °С и охлаждали в тигле с печью.

При закалке были получены как аморфные, так и кристаллические образцы, которые далее отжигались при температуре выше температуры экзотермического эффекта распада метастабильного состояния, определенной по результатам ДСК (Neitzsch STA 409). Все образцы были направлены на рентгенофазовый анализ РФА (Shimadzu XRD 7000, Xpert PRO). В отожженных после закалки образцах не обнаружено каких-либо метастабильных фаз, известных в двойных системах, в связи с чем можно говорить, что были получены образцы в состоянии стабильного равновесия, и такая методика может быть использована для анализа фазовых отношений в состоянии стабильного равновесия.

Исследование температурной зависимости электрических свойств проводили с использованием моста переменного тока на таблетках, полученных спеканием однофазного порошка, частотные зависимости получали на измерителе импеданса Wayne Kerr. Образцы для измерения электрических характеристик получали, спекая таблетки диаметром около 11 мм и толщиной 1,5–2 мм из однофазных порошков, затем на противоположные поверхности таблетки наносили вжиганием серебряные электроды.

Результаты и обсуждение

Сравнение метода закалки из расплава и метода твердофазного взаимодействия.

С целью проверки предположения о возможности синтеза образцов в состоянии стабильного равновесия, интенсифицируя процесс сплавлением компонентов, закалкой и отжигом была проведена серия экспериментов. В качестве примера ниже будет описано взаимодействие лишь на одном составе, результаты для других образцов аналогичны.

Нами было установлено существование в системе Bi_2O_3-B_2O_3-P_2O_5 тройного оксида состава Bi_4BPO_{10}, обозначаемого здесь также χ (о нем подробнее будет сказано ниже). Отжиг перетертых навесок оксида висмута и фосфата бора приводит к образованию при стехиометрии $66{,}7Bi_2O_3$–$33{,}3BPO_4$ тройного оксида состава Bi_4BPO_{10}. При этом рентгенограммы (рис. 3) образцов, полученных твердофазным синтезом и методом закалки из расплава с последующим отжигом, практически идентичны. При твердофазном синтезе остается некоторое количество примесной фазы Bi_7PO_{13}

Сама по себе закалка расплава не приводит к образованию однофазного материала, на рентгенограмме присутствуют рефлексы, которые однозначно идентифицировать не удалось, вероятно, образуется набор нескольких метастабильных фаз. При медленном (3–5 К/мин.) охлаждении из расплава образуется многофазная смесь, основным компонентом которой является Bi_4BPO_{10}, с примесями Bi_3PO_7 и $Bi_4B_2O_9$.

Выбор температуры твердофазного синтеза и отжига закаленного образца производился на основе результатов термического анализа (рис. 2). На термограмме исходной навески состава $66{,}7Bi_2O_3$–$33{,}3BPO_4$ (рис. 2а) наблюдается серия термических эффектов, которые можно связать с взаимодействием компонентов. Интересно, что отсутствует эффект фазового перехода полуторного оксида висмута $\alpha \rightarrow \delta$, а значит, взаимодействие в твердой фазе протекает достаточно быстро. Исходя из вида термограммы, температура твердофазного синтеза была выбрана 973 К.

На термограмме образца, полученного твердофазным синтезом при 973 К в течение суток, имеется всего два эндотермических эффекта: первый из них соответствует перитектическому разложению исследуемой фазы, второй – ликвидусу.

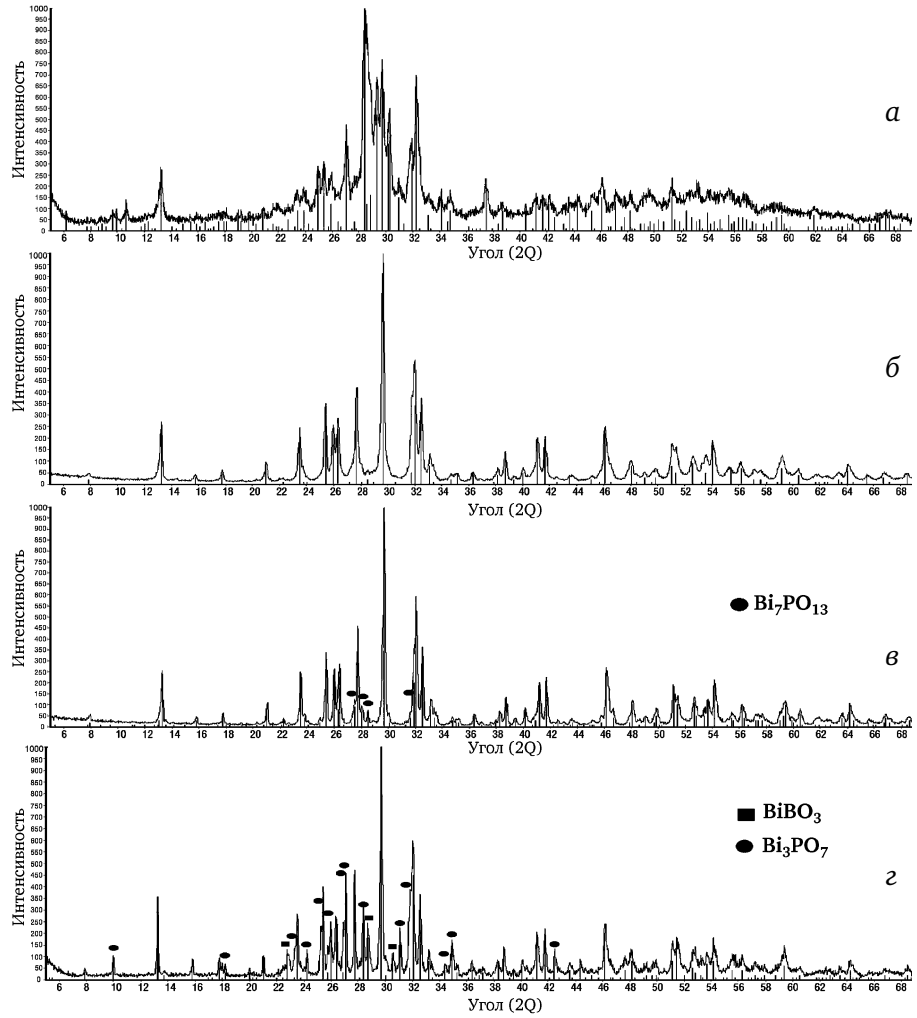


Рис. 1. Рентгенограммы образцов состава $66{,}7Bi_2O_3$–$33{,}3BPO_4$, полученных методом закалки из расплава (*а*), последующим отжигом закаленного образца (*б*), твердофазным синтезом (*в*), медленным (3–10 К/мин.) охлаждением из расплава (*г*)

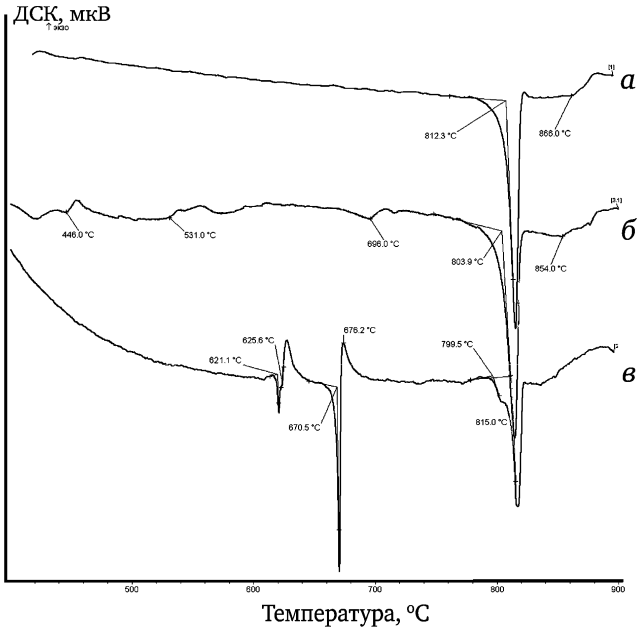
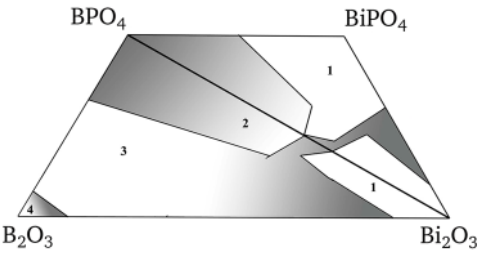


Рис. 2. Термограммы отожженного при 700 °С (а), закаленного (б) и исходной навески (в) образца состава Bi_4BPO_{10}

Аналогичный вид имеет и термограмма закаленного из расплава образца (рис. 2в), но на ней присутствуют в низкотемпературной области эффекты, которые можно идентифицировать как распад метастабильного состояния. Поскольку полной аморфизации при закалке не происходит, следует говорить о процессах перекристаллизации. Причем в случае закаленного образца процесс образования конечного продукта идет значительно быстрее твердофазного взаимодействия оксида висмута и фосфата бора (в пределах 10 минут при 973 °С), что связано с малым размером кристаллитов, развитой межфазной границей и, как следствие, минимальными диффузионными путями, необходимыми для гомогенизации. Это же прослеживается и при анализе термограмм: температуры экзотермических эффектов лежат на 100–200 К ниже, чем эффекты на термограмме нагревания исходной навески.

Стеклообразование и фазовые отношения в системе Bi_2O_3-B_2O_3-BPO_4-$BiPO_4$

Аналогичные результаты были получены и для других составов. В итоге нам удалось определить область стеклообразования (рис. 3) и построить общую картину фазовых отношений в части тройной системы Bi_2O_3-B_2O_3-BPO_4-$BiPO_4$ (рис. 4).



1 – кристаллизация, 2 – непровариваемые составы, 3 – стекло, 4 – ликвирующие стекла

Рис. 3. Область стеклообразования в системе Bi_2O_3–B_2O_3–BPO_4–$BiPO_4$
χ – Bi_4BPO_{10}, ν – $Bi_9BP_2O_{20}$

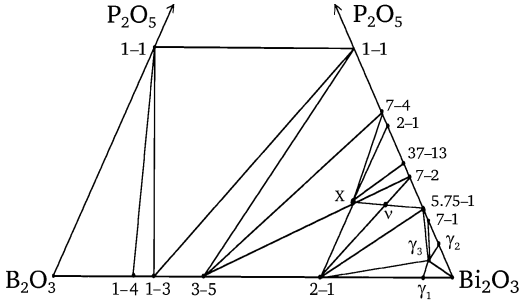


Рис. 4. Триангуляция системы Bi_2O_3–B_2O_3–BPO_4–$BiPO_4$ при температуре 300–900 К

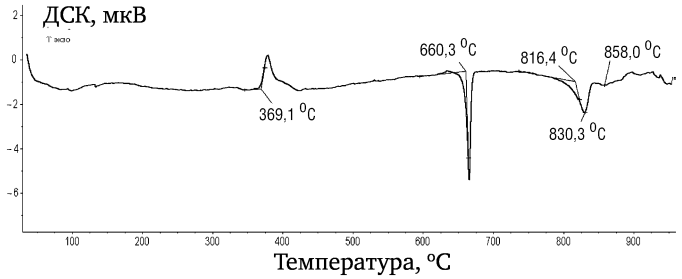


Рис. 5. Термограмма образца состава $75Bi_2O_3$–25 BPO_4, полученного закалкой из расплава

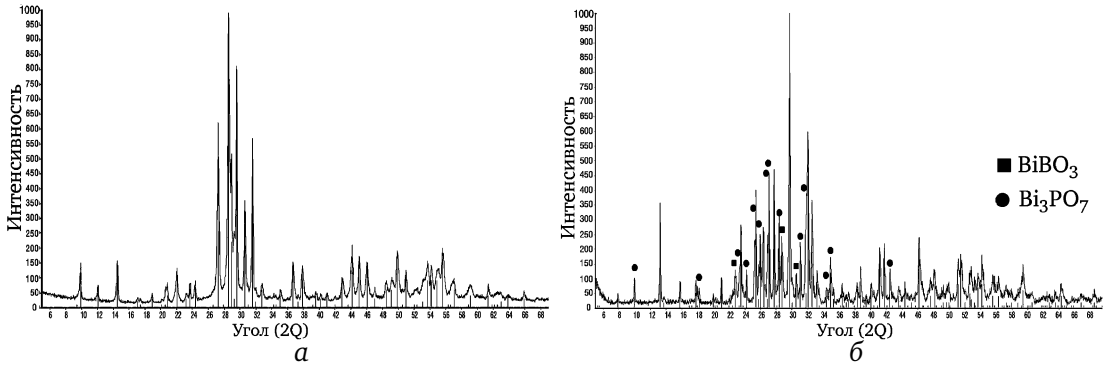


Рис. 6. Рентгенограммы образца состава 73,5 Bi_2O_3–22,5 BPO_4
а – закалка из расплава, *б* – отжиг при 973 К
(не отмеченные пики совпадают с рентгенограммой *а*)

Таким образом, в описываемой системе нам удалось установить существование двух новых тройных оксидов и подтвердить наличие еще одного со структурой силленита, обозначенного γ_3.

Фаза χ была получена нами в чистом виде, и для нее выше были представлены термограммы и рентгенограммы. По порошковой рентгенограмме методом ритвельда были определены пространственная группа Pcab и параметры ячейки: a = 22,57 Å, b = 14,0 Å, c = 5,51 Å. Вторая фаза, обозначенная ν, имеет обширные области твердых растворов вдоль практически всего разреза $Bi_4B_2O_9$–$Bi_{14}P_4O_{31}$ в состоянии метастабильного равновесия, т.е. после закалки. Получить ее в чистом виде в состоянии стабильного равновесия нам не удалось, наиболее вероятный состав $Bi_9BP_2O_{20}$ представлен на диаграмме. Метастабильные твердые растворы распадаются с образованием смеси фаз, соответствующих треугольнику состава на стабильной диаграмме. В качестве примера на рис. 5 и 6 представлен вид термограммы и рентгенограмм образца состава 75 Bi_2O_3–25 BPO_4 до и после отжига. Широкие области твердых растворов указывают на высокую мобильность структуры по отношению к изменению состава. Можно предположить, что фаза ν имеет в качестве основы структуру одного из фосфатов висмута, вероятно, $Bi_{14}P_4O_{31}$.

Как видно из рис. 4, на диаграмме можно выделить набор квазибинарных при комнатной температуре разрезов. На основе термического анализа закаленных и отожженных образцов, а также РФА образцов, полученных медленным охлаждением из расплава, были построены Т-х диаграммы этих разрезов. Результаты представлены на рис. 7.

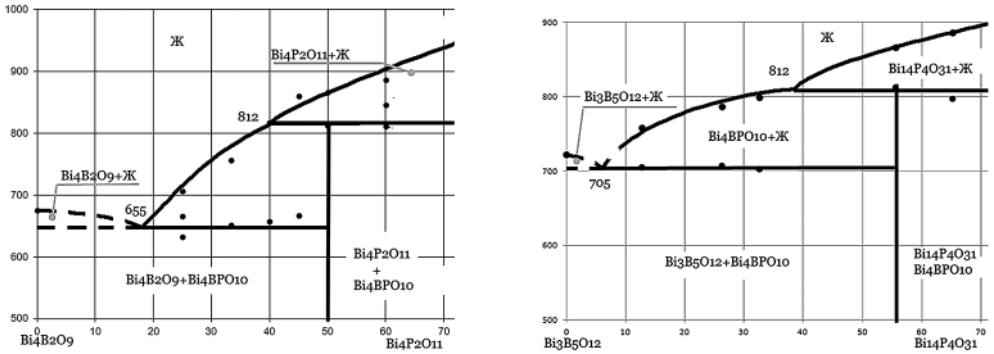


Рис. 7. Т-х диаграммы некоторых разрезов системы Bi_2O_3-B_2O_3-P_2O_5

Измерение диэлектрических характеристик

Приготовленные для исследования, как указывалось выше, образцы направлялись на исследование диэлектрических характеристик. Таблетка зажималась между платиновыми электродами и нагревалась со скоростью 3 К/мин. в печи. Показания снимали с использованием моста переменного тока на частоте 1 кГц. По полученным данным были построены температурные зависимости проводимости σ, диэлектрической проницаемости ε и тангенса угла диэлектрических потерь tg (δ). Данные представлены на рис. 8.

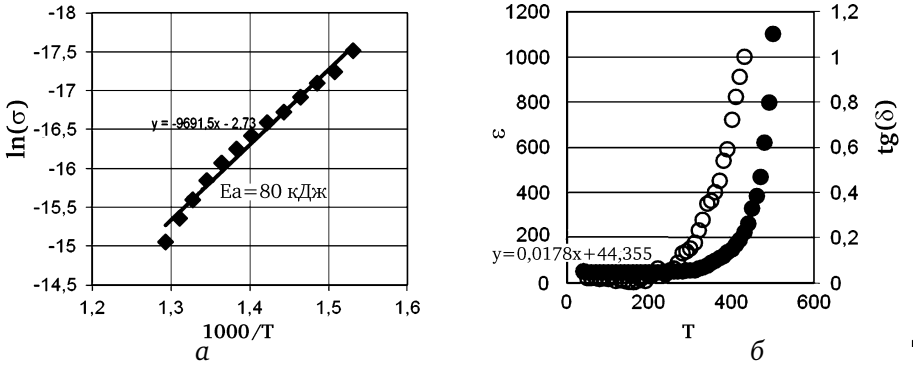


Рис. 8. Температурные зависимости электрических характеристик фазы Bi_4BPO_{10}
а – температурная зависимость проводимости в аррениусовских координатах,
б – температурная зависимость диэлектрической проницаемости (черные круги) и потерь (пустые круги), указан наклон зависимости ε при T < 250 °C

Кроме того, при напряжении переменного поля 0,5 В без наложения сдвигового напряжения была определена частотная зависимость полного импеданса и фазового угла и рассчитаны зависимости проводимости, диэлектрической проницаемости, угла потерь и годограф (рис. 9). При наложении сдвигового напряжения от 0 до 10 В не было выявлено каких-либо эффектов, связанных с границей электрод-образец.

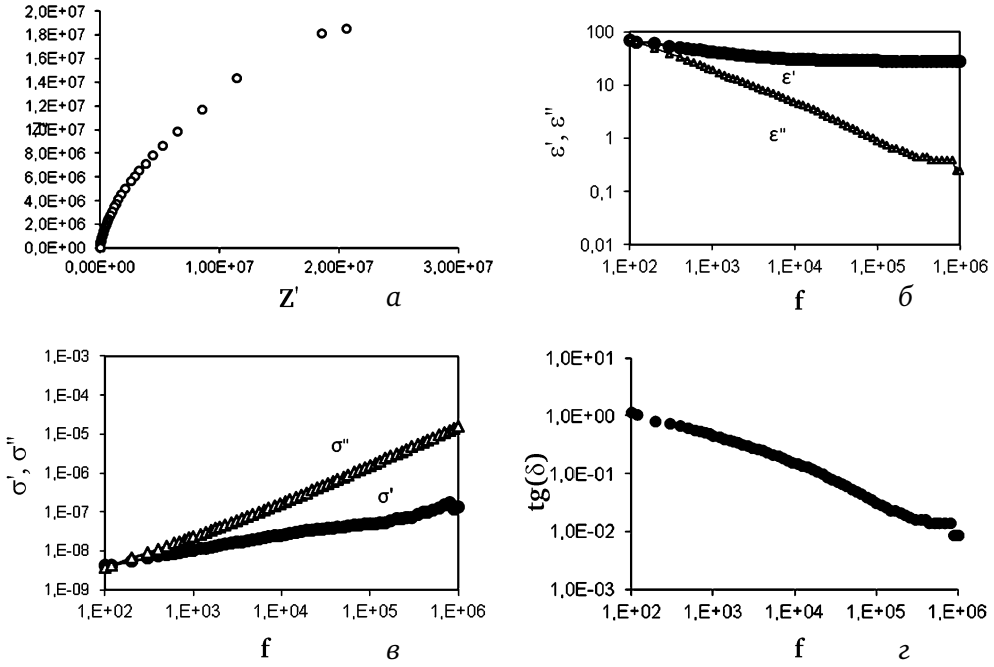
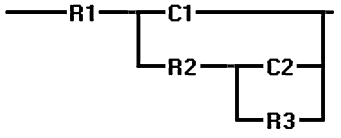


Рис. 9. Частотные зависимости диэлектрических характеристик фазы Bi_4BPO_{10}

Подбор эквивалентной схемы для образца по виду годографа позволил заключить, что наилучшим образом образец описывается схемой, представленной на рис. 10. Наличие двух сопротивлений и емкостей в эквивалентной схеме (мы не учитываем сейчас сопротивление контактов R1) указывает на вклад нескольких компонентов в проводимость и емкость образца. Низкочастотная составляющая соответствует сопротивлению непосредственно материала, высокочастотная – реактивному сопротивлению на межзеренных границах. Близкие значения рассчитанных для эквивалентной схемы сопротивлений и емкостей указывают на высокую однородность образца. Электродная составляющая импеданса не обнаружена либо мала в исследованном интервале частот. Не исключено также наличие некоторой анизотропии свойств по направлениям в кристалле, наличие относительно высокой ионной проводимости вдоль некоторой выбранной оси. Проверить эти предположения можно, пожалуй, лишь основываясь на измерениях свойств монокристаллов. Эта задача будет решаться нами в ближайшее время.



C1	$1{,}9825 \cdot 10^{-11}$ Ф
C2	$4{,}2495 \cdot 10^{-11}$ Ф
R1	$4{,}3356 \cdot 10^{-13}$ Ом
R2	$1{,}4239 \cdot 10^{7}$ Ом
R3	$2{,}7268 \cdot 10^{7}$ Ом

Рис. 10. Эквивалентная схема для образца фазы Bi_4BPO_{10}

Заключение

Методами рентгенофазового и синхронного термического анализа исследованы фазовые отношения в тройной оксидной системе Bi_2O_3-B_2O_3-BPO_4-$BiPO_4$. Определены квазибинарные при температуре до 800°С разрезы. Установлено существование в состоянии стабильного равновесия двух новых тройных оксидов. Один из них (Bi_4BPO_{10}) выделен в чистом виде, описаны различные подходы к синтезу соединения. Пространственная группа и параметры ячейки борофосфата висмута Bi_4BPO_{10} также приводятся. Исследованы частотные и температурные зависимости диэлектрических характеристик на керамических образцах фазы Bi_4BPO_{10}. На основе этих данных можно говорить о возможности применения керамики на основе исследованного борофосфата как высокочастотного диэлектрика.

Предложен новый метод достижения стабильного равновесия, который заключается в использования для активации синтеза распада метастабильного состояния, полученного закалкой из расплава. Разумеется, авторы не претендуют на принципиальную новизну метода кристаллизации стекла или распада метастабильного состояния при нагревании, а лишь обращают внимание на возможность активации синтеза, получения термодинамически стабильного состояния за счет активации синтеза взаимодействием компонентов в расплаве, закалкой с получением энергонасыщенного состояния и дальнейшим отжигом. При анализе такого подхода возможны некоторые аналогии с самораспространяющимся высокотемпературным синтезом, однако в рассмотренном случае не имеет места химическое взаимодействие компонентов, и диффузионные ограничения уже не имеют столь принципиального значения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Levin E. M. and McDaniel C. L. J. Am. Ceram. Soc., 1962, v. 45, No 8, p. 355–360.

2. Каргин Ю. Ф., Жереб В. П., Егорышева А. В. Фазовая диаграмма метастабильных состояний системы Bi_2O_3-B_2O_3 // Журнал неорганической химии, 2002, т. 47, № 8. с. 1357–1359.

3. Egorysheva A. V., Skorikov V. M. Efficient Nonlinear Optical Material BiB_3O_6 (BIBO) // Inorganic Materials, 2009, v. 45, № 13, p. 1461–1476.

4. Wignacourt J. P., Drache M., Conflant P., Boivin J. C. New phases in Bi_2O_3–$BiPO_4$ system. 1. Description of phase diagram // J. Chim. Phys., 1991, v. 88, p. 1933–1938.

5. Wignacourt J. P., Drache M., Conflant P., Boivin J. C. New phases in Bi_2O_3–$BiPO_4$ system. 2. Structure and electrical properties of sillenite type solid solution // Chim. Phys., 1991, v. 88, p. 1939–1949.

6. Волков В. В., Жереб Л. А., Каргин Ю. Ф. Система Bi_2O_3–P_2O_5 // Журнал неорганической химии, 1983, т. 28, № 4, с. 1002–1005

7. Lee S. L. Fluorite type oxide ion conductors of Bi_2O_3–M_2O_5 (M = P, As, V) Universiti Teknologi, Malaysia, 2008. – 237 с.

8. Жереб В. П., Каргин Ю. Ф., Жереб Л. А., Миронова В. А., Скориков В. М. Стабильное и метастабильное равновесия в системе Bi_2O_3–$BiPO_4$ // Неорганические материалы, 2003, т. 39, № 8, с. 1–4.

9. Миронова, В. А. Метастабильные равновесия в системах Bi_2O_3–P_2O_5–$Э_2O_3$ (Э – B, Al, Ga). Автореф. дис… канд. хим. наук: 02.00.01. – Красноярск: ИХХТ СО РАН, 2000. – 22 с.

10. Жереб, Л. А. Взаимодействия в системах Bi_2O_3–P_2O_5–$Э_2O_3$, где Э – B, Al, Ga, Fe: Автореф. дис… канд. хим. наук: 02.00.01 – М.: ИОНХ АН СССР, 1983.– 22 с.

11. Belfaquir M., Guedira T., Elyoubi S., Rehspringer J. Synthesis and characterization of some phases of the ternary system Bi_2O_3–P_2O_5–B_2O_3 // Annales de Chimie – Science des Matériaux, 2005, v. 30/1, p. 27–35.

12. Руководство по неорганическому синтезу в шести томах, т. 2 / ред. Г. Брауэр. – М.: «Мир», 1985. – С. 648.

ПОЛУЧЕНИЕ И ОЦЕНКА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ НАНОКРИСТАЛЛИТОВ ГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

О. В. Цибина[1,2], *А. В. Развязная*[1], *Н. К. Алгебраистова*[1], *Ю. Л. Гуревич*[1,2], *М. И. Теремова*[2]

[1] ФГОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

[2] Красноярский научный центр СО РАН, г. Красноярск, Россия

В естественных средах (почва, осадки и др.) широко представлены гидроксиды и оксиды железа и других металлов, которые образованы в естественных условиях при участии микроорганизмов. Авторами освоена технология получения нанокристаллитов гидроксидов железа в культурах бактерий [2, 3]. В структуру биогенных нанокристалитов могут включаться ионы никеля, кобальта, цинка, меди и кремния. Массовый синтез биогенных наночастиц на основе железа дает возможность вести эксперименты по оценке влияния нанодисперсного материала этого класса на различные процессы.

В частности, наличие в рудах и концентратах ультрадисперсных частиц на основе железа и других элементов, для которых характерна высокая реакционная способность, может оказывать определенное влияние на процессы переработки рудного сырья. Известно, например, что на поверхности сульфидных минералов (пирит, халькопирит, галенит) находятся тонкодисперсные (менее 2 мкм) частицы, которые уменьшают их гидрофобность и флотационную селективность [9, 10, 11]. Размеры этих включений по оценке [10] менее 2 мкм. Поверхностная энергия, сорбция и реакционная активность нанодисперсных частиц намного выше. Поэтому можно ожидать, что в случае сорбции на поверхности частиц флотационной крупности их влияние на поверхностные свойства сульфидных минералов будет существенно больше. Большая сорбционная емкость в отношении ионов металлов наночастиц, в первую очередь оксидов и гидроксидов железа, также может сказываться на характеристиках перерабатываемого сырья и извлечении ценных металлов.

В данной работе проведена оценка сорбционных и флотационных свойств биогенного гидроксида железа (ферригидрита).

Объекты и методы

Для проведения экспериментов по оценке влияния наночастиц гидроксида железа испытуемый материал получали в периодических культурах бактерий *Pseudomonas moorei, Pseudomonas argentinensis, Delftia tsuruhatensis*. Бактерии выращивали на минерально-солевой среде с цитратом железа в качестве единственного источника энергии и углерода при начальном значении pH 6,3 и температуре среды 28–32 °C. Процессы культивирования бактерий вели в реакторе с механическим перемешиванием и аэрацией воздухом. Наночастицы выделяли в виде устойчивых коллоидных систем с концентрацией железа порядка 1 г/л. По данным рентгенофазового анализа, получаемый материал гидроксидов железа в основном представлен ферригидритом. Доля наночастиц радиусом 1–4 нм была порядка 80–90 % [3].

Тестирование сорбционных свойств биогенного ферригидрита проводили на растворах сульфата меди с концентрацией в интервале от 10^{-7} до 10^{-1} моль/л. В растворы с известной концентрацией иона меди вносили ферригидрит в концентрации от 60 до 120 мг/л. Конечную концентрацию ионов меди определяли после удаления сорбента центрифугированием. По данным о начальной и конечной (остаточной) концентрации ионов меди (II) определяли сорбционную емкость наночастиц ферригидрита.

Для эксперимента были приготовлены четыре образца испытуемого ферригидрита, различающиеся по вариантам методики выделения из культуры бактерий. Далее они обозначены как тип А (подтипы 1 и 2) и тип Б с аналогичными модификациями методики выделения наночастиц (подтипы 1 и 2).

Концентрацию ионов меди в растворах определяли с помощью ионселективного электрода ЭЛИС-131 Cu на приборе Мультитест ИПЛ 513 и подтверждали в ряде экспериментов измерениями на атомно-абсорбционном спектрофотометре AAnalyst 400. Эксперименты проводились при начальном pH 4,1 и в диапазоне температур 15–22 °C.

Оценку влияния гидроксида железа на флотационные свойства минералов проводили в эксперименте по флотации медно-молибденового концентрата.

Результаты и обсуждение

Динамика уменьшения содержания ионов меди в растворе, которая наблюдалась в результате сорбции на биогенный ферригидрит, имела двухфазный характер. Продолжительность быстрой фазы – менее 80 мин., а медленной – 24 час и более. Результаты определения адсорбции ионов меди бактериальным феригидритом (через 35 мин.), представленные в табл. 1, показывают, что адсорбция существенно зависит от условий выделения нанодисперсного сорбирующего материала. Причем образцы, получаемые по варианту типа А, имели существенно меньшую сорбционную емкость, чем образцы варианта типа Б. В таком же порядке изменений сорбционной емкости находятся подтипы 1 и 2.

Таблица 1

Сорбция ионов меди наночастицами бактериального ферригидрита

Образец сорбента	Сорбционная емкость, гидроксида Fe, мг Cu (II) /мг	Концентрация гидроксида Fe, г/л
1А	0,583	0,122
2А	0,698	0,112
1Б	0,959	0,095
2Б	1,521	0,059

Несмотря на существенную разницу между испытанными вариантами методик, абсолютные значения удельной адсорбции ионов меди в быстрой фазе процесса для всех образцов оказались большими. Они намного превышают известные оценки сорбционной емкости специально получаемых сорбентов природного происхождения. Например, повышенная емкость модифицированного монтмориллонита составляет всего 23–78 мг Cu (II) [1]. Полученная оценка адсорбции намного превышает также данные, равные для гидроксидов железа – ферригидрита и гетита (25–60 мг/1 г сорбента), полученных физико-химическим методом осаждения из раствора [5, 8].

Для определения изотермы адсорбции в медленной фазе процесса испытания проводили в растворах сульфата меди с концентрациями (от 0,6 мг/л до 5,89 г/л меди). Измерялась остаточная концентрация меди после отделения частиц от раствора на центрифуге через сутки после начала эксперимента. Результаты измерений представлены на рис. 1.

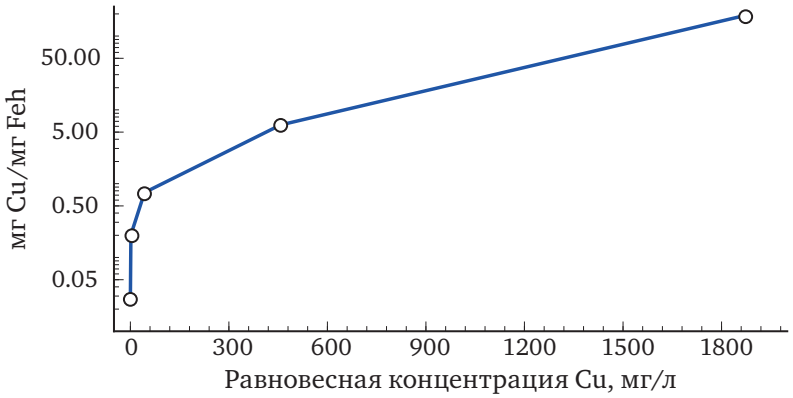


Рис. 1. Изотерма адсорбции меди на нанодисперсном гидроксиде железа

Сорбционная емкость бактериального ферригидрита в медленной фазе процесса достигает исключительно больших значений (до 190 г Cu/г). Изотерма адсорбции

на биогенный ферригидрит описывается уравнением Фрейндлиха:

$$\frac{x}{m} = 0{,}026 \cdot C^{0{,}5803}$$

где x/m – удельная адсорбция (масса адсорбированного вещества, приходящаяся на единицу массы адсорбента), C – равновесная концентрация.

Изотерма адсорбции в цитированных и других работах описывается уравнением Ленгмюра. Механизм сорбции, который лежит в основе этого уравнения, не может объяснить полученные в настоящих экспериментах результаты. Строго говоря, адсорбция ионов меди сопровождалась трансформацией собственно сорбента (ферригидрита) и сорбата в новые фазы – гетит, магнитную фазу (маггемит и/или магнетит), гидроксид и оксид меди. Это показали мессбауэровский спектр и рентгенофазовый анализ. Подобная трансформация отмечена в работе [4, 6].

Ферригидрит, полученный в лабораторных условиях химическим методом осаждения из растворов, в сравнении с другими гидроксидами и оксидами железа имеет самую большую удельную площадь поверхности частиц, которая достигает 600 м^2 [7]. Большая удельная поверхность ассоциируется с большой сорбционной емкостью сорбентов. Следовательно, нанодисперсный ферригидрит должен иметь повышенную сорбционную емкость. В этом отношении биогенный гидроксид железа не противоречит общим представлениям. Но отличительная особенность биогенного сорбента состоит в том, что он может иметь исключительно большую сорбционную емкость. Возможно, это связано с наличием на поверхности бактериальных гидроксидов органического углерода, т.е. остатков органического матрикса [12].

Влияние гидроксидов железа на флотационные свойства минералов

Адсорбция гидроксидов железа на поверхности рудных материалов потенциально может оказывать существенное влияние на их флотационные свойства.

Разделение медно-молибденового коллективного концентрата осуществляется чаще всего путем подавления медных минералов с последующей флотацией молибденита и наоборот. Однако известные способы селекции не лишены ряда недостатков, среди которых наиболее часто встречаются депрессия благородных металлов, затраты на подогрев пульпы и использование в процессах разделения реагентов, которые по своим токсикологическим свойствам небезопасны и отрицательно влияют на экологическое состояние районов, где размещены горно-перерабатывающие предприятия. В связи с этим возрастает необходимость разработки новых эффективных и экологически безопасных способов разделения коллективных концентратов.

Исследовали влияние на процесс флотации медно-молибденового коллективного концентрата наночастиц биогенного гидроксида железа в зависимости от дозы внесения их в пульпы.

Флотацию осуществляли в лабораторной флотационной машине механического типа 237 ФЛ-А. Масса навески составляла 25 г, вносимая доза наночастиц 0,1–0,5 мг на камеру (4–20 г/т). Агитацию и основную операцию флотации проводили в камере объемом 0,15 л. В качестве собирателя на молибденит дозировалось машинное масло в расходе 150 г/т, на медные минералы – ксантогенат 20 г/т, в качестве пенообразователя – ОПСБ-10 г/т. Время агитации – 2 минуты.

Результаты флотационного процесса показаны в таблице 2.

Из представленных в табл. 2 результатов опыта видно, что с увеличением дозы вносимых в пульпу наночастиц гидроксидов железа снижается извлечение как медных минералов, так и молибденита. Так, при расходе равном 0,2 мг, извлечение меди и молибдена в пенный продукт уменьшается более чем на 30%. При этом возрастает степень концентрации обоих металлов в сравнении с показателями, полученными при флотации без наночастиц. Доза вносимого материала мала, а эффект значителен. Это возможно только в случае высокой доли покрытия им поверхности частиц минералов и, соответственно, изменения их флотационных свойств. Отсюда следует, что сорбирующиеся частицы гидроксида железа представлены наноразмерными частицами. Заметим, что в эксперименте использовали нанодисперсный материал без добавок стабилизирующих агентов, которые обычно используют для предупреждения агрегирования наночастиц.

Таблица 2

Влияние нанодисперсного биогенного гидроксида железа на флотацию медно-молибденового концентрата

Продукт	Выход		Содержание, %		Извлечение, %		Степень концентрации в пенном продукте		Доза наночастиц, мл
	г	%	Cu	Mo	Cu	Mo	Cu	Mo	
Концентрат	6,93	38	2,8952	4,634	58,83	67,73	1,55	1,78	0
Хвосты	11,31	62	1,2391	1,3571	41,17	32,27			
Исходный	18,24	100	1,87	2,6	100	100			
Концентрат	3,23	9,83	8,183	11,679	42,34	47,05	4,3	4,77	0,1
Хвосты	29,62	90,17	1,2237	1,4358	57,66	52,95			
Исходный	32,85	100	1,9	2,44	100	100			
Концентрат	1,35	6,24	8,534	10,362	27,31	23,77	4,37	3,81	0,2
Хвосты	20,30	93,76	1,5130	2,2123	72,69	76,23			
Исходный	21,65	100	1,95	2,72	100	100			
Концентрат	2,08	7,7	9,615	10,854	38,16	32,02	4,96	4,16	0,3
Хвосты	25,09	92,3	1,2971	1,9189	61,84	67,98			
Исходный	27,17	100	1,94	2,61	100	100			
Концентрат	1,65	7,1	9,231	10,366	33,44	27,36	4,71	3,85	0,4
Хвосты	21,67	92,9	1,4082	2,1017	66,56	76,64			
Исходный	23,32	100	1,96	2,69	100	100			
Концентрат	1,52	6,7	9,877	11,535	33,14	28	4,94	4,18	0,5
Хвосты	21	93,3	1,4316	2,1292	66,86	72			
Исходный	22,52	100	1,997	2,76	100	100			

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о высокой активности нанодисперсного биогенного гидроксида железа как сорбента ионов тяжелых цветных металлов, так и агента, оказывающего существенное влияние на флотационные свойства.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, грант № 10–08–01278-а. Авторы благодарят за помощь в проведении экспериментов О.А. Баюкова и Г.Н. Бондаренко.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермаков Д.В., Свиридов А.В., Ибатулина Ю.Р. Извлечение катионов меди с помощью коллоидных сорбентов // Известия Челябинского научного центра, 2004, вып. 1 (22), С. 164–167.

2. Столяр С.В., Баюков О.А., Гуревич Ю.Л., Ладыгина В.П., Пустошилов П.П. Мессбауэровские исследования бактериального ферригидрита // Неорганические материалы, 2007, 43, № 6, С. 725–728.

3. Теремова М.И., Петраковская Э.А., Романченко А.С., Тузиков Ф.В., Гуревич Ю.Л., Цибина О.В., Якубайлик Э.К., Абхилаш. Получение ультрадисперсных частиц на основе железа в модельных растворах и промышленной сточной воде // Сб. докладов III Международного конгресса «Цветные металлы–2011». Красноярск, 6–9 сентября 2011. С. 333–337.

4. Arthur S.E., Brady P.V., Cygan R.T., Anderson H.L., Westrich H.R. Irreversible sorption of contaminants during ferrihydrite transformation // In Proceedings of the Waste Management Conference, WM 1999, p. 1–14.

5. Bibak A. Cobalt, copper, and manganese adsorbtion by aluminium and iron oxides and humic acid // Commun. Soil Sci. Plant Anal., 1994, 25 (19&20), 3229–3239.

6. Cornell R.M., Giovanoli R. The influence of copper on the transformation of ferrihydrite ($5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$) into crystalline products in alkaline media // Polyhedron, 1988, Vol. 7, Issue 5, Pp. 385–391.

7. Jambor J.L., Dutrizac J.E. Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide. Chem. Rev., 1998, V. 98, p.2549–2585.

8. Kim, C.S., Lentini, C.J., Waychunas, G.A. Associations between iron oxyhydroxide

nanoparticle growth and metal adsorption/structural incorporation. LBNL-1788E. In: Adsorption of Metals by Geomedia II, M. Barnett and D. Kent, eds., Elsevier Developments in Earth & Environmental Sciences, 2008, v. 7, Chapter 6, pp. 153–187.

9. Prestidge C.A., Skinner W., Ralston J., Smart R. St.C. The interaction of iron (III) species with galena surfaces // Colloid Surf A105, 1995, p. 325–339.

10. Smart R. St.S. Surface layers in base metal sulfide flotation // Min. Eng., 1991, v. 4. P. 891–909.

11. Smart R. St.C., Amarantidis J., Skinner W., Prestidge C. A., La Vinier L., Grano S. Surface analytical studies of oxidation and collector adsorption in sulfide mineral flotation // Scanning Microscopy, 1998, vol. 12, No. 4. P. 553–583.

12. Zhu J., Pigna M., Cozzolino V., Caporale A. G., Violante A. Competitive sorption of copper (II), chromium (III) and lead (II) on ferrihydrite and two organomineral complexes. Geoderma, 2010, Vol. 159, Issues 3–4. P. 409–416.

РАЗДЕЛ X

УГЛЕРОД И УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

МЕТОДИКА ОПТИМИЗАЦИИ РАБОЧИХ ХАРАКТЕРИСТИК АНОДА

М. В. Майер, Р. С. Перрушо

R&D Carbon Ltd., Сьер, Швейцария

Аннотация

Алюминиевый завод, работавший по технологии Содерберга, в какой-то период времени столкнулся с большим количеством проблем анодов, возникающих в основном в виде конусов, перекосов, протеков пека, вертикальных трещин и пенообразования. Проблемы анода затрудняли запланированное повышение силы тока. В данной работе описана методика, которая применялась для идентификации ключевых причин проблем и для их систематического разрешения. Методика включает следующие главные этапы.

- Начальный аудит предприятия.
- Наладка оборудования, являющегося узким местом.
- Проверка возможностей завода.
- Динамическая оптимизация процесса.
- Подтверждение улучшения качества анода и работы электролизера.

Применение данной методики может исключить проблемы с анодом на заводе. Как следствие, существенно улучшаются показатели (выход по току, расход углерода, расход энергии, пузырьковые «шумы»), что позволяет увеличить ток серии на 7 %.

Введение

Завод начал работу в 1971 г. по технологии Содерберга. В последние годы все электролизеры были модернизированы на закрытую точечную подачу глинозема, которая повысила производительность и сократила парниковый эффект от газовыделений. На сегодняшний день номинальное производство на заводе составляет 96 000 т/год.

В 2008 г. завод начал переживать серьезный кризис по причине массового возникновения проблем анодов, которые достигли своего пика в 2009 г. Основными проблемами были:

– конусы;
– перекосы;
– протеки пека;
– вертикальные трещины;
– пенообразование.

Компании «Р&Д Карбон» было поручено провести аудит углеродного завода и рабочих характеристик анода для исследования коренных причин проблем, возникающих в аноде.

Аудит выявил, что качество анода и условия работы ванны взаимосвязаны крепкими узлами, как это наблюдалось и ранее [1]. Присутствие углеродной пены повышало температуру электролита, а повышенная температура провоцировала появление пены. В действительности можно было наблюдать очень широкий разброс температур электролита от 940 до 1025 °С.

Когда проблемы достигли своего пика в 2009 г., следующие характеристики обозначили *status quo*:

– ток серии: 113 кА;
– выход по току: 87,5 %;
– расход углерода: 540 кг C / т Al;
– проблемы анодов: 0,050/сутки 100/неделя;
– пузырьковые «шумы»: низкие;
– расход энергии: 18,0 кВт·ч/кг.

В статье описывается методика определения коренных проблем и систематических шагов для их разрешения. Обсуждаются последующее улучшение качества анода и влияние его на рабочие характеристики анода.

Первичный аудит завода

Компания «Р&Д Карбон» провела систематический аудит углеродного завода и рабочих характеристик анода. Основная цель аудита – проследить за потоком сырьевого материала от выбора материалов для анода до корпусов и взять образцы на каждом важном этапе процесса. Образцы были проанализированы в лаборатории «Р&Д Карбон» по релевантным свойствам. Сравнение этих свойств с обширной базой данных позволило оценить каждый этап в соответствии с мировыми средними и контрольными показателями. Как следствие, на каждом этапе можно было рассчитать потенциал к улучшению.

Ключевые выводы по окончании аудита представлены в статье.

Материалы для анода

Попеременно используются два типа прокаленного нефтяного кокса, которые имеются различные ключевые свойства. Кокс А – достаточно крупный и плотный материал, кокс В демонстрирует совершенно противоположные свойства. Несмотря на это, оба типа коксов в целом подходят для производства высококачественной анодной массы.

Два используемых типа пека сопоставимы друг с другом и также позволяют производить высококачественную анодную массу.

Таким образом, в противоречие другому исследованию [2] прямое влияния качества сырья как основная причина проблем с анодом может быть исключена.

Производство анодной массы

Можно выделить следующие зоны, нуждающиеся в улучшении.

Энергия смешивания: была обнаружена низкая чистая энергия смешивания в 0,6 кВч/т (ср. обычная 3 кВч/т), что оказывало негативный эффект на качество получаемой анодной массы и поведение анода при электролизе.

Состояние смесительной машины «Бусс» стало узким местом во всем анодном производстве. Было решено переделать машину с основной целью улучшения качества анода.

Подготовка сухой шихты и гранулометрический состав

Три фракции (крупная 10–3,15 мм, средняя 3,15–0,35 мм, мелкая 2600 по Блейну) не были сбалансированы. Максимальный размер зерен крупной фракции был найден слишком большим, разброс размеров зерен средней фракции – слишком широким, зерна пылевой фрации были недостаточно мелкими.

Совет «Р&Д Карбон» заключался в изменении размера для крупной фракции до 6,0–2,0 мм, для средней – до 2,0–0,0 мм.

Цепь пылевой фракции: цепь получения пыли включает горизонтальную шаровую мельницу с переливом и динамическим классификатором. Скорость ротора в классификаторе постоянна и не используется для изменения тонины размола.

Сделан вывод о необходимости решения вышеописанной проблемы перед оптимизацией процесса.

Таблица 1

Качество анода, используемого на заводе в 2008 г., и средние мировые показатели при использовании технологии Содерберга

Свойство	Ед. измерения	Показатели по заводу		Средний мировой показатель	
		Ср.	2σ	Ср.	2σ
Крутящаяся плотность, зеленый анод	кг/дм^3	1,58	0,02	1,57	0,01
Текучесть	–	1,12	0,03	1,05	0,05
Крутящаяся плотность, обожженный анод	кг/дм^3	1,41	0,04	1,44	0,03
Уд. электр. сопр.	$\mu\Omega$·м	79	6	62	4,5
Прочность на изгиб	мПа	7,5	1,2	7	3,0
Теплопроводность	В/мК	2,4	0,5	2,6	0,3
Газопроницаемость	нПм	30	40	8	15
Реакционная способность CO_2	%	82,6	6,3	80	7,0
Реакционная способность на воздухе	%	56,8	7,7	70	7,5

Качество анода

Измерены следующие ключевые свойства анодной массы и пилотного электрода после его обжига при 1000 °С в течение 5 часов (табл. 1).

По сравнению с мировыми средними показателями большинство ключевых показателей свойств не соответствовали стандарту и нуждались в улучшении. Согласно серьезности проблем с анодами в электролизерах и ясной оценке текущей ситуации с определением особых узких мест, было решено отдать смесительную машину непрерывного действия на переделку исходному поставщику «Бусс АГ», а оптимизацию работы СПО провести с технической помощью «Р&Д Карбон».

Обновление оборудования, провоцирующего появление узких мест

Замена смесительной машины (BUSS K500KE-7D) потребовала полной переустановки и модернизации главной камеры с улучшенной геометрией и конструкцией (рис. 1). Дополнительно был установлен автоматический клапанный затвор. После модернизации смесительной машины СПО было готово для поэтапной оптимизации всех сопутствующих параметров обработки.

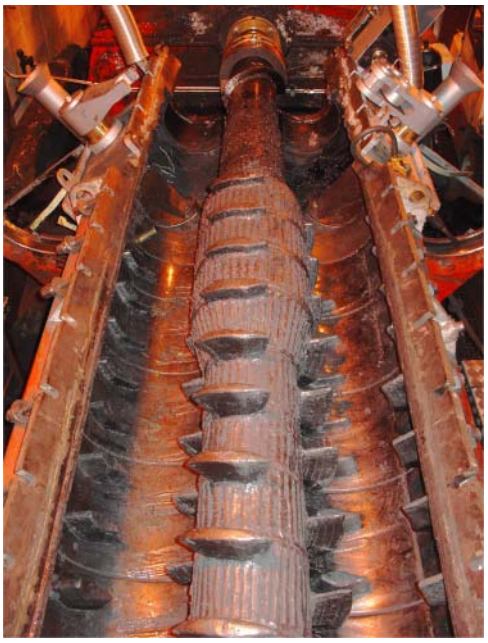


Рис. 1. Модернизированная смесительная машина «Бусс» с уменьшенным зазором для процесса Содерберга и автоматическим клапанным затвором

Проверка возможностей завода

При первой проверке возможностей завода главной целью было обнаружение влияния таких параметров, как грансостав, температура сухой шихты, производительность и положение клапанного затвора на удельную энергию смешивания. Как следствие этих попыток, удельная чистая энергия смешивания могла быть повышена с 1,8 до 3,4 кВч/т, что имело положительный эффект на качество получаемой массы.

Во время второй проверки были определены ограничения для шаровой мельницы. В частности, влияние скорости классификатора и вторичного воздуха на тонину пыли. Для производства массы с высокой силой связи связующей матрицы тонина была повышена до 4000 по Блейну. Так как смесительная машина была сконструирована для значительно более высокой производительности, чем действительной производительности в 13,0 т/ч, шаровая мельница стала узким местом при осуществлении запланированной оптимизации процесса.

Динамическая оптимизация процесса (DPO)

При третьей проверке в октябре 2010 г. была проведена действительная динамическая оптимизация процесса по описанной методике [3]. Были поставлены три цели по оптимизации:

– замена мелкой фракции пыли стандартной (3400 по Блейну);
– замена мелкой фракции более мелкой (4100 по Блейну);
– тонкая подгонка тепловых условий.

Во время этих проверок удельная чистая энергия смешивания была увеличена с 2,0 до 3,1 кВч/т. Как и ожидалось во время проверки возможностей завода, попытки динамической оптимизации процесса были ограничены производительностью шаровой мельницы. Тем не менее, по сравнению с начальной точкой отсчета в 2008 г. значительное улучшение качества анодной массы было достигнуто при 3400 по Блейну, что отражено в таблице 2.

Таблица 2

Улучшение качества анода с 2008 по 2010 г. (DPO)

Свойство	Ед. измерения	2008 г.	DPO в 2010 г.
Получаемая плотность, обожженный анод	кг/дм^3	1,41	1,519
Уд. электр. сопр.	$\mu\Omega$·м	79	63
Прочность на изгиб	мПа	7,5	11,1
Теплопроводность	В/мК	2,4	3,6
Газопроницаемость	нПм	30	12,5
Реакционная способность CO_2	%	82,6	82,2
Реакционная способность на воздухе	%	56,8	68,4

Основываясь на положительных результатах проверок, стало вполне безопасно внедрять результаты DPO в производство, что позволило подтвердить улучшенное качество массы в полной мере при использовании в электролизерах.

Подтверждение улучшения качества анода и эволюция рабочих характеристик электролизеров

В первой половине 2008 г. электролизные корпуса завода работали с максимально высоким током серии на 128,5 кА (среднее для обеих серий) после многих лет пошагового увеличения нагрузки. Количество проблем с анодами постепенно росло, но с мая 2008 г. количество проблем резко увеличилось. Чтобы воспрепятствовать этому, нагрузка была снижена до 125 кА, среднее количество анодных проблем держалось на уровне 60 в неделю. Даже понижение нагрузки до 113 кА (в связи с мировым финансовым кризисом) не помогло уменьшить количество проблем с анодами. В действительности, частота возникновения проблем продолжала повышаться и достигла рекордных 100 проблем в неделю за несколько месяцев 2009 г. Когда ситуация на рынках стала выравниваться, нагрузка была соответственно увеличена, но из-за сложной ситуации с анодами ее нельзя было увеличить более, чем до 120 кА.

После того, как улучшения были внедрены в СПО, рабочие характеристики анодов постепенно улучшились до очень хорошего состояния, которое поддерживало высокий ток на серии, близкий к рекордному.

Массе для достижения нижней рабочей поверхности анода необходимо от 13 до 15 недель. Однако потребовалось около года работы электролизера с массой улучшенного качества (ок. 4 циклов обжига) для достижения стабильной работы электролизера с низкой частотой проблем в анодах 20 проблем в неделю (прибл. 0,01 проблем на ванносутки).

На рисунках 2–7 изображено влияние качества анодной массы на ряд проблем в анодах: расход анодной массы, выход по току, удельный расход энергии, неполная нагрузка серии, пузырьковые «шумы».

Рис. 2. Проблемы в анодах в неделю и за сутки работы за период с 2008 по 2011 гг.

Рис. 3. Потребление анодной массы, ежемесячные данные за период с 2008 г. 2011 гг.

Рис. 4. Выход по току, ежемесячные данные за период с 2008 г. 2011 гг.

Рис. 5. Удельный расход энергии в электролизных цехах, ежемесячные данные за период с 2008 г. 2011 гг.

Рис. 6. Нагрузка на серии (среднее для обеих серий), ежемесячные данные за период с 2008 г. 2011 гг.

Рис. 7. Нормированное среднее по пузырьковому шуму, ежемесячные данные за период с 2008 г. 2011 гг.

Последний показатель является хорошим индикатором состояния нижней поверхности анода [4, 5]. На рисунке 7 показаны две серии, определяющие разные уровни шума – низкий, средний и высокий. Шумы можно интерпретировать следующим образом:

- низкий уровень: плохое качество анода, большие трещины и зазоры;
- средний уровень: приемлемое качество анода, периодически возникающие проблемы;
- высокий уровень: отличное качество анода, небольшие отклонения в качестве анода или работе электролизера не создают автоматически проблемы.

На рисунке 7 изображено значительное улучшение пульсаций за последние 9 месяцев до уровня, в два раза превышающего докризисный. Последнее падение может означать, что при действующем токе серии необходим анод лучшего качества.

В дополнение ко всем улучшениям анодной массы была улучшена операция замены анодов в электролизерах. Это также имело положительное влияние на общие рабочие характеристики анода.

Суммарные изменения анодной массы привели к изменению внешнего вида верхней части анода. Масса с заданным коэффициентом вязкости выглядит суше в верхней части анода сейчас, чем до этого при той же вязкости. Новая задача, следовательно, состоит в том, чтобы применить правила и цели управления верхней частью анода таким образом, чтобы верная вязкость давала оптимальные результаты для обожженных анодов.

Заключение

Описанная в статье методика систематически улучшила рабочие характеристики анода. Методика включает 5 шагов: (1) первичный аудит завода, (2) наладка оборудования, являющегося узким местом, (3) проверка возможностей завода (4) динамическая оптимизация процесса (DPO), (5) подтверждение улучшения качества анода и работы электролизера. Применение описанной методики проиллюстрировано применением на заводе, работающем по технологии Содерберга [6], но эта же методика может, разумеется, применяться на заводах, использующих обожженные аноды. [3, 7]

Что касается проиллюстрированного случая, тесное сотрудничество сотрудников завода, занимающихся динамическим менеджментом, и технологической службы завода с «Р&Д Карбон» стало ключевым фактором не только для преодоления серьезного кризиса, но и для достижения показателей, близких к мировым стандартам.

Описанная методика оказалась очень эффективной. Качество анода и рабочие характеристики в электролизерах были значительно улучшены:

проблемы анода: с 0,05 до 0,01 за ванносутки (средний показатель по всем электролизерам) и до 0,00125 за ванносутки в корпусе 3;

– расход анодной массы: с 540 до 485 кгС/тAl;
– выход по току: с 87,5 до 90,5 %;
– расход энергии: с 18,0 до 16,8 кВч/т;
– пузырьковые «шумы»: удвоенные.

Значительные улучшения всех этих показателей позволили увеличить нагрузку со 120 до 128,5 кА. Затраты на производство алюминия сильно сократились, что привело к очень привлекательному сроку окупаемости всего проекта. Увеличение нагрузки на серии совместно с ростом выхода по току увеличило производство металла на 10 %, что соответствует 9000 т/год.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rui Oyama Homma. Anode Improvements at Alcan Brazil's HSS Potlines // Light Metals, 2000. Pp. 437–441

2. Alexandre Gomes. Ways to Improve VS Dry Anode Performance // Light Metals 1999, 497–502

3. Raja Javed Akhtar, Saleh Ahmad Rabba, Markus W. Meier. Dynamic Process Optimization in Paste Plant // Light Metals, 2006. Pp. 571–575

4. Marianne Jensen, Tor Bjarne Pedersen, Kjell Kalgraf. Bubble Noise from Soderberg Pots // Light Metals, 2007. Pp. 353–356.

5. Kjell Kalgraf, Marianne Jensen, Tor Bjarne Pedersen. Theory of Bubble Noise, Bath Height and Anode Quality // Light Metals, 2007. Pp. 357–361.

6. Nils Einar Saue, Markus W. Meier et al. Improvement of Anode Paste Quality and Performance of Alcoa Lista // Light Metals, 2012. Pp. 1159–1163.

7. Vinicius Piffer, Markus W. Meier et a. Process Optimization in Bake Furnace // Light Metals, 2007. Pp. 959–964.

НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОБРАБОТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ НА ОСНОВЕ РТО ДЛЯ ЗАВОДОВ ПО ПРОИЗВОДСТВУ УГЛЕРОДНОЙ МАССЫ И ПЕЧЕЙ ОБЖИГА

М.Хаген, Б. Шрикер

Lift- and Thermotechnik Bayreuth GmbH, Гольдкронах, Германия

Ужесточение требований по защите окружающей среды, в частности касательно выбросов канцерогенных ПАУ (полициклических ароматических углеводородов), требует разработки новых технологий для обработки отходящих газов углеродных производств.

Термические системы на основе регенеративных термических окислителей (РТО) были поставлены в анодное производство, включая цехи производства углеродной массы и печи для обжига анодов, электродов, катодов.

Системы были спроектированы с учетом наличия специфических загрязнителей, таких как HF, а также поведения липких конденсатов. При проектировании были учтены вопросы охраны здоровья и труда, а также пожарной безопасности, имеющие большое значение при строительстве современных заводов.

Данный доклад раскрывает требуемые производственные и технические решения на основе недавно выполненных проектов.

Охрана окружающей среды

За последние годы требования по ограничению выбросов значительно ужесточились. Прежде всего, это коснулось канцерогенных веществ, в частности бензола и газообразных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), и в основном, бензопирена (2). Для данного вещества, в связи с его вредностью для здоровья человека, в Российской Федерации установлена предельно допустимая концентрация (ПДК), указанная в таблице 1.

Таблица 1

ПДК канцерогенных веществ

Загрязняющее вещество	Единица измерения	Германия	Российская Федерация
Нормативный документ		Закон ФРГ о контроле над загрязнением воздуха	Гигиенический норматив ГН 1.1725–98
Бензопирен *	мг/м^3, при нормальных условиях	0,05	0,00015
Бензол	мг/м^3, при нормальных условиях	1	5

* Бензопирен указан в качестве компонента ПАУ.

Организация экономического сотрудничества и развития (ОЭСР) отметила в докладе (3): «Россия сталкивается с необходимостью решения значительных экологических проблем. Их масштаб можно проиллюстрировать тем фактом, что 15 % территории страны подвергается высокому уровню загрязнения. Во многих промышленных центрах (например, Дзержинск, Иркутск, Кемерово, Красноярск, Новокузнецк, Норильск, Черновцы) показатели частоты заболеваний и смертности в 1,5–3 раза превышают средние по стране».

При производстве углеродной продукции, такой как электроды, катоды, аноды, основными источниками выбросов бензола и ПАУ являются заводы по производству углеродной массы и печи обжига.

Несколько печей обжига было изучено на предмет выделения ПАУ16 (то есть 16 наиболее важных ПАУ, отобранных Управлением охраны окружающей среды США). На рисунке 1 показаны результаты 2 замеров и процентный состав.

Рис. 1. Процентный состав ПАУ.

1. Нафталин, 2. Аценафтилен 3. Аценафтен, 4. Флуорен, 5. Фенантрен, 6. Антрацен, 7. Флуорантен, 8. Пирен, 9. Бензантранцен, 10. Хризен, 11. Бензо (б) флуортантен, 12. Бензо (к) флуортантен, 13. Бензопирен, 14. Индено-(1,2,3cd) -пирен, 15. Дибенз (ah) антрацен, 16. Бензо (g, h, i) пирилен

Традиционные технологии очистки, такие как электростатические фильтры или тканевые фильтры с содержанием глинозема, не удовлетворяют сегодняшним требованиям, так как не могут обеспечить полноценную фильтрацию всех газообразных канцерогенных загрязнителей. В частности, бензол является газообразным, а следовательно, не может удаляться при помощи подобных систем, обеспечивающих только частичное улавливание.

Соответственно, неуклонно растет число пользователей наилучшей разработанной технологии (НРТ), позволяющей снизить выбросы и уменьшить негативное воздействие на здоровье населения (1). В некоторых случаях для снижения газообразных выбросов применялись термические системы.

Источники и типы выбросов

Основными источниками канцерогенных выбросов в анодном производстве являются хранилище жидкого пека, цех анодной массы и печь обжига анодов.

В проектах, связанных с созданием новых предприятий на выделенных территориях, возникает возможность разработки и внедрения общей системы газоочистки. Один из таких проектов был недавно реализован в Малайзии.

Однако большинство заказчиков ведут строительство в рамках существующего производства. В обоих случаях основными источниками выбросов являются цех анодной или углеродной массы и печь обжига анодов.

Таблица 2

Типичные выбросы от производственных процессов

Источники		Печь открытого типа	Печь закрытого типа	Цех углеродной массы
Объем отходящих газов на тонну анода	$м^3/т$	5000	3500	600–1400
CO	мг/$м^3$, при норм.условиях	<1200	<1500	нет данных
Общий органический углерод	мг/$м^3$, при норм.условиях	100–300	<1000	<2000
Смолы/конденсаты	мг/$м^3$, при норм.условиях	200–400	800–1200	100–1000
ПАУ (16 шт.)	мг/$м^3$, при норм.условиях	<100	<300	<20
Сажа/пыль	мг/$м^3$, при норм.условиях	100–500	10–50	<100
SOx	мг/$м^3$, при норм.условиях	100–3000	100–3000	<200
HF	мг/$м^3$, при норм.условиях	5–150	5–150	–

Печи обжига, как правило, выбрасывают в 5–10 раз больше газов, чем заводы по производству углеродной массы. Состав выбросов также отличается в связи с различием температур при производстве. В печи обжига температуры до 1000 °С приводят к расщеплению и изменению состава ПАУ.

В зависимости от качества сырья может возрастать содержание прочих загрязнителей. Использованные анодные огарки содержат значительное количество фтора. При вторичной переработке огарки смешиваются с коксом и пеком в цехе производства анодной массы, а при обжиге из них выделятся HF. Из набивочного материала выделяется диоксид серы. Кокс содержит до 1,5 % серы по весу, часть из которой выделяется в процессе обжига. Выбросы серы могут быть даже выше в случае использования в качестве топлива мазута, который содержит до 5 % серы.

Современные технологии газоочистки

Традиционные методы, такие как электростатические фильтры или центры газоочистки с глиноземом для адсорбции HF, не способны улавливать летучие углеводороды и диоксид серы. В случае, если требуется удаление летучих и неожидаемых углеводородов, представляется уместным применение термической системы. В большинстве случаев регенеративный термический окислитель (РТО) является экономически оправданным решением. Однако необходимо рассмотрение некоторых особенностей проекта в зависимости от источника загрязнения. Основной технологией удаления газообразных углеводородов является термическое окисление, производимое при температуре 800–1000 °С. При данных температурах летучие углеводороды вступают в реакцию с кислородом с образованием диоксида углерода ($CO_{2)}$ и паров воды (H_2O), которые безвредны и не имеют запаха. Следовательно, дальнейшие проблемы с утилизацией продуктов реакции отсутствуют.

Газы проходят через нагреваемый теплообменник, заполненный керамическими трубчатыми блоками. Затем нагретые газы поступают в камеру сгорания (рис. 2), где происходит полное окисление летучих углеводородов. Экзотермическая реакция от окисления летучих углеводородов сокращает количество теплоты, которое требуется от топливной горелки.

Очищенный горячий газ (рис. 2) проходит через второй теплообменник, отдавая тепло керамическому наполнителю, и отводится в дымоход или непосредственно в атмосферу.

Смена цикла, осуществляемая посредством пневматических клапанов, приводит к попеременному прохождению входящих и отходящих газов через теплообменные камеры. Во избежание выбросов при смене цикла добавлена третья теплообменная камера, продувающая чистым газом камеру, использовавшуюся последней (квадратная деталь на рис. 2). По сути, каждая камера продувается по очереди и переходит с грязного газа на чистый и обратно.

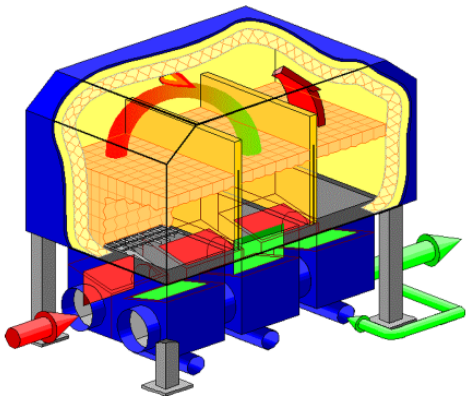


Рис. 2. 3-камерный РТО

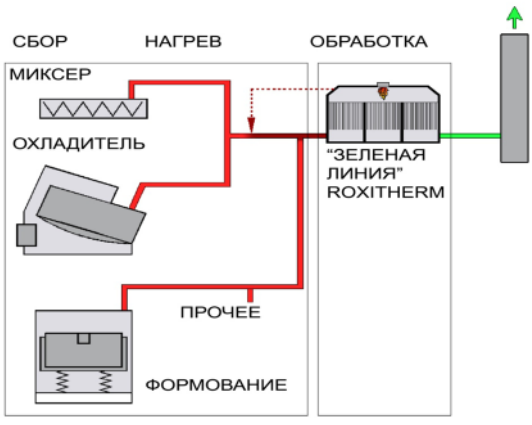
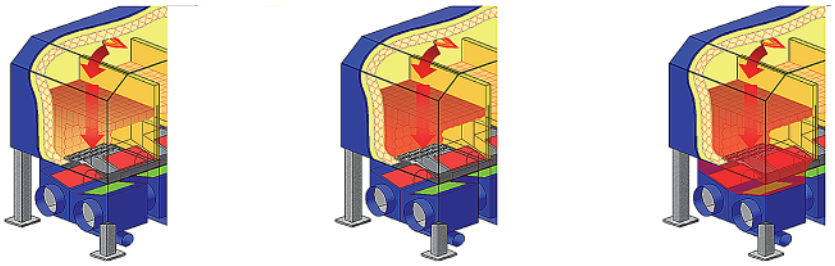


Рис. 3. РТО ROXITHERM в цехе углеродной массы

Цех анодной массы

Основная проблема для данного варианта применения – конденсат. Опыт показывает, что при разработке новых установок необходима оценка воздействия образования конденсата на всем протяжении трубопроводов, от впускных до выпускных.

Нагрев трубопроводов позволит руководству предприятия значительно сократить издержки, связанные с конденсацией углеводородов.



Начало выжигания: Горячий газ проходит из камеры сгорания по направлению к запорной коробке

Постепенный нагрев керамического наполнителя сверху вниз, испарение конденсата

Выжигание доходит до запорной коробки, эффективно очищается наполнитель и коробка

Рис. 4. Режим выжигания

Поскольку нагревать можно только большие потоки газа, входная температура РТО будет ниже, что приведет к образованию конденсата. Поэтому на входе в РТО оборудуется сепаратор и применяется технология «выжигания», представляющая собой термическую очистку. При выжигании температура впускной зоны увеличивается и конденсат испаряется. Кроме того, во время выжигания производится очистка клапанов запорной коробки, что препятствует их засорению.

Получающийся при выжигании газ применяется в качестве топлива для РТО. Компания LTB разработала специализированную кольцевую горелку, работающую на таком газе и сжигающую его в камере сгорания РТО.

3-камерные РТО ROXITHERM были установлены в нескольких цехах для производства углеродной массы в алюминиевой промышленности, например, на заводе EMAL и Казахстанском электролизном заводе.

Другая возможная проблема – взвешенные частицы. В случае, если взвешенные частицы будут накапливаться в системе всасывания, они могут засорить РТО, следовательно, требуется их предварительная сепарация. Для этого применяется центробежный скруббер.

Рис. 5. Цех углеродной массы на заводе EMAL с двумя установками ROXITHERM на переднем плане

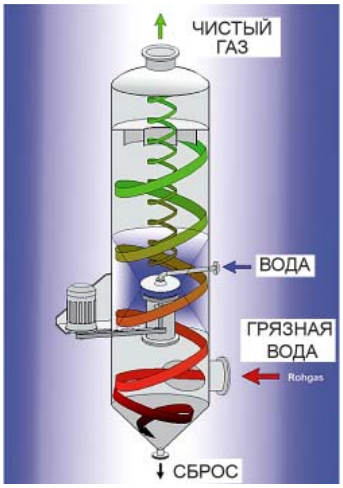


Рис. 6. Центробежный скруббер

Печь обжига

В настоящее время системы РТО были поставлены на несколько печей обжига. Основной фокус во всех случаях был на ПАУ. Достигнутая эффективность, в том числе средний показатель (красная линия), показана на рисунке 7.

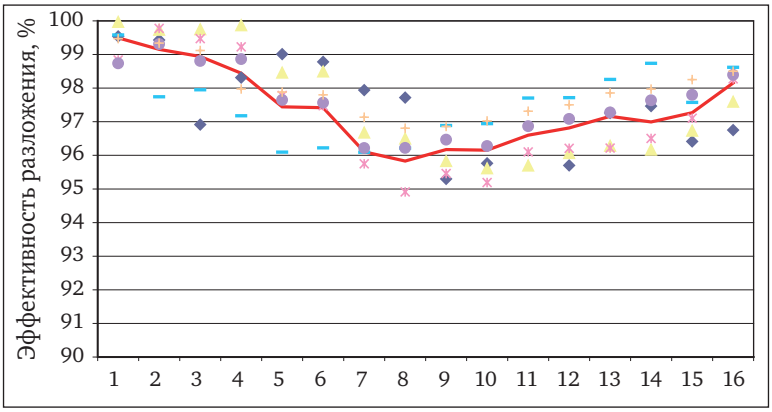


Рис. 7. Эффективность разложения в ROXITHERM (6)

1. Нафталин, 2. Аценафтилен 3. Аценафтен, 4. Флуорен, 5. Фенантрен, 6. Антрацен, 7. Флуорантен, 8. Пирен, 9. Бензантранцен, 10. Хризен, 11. Бензо (б) флуортантен, 12. Бензо (к) флуортантен, 13. Бензопирен, 14. Индено- (1,2,3cd) -пирен, 15. Дибенз (ah) антрацен, 16. Бензо (g, h, i) пирилен

Дополнительно к технологии, применяемой для цехов производства углеродной массы, потребовалось рассмотрение некоторых усовершенствований. В Европе требования по выбросам достаточно жесткие (табл. 1). Поэтому потребовалось применение 3-камерного РТО с технологией выжигания, что привело к разработке 4-камерного варианта, позволяющего сделать процедуру выжигания непрерывной. На рисунке 8 показаны 4 стадии процесса: загрязненный газ, продувка, очищенный газ, выжигание.

Кроме того, потребовалось обеспечить более высокую технологическую готовность оборудования. В связи с большим объемом отходящих от печи обжига газов потребовалась параллельная работа нескольких РТО во избежание необходимости приостановки основного процесса или выбросов неочищенных газов в атмосферу.

Параллельно был установлен дополнительный РТО, дублирующий первый по производительности. Данная уникальная конструкция РТО, названная «парной», была разработана компанией LTB. В случае, если один из РТО выйдет из строя или будет остановлен для планового технического обслуживания, второй сможет определенное время работать со всем объемом газов самостоятельно. Конструкция предусматривает 2 камеры сгорания вместо одной, 2 камеры очистки и т. д.

Исследования показали, что печи открытого типа производят более высокие концентрации сажи и взвешенных частиц. Для решения этой проблемы была разработана

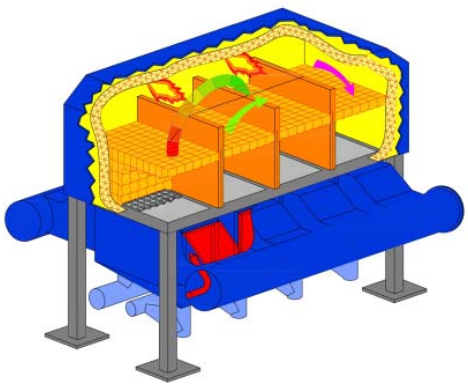


Рис. 8. 4-камерный ROXITHERM для углеродной промышленности

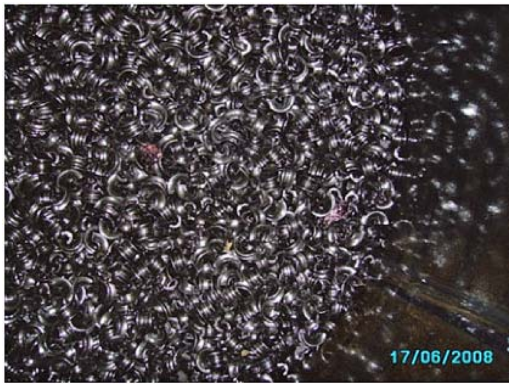


Рис. 9. Наполнитель предварительного фильтра

система предварительной фильтрации для улавливания сажи до входа в РТО. Данные предварительные фильтры имеют керамический наполнитель для фильтрации сажи. Наполнитель очищается в ходе цикла выжигания, аналогичного тому, который применяется в РТО. Такая установка, монтируемая в данный момент во Франции, показана на рисунке 8.

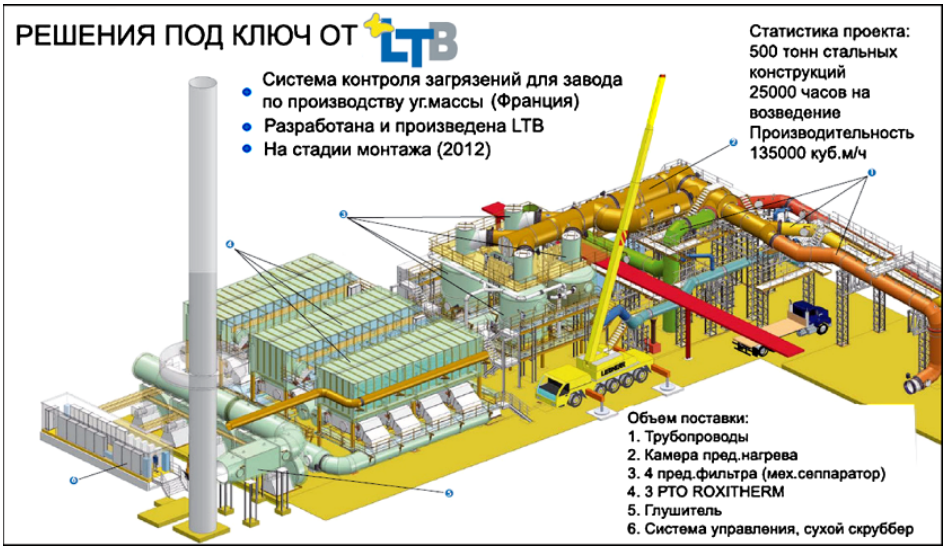


Рис. 10. Установка с производительностью 135000 м^3/ч

Установка газоочистки включает в себя предварительный фильтр, 4-камерный РТО ROXITHERM и центробежный скруббер. Также потребовалось определить необходимость применения очистной установки для удаления диоксида серы.

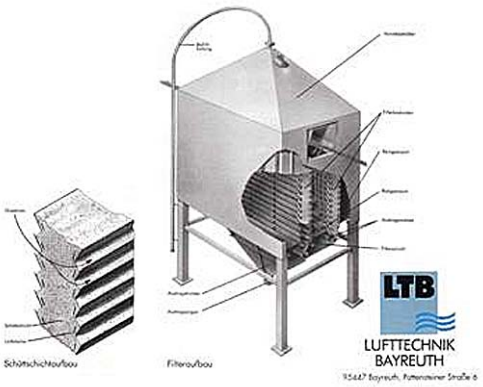


Рис. 11. Уловитель HF марки KERASORB компании LTB

Для анодного производства необходимо учитывать также выбросы HF. При вторичной переработке анодных огарков с ними в углеродную массу поступает фторид алюминия из электролизного цеха, что приводит к выбросам фтора в процессе обжига. HF удаляется при помощи патентованной системы фильтрации, разработанной компанией LTB совместно с исследовательском институтом Карлсруэ (Forschungsinstitut Karlsruhe). HF обладает высокой реакционной способностью и может абсорбироваться известняковым гравием. Фильтр состоит из каскадов, заполненных известняком. HF вступает в реакцию с известняком с образованием фторида кальция. Среагировавший абсорбент удаляется, и загружается новый из бака, расположенного сверху установки.

При проектировании современных заводов помимо очистки отходящих газов от ПАУ и углеводородов требуется принять во внимание прочие загрязнители. Рост цен на энергоносители приводит к применению альтернативных видов топлива, таких как мазут. Экономия от использования данного вида топлива очевидна, поскольку его цена ниже примерно на 500 долларов за тонну по сравнению с другими дистиллятами и природным газом. Однако данный вид топлива характеризуется значительно более высоким содержанием серы.

Примерный анализ для завода, производящего 170000 тонн анодов в год, заключается в следующем. Печь обжига с потреблением энергии 2,2 ГДж/т обожженного анода потребляет 60 кг/т топлива. Это приводит к выделению примерно 100000 м^3/ч. отходящих газов при нормальных условиях. Такой завод потребляет 1,2 тонны мазута в час, то есть 54 кг серы в час.

В переводе на диоксид серы (SO_2) это соответствует 108 кг/ч. или 1080 мг/м^3. Поскольку еще около 1000 мг/м^3 поступает от набивочного кокса, общий объем выбросов составляет более 2000 мг/м^3 SO_x.

Существует несколько технологий для улавливания выбросов диоксида серы. В целом технологии сероочистки представлены сухими и мокрыми скрубберами.

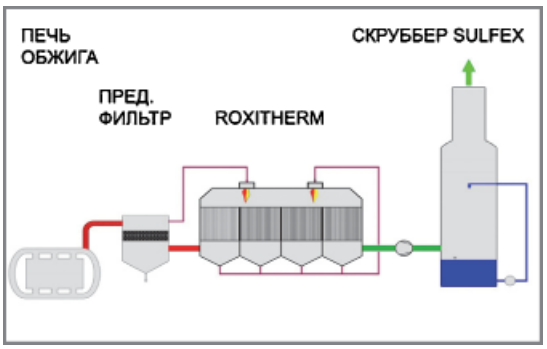


Рис. 12. Система газоочистки с удалением SO_2

В сухих скрубберах применяются высокопористые адсорбенты с большой удельной поверхностью, которые улавливают диоксид серы и превращают его в серные соли. Затем соли отделяются при помощи мешочных фильтров и требуют утилизации. Данная установка состоит из системы подачи адсорбента в газовый поток, высокоэффективной зоны смешивания и зоны сепарации прореагировавших частиц из потока чистого газа. В качестве адсорбентов применяется гидроксид кальция или смесь известняковых пород с другими компонентами, такими как кокс.

Мокрый скруббер основан на химической реакции, в результате которой образуется нейтрализованный раствор. Данный скруббер представляет собой камеру, в которой распыляется жидкий абсорбент и нейтрализующее вещество. Поскольку удельная поверхность распыленных частиц очень высока, достигается эффективное удаление диоксида серы. В зависимости от типа и количества нейтрализующего вещества достигается эффективность реакции более 90%. В качестве жидкого абсорбента, как правило, выступает вода, а нейтрализующим веществом может быть каустическая сода, известняк, гашеная известь, карбонат натрия. Существует особый вариант данного скруббера, работающий на морской воде. В этом случае в качестве нейтрализующего вещества выступает карбонат натрия, содержащийся в морской воде. Как и в случае с электростанциями, где сероочистка отходящих газов является неотъемлемой частью технологического процесса, выбор типа системы обуславливается требуемой эффективностью очистки. При больших объемах обрабатываемых газов и необходимости обеспечения эффективности более 90% (с учетом ужесточения нормативов в будущем) представляется возможным применение только мокрых скрубберов.

Рис. 13. Установка SULFEX с производительностью 45000 м^3/ч. при нормальных условиях

Поскольку оба типа установок также удаляют HF, использование анодных огарков в качестве сырья не влияет на выбор установки, хотя и увеличивает расход реагентов.

В случае, если доступ к морской воде не представляется возможным, наиболее эффективное решение для очистки газов от диоксида серы высокой концентрации – система SULFEX компании LTB. Продуктом реакции в данном случае выступает сульфат кальция в виде шлама или в обезвоженном виде. Данный продукт можно легко утилизировать или применить в других промышленных процессах, например, в цементной промышленности.

Таблица 3

Сравнение систем сероочистки отходящих газов

	Сухие системы	Мокрые системы		
Абсорбент	Гидроксид кальция	Каустическая сода	Известняк	Морская вода (Карбонат натрия)
Продукт реакции	$CaSO_3$	Na_2SO_3, $NaHSO_3$	$CaSO_3/CaSO_4$	$NaHSO_3$
Эффективность удаления серы	o	++	++	+
Возможность очистки высоких концентраций	–	++	++	–
Эксплуатационные затраты	++	-	+	+
Необходимые инвестиции	+	+	+	–

+ / ++ хорошие и очень хорошие показатели, – / – плохие показатели

Сравнение

Поскольку существующие электростатические фильтры требуют ручной очистки, в процессе которой неизбежен контакт с опасными для здоровья отложениями, и поскольку это не соответствует Регламенту ЕС по использованию химических веществ (REACH), в дальнейшей перспективе неизбежен отход от данной технологии.

Тканевые фильтры с глиноземным наполнителем требуют замены фильтрующих элементов, кроме того, они не удовлетворяют требованиям новейших стандартов по ограничению выбросов канцерогенных веществ. Более того, они не разлагают выбросы серы.

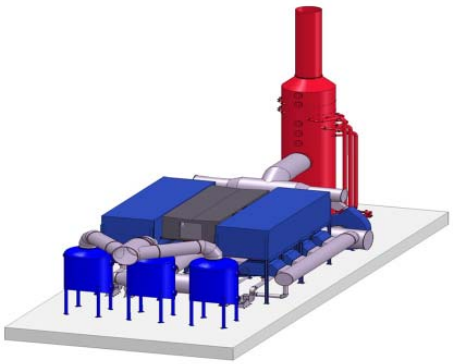


Рис. 14. Оптимальное решение

Система газоочистки на основе РТО обеспечивает наименьший уровень выбросов и требует минимального технического обслуживания, что делает ее лучшим выбором в качестве современной системы газоочистки.

Заключение

Комплексная система газоочистки позволяет снизить содержание различных загрязнителей в соответствии с жесткими требованиями будущего по ограничению выбросов летучих углеводородов, ПАУ, HF и SO_2. Наилучшим решением для анодного производства представляется комбинация РТО и скруббера с известняком. Пример такого «окончательного решения вопроса» показан на Рисунке 14.

ЛИТЕРАТУРА

1. Список НРТ для цветной металлургии, май 2000 г., Европейское бюро комплексного предотвращения и контроля загрязнений, Севилья http://eippcb.jrc.es/.

2. Стандарт VDI 3467 Контроль выбросов при производстве углеродных и электрографитных материалов, март 1998 г.

3. Природоохранная политика и законодательство России, ОЭСР 2006, http://www.oecd.org/dataoecd/63/18/38118149.pdf.

4. НРТ для газоочистки анодных производств, 1–2/2008, International ALUMINIUM journal.

5. Предоставлено OUTOTEC.

6. Технические инновации в улучшении РТО для углеродной промышленности, Доктор Бернд Шрикер, Carbon Day 2011.

КАЧЕСТВО КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ПЕКОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ АНОДНОЙ МАССЫ

Э. М. Гильдебрандт[1], *В. К. Фризоргер*[2], *Е. П. Вершинина*[1], *Е. Н. Маракушина*[2]

[1] Институт цветных металлов и материаловедения
ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия
[2] ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

Производство алюминия электролизом криолит-глиноземного расплава осуществляется в электролизерах, основными элементами которых являются угольный анод и катод. Конструкции ванн отличаются типом анода. Ванны оснащают обожженными анодами либо самообжигающимися анодами Содерберга.

Условная схема, приведенная на рис. 1, показывает, что на первом этапе (получение анодной массы) технология и оборудование для обоих типов анода принципиально не отличаются. Главным отличием между ними является технология формирования и обжига. Обожженные аноды получают в результате прессования или виброформования анодной массы при температуре жидкотекучего состояния пека с последующим обжигом блока в специальной печи при температуре 1100 °С. Анод Содерберга не подвергается принудительному уплотнению, для обжига использует тепло, производящееся непосредственно при электролизе.

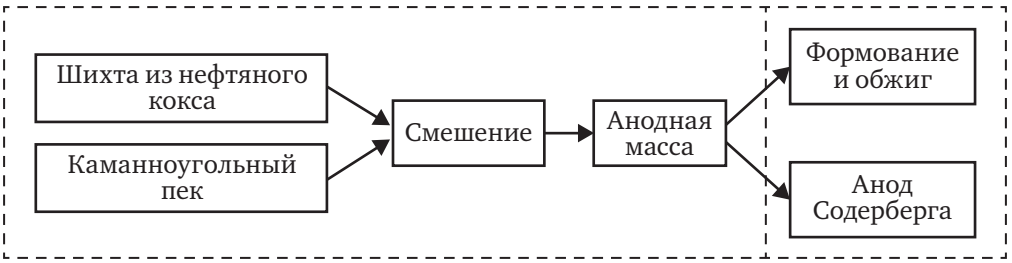


Рис. 1. Условная схема технологии получения анода двух типов

Анодная масса для обожженного анода содержит ~16 % пека, а для анода Содерберга – 24–29 %. Это связано, прежде всего, с реологией жидкотекучей коксопековой системы в условиях принудительного или самопроизвольного формирования анода. Завод, оснащенный ваннами с анодом Содерберга, при расходе углерода 500 кг С/т Al потребляет 120–145 кг пека/т Al и 380–355 кг кокса/т Al. Анализ мирового рынка сырья, проведенный в работе [1], показал, что около 60 % производителей алюминия используют сырье одного производителя, более трети предприятий используют несколько поставщиков кокса и пека.

Анализ поставок сырья на «РУСАЛ-Красноярск» в течение 2011 г. показывает, что число поставщиков пека достигает десяти (табл. 1). Предприятие использует как твердый, так и жидкий пек производства четырех стран. Доля российских поставщиков составляет 57,4 %, украинских – 16,6 %, китайских – 13,4 %, казахстанских – 12,6 %.

Таблица 1

Поставщики пека

Предприятие поставщик	A	B	C	D	F	G	H	J	K	L
Объем поставок, %	50,8	12,6	8,9	8,6	4,2	3,9	3,8	2,9	2,7	1,6
Жидкий/твердый	ж	ж	т	т	ж/т	ж	т	т	ж	т

Известно, что качество пека имеет большое значение при производстве анодов. Поэтому потребители пека проводят входной контроль качества. В таких лабораторных

испытаниях обычно определяют до десяти свойств пеков. Рассмотрим основные, разделив их на две группы:

1. Свойства, характеризующие химический состав пека – содержание летучих веществ, не растворимых в толуоле, и веществ, не растворимых в хинолине.

2. Технологические свойства – температура размягчения, коксовый остаток, вязкость при температуре 185 °С.

Анализ проведен для поставок пека в течение 2011 г., количество проб составило 140–150. Результаты приведены на рис. 2–7. Проведено их сравнение с требованиями спецификации «Пек каменноугольный электродный» ГОСТ 10200–83 [2].

Пек компании С (табл. 1) имеет большой разброс анализируемого свойства. Если первые поставки соответствовали марке В, то последующие – марке Б1 и даже Б. Значительная часть пека, поставляемого производителем, имеет выход летучих между 57–59 %, что не позволяет определить марку по этому показателю. Основная часть партий пека других поставщиков имеет это свойство, отвечающее марке В.

Практически весь пек, поставляемый компаниями С, J и L не соответствует требованиям марки В. Значительная часть пека производителя С имеет содержание веществ, не растворимых в толуоле, меньше нижнего предела, предъявляемого к марке В. По данному свойству это пек марки Б. Продукция, поставляемая компанией В, в первое полугодие 2011 г. была марки Б1, а затем марки В. Поставки остальных производителей по этому свойству относятся к марке В.

Незначительная часть пека соответствует требованиям к марке В. Пеки, поставляемые предприятиями А, Н и J в первой половине 2011 г., имели излишне высокое содержание веществ, не растворимых в хинолине. Пек компании С по содержанию веществ, не растворимых в хинолине, отвечает марке А по ГОСТ 10200–83 и не должен применяться для производства анодной массы.

Пек поставщика J имеет температуру размягчения ниже требований, предъявляемых к марке В, но выше, чем Б1. Температура размягчения пека компании С очень нестабильна по партиям поставки, значительная его часть не соответствует марке В. Вероятно, чрезвычайно низкая температура размягчения партии пека Н (70,8 °С) – ошибка, т. к. по остальным свойствам это обычный пек.

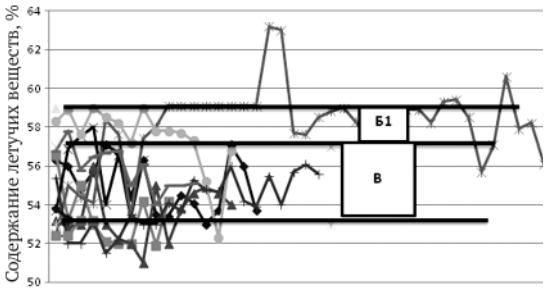


Рис. 3. Содержание веществ, не растворимых в толуоле, в партиях пека различных производителей

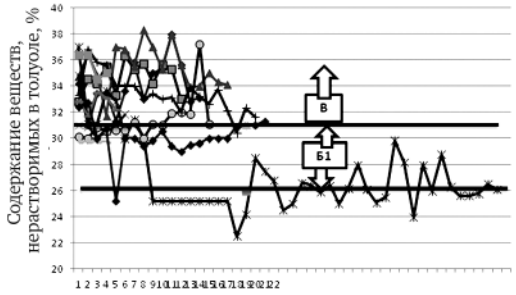


Рис. 3. Содержание веществ, не растворимых в толуоле, в партиях пека различных производителей

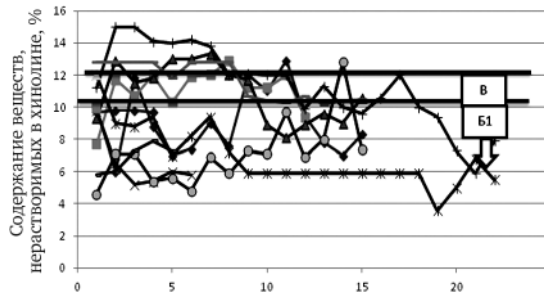


Рис. 4. Содержание веществ, не растворимых в хинолине, в партиях пекаразличных производителей

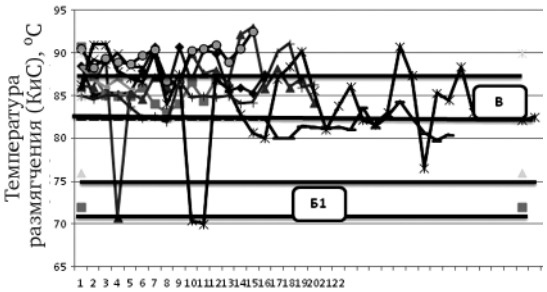


Рис. 5. Температура размягчения партий пека различных поставщиков

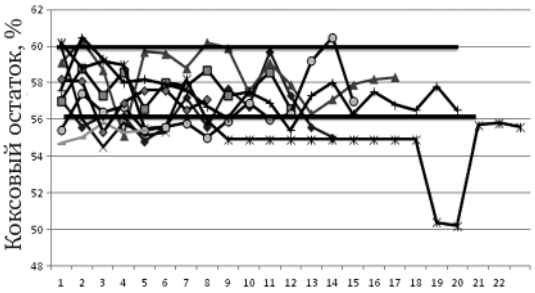


Рис. 6. Коксовый остаток партий пека различных поставщиков

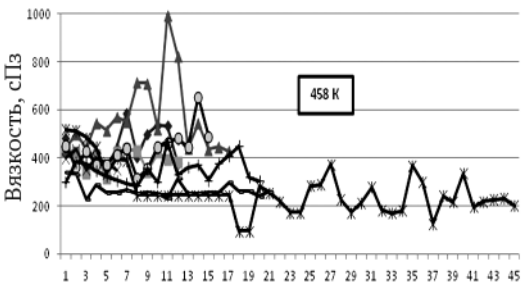


Рис. 7. Вязкость при температуре 185 °С партий пека различных поставщиков

Коксовый остаток партий пека лежит в интервале допустимых значений 56–60 % Исключение – пек поставщика С, для которого величина коксового остатка большей части партий меньше 56 %.

Недопустимо высокие значения вязкости части партий поставок пека производителем Н. Необходимо учесть, что вязкость пеков С, J и L при 185 °С меньше 300 сПз. Вариация вязкости пека большинства поставщиков от партии к партии недопустимо высока.

В настоящее время нет методики оценки качества пека по всему комплексу физико-химических свойств. По одним свойствам пек можно отнести к марке В, а по другим – к Б1. Поэтому рассчитаны средние арифметические значения по отдельным свойствам пеков всех поставщиков и средние квадратические отклонения. По этим величинам проведена оценка марки пека (табл. 2).

Таблица 2

Определение марки пека

№ п/п	Поставщик	Марка по отдельным свойствам				
		ТР	Н/Т	Н/Х	Летучие	Кокс. остаток
1	A	В	В	В	В	В
2	B	В	Б1	Б1	Б1	В
3	C	Б1	Б1	Б1	Б1	Б1
1	D	В	В	В	В	В
2	F	В	В	В	В	В
8	G	В	В	Б1	В	Б1
3	H	В	В	В	В	В
9	J	Б1	Б1	В	В	В
4	K	В	В	В	В	В
10	L	Б1	Б1	В	В	В

Принимая во внимание схему хранения и подготовки пека, надо признать, что анодное производство ОАО «РУСАЛ-Красноярск» использует смесь пеков неконтролируемого качества.

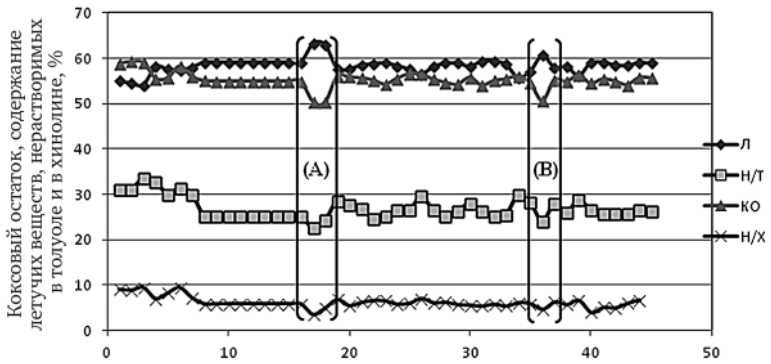


Рис. 8. Содержание летучих, веществ, не растворимых в толуоле и хинолине. Коксовый остаток пека компании С

Сопоставление графических материалов, иллюстрирующих свойства пека одного и того же производителя, позволило обнаружить интересные закономерности. Так, на рис. 8 приведены результаты определения состава и коксового остатка партий пека поставщика С. Области (А) и (В) показывают, что максимальному содержанию летучих и минимальному содержанию веществ, не растворимых в толуоле и хинолине, соответствует низкий коксовый остаток.

Корреляционные соотношения между различными свойствами пеков исследовались неоднократно. В диссертации [1] обработаны результаты измерений 393 каменноугольных и нефтяных пеков из разных районов мира и разных производителей. Обнаружены статистические связи коксового остатка и содержания веществ, нерастворимых в хинолине и толуоле, температуры размягчения и вязкости веществ, не растворимых в толуоле и в хинолине, соотношения между другими свойствами. Хотя коэффициент достоверности аппроксимации этих уравнений невелик ($0{,}158<R2<0{,}616$). В работе [1] приведен обзор таких уравнений корреляции, полученных другими исследователями в 1970–1992 гг.

Уравнения корреляции обнаружены для пеков, используемых на ОАО «РУСАЛ-Красноярск» в 2011 г. Например, обнаружены сильные статистические связи между химическими свойствами пеков (рис. 9).

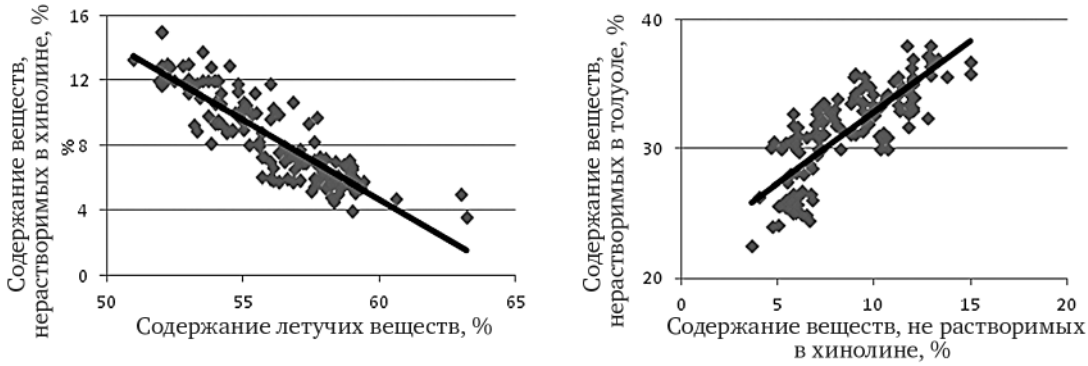


Рис. 9. Корреляция между химическими свойствами пека

Такой важнейший технико-экономический показатель, как коксовый остаток, тесно связан с содержанием веществ, нерастворимых в толуоле (рис. 10).

Есть корреляционные связи и между технологическими показателями качества пеков. Например, вязкость зависит от температуры размягчения пека (рис. 11).

Рис. 10. Корреляция между величинами коксового остатка и содержанием веществ, не растворимых в толуоле

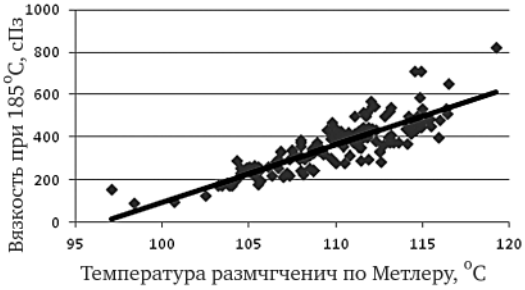


Рис. 11. Корреляция между вязкостью и температурой размягчения пеков

В то же время не обнаружено статистически значимых связей между температурой размягчения пека и содержанием веществ, не растворимых в хинолине. Часть корреляционных уравнений сгруппирована и приведена в таблице 3.

Таблица 3

Уравнения корреляции свойств пеков

Вязкость пека (В) при 185 °С, сПз		
№ п/п	**Уравнение**	R2
1	В = – 2595 + 26,91·ТР (°С)	0,709
2	В = – 402,4 + 24,34·Н/Т (%)	0,639
3	В = 2041–30,01·Л (%)	0,413
4	В = 192,0 + 19,29·Н/Х (%)	0,214
Коксовый остаток (КО), %		
5	КО = 44,41 + 0,387·Н/Т (%)	0,619
6	КО = 52,08 + 0,525·Н/Х (%)	0,618
7	КО = 92,50–0,641·Л (%)	0,734
8	КО = 52,99 + 0,009·В (сПз)	0,433
9	КО = 37,30 + 0,176·ТР (°С)	0,138
Групповой состав, %		
10	Н/Х (%) = 63,17–0,974·Л (%)	0,770
11	Н/Т (%) = 106,7–1,345·Л (%)	0,785
12	Н/Т (%) = 21,97 + 1,095·Н/Х (%)	0,641

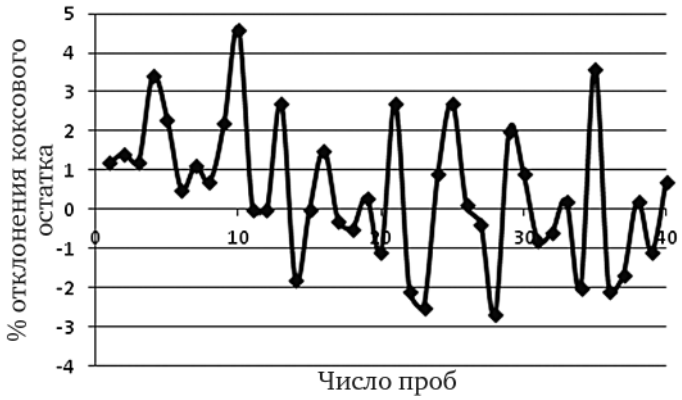


Рис. 12. Отклонение измеренных величин коксового остатка от рассчитанных по уравнению 7

Уравнения с высоким коэффициентом достоверности аппроксимации (R2) можно использовать для оценки технических свойств пека. Рассчитанные величины отличаются от измеренных не более, чем на 5 % (рис. 12).

Корреляционные уравнения позволяют сократить количество измеряемых свойств входного контроля, а также прогнозировать изменения, например, технологических показателей пека при изменении его химического состава. Так, увеличение содержания веществ, не растворимых в толуоле, на 1 % приведет к повышению коксового остатка на ~0,4 %. Добавка 1 % веществ, не растворимых в хинолине обеспечит рост коксового остатка на ~0,5 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Халс К. Л. Производство анодов. Первое издание /Пер. с англ. под ред. проф. П. В. Полякова. – Красноярск: Изд-во: Классик центр, 2004.

2. Пек каменноугольный электродный. Технические условия. ГОСТ 10200–83. М.: Гос. ком. СССР по стандартам.

СТАБИЛИЗАЦИЯ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОКСОВОЙ ШИХТЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ АНОДНОЙ МАССЫ НА ОАО «РУСАЛ-НОВОКУЗНЕЦК»

М. Ю. Трушкин, В. М. Половников, Д. В. Петько, Б. И. Толкунов

ОАО «РУСАЛ-Новокузнецк», г. Новокузнецк, Россия

Введение

Одним из основных условий технологии производства анодной массы, гарантирующих ее высокое качество, является стабильность и воспроизводимость гранулометрического состава используемой коксовой шихты. Известно, что чем мельче материал в шихтовой смеси, тем более критично влияние вариаций его содержания на изменение общей удельной поверхности. В производстве анодной массы актуально по причине того, что удельная поверхность коксовой шихты влияет на потребность в содержании связующего. Поэтому значительные колебания содержания различных классов кокса в шихте всякий раз влияют как на пластические, так и на качественные характеристики анодной массы. Это вызывает определенные проблемы в правильной оценке состояния коксо-пековой композиции и, соответственно, ее управлении.

Общей целью передела подготовки коксовой шихты в производстве анодной массы является получение коксовой шихты (т.н. «крупки», «отсев», «пыль»), обеспечивающих заданный гранулометрический состав кокса-«наполнителя». Кокс после термообработки должен быть рационально измельчен, классифицирован по крупности и распределен по соответствующим бункерам для дозирования. Для этого в существующих анодных производствах алюминиевых заводов применяются следующие схемы дробления и классификации коксовой шихты:

1. Предварительное дробление (до прокаливания), среднее дробление на молотковых дробилках, классификация на виброгрохотах, додрабливание в валковых дробилках.

2. Предварительное дробление (до прокаливания), среднее дробление на молотковых дробилках, классификация на виброгрохотах, додрабливание на молотковых дробилках.

В настоящее время на большинстве алюминиевых заводов используется нефтяной кокс. При этом нередко возникают проблемы с возможностью стабильно обеспечивать шихту требуемых классов крупности и в необходимом соотношении.

Помимо нестабильности структуры и качества поставок коксов, на это также влияет и оптимальность технологического режима передела дробления и грохочения. Основной целью этих операций является правильное и полное использование всего исходного сырья путем получения материала всех классов крупности в необходимом соотношении. Не должно происходить накапливания и избытка того или иного класса крупности или, наоборот, образования дефицита каких-либо классов. Все это достигается правильной настройкой работы дробильно-размольного оборудования.

В данной статье приводится обзор мероприятий, предпринятых на ОАО «РУСАЛ-Новокузнецк», для обеспечения стабильного и оптимального гранулометрического состава коксовой шихты.

Постановка задачи

До 2005 года производство анодной массы на ОАО «РУСАЛ-Новокузнецк» осуществлялось на двух участках с использованием сырого и/или прокаленного пекового кокса. В связи со сложившейся конъюнктурой рынка сырья, в течение 2005 года производство на обоих участках было переведено на использование нефтяного кокса. По причине отсутствия прокалочных мощностей применялся только прокаленный нефтяной кокс с предварительной просушкой (по схемам: «выносная топка – вращающийся холодильник» либо пониженная термообработка в прокалочной печи).

При переходе на нефтяной кокс было произведено укрупнение состава шихты, включая увеличение размера максимального зерна с 6 до 8 мм.

Практика использования привозных нефтяных коксов различных изготовителей (за 5 лет было промышленно использовано около 17 различных поставщиков коксов), позволила определить основные проблемы при вовлечении:

– «плавающий» гранулометрический состав поступающего кокса (частая смена поставщиков коксов);

– на складе в гуртах кокса происходит естественная сегрегация. Поэтому поступающий в производство кокс имеет нестабильный грансостав даже в течение смены, что вносит возмущающие воздействия в материальный баланс приготовления шихты и ее гранулометрии;

– происходит переизмельчение кокса на молотковых дробилках, снижается чистота рассева компонентов на виброгрохотах, нарушается их баланс накопления (с нарушением баланса компонентов происходит расстройство схемы пылеприготовления).

Все это приводит к несоблюдению требований по содержанию фракций в суммарном составе коксовой шихты и его большой изменчивости.

Поиск путей решения

На первом этапе была разработана программа испытаний по подбору оптимальных режимов дробления прокаленного кокса для обеспечения суммарного состава коксовой шихты.

Были поставлены основные задачи программы:

– оценить зависимость грансостава и баланс накопления сортовых компонентов (крупка, отсев) от гранулометрического состава исходного сырья и интенсивности дробления;

– опробовать варианты снижения интенсивности дробления. Подобрать оптимальный режим дробления кокса в молотковых и валковой дробилках с целью стабилизации и снижения количества отклонений по фракциям –8,0 +4,0 мм и –2,0 +1,0 мм в крупке и отсеве соответственно.

В начале выполнения программы, в первую очередь, были выявлены проблемы связанные с низкой представительностью отбора проб исходного сырья и сортовых компонентов:

– эпизодически не соблюдалась последовательность отбора проб;
– места отбора не были точно определены, отсутствовало достаточное освещение;
– при отборе проб не отсекался весь поток материала;
– размер анализируемых проб был мал, что также снижало их представительность;
– инструменты для проведения отбора не были стандартизированы.

Рис. 1. Инструмент для отбора проб коксовой шихты с ленты конвейера

После устранения вышеуказанных замечаний и изготовления инструментов для проведения отборов (рис. 1) были определены и внесены в схему контроля основные точки отбора проб коксовой шихты:

– исходный кокс до дробления – отбор перед молотковыми дробилками;
– дробленная коксовая шихта – отбор после молотковых дробилок;
– классифицированная коксовая шихта – отбор после грохота – целевых компонентов (крупка и отсев) и «возвратов», т.е. кокса с размером зерна более 8,0 мм, отправляемого на додробливание в валковую дробилку;
– дробленые «возвраты» – отбор после валковой дробилки.

В ходе набора статистических данных по материальному балансу накопления сортовых фракций и коксовой шихты на разных переделах, анализа изменчивости их гранулометрического состава, было определено основное «узкое» место.

Использование молотковых дробилок без изменения степени дробления при смене поставщика кокса (или вариации его исходного состава) приводит к постоянным изменениям баланса накопления и значительной изменчивости гранулометрического состава сортовых фракций.

На участке установлены молотковые однороторные дробилки типа СМД-504. На рисунке 2 приведен общий вид дробилки [1].

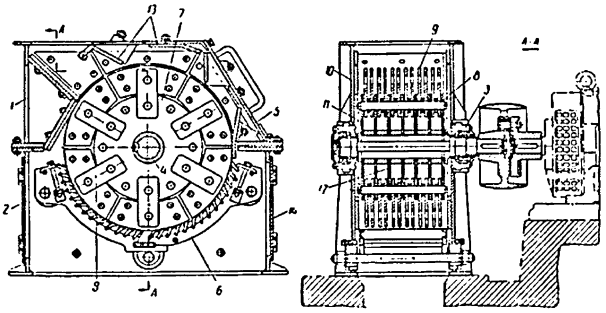


Рис. 2. Однороторная молотковая дробилка:
1, 2 – верхняя и нижняя часть корпуса; 3 – подшипники скольжения; 4 – роторный вал; 5 – откидная стенка; 6 – колосниковая решетка; 7 – ротор; 8 – стержни (ось дробящих молотков); 9 – молотки; 10 – боковые стенки; 11 – концевые диски ротора; 12 – промежуточные диски ротора; 13 – футеровочные плиты; 14 – заслонки

Исходный материал загружается в дробилку сверху, под действием силы тяжести свободно скользит по лотку и попадает на быстро вращающийся ротор. Под действием силы удара шарнирно подвешенных на роторе молотков кусок разрушается, и его части отбрасываются на футеровку и колосники, образующие камеру дробления. Ударяясь о футеровку, материал дополнительно измельчается и вновь попадает в зону действия молотков. Это повторяется многократно, до тех пор, пока куски, достигнув определенной крупности, не выйдут из щели колосниковой решетки [2].

Проектный размер щели между колосниками составляет 13±2 мм. Такой размер зазоров обеспечивает требуемую степень дробления при использовании пекового кокса. При дроблении нефтяного, менее прочного, кокса на решетках с таким размером щели происходит «передрабливание» с последующими негативными последствиями – дефицит наработки крупных фракций, уменьшение максимального размера зерна. Нарушается основной принцип дробления – не дробить ничего лишнего.

Рис. 3. Набор колосниковых решеток с различным типоразмером щели

Наиболее простое и логичное решение данной проблемы – установка предварительного рассева кокса перед дробилками для отсеивания мелких фракций и их подачи сразу на виброгрохота. Однако в существующих стесненных условиях размещения дробильно-рассевного оборудования и поточно-транспортных систем участка данное решение не представляется возможным.

Ранее [3] делались попытки уменьшить переизмельчение материала при дроблении за счет варьирования различными схемами расположения молотков на валах-стяжках ротора дробилки, изменения конструкции молотков, набора различного количества молотков в одной постановке, применения поводков со стержнями и других мер. Получаемый при этом эффект снижения выхода мелких классов в дробленом продукте оказывался незначительным, так как истирание материала происходит в основном между концами молотков и колосниковой решеткой, а также между бойками соседних в каждом ряду молотков.

Было решено опробовать технические решения, основанные на изменении величины слоя подпирающего материала, находящегося в рабочем объеме действия молотков.

Дополнительно к существующим решеткам с зазором колосников в 13 мм для нефтяного кокса были изготовлены аналогичные, с целевым размером щели между колосниками 30 мм (рис. 3).

Однако два типоразмера не позволяют оперативно компенсировать все возмущающие факторы. Поэтому дополнительно были проведены эксперименты по подбору других параметров работы дробилок, влияющих на степень дробления:

– практически доказана [4] зависимость процентного изменения грансостава дробленого кокса от величины рабочих зазоров (между решетками и билами, решетками и корпусом дробилки) при установке решеток в молотковые дробилки. Поэтому были проведены работы по определению оптимальных диапазонов регулирования зазоров;

– кроме того, были опробованы режимы работы дробилок путем изменения количество бил, подвешенных на роторах

Результаты

По результатам проведенной Программы испытаний был составлен алгоритм действий (набор режимов), которые позволяют оперативно изменять степень дробления на молотковых дробилках. Технически операция съема и установки колосниковых решеток производится силами двух человек в течение получаса.

Таблица 1

Набор режимов работы дробилок для регулирования степень дробления

Режим	Настройка молотковых дробилок				Степень дробления
	Количество бил, % от общего количества	Зазор между билами и решетками, мм	Передняя решетка, мм	Задняя решетка, мм	
1	100	15	13	13	уменьшение степени дробления
2	100	30	13	13	
3	100	30	13	30	
4	100	30	30	30	
5	50	30	30	30	
6	50	50	30	30	
7	100–50	50	30	снята	
8	100–50	50	снята	30	
9	100–50	-	снята	снята	

Основным критерием для принятия решения о необходимости изменения степени дробления молотковых дробилок является динамика изменения содержания фракции –8,0+4,0 мм в синтетической шихте (рис. 2). Еженедельно анализируется среднее содержание данной фракции на соответствие целевым требованиям регламента, количество отклонений от допусков, а также фактическая работа валковой дробилки. Также производится статистический анализ при смене используемых изготовителей кокса (через 3 суток после начала вовлечения). В случае, если среднее содержание не удовлетворяет целевым требованиям, производится корректировка степени дробления молотковых дробилок на 1–2 ступени в соответствии с набором режимов, указанных в таблице.

Параллельно проведенные в рамках Программы статистический анализ работы валковой дробилки и эксперименты с изменением ширины щели между валками показали следующее. Основное назначение валковой дробилки в существующей схеме дробления – наработка крупных фракций кокса от 8,0 до 2,0 мм. Использовать изменение ширины щели между валками для оперативной регулировки степени дробления и изменения баланса накопления компонентов шихты не эффективно. Определен оптимальный режим ее работы в условиях участка – наработка сортовых бункеров крупными фракциями (крупкой) должна производиться с одновременным додрабливанием «возвратов». При наработке бункеров питания шаровых мельниц валковая

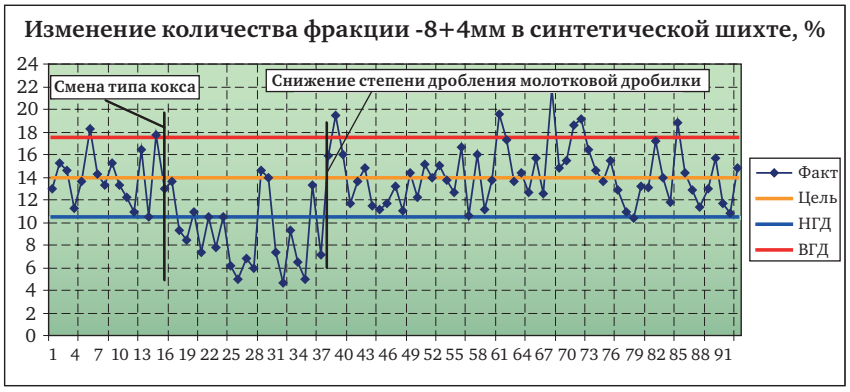


Рис. 4. Пример принятия решения о необходимости изменения степени дробления в зависимости от динамики изменения содержания фракции –8,0+4,0 мм

До работы по ПИ												
Наименование показателя	Объект контроля											
	Линия № 1				Линия № 2				Линия № 3			
	Факт	<, %	>, %	Всего	Факт	<, %	>, %	Всего	Факт	<, %	>,%	Всего
Крупка -2	6.77				7.23				7.23			
Крупка -4 +2	52.21				52.43				52.05			
Крупка +8	0.06				0.07				0.06			
Крупка -8 +2	93.18	11.5		11.5	92.71	16.4		16.4	92.72	15.4		15.4
Крупка -8 +4	40.97	7.7	3.1	10.8	40.28	9.7	3.5	13.1	40.67	9	3.2	12.2
Синтетика +2	0.05		2.3	2.3	0.05		2.9	2.9	0.05		1.6	1.6
Синтетика -8 +2	29.68	4.5	6.8	11.3	29.55	9.6	5.7	15.4	29.54	8.7	6	14.7
Синтетика -8 +4	13.65	18.1	15.2	**33.3**	13.26	24.8	13.1	**37.9**	13.46	20.1	15.3	**35.3**

После ПИ												
Наименование показателя	Объект контроля											
	Линия № 1				Линия № 2				Линия № 3			
	Факт	<, %	>, %	Всего	Факт	<, %	>, %	Всего	Факт	<, %	>,%	Всего
Крупка -2	5.54				5.96				6.01			
Крупка -4 +2	46.64				47.28				47.29			
Крупка +8	0.52				0.52				0.53			
Крупка -8 +2	93.94	5.8		5.8	93.53	8.9		8.9	93.46	7.2		7.2
Крупка -8 +4	47.3	1.2	5.8	6.9	46.25	1.3	7	8.3	46.17	1	5.2	6.2
Синтетика +2	0.16		5	5	0.16		6.1	6.1	0.16		4.7	4.7
Синтетика -8 +2	29.29	7.5	4.3	11.8	29.16	12.7	3.5	16.2	29.14	9.6	1.8	11.4
Синтетика -8 +4	14.75	6.3	17.3	**23.6**	14.42	9.9	17.6	**27.6**	14.39	5.9	14.5	**20.4**

дробилка должна «выводиться» из схемы. Основное требование к дробилке – поддерживать ее техническое состояние и своевременно восстанавливать поверхность валков, которые со временем «вырабатываются».

В результате удалось значительно снизить случаи переизмельчения исходного материала, стабилизировать гранулометрический состав коксовой шихты в части крупных фракций за счет своевременной настройки оборудования размольно-дробильного отделения на оптимальную работу практически на любых типах коксов.

Из представленных данных видно, что удалось немного улучшить чистоту рассева крупки на виброгрохотах, но главное, появилась возможность управлять распределением фракций –8,0 +4,0 мм и –4,0 + 2,0 мм в суммарной шихте.

Заключение

– Разработанные, опробованные и внедренные в ходе программы испытаний технические решения позволяют оперативно подбирать оптимальную степень дробления кокса в зависимости от его исходной крупности.

– Путем изменения степени дробления молотковых дробилок возможно управление распределением фракций –8,0 +4,0 мм и –4,0 + 2,0 мм в суммарной шихте и достижение их целевых значений при работе на любом поставщике сырья.

– Немаловажную роль в стабилизации гранулометрического состава суммарной коксовой шихты играет баланс накопления и додрабливания в валковой дробилке т. н. «хвостов». Практически выяснилось, что при оптимальной степени дробления молотковых дробилок буфер «хвостов» остается постоянным (не происходит его накопления или убывания) и дает возможность равномерного их додрабливания параллельно с наработкой сортовых бункеров круповской фракцией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борщев В. Я. Оборудование для измельчения материалов: дробилки и мельницы: Учебное пособие, изд-во ТГТУ. – Тамбов. 2004. 75 стр.

2. Лошкарев А. Б., Трапезников Д. А., Пономарев В. Б., Калинкин А. Н. Процессы в производстве строительных материалов. Часть 1. Машины для дробления. – Екатеринбург: изд-во ГОУ ВПО УГТУ–УПИ. 2008. 52 стр.

3. Раков В. В. Дробление угольных концентратов. Кокс и химия. 1970, № 6. С.9–11.

4. Зайцев В. А., Куликовских В. Н., Власова Т. Б., Лахно Н. Ф. Экспериментальное исследование влияния способов установки колосниковых решеток в молотковой дробилке при измельчении нефтяных коксов // Сб. НИИГРАФИТ. – Челябинск. 1980. С. 27–34.

ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ АНОДНОЙ МАССЫ

В. К. Фризоргер [1], Э. М. Гильдебрандт [2], Е. Н. Маракушина [1], Е. П. Вершинина [2]

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

[2] Институт цветных металлов и материаловедения
ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Анод алюминиевого электролизера представляет собой композиционный материал. Он формируется из смеси нефтяного кокса и жидкого каменноугольного пека, который играет роль связующего. В зависимости от способа обжига анодной массы различают технологии обожженного и самообжигающегося анода Содерберга. При коксовании пека-связующего образуется монолитный угольный анод.

Россия как нефтедобывающая страна имеет практические запасы сырья для производства нефтяного кокса, однако возможности производства каменноугольного пека ограничены. Этот материал является побочным продуктом при производстве металлургического кокса для нужд черной металлургии. Чтобы наглядно представить ситуацию, рассмотрим схему материального баланса при производстве пека (рис. 1). Здесь учтено, что в промышленно развитых странах примерно 30% пека используют в производстве электродов и другой коммерческой продукции [1]. Приближенная оценка показывает, что при производстве 1 т чугуна возможно получение около 5 кг каменноугольного пека для производства анодов.

Рис. 1. Схема баланса производства пека

Используя открытые сведения по производству чугуна в последние годы, можно оценить объем выпуска каменноугольного пека в России и других странах (табл. 1).

Таблица 1

Объем производство пека и потребность для производства анодов

Страна	Производство чугуна, млн т/год	Производство пека, тыс. т		Производство алюминия, млн т/год	Потребность в пеке для анодов, тыс. т/год	Δ пека, тыс. т/год
		Общее	Для анодов			
Китай	650*	~4875	3250	18	1296	+1954
Россия	40	300	200	4	499	–299
Украина	30	225	150	–	–	+150-200**
Казахстан	4	30	20	0,15	11	+9

*Прогноз на 2011 г. [2]. ** Не известен расход пека на производство электродов.

Объем производства алюминия в этих странах приведен в таблице 1. Зная технологию производства, можно оценить потребность в пеке, приняв расходные коэффициенты:

- для технологии обожженного анода 0,45 т С/т Al и содержание пека в анодной массе 16%;
- для технологии анода Содерберга 0,5 т С/т Al и содержание пека в анодной массе 30%.

Для компании «РУСАЛ» потребность в пеке необходимо рассчитывать в соответствии с объемом металла, полученного по той и другой технологиям. Результаты таких вычислений потребности и баланса пека по странам приведены в таблице 1, из них следует ряд полезных выводов:

- Рынок производства чугуна характеризуется большой волатильностью, особенно в период экономического спада. Так, производство чугуна в России в 2006–2009 гг. снизилось на 16%, соответственно, снизился выпуск кокса и каменноугольного пека.
- Российские производители пека не могут обеспечить потребности алюминиевой промышленности в этом сырье. Планируемый ввод мощностей еще двух алюминиевых заводов приведет к увеличению отрицательного баланса по пеку. Некоторое увеличение поставок можно обеспечить, отказавшись от использования пекового кокса.
- При планируемом расширении мощности производства алюминия в Казахстане до 300 тыс. т/г поставки пека из этого государства могут прекратиться.
- Приходится ориентироваться на поставки пека из Украины и Китая.

Анализ поставок сырья на «РУСАЛ-Красноярск» в течение 2011 г., приведенный в нашей статье в этом сборнике, показывает, что число поставщиков пека достигает десяти. Предприятие использует как твердый, так и жидкий пек производства четырех стран. Доля (± 1%) российских поставщиков составляет 57%, украинских – 17%, китайских – 13%, казахстанских – 13%. К сожалению, китайский пек не отвечает требования качества, его свойства нестабильны в партиях, поставляется он в гранулированном виде, имеет сложную логистику поставок и высокие цены.

Использование каменноугольного пека определяет второй фактор риска российского алюминиевого бизнеса. Он связан с существующей структурой технологии, когда 68% металла производится на электролизерах с анодом Содерберга. Высокая концентрация вредных для здоровья человека полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в пеке и электролизных газах обуславливает экологическую напряженность технологии, недовольство общества и государства.

Нельзя сказать, что это новые проблемы алюминиевой промышленности [3]. Еще в 90-х годах прошлого века с недостатком каменноугольного пека и экологическими проблемами столкнулись производители металла в Северной Америке [1] и Европе. В зависимости от ситуации и финансовых возможностей компаний использовались несколько методов решения:

- Переход на технологию обожженного анода. Так, крупнейший мировой производитель алюминия заявил о переводе всех китайских предприятий на эту технологию [4].
- Модернизация технологии электролиза с анодом Содерберга. Внедрение «сухой» и «коллоидной» [5] анодной массы, внедрение точечной системы загрузки сырья, укрытия анода, улавливание и очистка газов и т. д. [6].
- Разработка технологии производства альтернативного связующего для производства анодов.

Термин «альтернативное связующее» применяется для обозначения нескольких углеродных материалов:

– непосредственно нефтяной пек;
– смесь каменноугольного и нефтяного пеков;
– синтетический пек.

Общее у них – использование таких практически неограниченных сырьевых источников, как продукты нефтепереработки, низкое содержание бенз(а)пирена.

Нефтяной пек производят из тяжелых нефтяных остатков, смол пиролиза, крекинг-остатков и др. Наиболее распространенные методы получения таких пеков:

– деасфальтизация растворителем;
– окисление;
– термическая обработка

или комбинация этих методов [1].

Содержание бенз(а)пирена в нефтяном связующем до 0,15%, т.е. в 10–20 раз меньше, чем в каменноугольном пеке. Нефтяные пеки отличаются по своему химическому составу от обычных каменноугольных пеков [7, 8]. Отсутствие хинолиновой составляющей, малое содержание гетероатомов и избыточное содержание алифатического

водорода являются наиболее заметными отличительными характеристиками нефтяных пеков. Эти пеки плохо смачивают кокс и имеют большую вязкость. При пиролизе в нефтяных пеках происходит образование большого количества жидких и химически активных соединений. Как следствие, реакция полимеризации, зарождение новой фазы и развитие мезофазы происходит при более низкой температуре, чем в каменноугольном пеке.

Венесуэльский нефтяной пек марки INTEVEP использовался в 1970–1976 гг. несколькими производителями алюминия. Достигнуто снижение концентрации ПАУ в зеленых анодах на 98 %, а в отходящем воздухе на 64 % [9].

В 1988–89 гг. нефтяной пек фирмы «Ашланд петролеум» прошел испытания на Днепропетровском электродном заводе и Иркутстком алюминиевом заводе, которые закончились положительным результатом [10]. В 1991 г. специалисты ГУП «Институт нефте-химпереработки РБ» реализовали на ОАО «НУНПЗ» опытно-промышленную установку по производству нефтяного пека из крекингового сырья производительностью 20 тыс. т/год [10]. Практически весь этот пек в течение 6 лет поставлялся на БрАЗ. Испытания показали, что нефтяной пек имеет высокое содержание летучих веществ, низкое содержание не растворимых в хинолине и толуоле, повышенную температуру размягчения, пониженный коксовый остаток и высокую вязкость. Качество анода, сформированного на основе нефтяного пека, оказалось неудовлетворительным. Поэтому признано целесообразным применение нефтяного пека в смеси с каменноугольным [11].

Партии немецкого нефтяного пека компании Rutgers Chemicals GmbH вовлекались в производство анодной массы в 2011 г. ДПАМ «РУСАЛ-Красноярск». Его основные свойства приведены в таблице 2. Здесь же показаны свойства нефтяных пеков других производителей.

Таблица 2

Свойства нефтяного пека

Rutgers Chemicals GmbH						
ТР, °С	Содержание летучих, %	Нерастворимые, %		Коксовый остаток, %	Вязкость, сПз	
		В толуоле	В хинолине		155 °С	185 °С
123	57	29,7	3,8	54,7	38000	1370
Intevep (Венесуэла)						
128	–	9,8	0,6	53,4	9000	
Repsol Petroleo S.A.						
121	–	20,1	0,4	54	-	-
ГУП «Институт нефте-химпереработки РБ»						
70-80 (КиС)	68–71	28,3	3,7	-	-	-
Marathon Ashland Petroleum						
108,7		3,5	0	47,1	-	-

Второе направление получения нового типа связующего – смешение каменноугольного и нефтяного пеков [12]. Впервые работу в этом направлении начала компания Koppers Industries в начале 90-х годов [1]. Одной из основных проблем разработки нового продукта являлась совместимость свойств каменноугольного и нефтяного пека для получения пригодного комбинированного связующего.

При разработке нового продукта определены пригодные нефтяные составляющие для получения комбинированного пека необходимого качества. Рассмотрено около 100 продуктов перегонки нефти. Высокая степень ароматичности нефтяного пека является обязательным свойством, поскольку парафиновые структуры не растворяются в каменноугольном пеке. Для получения ароматических структур применяется жесткий каталитический или термический крекинг. Наиболее подходящим оказался пек, производимый компанией Marathon Ashland Petroleum.

Следующей задачей было определение подходящих комбинаций и методов смешения каменноугольного и нефтяного пеков. Определено, что оптимальными

свойствами обладает смесь, содержащая до 40% нефтяного пека. Технологии смешения защищены патентами и являются собственностью разработчиков [13–21].

В соответствии с существующими технологиями производства алюминия разработчики комбинированного пека пошли двумя путями. Первый путь – создание связующего для производства обожженных анодов и графитовых электродов. Примерный состав этого продукта – 15% нефтяного и 85% каменноугольного пека. Типичные свойства его приведены в таблице 3 и обозначены А.

Второй продукт разработан для уменьшения выбросов ПАУ на заводах, использующих технологию Содерберга. Этот тип пека обозначен как В в таблице 3. Он приготовлен по запантенованной технологии и состоит из 40% нефтяного пека компании Marathon Ashland Petroleum и 60% каменноугольного пека. В таблице приведены также свойства комбинированного пека (40 на 60%), приготовленного с использованием нефтяного пека компании Koppers (Дания), он обозначен С.

Таблица 3

Свойства пеков

Свойство	Каменноугольный пек	Пек А	Пек В	Пек С
Температура размягчения, °С	109,4	108,5	112,9	116
Нерастворимые в толуоле, %	27,5	25,8	29,6	23
Нерастворимые в хинолине, %	13,1	12,6	13,9	4,7
Бета смолы, %	14,4	13,2	15,7	
Коксовый остаток, %	57,8	56,3	58,4	54
Плотность, г/см^3	1,336	1,320	1,310	–
Содержание серы, %	0,64	0,68	0,78	0,4

Длительное испытание комбинированных пеков на крупном алюминиевом заводе дали положительные коммерческие результаты как для технологии обожженных анодов, так и для анода Содерберга.

При использовании комбинированных нефтекаменноугольных пеков получены положительные результаты по выбросам бенз(а)пирена. Подробный баланс содержания ПАУ в твердой и газовой фазе приведен в статье [22]. Содержание бенз(а)пирена при использовании комбинированного пека в газовых выбросах снизилось на 52%.

Синтетический пек. Есть данные об опытном производстве синтетического пека окислительной термополиконденсацией антраценового масла с последующей дистилляцией [23]. Синтетический пек был испытан на заводе La Coruna (Испания) с технологией Содерберг. Продукт имел свойства, близкие к каменноугольному пеку, но в печати так и не появилось сообщения об опыте его использования при производстве анодов или анодной массы.

В 2011 году Институтом нефти и газа Сибирского федерального университета проведен мониторинг перспективных источников для альтернативного связующего. В результате совместных работ РУСАЛа и СФУ разработана технология производства альтернативного связующего с улучшенными характеристиками на основе тяжелой смолы пиролиза. Предпосылки для использования тяжелой смолы пиролиза в качестве сырья для получения альтернативного связующего следующие:

- высокая ароматичность структуры;
- высокое значение коксуемости 14–16%;
- склонность к реакциям уплотнения (конденсации, полимеризации, сополимеризаиии) с образованием продуктов, обладающих высокими связующими и спекающими свойствами;
- низкое содержание серы, обусловливающее возможность получения из смол пиролиза малосернистых материалов;
- низкое содержание примесей металлов.

Проведен анализ российского рынка тяжелой смолы пиролиза, его результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4

Производители тяжелой смолы пиролиза

№ п/п	Производитель	Объем производства, т/год
1	ОАО «Нижнекамскнефтехим»	88421
2	ЗАО «Ангарский завод полимеров»	42873
3	ОАО «Сибурнефтехим»	16340
4	ОАО «Салаватнефтеоргсинтез»	19358
5	АО «Томскнефтехим»	11327
6	ООО «Ставролен»	32600
7	ЗАО «Сибурхимпром»	3747
8	Казанское ОАО «Органический синтез»	964
	Итого	215630

Для испытаний использовали смолу пиролиза марки «Б» Ангарского завода полимеров. Разработана технологическая схема и создана лабораторная установка для производства альтернативного связующего. В таблице 5 представлены свойства альтернативного связующего, полученного в лаборатории углеродных материалов Инженерно-технологического центра РУСАЛа. Для сравнения приведены свойства коммерческого каменноугольного пека. Качества нового связующего – температура размягчения, коксовый остаток, выход летучих веществ – не уступают показателям каменноугольного пека.

Таблица 5

Сравнение свойств альтернативного связующего (А) и каменноугольного пека (КП)

Связующее	ТР, 0С (Метлер)	Коксовый остаток, %	Содержание летучих, %	Содержание нерастворимых в толуоле, %	Вязкость, сПз	
					155 °С	185 °С
(А)	115	57	54	33	4000	570
(КП)	115	56	56	32	4500	500

В лабораторных условиях была произведена и испытана анодная масса на основе альтернативного связующего. По результатам технологического опробования получены удовлетворительные характеристики (табл. 6), и в настоящее время ведутся работы по организации испытаний этого вида анодной массы на действующем электролизере.

Таблица 6

Свойства анодной массы на пеках (А) и (КП)

Масса	Кажущаяся плотность, г/см^3	УЭС, мкОм·м	Прочность на сжатие, МПа	Прочность на изгиб, МПа	Газопроницаемость, нПм	Общая пористость, %
(А)	1,48	72	32	11,5	3,1	26
(КП)	1,49	66	42	12,0	3,8	25

Анализ рынка тяжелой смолы пиролиза (табл. 4) показывает, что общий объем выработки по всем нефтехимическим заводам России составляет 215 тыс. тонн в год. Этот объем может только частично закрыть потребность заводов РУСАЛа. Поэтому сегодня мы проводим исследования по вовлечению других компонентов нефтяного происхождения для производства альтернативного связующего.

Выводы:

1. Проведен анализ рынка каменноугольного пека для производства анодов.
2. Обобщен опыт использования нефтяного и нефтекаменноугольного пека.
3. Разработана технология и лабораторная установка для производства альтернативного связующего на основе тяжелой смолы пиролиза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wombles R. H. Developing coal tar/petroleum pitches. Light Metals. 2000. p. 537–541.
2. http://vgil.livejournal.com/1262599.html
3. Syrdal A. K. The Söderberg Cell Technology-Future Challenges and Possibilties. Light Metals. 2002. Pp. 319–325.
4. Shi Zhong-ning, Ren Bi-jun, Wang De-xi, Investigation of the failure of a 300 kA prebaked anode reduction cel. Light Metals. 2006. Pp. 458–462
5. Mann V. The Soderberg Technology: Problems or Advantages in the Future. Light Metals. 2006. Pp. 181–183.
6. Pedersen T. B. The Soderberg Cell Technology-Present Performance, Challenges and Possibilities. Light Metals. 2001. Pp. 489–495.
7. Perez M., Granda M., Garcia R., Menendez R. Preparation of binder pitches by blending coal-tar and petroleum pitches. Light Metals. 2001. Pp. 573–579.
8. Perez M., Granda M., Garcia R., Moinelo S. R., Romero E., Menendez R. Petroleum derivatives as an alternative to binder coal-tar pitches. Light Metals. 2000. Pp. 531–536.
9. Mannweller U.,. Perruchoud R. C, Marzin R., Acuiia C. Reduction of polycyclic aromatic hydrocarbons by using petroleum pitch as binder material. Light Metals. 1997. Pp. 555–558.
10. Хайрутдинов И. Р., Ахметов М. М., ТеляшевЭ. Г. Состояние и перспективы развития производства кокса и пека из нефтяного сырья. Рос. хим. журнал. (Журнал российского химического общества им. Д. И. Менделеева). 2006, т. 1.
11. Хайрутдинов И. Р. и др. Опыт производства и применения нефтяных пеков. Тематический обзор. М.: ЦНИИТЭНефте-хим; 1994. 48 с.
12. McHenryE.R. Coal-tar/petro industrial pitches. Light Metals. 1997, pp. 543–548.
13. Bell J. F. et. al. (assigned to Socomy Mobil Oil Company). United State Patent 3.140.248
14. Alexander et. al. United State Patent 3.318.800
15. Roza (assigned to Shell Oil Company). United State Patent 3.856.657
16. Blabeburn D. et. al. (assigned to Conoco). United State Patent 4.959.139
17. MacHenry E.R., Saver W. E.. United State Patent 5.746.906.
18. Лазарев В. Д., Махалова Н. П. и др. Способ производства анодной массы алюминиевых электролизеров. Заявка на изобретение 9401491/0 от 10.04. 1996.
19. Лубинский И. В., Дощлов О. И. и др. Ингибитор для анодной массы самообжигающегося анода алюминиевого электролизера Патент РФ заявка 2009106900/02, 10.04.2011.
20. Лубинский И. В., Дощлов О. И. и др. Анодная масса для формирования самообжигающегося анода алюминиевого электролизера. Патент РФ заявка 2009106902/02, 20.08.2010.
21. Максютов Е. Н., Гринберг И. С. идр. Способ производства анодной массы. Патент РФ заявка 99102664/02, 27.06.2000.
22. Cutshall E., Mailet L. Vertical stud Soderberg emissions using a petroleum pitch blend. Light Metals. 2006. Pp. 547–552.
23. Fernendez J. J., Alonso F.. Vertical Stud Soderberg Emissions Using a Petroleum Pitch Blend. Light Metals. 2006.

ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ НА ЭНЕРГОЕМКОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОДНОЙ ПРОДУКЦИИ

С. В. Кутузов [1], В. В. Буряк [1], В. В. Деркач [1], А. В. Павелко [1], Е. Н. Панов [2], А. Я. Карвацкий [2], Г. Н. Васильченко [2], С. В. Лелека [2], Т. В. Чирка [2], Т. В. Лазарев [2]

[1] Публичное акционерное общество «Украинский графит», г. Запорожье, Украина

[2] Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», г. Киев, Украина

1. Постановка проблемы

Очевидно, что эффективность большинства технологических процессов в черной и цветной металлургии зависит от используемых конструкционных материалов. Для электротермических и электрохимических процессов – от качества электродов, которыми в производстве алюминия-сырца обеспечивается не только необходимая температура процесса, но и протекание электрохимической реакции.

Использование электронагрева в химической технологии позволяет получать важные продукты, и в том числе графит. С развитием электротермической технологии возрастала единичная мощность электропечей, которая вывела их на первое место среди энергопотребляющих установок [1].

Электротермическое производство – это та часть химической технологии, в основе которой лежат физико-химические преобразования и процессы, которые реализуются при высоких температурах, создаваемых электрическим током.

Преимуществом электронагрева является и то, что с его помощью можно нагревать любые компоненты и следовать требованиям технологии. Высокая температура является главной причиной, вызывающей химические или физические преобразования. Подведенная электроэнергия должна обеспечить необходимую энергию не только для компенсации тепловых потерь, но и для покрытия затрат на теплоту реакции или фазовые преобразования.

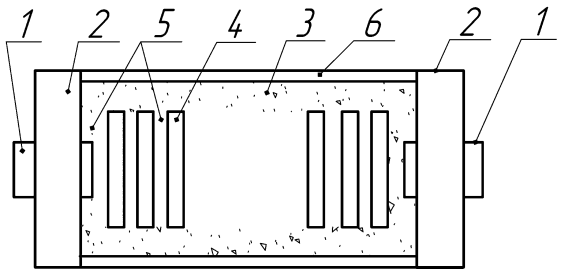
Широко распространенными электротермическими установками являются электрические печи сопротивления, в которых происходят фазовые превращения в твердом агрегатном состоянии. К этим печам относят и печи графитации косвенного нагрева (печи Ачесона, рис. 1), в которых при протекании тока через твердые тела электрическая энергия превращается в тепловую Q, Дж:

$$Q = I^2 \cdot R \cdot \tau = \left(U^2 / R\right) \cdot \tau$$

где I – ток, протекающий по материалу установки, А; R – эквивалентное активное сопротивление, Ом; τ – время работы установки, с.; U – приложенное напряжение, В.

Мощность печей графитации – 5–15 МВ·А. Для питания печей применяют печные трансформаторы с широким интервалом регулирования вторичного напряжения. В рассматриваемых печах графитации для нагревания заготовок и изделий используется шихта (пересыпочный материал 5 и тепловая изоляция 3), которая заполняет пространство печи между заготовками электродов 4. В качестве шихты применяют углеродные материалы (нефтяной кокс, каменноугольный кокс, коксовый орешек), которые обеспечивают создание необходимых технологических условий и являются не только электрическим сопротивлением печи, но и восстановителем, и теплоизоляцией.

Удельное электрическое сопротивление угольной шихты имеет значительное влияние на равномерность распределения мощности в объеме электротермических печей сопротивления, которое, безусловно, связано с ростом энергетических затрат производства при несоответствующем выборе материала шихты. Следует также учитывать, что при прохождении тока наибольшая часть электроэнергии превращается в теплоту в зонах с наибольшим удельным электрическим сопротивлением, т.е. в пересыпке 5. В области теплоизоляции 3 плотность тока и тепловыделение значительно меньше. В этой зоне печи больший интерес представляют теплоизоляционные свойства материала.



1 – токоподводящие электроды; 2 – торцевые стены; 3 – теплоизоляция;
4 – графитируемые электроды; 5 – пересыпка; 6 – боковые стенки.
Рис. 1. Печь графитации

Известно, что теплопроводность и удельное электрическое сопротивление для разных углеродных материалов изменяется в широком диапазоне не только в зависимости от температуры, гранулометрического состава и давления, но и от истории его получения. Это вызывает потребность в более детальном исследовании свойств конкретных шихтовых материалов в широком диапазоне температур для дальнейшего использования результатов при их использовании для конкретных технологических условий электротермических процессов.

Получаемые при измерениях эффективные значения коэффициентов переноса не являются физическими свойствами материала, а зависят от гранулометрического состава материала, формы гранул и усилий их сжатия.

Значительный вклад в исследование свойств угольных материалов (бурых, каменных углей) был внесен А. А. Агроскиным [1, 2], Шулеповым [3], Лутковым А. И. [4], Кузнецовым Д. М. и Фокиным В. П. [5], Знамеровским В. Ю. [6] и другими исследователями.

При изучении свойств углей было исследовано влияние температуры, гранулометрического состава, химического состава примесей и других факторов. Однако, при расчетах тепловых полей печей графитации с использованием имеющихся в литературе данных по свойствам угольных материалов выяснилось, что имеющихся данных недостаточно для получения достоверных результатов и, следовательно, для получения конструкционных и технологических характеристик печей при изменении используемых материалов. Это привело к необходимости создания установок и получения результатов по тепло- и электропроводности сыпучих угольных материалов.

2. Исследования удельного электрического сопротивления

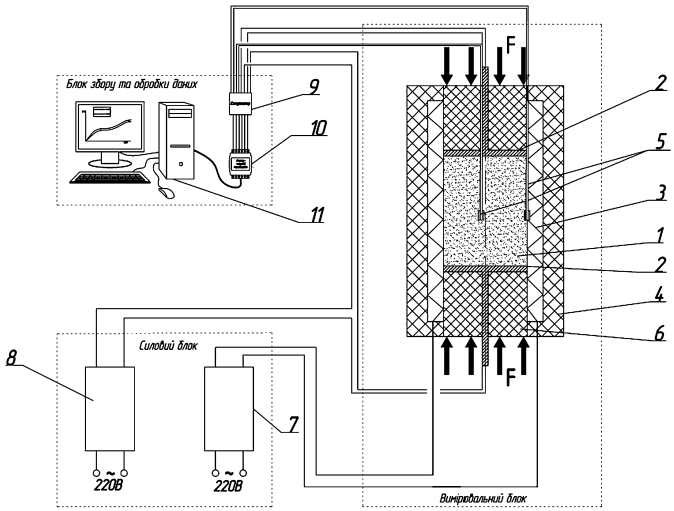
2.1. Установка для исследования удельного электрического сопротивления

Цель: создание установки для определения удельного электрического сопротивления сыпучих материалов, исследование материала гранулометрическим составом от 0 до 20 мм в температурном диапазоне 300–1300 К.

Схема установки представлена на рис. 2.

Измерительная ячейка состоит из муллитокорундовой трубы 3 с наружным (фоновым) электрическим нагревателем, обеспечивающим необходимый уровень температур. Пространство между нагревателем и корпусом заполнено теплоизоляцией 4. Рабочее пространство ячейки заполняют исследуемым материалом 1, температура которого измеряется термопарами 2.

По торцам исследуемый материал ограничен двухслойными пластинами. Внутренние графитовые пластины 2 выполняют функции токоподводящих электродов, а наружные – стальные и предназначены для создания сжимающих усилий на слое материала. Снаружи торцы теплоизолированы 6. Фоновый нагреватель и токоподводящие электроды подключены к регуляторам напряжения 7 и 8, расположенным в силовом блоке установки. Напряжение на рабочем участке передается на измерительный блок через потенциальные провода, закрепленные на токоподводящих пластинах 2. На коммутатор 9 также подается токовый сигнал с цепи и сигнал с термопар, которые обрабатываются с использованием контрольно-измерительного комплекса, выводятся на экран и сохраняются в памяти персонального компьютера.



1 – измерительная ячейка;
2 – токоподводящий электрод;
3 – спиральный нагреватель;
4 – футеровка и теплоизоляция ячейки;
5 – измерительные термопары;
6 – торцевая теплоизоляция;
7 – регулятор напряжения для питания спирального нагревателя;
8 – регулятор напряжения для измерительного участка;
9 – коммутирующее устройство;
10 – аналого-цифровой преобразователь;
11 – блок обработки и регистрации данных (ПК)

Рис. 2. Схема установки для определения удельного электрического сопротивления угольных материалов

2.2. Результаты измерений удельного электрического сопротивления

В углеродных сыпучих материалах значительную роль играют контакты между частицами [4]. Из-за этой особенности измерения свойств дисперсных систем представляют трудность.

Давление заметно влияет на электрические свойства дисперсных углеродных систем. Проведенные измерения демонстрируют зависимость удельного электрического сопротивления металлургического кокса от механического давления для гранулометрической фракции меньше 10 мм при комнатной температуре (рис. 3).

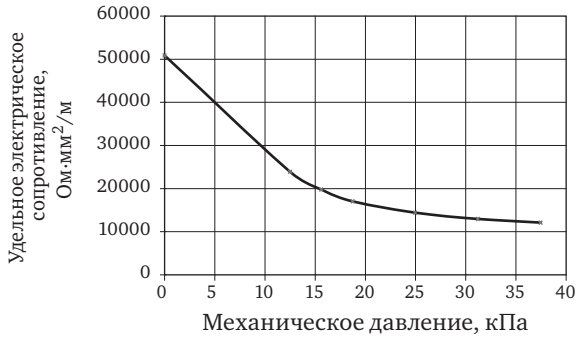


Рис. 3. График зависимости удельного электрического сопротивления металлургического кокса от механического давления

При повышении давления до 37 кПа удельное электрическое сопротивление кокса уменьшается от 50000 до 13000 Ом·мм^2/м и асимптотически приближается к постоянному значению. Такой характер кривой (рис. 3) можно объяснить уплотнением гранул. При малых давлениях контактирующие поверхности имеют минимальную поверхность соприкосновения, контакт является одноточечным, а система из таких точечных контактов создает большее сопротивление. При увеличении давления площадь контакта увеличивается за счет разрушения неровностей поверхностей, и электрическое сопротивление слоя материала уменьшается.

Для исследования удельного электрического сопротивления были выбраны материалы, представляющие практический интерес для технологических процессов и используемые в качестве пересыпки (активного сопротивления) и высокотемпературной теплоизоляции – нефтяной кокс (прокаленный), металлургический кокс, синтетическая теплоизоляционная шихта.

Исследование удельного электрического сопротивления углеродных материалов было проведено при давлении 27 кПа и при скорости нагрева около 200 К/час, что соответствует технологическим условиям использования печей графитации.

Измерения проводили на коксовой мелочи и оборотной однокомпонентной шихте с гранулометрическим составом от 0 до 10 мм.

На рис. 3 представлены результаты измерения смесей коксовой мелочи и оборотной однокомпонентной шихты в процентном соотношении соответственно 100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100.

Однокомпонентная шихта имеет наибольшие значения УЭС в «свежем» материале – коксовой мелочи. Начальное значение УЭС не превышает 70 кОм · мм^2/м. С ростом температуры наблюдается монотонное уменьшение электрического сопротивления, которое при температуре 900 °С становится меньше 17 кОм · мм^2/м. В температурном диапазоне от 100 до 900 °С зависимость УЭС от температуры хорошо описывается прямой, но при температуре выше 650 °С аппроксимирующая кривая приобретает асимптотический характер.

Наличие в смеси 100 % оборотной однокомпонентной шихты характеризуется начальным значением УЭС, которое приблизительно в 25 раз меньше, чем в «свежем» материале. При температуре выше 900 °С значение УЭС становятся меньше 900 Ом · мм^2/м.

Анализ показывает, что увеличение доли содержания оборотной однокомпонентной шихты в свежей коксовой мелочи на 25 % приводит к уменьшению удельного электрического сопротивления в 2–3 раза.

Характер полученных кривых обусловлен непрерывным уплотнением исследуемого материала в процессе нагревания.

Для оценки влияния размеров частиц на удельное электрическое сопротивление в зависимости от температуры проведены дополнительные исследования на каменноугольной коксовой мелочи фракционного состава 0–2, 2–4, 4–6, 6–8 мм.

Из результатов исследования видно (рис. 5), что при комнатной температуре наибольшее значение удельного электрического сопротивления имеет коксовая мелочь размером частиц 0–2 мм и составляет 700 кОм · мм^2/м, а наименьшее – 48 кОм · мм^2/м для фракции 6–8 мм.

С ростом температуры удельное электрическое сопротивление исследуемого углеродного материала разного фракционного состава уменьшается до значений 13,9–16,5 кОм · мм^2/м при температуре 910 °С. Такое поведение кривых объясняется уменьшением вклада контактного электросопротивления между частицами коксовой мелочи фракциями 0–2, 2–4, 4–6, 6–8 мм и преобладанием УЭС собственно материала. Выше 800 °С кривые результатов исследуемого материала приобретают более пологий характер.

2.3. Достоверность полученных данных

Для разработанной установки была рассчитана относительная систематическая, случайная погрешности и погрешность отнесения.

Остатки систематической погрешности (далее – систематическая погрешность) включают приборные погрешности измерения напряжения, тока, температуры, геометрических размеров измерительной ячейки.

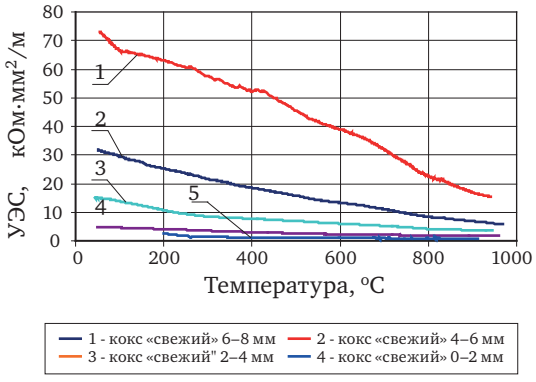


Рис. 4. Результаты измерения УЭС однокомпонентной шихты разных соотношений коксовой мелочи и оборотной однокомпонентной шихты

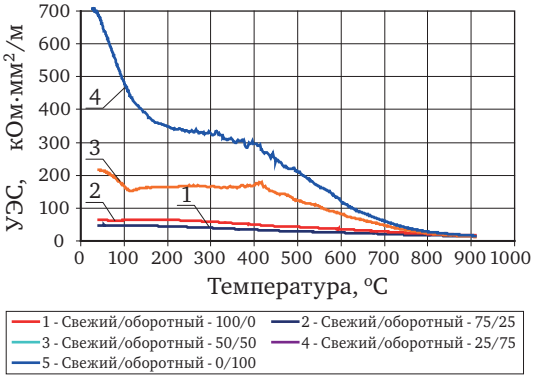


Рис. 5. График зависимости удельного электрического сопротивления коксовой мелочи разного фракционного состава от температуры

Суммарная систематическая относительная погрешность определения УЭС

$$\delta_{сист}(\rho) = \sqrt{\delta_{пр}^2(U) + \delta_{пр}^2(I) + \delta_{пр}^2(L)} = 2{,}5\,\%.$$

Ошибка отнесения, связанная с неточностью определения температуры, ее неравномерностью по объему и неопределенностью определения давления, составляет:

$$\delta_{отн}^2(\rho(t,p)) = 3{,}5\,\%.$$

Случайная среднеквадратичная относительная погрешность $\delta_{случ}(\rho)$=1,0%

Полная относительная погрешность определения УЭС составляет

$$\delta(\rho) = \sqrt{\delta_{сист}^2(\rho) + \delta_{случ}^2(\rho) + \delta_{отн}^2(\rho(t,p))} = 5\,\%,$$

с доверительной вероятностью W = 0,68.

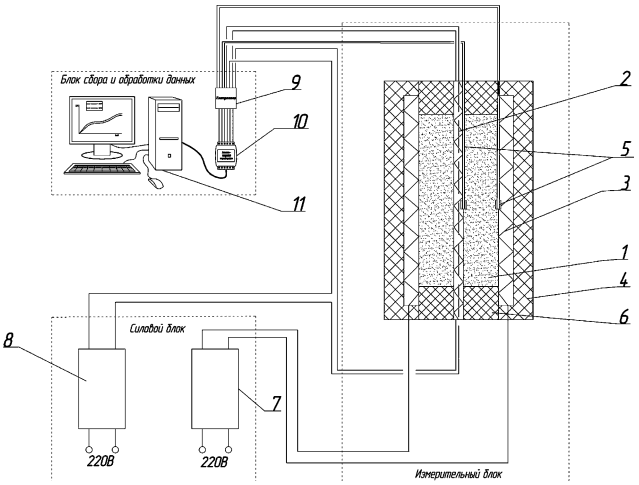
3. Исследование теплопроводности

3.1. Установка для измерения теплопроводности сыпучих материалов

Цель: создание установки для определения теплопроводности сыпучих материалов и исследование углеродного дисперсного материала гранулометрическим составом от 0 до 15 мм в температурном диапазоне 100–1200 °С.

Созданная установка реализует абсолютный стационарный метод коаксиальных цилиндров.

Схема установки для измерения теплопроводности представлена на рис. 6.



1 – исследуемый материал; 2 – основной нагреватель; 3 – фоновый нагреватель; 4 – футеровка и теплоизоляция ячейки; 5 – измерительные термопары; 6 – теплоизоляционная пробка; 7 – регулятор напряжения для питания фонового нагревателя; 8 – регулятор напряжения для измерительного участка; 9 – коммутирующее устройство; 10 – аналого-цифровой преобразователь; 11 – блок обработки и регистрации данных (ПК).

Рис. 6. Схема установки измерения теплопроводности углеродных материалов

Измерительный блок представляет собой конструкцию из нагревательного узла, теплоизоляции и рабочей ячейки. Нагревательный узел состоит из фонового нагревателя 3, изготовленного из спирали высокого электрического сопротивления, намотанной на цилиндрический муллитокорундовый каркас. Снаружи нагреватель окружают слои огнеупорной и экранной теплоизоляции 6. В торцевых частях установки использованы огнеупорные футеровочные и теплоизоляционные материалы. Внутренний объем каркаса выполняет функции рабочей ячейки, по оси которой расположен основной нагреватель 2. Основной нагреватель помещен в муллитокремнеземистый чехол для электроизоляции от исследуемого материала 1, который размещен в кольцевом зазоре между фоновым и основным нагревателем. Для измерения перепадов температуры в образце используют четыре термопары 5: две расположены на внешней поверхности чехла основного нагревателя, а еще две – на внутренней поверхности каркаса фонового нагревателя.

Достижение необходимого температурного режима осуществляется с помощью фонового и основного нагревателей. Регулирование мощности нагревателей выполняется силовым блоком, который включает в себя регулятор напряжения однофазный для питания фонового нагревателя 7 и регулятор напряжения однофазный для питания основного нагревателя 8.

Показания хромель-алюмелевых термопар 5, напряжения и электрического тока основного нагревателя поступают на блок сбора и обработки данных, который состоит из коммутирующего устройства 9, аналого-цифрового преобразователя 10 и блока обработки и регистрации данных (ПК) 11. Данные обрабатываются в режиме реального времени, выводятся на экран ПК и сохраняются в памяти компьютера. Обработанные данные по напряжению и силе тока основного нагревателя поступают на устройство регулирования напряжения 8, которое обеспечивает постоянную электрическую мощность основного нагревателя.

Для стационарного метода коаксиальных цилиндров расчетная формула определения теплопроводности имеет вид, Вт/ (м·К):

$$\lambda = \frac{q_l}{\Delta t} \cdot \frac{\ln(d_2/d_1)}{2\pi},$$

где Δt, °С – разность температур в слое, вызванная включением основного нагревателя;

d_2, d_1, м – соответственно внешний и внутренний диаметры слоя исследуемого материала;

q_l, Вт/(м·К) – линейная плотность теплового потока, т.е. тепловой поток, отнесенный к единице длины.

Линейная плотность теплового потока определяется по формуле:

$$q_l = \frac{U \cdot I}{l},$$

где U – разность потенциалов на изотермическом участке основного нагревателя, В;

I – электрический ток, который проходит через основной нагреватель, А;

l – длина изотермического участка нагревателя, м.

3.2. Результаты измерений удельного электрического сопротивления

Теплопроводность дисперсных углеродных материалов является эффективной характеристикой, которая учитывает как теплопроводность материала, так и контактную теплопроводность на границах зерен, излучение и конвекцию в межзерновом пространстве. Эффективная теплопроводность зависит от размеров частиц, приложенного механического давления и температуры [4]. Для материала фракционным составом до 15 мм конвекцией в межзерновом пространстве можно пренебречь [9]. Процесс переноса теплоты излучением в межзерновом пространстве возрастает прямо пропорционально кубу температуры.

В печах графитации используют теплоизоляционную шихту, среди компонентов которой присутствуют «свежий» и оборотный углеродный материал. Оборотный углеродный материал характеризуется измененными теплофизическими свойствами после высокотемпературной обработки (выше 2000 °С), при которой происходит частичное упорядочение кристаллической решетки. Исследование смеси разных соотношений «свежей» коксовой мелочи и оборотной однокомпонентной шихты гранулометрическим составом от 0 до 10 мм позволяет изучить характер поведения их теплопроводности в температурном диапазоне 200…1000 °С и сравнить их с используемой в печах графитации синтетической теплоизоляционной шихтой, включающей в свой состав кварцевый песок и опилы.

Результаты исследования теплопроводности смесей «свежей» коксовой мелочи и оборотной однокомпонентной шихты с процентными соотношениями соответственно 100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100 и синтетической шихты, содержащей также песок и опилы, представлены на рис. 6.

Однокомпонентная шихта, состоящая из «свежей» коксовой мелочи, имеет наилучшие теплоизоляционные свойства до 800 °С. Теплопроводность коксовой мелочи при температуре 250 °С равна 0,4 Вт/(м·К). Оборотная однокомпонентная шихта при той же температуре имеет теплопроводность 0,9 Вт/(м·К). Увеличение доли

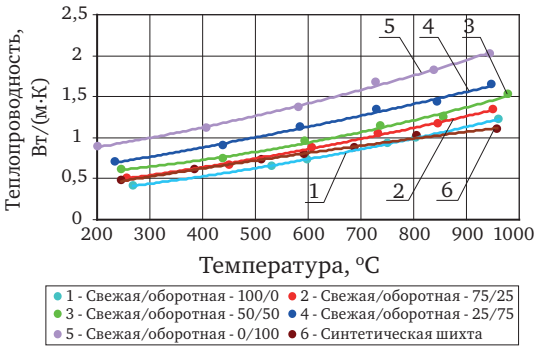


Рис. 7. Теплопроводность однокомпонентной и синтетической шихты

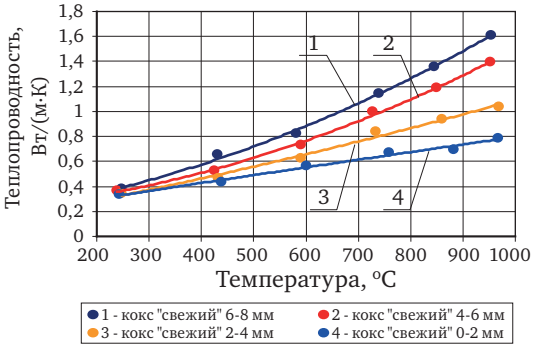


Рис. 8. Теплопроводность однокомпонентной шихты разного фракционного состава

оборотной однокомпонентной шихты на 25 % увеличивает теплопроводность смеси на 10–20 % (в среднем по всем измерениям – на 15 %). При температуре 950 °С теплопроводность коксовой мелочи и оборотной однокомпонентной шихты равняется соответственно 1,2 и 2,1 Вт/(м·К).

Результаты измерений показали незначительное отличие в значениях теплопроводности свежей коксовой мелочи и синтетической теплоизоляционной шихтой. Для свежей коксовой мелочи до 750 °С характерно более низкое значение эффективной теплопроводности по сравнению с теплопроводностью синтетической теплоизоляционной шихты, а выше 750 °С – наоборот. Это можно объяснить наличием в синтетической шихте значительной доли фракции 0–0,5 мм (50 %). Наличие в свежей коксовой мелочи фракции 0–0,5 мм существенно меньше (25 %), что служит причиной появления воздушных пор, которые снижают эффективную теплопроводность материала при низких температурах. Но с ростом температуры в дисперсном материале с большей пористой структурой возрастает вклад излучения, а потому теплопроводность свежего кокса выше 750 °С превышает теплопроводность синтетической теплоизоляционной шихты. Что касается материала исследования – оборотной однокомпонентной шихты, то ее высокое значение теплопроводности в значительной мере определяется измененной структурой после высокотемпературной обработки.

Размер частицы – это один из факторов, который влияет на эффективную теплопроводность дисперсных углеродных материалов. В целях исследования была выбрана коксовая мелочь (металлургический кокс) с размерами от 0 до 8 мм в диапазоне температур 200–1000 °С. Результаты измерений приведены на графике (рис. 8).

При росте размеров гранул эффективная теплопроводность материала возрастает, что связано с уменьшением вклада контактного сопротивления и увеличением доли теплопроводности материала частиц, и при 250 °С эффективная теплопроводность для всех исследуемых фракций коксовой мелочи близка по значению. С ростом температуры эффективная теплопроводность материала возрастает и при 950 °С у фракции 6–8 мм в два раза больше чем у фракции 0–2 мм. Проведенные опыты показали, что с увеличением размеров частиц пористость зернистой системы возрастает, т. е. увеличиваются размеры пустот между частицами. В области высоких температур увеличение эффективной теплопроводности в зависимости от температуры и размеров фракций определяется увеличением доли теплоты, переносимой излучением в пустотах между частицами зернистой системы.

3.3. Расчет погрешности измерения теплопроводности

Для разработанной установки была рассчитана относительная систематическая погрешность, которая включает методические погрешности, связанные с неоднородностью температурного поля по высоте исследуемого материала, неконцентричностью основного и фонового нагревателей, и приборные погрешности измерения напряжения, электрического тока, температуры, геометрических размеров измерительной ячейки. Расчет проводился для доверительной вероятности W = 0,68.

Суммарная относительная систематическая методическая погрешность измерения теплопроводности составляет

$$\delta_{метод}(\lambda) = 3{,}2\,\%,$$

Суммарная приборная систематическая погрешность измерения теплопроводности равна

$$\delta_{пр}(\lambda) = \sqrt{\left(\delta_{пр}(U)\right)^2 + \left(\delta_{пр}(I)\right)^2 + \left(\delta_{пр}(L)\right)^2 + \left(\delta_{пр}(\Delta t)\right)^2 + \left(\delta_{пр}(d_{вн}/d_{внеш})\right)^2} = 4{,}1\,\%.$$

Суммарная систематическая погрешность измерения теплопроводности составляет

$$\delta_{сист}(\lambda) = \sqrt{\left(\delta_{метод}(\lambda)\right)^2 + \left(\delta_{пр}(\lambda)\right)^2} = 5{,}2\,\%.$$

Относительная случайная среднеквадратичная погрешность составляет $\delta_{случ}(\lambda) = 1{,}1\,\%$.

Полная относительная погрешность определения теплопроводности равна

$$\delta_{сум}(\lambda) = \sqrt{\left(\delta_{сист}(\lambda)\right)^2 + \left(\delta_{случ}(\lambda)\right)^2} = 5{,}3\,\%.$$

Выводы

1. Проведенные измерения показали невозможность использования данных по теплопроводности и удельному электрическому сопротивлению для математического моделирования тепловых полей и технологического регламента с использованием литературных данных по свойствам сыпучих угольных материалов.

2. Созданы установки для измерения теплопроводности и удельного электрического сопротивления сыпучих угольных материалов в диапазоне температур от комнатных до 1000–1200 °С с гранулометрическим составом от 0 мм до 15 мм.

3. Получены температурные зависимости теплопроводности и удельного электрического сопротивления в диапазоне температур от комнатных до 1000 °С для смесей разных материалов и разного грансостава. Это позволяет использовать полученные данные для математического моделирования тепловых полей и выработки технологического регламента в конкретных производственных условиях. Полученные данные позволяют прогнозировать свойства при изменении состава смеси с исследованными компонентами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агроскин А. А. Тепловые и электрические свойства углей. Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии. – М., 1959.

2. Агроскин А.А., Петренко М. С. Определение электросопротивления углей и сланцев при нагревании // Заводская лаборатория. – 1948. № 7. С. 807–812.

3. Шулепов С. В. Физика углеграфитовых материалов. – М.: Металлургия, 1972. – 256 с.

4. Лутков А. И. Тепловые и электрические свойства углеродных материалов. – М.: Металлургия, 1990. – 176 с.

5. Знамеровский В. Ю., Яшкина В. В. Влияние удельного электросопротивления пересыпки на температурный режим печи графитации // Цветные металлы. 1985. № 2, С. 39–41.

О ВЫБОРЕ ПЕРСПЕКТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОКАЛИВАНИЯ НЕФТЯНОГО КОКСА

И. И. Лапаев, С. Е. Голоскин, Е. С. Махинов
ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

В последнее время стоимость прокаленного нефтяного кокса на мировом рынке резко выросла (до 500$/т и более). А себестоимость прокаленного кокса составляет величину примерно в 2,5 раза меньшую. Поэтому предприятиям, производящим алюминий, необходимо обзаводиться собственным прокалочным производством. Однако при выборе технологии прокаливания нефтяного кокса необходимо учитывать множество факторов, и прежде всего, стоимость оборудования, потери прокаливаемого кокса, качество получаемой продукции, постоянное ухудшение качества сырого кокса и, в особенности, повышение количества мелочи и содержания летучих веществ, энергетические и экологические показатели, операционные затраты и т. д.

В мировой практике для прокаливания нефтяного кокса в основном используются три технологии:

– прокаливание в камерных печах (с вращающимся подом);

– во вращающихся барабанных печах;

– в ретортных (шахтных) печах.

Установки с вращающимся подом используются в США, Западной Европе и СНГ (Красноводский НПЗ – Туркмения), всего около 13 печей.

Печь, построенная в СНГ, состоит из вращающегося на катках наклонного пода диаметром 16,7 м и неподвижного свода. Производительность печи до 16 т/ч по сырью. Перемещение кокса по поду от периферии к выгрузочной шахте в центре пода осуществляется скребками, закрепленными на своде. При каждом обороте пода кокс последовательно перемещается на ширину «полосы» скребка. При частоте вращения пода 8–15 ч –1 время пребывания кокса в печи составляет 50–100 мин. В выгрузочной шахте прокаленный кокс выдерживается 15–30 мин. для усреднения качества. Необходимая степень прокаливания достигается подбором частоты вращения пода, высоты слоя кокса (150–200 мм) и температуры подового пространства печи (1350–1460 °С).

Плотность прокаленного кокса 2,06 г/см^3, достаточная для использования в алюминиевой отрасли, достигается за счет сжигания собственных летучих веществ сырого кокса **без использования дополнительного топлива**. Для сжигания летучих веществ через фурму на своде подается горячий (250–430 °С) воздух. Большое круговое сечение между подом и сводом обусловливает умеренную скорость движения дымовых газов и, соответственно, небольшой вынос пыли. Выделение летучих веществ из слоя кокса способствует снижению угара. Вследствие этого выход прокаленного кокса высокий – достигает **84% от сухой массы сырья**. Небольшой вынос пыли дает возможность прокаливать **коксы с большим содержанием мелочи**. Необходимо отметить и **длительный срок работы футеровки (8–10 лет).** Недостатками таких печей являются:

1. Печи имеют сложную конструкцию, и их эксплуатация может представлять определенные трудности в связи с высокой потребностью в сырьевых материалах, большими затратами на текущее обслуживание и ремонт;

2. Сплошная топка вызывает высокую скорость нагрева кокса, что вызывает повышение его трещиноватости, пористости, т.е. кокс «разбухает» со снижением объемной плотности;

3. Печи с вращающимся подом рекомендуются на тех объектах, где используется сырье с минимальными изменениями по качеству, и для установок сравнительно небольшой мощности (менее 130000 т/год).

Указанные недостатки, а также незначительное количество таких печей, используемых в мире, показывает их меньшую эффективность, нежели эффективность вращающихся барабанных [1].

Таким образом, выбор перспективной технологии прокаливания нефтяного кокса фактически сводится к выбору между технологией прокаливания во вращающихся барабанных печах и технологией прокаливания в ретортных (шахтных) печах.

Технология прокаливания нефтяного кокса во вращающихся барабанных печах приведена в широкой литературе, например [2–4], поэтому подробнее рассмотрим лишь технологию прокаливания в ретортных печах (РП).

Особенности устройства и эксплуатации ретортных (шахтных) печей для прокаливания нефтяного кокса.

Основными элементами ретортной печи (рис. 1) являются вертикальные шахты, нагреваемые с двух сторон топками с перегородками [5–8]. В данных топках происходит сжигание летучих веществ. В системе поддерживается разрежение, и летучие вещества спускаются вдоль перегородок по змеевидной траектории. Для сжигания летучих веществ и поддержания необходимой температуры в топки подается регулируемое количество воздуха. Для прокалки кокса практически не требуется никакого дополнительного топлива.

Размолотый до необходимого размера (< 7 5мм) сырой кокс постоянно поступает в бункеры отдельных шахт (рис. 2, 3) и под действием гравитации проходит через шахты за период от 24 до 36 часов.

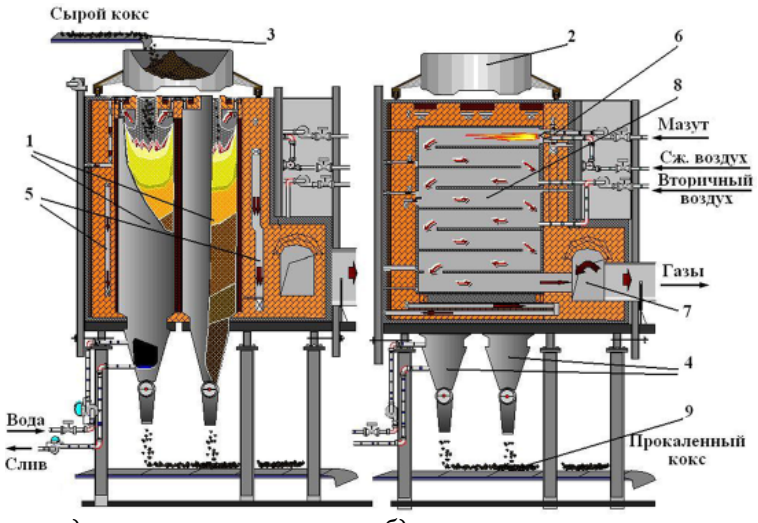
Сначала кокс проходит зону предварительного нагрева, где происходит дегидратация, и из сырья извлекается часть летучих веществ. Удаление летучих веществ происходит при температуре от 500 до 1000 °С. Некоторые летучие вещества конденсируются внутри шахты на частицах кокса с более низкой температурой и способствуют их склеиванию с более крупными кусками. В зоне прокалки, в пределах которой температура в топке достигает 1250–1380 °С, протекает дальнейшая дегидрогенизация, а также некоторая десульфуризация и усадка (уплотнение) кокса. Скорость нагрева кокса составляет ~1 °С в минуту (по сравнению с 50 °С во вращающихся печах). Очень низкая скорость нагрева и обеспечивает возможность прокалки сырья с высоким содержанием мелочи и летучих горючих веществ (до 12 %).

Кокс проходит нагретую секцию печи за 18–30 часов, пока, наконец, не достигает зоны охлаждения. После непрямого водяного охлаждения температура кокса на выходе охлаждающей секцию печи составляет 60–100 °С.

В остальном технологический процесс прокаливания нефтяного кокса в ретортных печах (рис. 4) практически не отличается от такового во вращающихся печах.

Сравнение этих технологий по капитальным затратам показывает, что при примерном равенстве номенклатуры и стоимости оборудования технология прокаливания в ретортных печах выигрывает в части отсутствия дожиговой печи.

К современным процессам прокаливания предъявляются жесткие требования: эффективное прокаливание суммарного кокса (0–75 мм), высокий выход прокаленного кокса; хорошее качество прокаленного кокса; достаточно полное улавливание или дожиг пыли; утилизация тепла дымовых газов и прокаленного кокса, очистка дымовых газов от двуокиси серы, при необходимости, низкие капитальные и операционные затраты. В наиболее полной мере это присуще ретортным печам (табл. 1, 2).



1 – реторты;
2 – бункер реторты;
3 – конвейер (со склада сырого кокса);
4 – ватержакеты;
5 – каналы для отвода летучих газов;
6 – мазутная горелка;
7 – выходной газоход;
8 – топка;
9 – конвейер (силос)

а) разрез по реторте; б) разрез по простенкам

Рис. 1. Конструкция прямоточной вертикальной шахтной печи

Рис. 2. Общий вид верхней части ретортной печи и ее загрузочных бункеров

Рис. 3. Общий вид верхней и средней частей ретортной печи

Главными достоинствами РП перед вращающимися печами являются:
а) больший выход прокаленного кокса (на 4–5 % при прочих равных условиях);
б) возможность прокаливания мелких коксов;
в) значительно меньший расход топлива;
г) значительно меньшие выбросы коксовой пыли, CO_2 и окислов азота;
д) меньшие операционные расходы (срок службы без капремонта около 8 лет).

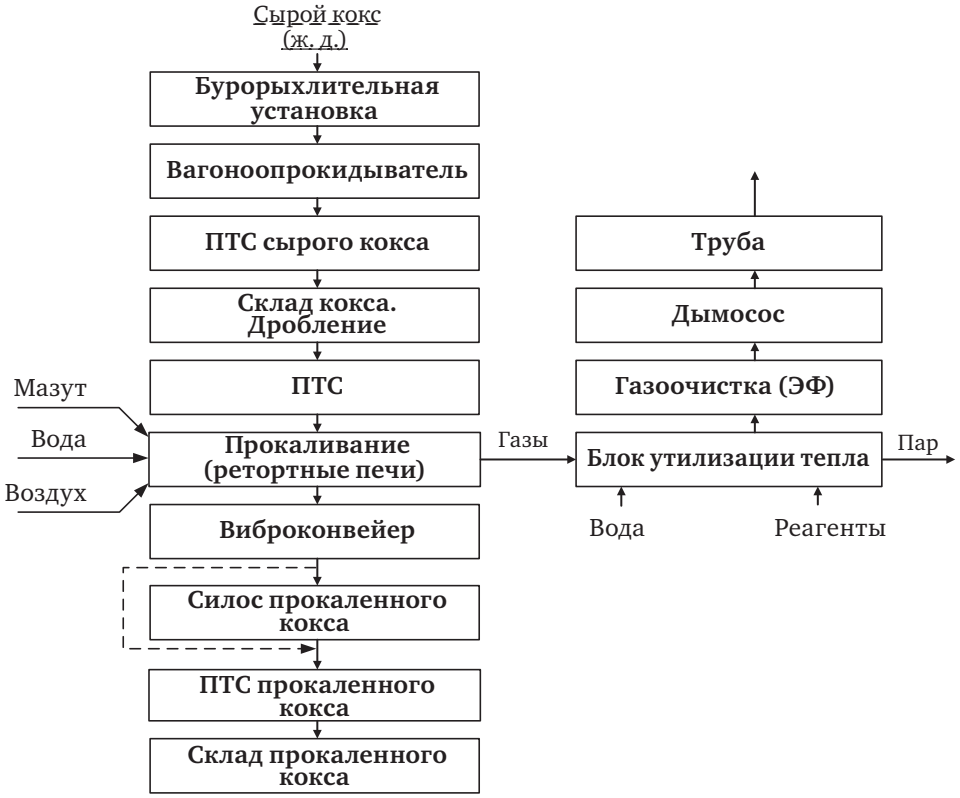


Рис. 4. Технологическая схема процесса прокаливания нефтяного кокса в ретортных печах

Существенным недостатком РП является то, что их шахты и простенки обычно строятся с использованием высококремнистого огнеупорного кирпича, но его использование имеет один значительный недостаток. Кремнистый кирпич подвергается значительному тепловому расширению по сравнению с кирпичом с 60–70-процентным содержанием глинозема, используемым для строительства вращающихся печей. В результате этого РП должны проходить очень медленный процесс розжига, который обычно занимает до 2 месяцев.

Необходимо предусматривать термошвы и тщательно регулировать анкерные пружинные стяжки (рис. 5) с целью предотвращения растрескивания и повреждения

Таблица 1

Сравнение основных технологических и эксплуатационные характеристик вращающихся и ретортных печей

Позиция	Вращающаяся печь	Ретортная печь
Технологические и эксплуатационные характеристики		
Метод нагрева	Прямой нагрев	Косвенный нагрев
Время пребывания кокса в печи (часов)	1	24–28
Макс. скорость движения частиц, м/ч.	0,8–1,0	0,2–0,3
Скорость потока отходящих газов, м/с.	12	1
CO_2, выделяющийся вследствие потерь при сжигании (кг/т прокаленного кокса)	390	195
Скорость нагрева (°С/мин.)	50	1
КПИ,%	85–88	Более 98
Утилизация тепла отходящих газов	Возможна; объем отходящих газов нестабилен	Возможна; объем отходящих газов стабилен
Зависимость от свойств сырья	При высоком содержании летучих в сырье (более 11–12%) необходимо шихтование	При высоком содержании летучих в сырье (более 11%) необходимо шихтование
Эксплуатационные затраты		
Удельный расход энергии, МДж/кг	Около 4	Около 3,2
Расход топлива, МДж/кг	Около 1	Практически не требуется
Цикл капитального ремонта (ремонт огнеупоров), лет	Около 2–4	7–8

Таблица 2

Результаты сравнения характеристик прокаленного кокса, полученного с использованием двух рассматриваемых технологий

Характеристика	Единица измерения	Шахтная печь	Вращающаяся печь
Крупность: >4 мм	%	45–70	30–45
>1 мм	%	75–85	60–75
<0,25 мм	%	2–5	5–10
Насыпная плотность 8–4 мм	кг/дм^3	0,64–0,70	0,62–0,70
2–1 мм		0,76–0,89	0,78–0,86
1–0,5 мм		0,82–0,89	0,83–0,92
0,5–0,25 мм		0,85–0,90	0,86–0,93
Плотность в ксилоле	кг/дм^3	2,08–2,12	2,05–2,10
Размер кристаллитов	А	28–35	25–32
Удельное электрическое сопротивление	мкОм·м	380–500	460–540
Угар кокса, %	%	3–4	6–8
Пылеунос	–	Низкий, практически нет	Высокий
Однородность прокаливания	–	Выше	Ниже

при температурах критического диапазона расширения (25–700 °С). По этой же причине длительные остановки РП не допустимы.

Как только РП прогревается до своей рабочей температуры, высококремнистый кирпич становится очень прочным, и при температурах выше 750 °С его коэффициент теплового расширения остается на достаточно низком уровне.

Также необходимо отметить низкий уровень автоматизации РП и значительную долю ручного труда.

Рис. 5. Общий вид устройства компенсации теплового расширения кирпича ретортной печи

Имеющиеся недостатки РП по большей части преодолимы – проектными решениями, технологическими и организационными мероприятиями.

Для успешной реализации технологии прокаливания в ретортных печах требуется:

- обеспечить повышенную надежность или резервирование вспомогательного оборудования и питания его электроприводов (дымосос, вентиляторы, насосы, затворы ПК, конвейера и т.п.);
- предусмотреть возможность осуществления гибкой шихтовки исходных сырых коксов перед прокалкой;
- РП должна быть прямоточной или комбинированной, но не противоточной (спекание, зависание прокаливаемого кокса в ретортах);
- обеспечить тщательный выбор наиболее подходящего, в том числе по стоимости, футеровочного кирпича; учесть его тепловое расширение в конструкции футеровки прокалочных печей;
- поточно-транспортная система должна предусматривать минимальное количество загрузочно-перегрузочных операций прокаленного кокса (быстрое его измельчение);
- предусмотреть возможность индивидуальной разгрузки реторт;
- РП должна иметь общий запас по разрежению в общем газоходе;
- предусмотреть возможность индивидуального регулирования разрежения по группам реторт;
- по возможности не использовать прямого контакта кокса с низкосортной сталью при повышенных температурах, особенно в ватержакетах (натирание Fe);
- для охлаждения ватержакетов использовать очищенную воду;
- организация и управление сжиганием мазута затруднено (большое количество форсунок); сжигание мазута в качестве топлива приводит к образованию золы и копоти в простенках; конструкция мазутных форсунок должна обеспечивать оперативное управление их работой и, прежде всего, их зажиганием [9];
- предусмотреть возможность прочистки простенков РП от смолистых продуктов и сажи; удаления их из газоходов;
- предусмотреть возможность прочистки отверстий для выхода летучих из реторт;
- на стадии проектирования обеспечить высокий уровень механизации и автоматизации производства;
- предусмотреть стажировку обслуживающего персонала на передовых предприятиях Китая по прокаливанию коксов;
- запуск производства в работу осуществлять поэтапно (очередями) с внесением корректировок на основе анализа работы уже запущенного оборудования;
- высокий уровень технологической дисциплины.

Использование РП, по нашему мнению, оправдано при сравнительно небольшой прокалочной мощности предприятия (до 300 тыс. т/год), сравнительном отсутствии дефицита пара и электроэнергии в регионе (потенциал по их собственной выработке у РП ниже, чем у вращающихся печей), высоких экологических требованиях, наличии дешевой и квалифицированной рабочей силы.

ЛИТЕРАТУРА

1. TECHNIP (Germany). Прокалка нефтяного кокса. Технологический процесс. Экономическое обоснование. Обзор рынка. Dusseldorf, 28 с.

2. Янко Э. А. Аноды алюминиевых электролизеров.– М.: Руда и металлы, 2001. – 672 с.

3. Лисенко В.Г., Щелоков Я. М., Ладыгичев М. Г. Вращающиеся печи: Теплотехника, управления и экология: Справочное издание: В 2-х книгах. Книга 1. – М.: Теплотехник, 2004. – 688 с.

4. Галевский Г.В., Жураковский В. М., Кулагин Н. М. и др. Технология производства электродных масс для алюминиевых электролизеров.– Новосибирск: Наука, 1999. – 225 с.

5. Новое поколение вертикальных шахтных печей прокалки. Легкие металлы. 2011. Редакция: Стивен Дж. Линдсей TMS (Общество по изучению минералов, металлов и материалов). Цзинли Чжао, Цинцай Чжао, Цинбо Чжао Jinan Aohai Carbon Corporation Ltd., Цзинань, провинция Шаньдун, 250400 Китай.

6. Рентабельная технология прокалки некальцинирующегося нефтяного кокса. Д-р Ульрих Маннвайлер, Mannweiler Consulting, Цюрих, Швейцария, Вернер К. Фишер и Рэймонд Перрушу, R & D Carbon Ltd., Сьер, Швейцария, Аж де Врис, RDS Development & Services, Манама, Бахрейн (в сотрудничестве с CHALIECO, Пекин).

7. Качественные и технологические показатели вращающихся и шахтной печей прокалки. Легкие металлы. 2011. Редакция: Стивен Дж. Линдсей TMS (Общество по изучению минералов, металлов и материалов) Лес Эдвардс Rain CII Carbon LLC, 2627 Честнат Ридж Роуд, Кингвуд, Техас, 77339 США.

8. Сравнение вертикальной шахтной печи и вращающейся печи для прокалки нефтяного кокса. Легкие металлы. 2010. Редакция: Джон А. Джонсон TMS (Общество по изучению минералов, металлов и материалов) Сунь И, Сюй Хайфэй, Ван Юйбинь, Цуй Иньхэ и Лю Чаодун SAMI (Shenyang Aluminium and Magnesium Engineering and Research Institute) Шеньян, Ляонин 110001, Китай.

9. Горелочные системы, печи и печное оборудование. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.irimex.ru/services/catalog/reheat/, свободный.– Загл. с экрана.

ИССЛЕДОВАНИЕ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ПРЕССОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

М. Н. Самодурова, Л. А. Барков, В. А. Иванов

ФГБОУ «Южно-Уральский государственный университет» (НИУ),
г. Челябинск, Россия

Введение

В Челябинске сосредоточено несколько крупных производств (ОАО «ЭНЕРГОПРОМ–Челябинский электродный завод», ОАО «Электрометаллургический комбинат», ООО «Графитопласт», филиал ООО «Донкарб Графит», ООО «Углеграфит», ООО «Углеродных материалов» и др.), выпускающих широкий сортамент изделий различного назначения из порошковых композиций на основе углерода. В разработке технологий производства изделий электротехнического назначения (токосъемники троллейбусов, вставки пантографов городского и железнодорожного электротранспорта, щетки электрических машин) активное участие принимают ученые кафедры «Машины и технологии обработки материалов давлением» (МиТОМД) Южно-Уральского государственного университета (ЮУрГУ).

Изделия электротехнического назначения, полученные статическим формованием на ООО «Графитопласт», не вполне удовлетворяют потребителей по стоимости, прочностным характеристикам и удельному электросопротивлению. По существующей технологии в качестве связующего используется порошковая фенолформальдегидная смола, содержание которой в подготовленной к формованию смеси достигает 19%. Большая доля связующего позволяет повышать прочностные характеристики изделия, но приводит к повышению удельного электросопротивления, что недопустимо. В связи с этим была поставлена задача по выполнению дополнительных исследований и совершенствованию технологии изготовления графитопластовых изделий.

Сотрудниками кафедры МиТОМД ЮУрГУ были проведены дополнительные исследования влияния химического, гранулометрического состава компонентов исходной смеси, средних размеров и формы частиц, насыпной плотности, кинематических, силовых и температурных условий статического формования на плотность, прочность изделий и их физические свойства.

Составы порошковых композиций на основе графита

Составы порошковых композиций, подвергнутых исследованию, приведены в табл. 1. В качестве наполнителя использован «Графит искусственный измельченный» по ТУ 1916–109–71–2000, который получен из отходов электродного производства ОАО «ЭНЕРГОПРОМ–ЧЭЗ» размолом на шаровых мельницах, до размеров зерен от 1 мкм до 5 мм. Насыпная плотность графита не менее 0,85 г/см^3, массовая доля серы не более 0,05%, влажность не более 1,0%, зольность не превышает 1,0%.

Связка – порошковая фенолформальдегидная смола новолачного типа марки СФП-011А по ТУ 6–05751768–35–94, массовая доля уротропина 6–9%, текучесть 20–65 мм, предварительно измельчена размолом в вибрационной мельнице, остаток на сетке № 01К менее 2%.

Электролитический порошок меди марки ПМС-1, использованный в составе № 3, имеет насыпную плотность, равную 1,25–2,00 г/см^3.

В составах № 4 и 5 качестве добавки использовался нефтяной кокс марки КНГ, зольность не более 0,5%, массовая доля серы, не более 1%. Порошок стеарата цинка, массовая доля цинка не более 4%, кислотное число 75–90, в составе № 5 применялся в качестве смазки между частицами графита и связки.

Углеродные композиции получали операцией гомогенизации графита со смолой в вибрационной мельнице. Насыпная плотность подготовленной смеси лежала в пределах 0,6–0,7 г/см^3.

Таблица 1

Составы порошковых композиций

№ состава	Графит, %	Связка, %	Медь, %	Кокс, %	Стеарат цинка, %
1	100	–	–	–	–
2	86	14	–	–	–
3	76	14	10	–	–
4	71	14	–	15	–
5	71	14	–	10	5

Исследования, совершенствование конструкции и технологии прессования токосъемников троллейбусов

Экспериментальные исследования по статическому формованию токосъемников троллейбусов выполнены на одноместной пресс-форме (рис. 1) [1], предназначенной для прессования порошков и порошковых композиций. Пресс-форма устанавливается на стол специализированного гидравлического пресса с вертикальным и горизонтальным плунжерами. Конструкция пресса описана в монографии [2]. В собранную пресс-форму засыпается порошковая смесь. После включения в работу пресса вначале начинает перемещаться горизонтальный плунжер, усилием $P_г$ он зажимает пресс-форму, затем перемещается вертикальный плунжер и пуансон. Максимальный ход пуансона равен 80 мм при минимальной скорости его перемещения, равной 2,5 мм/с.

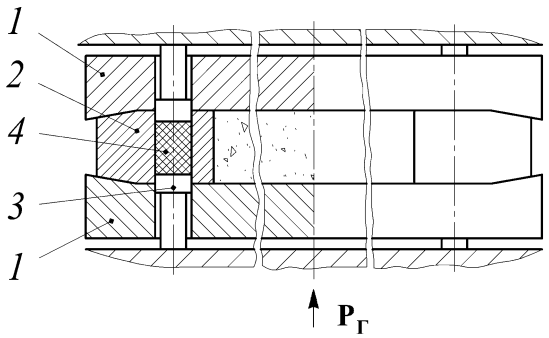


Рис. 1. Одноместная пресс-форма для прессования графитопластовых токосъемников: 1 – боковина; 2 – торцевая пластина; 3 – штифт; 4 – упругий элемент

Величина скорости перемещения пуансона связана с возможностью удаления газов атмосферы из засыпки порошковой смеси в процессе прессования изделия. В описанной пресс-форме газы в процессе прессования удаляются через зазоры между стенками матрицы и пуансона. Варьирование этих зазоров позволило установить, что оптимальными для прессования токосъемников является зазор, равный 150 мкм. Плотность прессовки и механические свойства готовых изделий существенно зависят от величины удельного усилия прессования. В процессе исследования удельное усилие прессования меняли от 10 до 50 МПа. При усилии 10 МПа плотность прессовки была менее 1,6 г/см^3 (пористость >20 %). Предел прочности на сжатие ниже 20 МПа, предел прочности на изгиб менее 10 МПа и твердость по Шору менее 20 НШ. При усилии прессования 50 МПа и скорости перемещения пуансона 4,5 мм/с. наблюдается на ряде прессовок расслой (брак изделия). Поэтому для опытной технологии рекомендуются удельные усилия прессования, равные 30 МПа, при скорости перемещения пуансона, равной 2,5 мм/с, при температуре порошковой смеси не менее 170 °С и выдержке под давлением при этой температуре не менее 5 мин.

Исследованы свойства готовых изделий, подвергнутых после прессования термической обработке (полимеризация связки) по специальному режиму. Диапазоны значений свойств готовых изделий, полученных на основе состава № 2 (табл. 1), приведены в табл. 2.

Таблица 2

Показатели свойств готовых токосъемников

Наименование показателя	Диапазон значений	Единица измерения
Плотность изделий	1,55–1,60	г/см^3
Прочность на сжатие	30–35	МПа
Прочность на изгиб	15–20	МПа
Твердость	25–30	по Шору в НШ
Удельное электрическое сопротивление	50–60	мкОм · м

Описанная выше опытная технология ЮУрГУ была использована при организации вначале опытно–промышленной, а затем промышленной технологии производства графитопластовых изделий токосъема электроподвижного состава на вновь организованном предприятии ООО «Графитопласт». Были разработаны технологические условия ТУ 3497–001–56404425–2002 на опытно-промышленное производство токосъемников троллейбусов на ООО «Графитопласт». После освоения этого производства были проведены сертификационные испытания графитопластовых токосъемников на специальном стенде Гортранса города Челябинска. Испытания показали, что износ провода от графитопластовых токосъемников по сравнению с ранее применявшимися токосъемниками, изготовленными из порошков алюминия с добавлением 3–4% порошка графита, уменьшился с 0,042 мм на 10 тыс. проходов до 0,0035 мм на 10 тыс. проходов, т.е. в 12 раз. При этом устранились явления приваривания токосъемника к проводу, задиров провода. Испытания позволили проверить требования к свойствам изделий и уточнить параметры основных операций промышленной технологии их производства. Технологические условия на промышленную технологию были разработаны Самодуровой М. Н. и утверждены в 2004 году. В том же году были изобретены токосъемники троллейбуса новой конструкции [3] и новый способ их производства [4], изобретения в соавторстве с Самодуровой М. Н. были запатентованы от имени ООО «Графитопласт».

Общий вид конструкции нового токосъемника показан на рис. 2. По сравнению с известными конструкциями [5, 6] предложенный токосъемник обладает повышенной износостойкостью.

Основным отличием нового способа получения токосъемника является более длительная и ступенчатая термообработка прессовок. Это позволяет полностью завершить полимеризацию связующего, т. е. прочно связать все частицы графита между собой, что ведет к улучшению механических свойств изделий, а при их эксплуатации устраняется явление «пыления» токосъемников несвязанными мелкими частицами графита.

В настоящее время графитопластовые токосъемники производства ООО «Графитопласт» используются не только в большинстве крупных городов России, но и во многих городах ближнего зарубежья.

Для совершенствования технологии статического формования токосъемников троллейбусов была разработана на уровне изобретения новая конструкция пресс-формы, устанавливаемая на гидравлических прессах общего назначения. Пуансон в этой пресс-форме перемещался со скоростью в пределах от 15 до 30 мм/с., а скорость

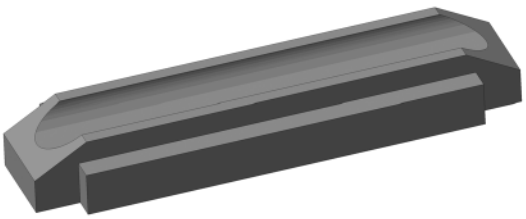


Рис. 2. Общий вид конструкции токосъемника по патенту [3]

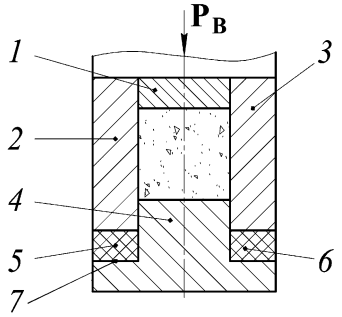


Рис. 3. Пресс-форма для прессования токосъемников троллейбусов: 1 – пуансон; 2 и 3 – подвижные боковины; 4 – основание; 5 и 6 – упругие элементы; 7 – заплечики

деформации порошковой смеси имела значения не более 0,003 $с^{-1}$. Принцип работы такой пресс-формы специальной конструкции для одностороннего прессования на прессах общего назначения [7] показан на рис. 3.

Подвижность боковин пресс-формы позволяет в процессе прессования уменьшить реактивные силы трения порошковой смеси на поверхностях контакта с боковинами. Это снижает анизотропию плотности по высоте прессовки и приближает процесс одностороннего прессования по своим показателям к двухстороннему. Повышаются также механические свойства прессовок, и снижается их удельное электрическое сопротивление.

Исследования, совершенствование конструкции и технологии прессования вставок пантографов

Экспериментальные исследования по статическому формованию вставок пантографов выполнены в пресс-форме, конструкция которой запатентована [8]. Принципиальная схема пресс-формы приведена на рис. 4.

Исследования также выполнялись в пресс-формах, показанных на рис. 1 и 3. Кроме состава № 2 (табл. 1) для исследований использовались составы, содержащие наполнителя от 85 до 81 % и связки от 15 до 19 %. Опытная технология формования вставок пантографов разработана для 15-процентного содержания в порошковой смеси фенолформальдегидной смолы. Исследование физико-механических свойств полученных вставок показало, что удельное электрическое сопротивление равно 60 мкОм·м, пределы прочности: на сжатие – 30 МПа, на изгиб – 20 МПа, твердость – 30 НШ (по Шору) при средней плотности вставок, равной 1,55 г/$см^3$.

Для условий ООО «Графитопласт» в 2004 г. была разработана вначале опытно-промышленная, а затем промышленная технология производства вставок пантографов электроподвижного состава.

Анализ конструкций, применяемых в промышленности вставок [9], а также предложенных в зарубежных [10, 11] и отечественных патентах [12–15], показал, что они имеют существенные недостатки.

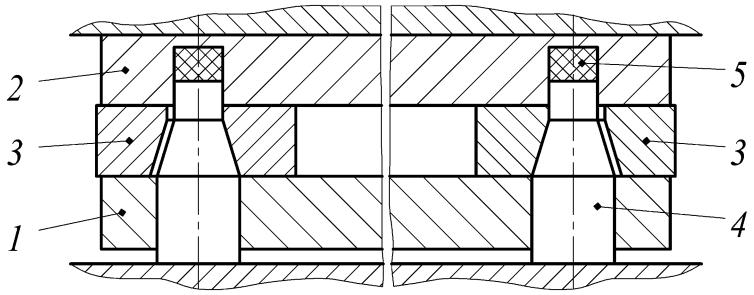


Рис. 4. Пресс-форма для формования вставок пантографов: 1, 2 –боковины; 3 – торцевые пластины; 4 – соединительный штифт; 5 – упругий элемент

Для устранения этих недостатков в конструкциях известных углеродных вставок пантографов электроподвижного транспорта путем снижения их материалоемкости и повышения износостойкости авторами статьи на уровне изобретений [16, 17] разработана новая усовершенствованная конструкция вставок пантографов.

Поставленная цель по снижению материалоемкости и повышению износостойкости достигается тем, что в токосъемном элементе, содержащем металлический держатель с закрепленными в нем с помощью «ласточкина хвоста» составными частями вставки, имеющими заходную часть для контактного провода, центральная часть вставки на длине 0,4–0,6 малого основания трапеции выполнена параллельной этому основанию, на остальной части малого основания трапеции высота центральных частей вставок монотонно убывает. Сам металлический держатель для центральных и крайних частей вставки выполнен в виде равнобочной трапеции с углами при нижнем основании 16–20° (рис. 5).

Отличие предлагаемой вставки от известной конструкции заключается также в том, что заходная часть для контактного провода описана ветвью параболы

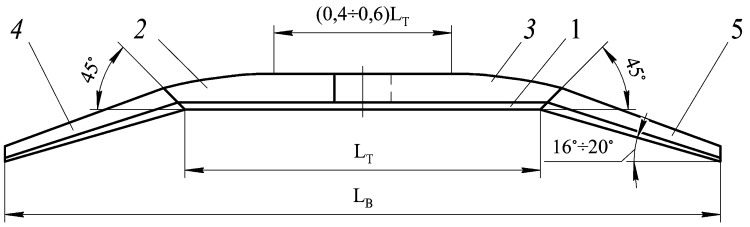


Рис. 5. Конструкция усовершенствованной вставки по пат. РФ № 2229395

с формулой $y = (0{,}2–0{,}4) \cdot x^2$, где y – текущая ширина вставки, x – текущая разница ($h_{max} – h_{min}$). Стыки торцов центральных и крайних частей вставки выполнены под углом 45 град. к горизонту. Снижение материалоемкости и повышение износостойкости вставки достигается тем, что контактная центральная часть вставки на длине (0,4–0,6) $L_т$ – малого основания трапеции держателя – выполнена параллельной этому основанию, за счет этого достигается экономия от 25 до 35 % материала центральной части вставки. Износостойкость центральной части вставки, как показали промышленные исследования, повышается за счет удаления части дугообразной поверхности с пониженной плотностью, прочностью, механической и электрической износостойкостью. Снижение высоты вставок повышает надежность их крепления в держателе.

Кроме того, износостойкость вставки повышается за счет выполнения поверхности заходной части по параболической форме. Устранение углов на боковой поверхности и замена их на плавную ветвь параболы позволяет в начальный момент эксплуатации вставки избежать возникновения сколов, трещин и других макродефектов от динамического воздействия деталей подвески и стыковки контактного провода, а также деталей механизмов пересечения различных контактных линий. После приработки контактная поверхность, как показали исследования, также остается близкой к параболической.

Выполнение стыков торцов крайних и центральных частей вставки по углом 45 град. к горизонту также повышает износостойкость вставок. Такое сопряжение торцов позволяет устранить «пропилы» в процессе работы вставок. За счет устранения ручных операций подгонки, запиловки торцов достигается экономия материала вставки, и сокращаются трудозатраты.

Внешний вид центральной и одной боковой части составной вставки, выпускаемой по промышленной технологии ООО «Графитопласт», показаны на рис. 6.

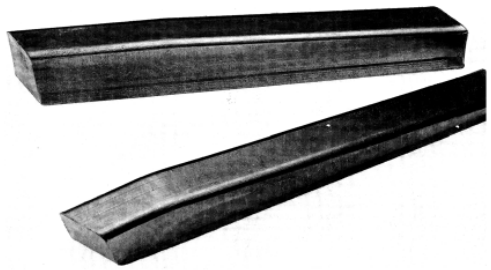


Рис. 6. Внешний вид центральной и одной боковой части вставки

Исследование свойств порошковых композиций и процесса динамического прессования

Прежде всего, усилиями ученых ЮУрГУ (РФ) и Высшей технической школы в г. Сент-Этьен, Франция, были исследованы гранулометрический состав порошковых композиций, приведенных в табл. 1, а также определена морфология их частиц. Для гранулометрического и морфологического анализа порошковых композиций наряду со стандартными методиками применялись методики, предусматривающие применение грануломорфометра ALPAGA 500 NANO и электронного микроскопа Tescan VEGAII. Грануломорфометр ALPAGA 500 NANO с оригинальным программным обеспечением Callisto производства компании OCCHIO (Бельгия) позволяет определять диаметр ячейки сита, округлость, удлинение и другие параметры для частиц с размерами от 0,5 до 2500 мкм.

Результаты гранулометрического и морфологического анализа приведены в табл. 3, 4 и 5. В табл. 3 приведено накопительное распределение размеров частиц в порошковых композициях по диаметру ячеек сита. Так, например, для состава № 1 минимальное значение диаметра ячеек сита составило 0,96 мкм, максимальное – 95 мкм. Доля частиц с диаметром ячеек сита до 13 мкм – 5 %, с диаметром ячеек сита до 18 мкм – 10 %, до 21 мкм – 16 %, до 26 мкм – 25 %, до 40 мкм – 50 % и так далее до 94 мкм – 95 %.

Таблица 3

Диаметр ячеек сита, мкм

№ состава	Сред.	Мин.	P5	P10	P16	P25	P50	P75	P84	P90	P95	Макс.
1	47	0,96	13	18	21	26	40	65	77	85	94	95
2	32	0,96	8	10	12	15	22	40	57	72	86	99,8
3	34	0,96	9	11	14	17	26	46	56	72	81	87
4	33	0,48	9	12	15	20	31	44	48	54	64	78
5	33	0,48	9	12	15	18	28	45	53	59	75	76

Сравнение средних значений диаметра ячеек сита позволяет судить о соотношении размеров частиц компонентов. Добавление связки, порошка меди, кокса, стеарата цинка осуществлялось с уменьшением доли графита в композиции и в целом привело к снижению среднего размера частиц композиции. В составе № 1 50 % частиц имеют диаметр менее 40 мкм, при добавлении всего 14 % связки в составе № 2 диаметр менее 40 мкм наблюдался у 75 % частиц, следовательно, средний диаметр частиц связки должен быть существенно ниже 40 мкм. Минимальные и максимальные значения диаметра частиц не являются характерными, поскольку минимальный размер близок к чувствительности грануломорфометра, а верхние значения определяются особенностями подготовки образцов для исследования.

Распределение частиц по округлости приведено в табл. 4, по удлинению в табл. 5. Округлость и удлинение являются характеристиками формы частиц компонентов смеси.

Таблица 4

Округлость, %

№ состава	Сред.	Мин.	P5	P10	P16	P25	P50	P75	P84	P90	P95	Макс.
1	49	15	28	31	35	38	45	59	66	70	77	100
2	53	10	25	32	33	40	52	65	71	75	80	100
3	50	15	24	32	35	39	49	60	65	71	77	100
4	35	10	13	13	16	19	30	45	52	60	69	100
5	31	13	13	15	16	17	27	39	46	53	65	100

Таблица 5

Удлинение частиц порошка, %

№ состава	Сред.	Мин.	P5	P10	P16	P25	P50	P75	P84	P90	P95	Макс.
1	33	0,01	11	14	17	22	32	45	50	51	54	91
2	34	0,01	10	14	17	21	32	44	49	54	59	91
3	39	0,01	12	15	21	26	40	49	55	59	64	92
4	39	0,01	10	16	22	29	38	51	57	61	64	97
5	38	0,01	12	16	20	27	37	51	53	58	65	93

Фотографии, сделанные на электронном микроскопе (рис. 7), позволяют визуально оценить характерные размеры и форму частиц, а также однородность смеси.

Исследование процесса динамического прессования проведено на высокоскоростном газогидравлическом прессе марки HYP 35–18 с применением специального прессующего блока. Максимальная энергия удара 18 кДж, скорость удара может быть изменена в пределах 1–11 м/с. Получаемая прессовка представляла собой таблетку

диаметром примерно 50 мм и высотой примерно 12 мм. В экспериментах энергия удара изменялась в диапазоне 212–2247 Дж, что соответствует изменению скоростей движения пуансона в диапазоне 1,10–3,58 м/с.

Общий вид прессующего блока для динамического прессования показан на рис. 8.

Рис. 7. Микрофотография с микроскопа TESCAN VEGAII. Смесь № 2 с увеличением ×500

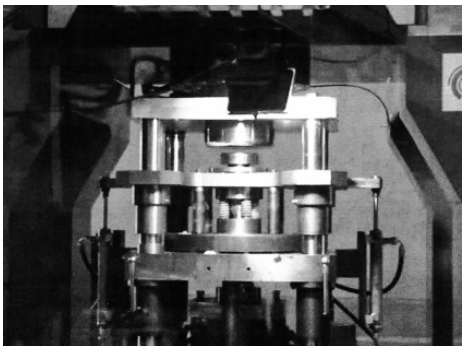


Рис. 8. Прессующий блок газогидравлического пресса марки HYP 35–18

Результаты экспериментов приведены в табл. 6.

В результате формования из порошка графита без связки цилиндрических образцов (таблеток) при энергии формования от 212 до 1892 Дж и скорости пуансона от 1,10 до 3,29 м/с., получили: образцы 1 и 2 разрушились, образцы 3 и 4, получили дефекты типа «расслой».

При формовании 16 образцов из композиций графит+смола со значениями энергии и скоростей, указанных в табл. 5, дефектов не обнаружено. При повышении энергии формования и скорости перемещения пуансона пресс-формы наблюдается устойчивая закономерность повышения плотности прессовок от 1,60 до 1,76 г/см^3.

Формование образцов из композиции графит+связка+порошок меди проблем не вызвало. Качество полученных заготовок высокое (рис. 9).

Частичная замена графита порошком кокса к положительным результатам не привела. Все 9 образцов, полученных при энергиях формования 1892, 2074 и 2247 Дж и скоростях 3,29, 3,44 и 3,58 м/с., имели дефекты. Добавление к композиции смазки в виде стеарата цинка не привело к устранению дефектов.

Таблица 6

Динамическое формование образцов из порошковых композиций

Образец №	№ состава	Кол-во образцов	Энергия, Дж	Скорость, м/с.	Диаметр образца, мм	Высота, мм	Плотность, г/см^3
1	1	1	212	1,10	Образец разрушился		
2	1	1	394	1,50	Образец разрушился		
3	1	1	1450	2,88	51,2	12,24	1,63
4	1	1	1892	3,29	51,1	11,95	1,68
5	2	2	394	1,50	50,35	12,93	1,60
6	2	1	632	1,90	50,34	12,75	1,62
7	2	1	816	2,16	50,30	12,68	1,63
8	2	1	1008	2,40	50,26	12,38	1,68
9	2	1	1230	2,65	50,24	12,26	1,69
10	2	1	1450	2,88	50,18	12,15	1,72
11	2	1	1657	3,08	50,16	12,08	1,73
12	2	1	1892	3,29	50,15	11,99	1,74
13	2	2	2074	3,44	50,15	11,97	1,75
14	2	5	2247	3,58	50,14	11,84	1,76
15	3	1	1450	2,88	50,13	7,97	2,62
16	3	1	1892	3,29	50,10	7,90	2,64
17	3	1	2074	3,44	50,08	7,87	2,66
18	3	3	2247	3,58	50,07	7,83	2,67

Таким образом, сравнительное исследование формования целого ряда порошковых композиций на основе отходов электродного производства показали, что динамическое формование со скоростями формующего инструмента от 1,10 до 3,58 м/с привело к существенному (более 10 %) увеличению плотности прессовок.

Повышение плотности, в свою очередь, обеспечивает повышенные механические свойства и снижение удельного электрического сопротивления таких изделий электротехнического назначения, как токосъемники троллейбусов, вставки пантографов трамваев, электричек, электропоездов и щетки электрических машин.

Рис. 9. Результаты формования состава 3 (табл. 1)

ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. 1803261 СССР. B22F 3/02. Пресс–форма для прессования изделий из порошков /Л.А. Барков, М.Я. Ямпольский, С.А. Мымрин. Заявлено 9.05.1991. Опубл. 23.03.1993. – Бюл. № 11.

2. Оборудование для обработки давлением порошков и порошковых заготовок / Под ред. Л.А. Баркова. – Челябинск: Металл, 1992. –296 с.

3. Пат. № 39541 на полезную модель. МПК 7B60L 5/08. Вставка токосъемников троллейбуса / П.Н. Зеленков, Е.И. Власов, М.Н. Самодурова. Заявлено 2.04.2004. Опубл. 10.08.2004. Бюл. № 22.

4. Пат. № 2267411 РФ. МПК B60L 5/08 Способ изготовления контактных вставок / П.Н. Зеленков, М.Н. Самодурова, Е.И. Власов. Заявлено 28.06.2004. Опубл. 10.01.2006.

5. Пат. № 465352 РФ. МПК B60L 5/00 Контактная вставка для токосъемника троллейбуса / М.Я. Вольвак, А.С. Паштала, А.А. Чугунов. Заявлено 14.01.1974. Опубл. 30.03.1975.

6. Пат. № 2201876 РФ. МПК B60L 5/08 Токосъемная вставка для электрического транспортного средства / С.М. Жуковин, Е.И. Власов, В.А. Зайцев. Заявлено 10.04.2000. Опубл. 10.04.2003.

7. Пат. РФ № 93321 МПК B22F 3/02 Пресс-форма для прессования порошка / Л.А. Барков, С.А. Мымрин, А.Б. Чаплыгин // Опубл. 27.04.2010. Бюл.№ 12.

8. А.с. № 1694344. Пресс-форма для прессования порошков / Ямпольский М.Л., Барков Л.А., Мымрин С.А. и др. // Опубл. в бюл. № 44, 30.11.1991.

9. Ивин К.В., Трофимов А.Н., Энгельс Г.Г. Токосъемники городского наземного транспорта. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1965. – 160 с.

10. G.B. Patent 1374972. Improvements in or relating to current collectors for use with overhead power cables / I.C. Ferguson // Publ. 20 Nov. 1974.

11. U.S. Patent 4578546. Electric traction current-collector / I.C. Ferguson // Publ. Apr. 28, 1983.

12. А.с. 1397323 СССР. Устройство крепления контактной вставки токоприемника / В.М. Павлов, В.П. Михеев // Опубл. 25.05.1988. – Бюл. № 19.

13. Пат. РФ 1809725. Композиция для изготовления токоприемников / Л.Д. Чупарова, И.К. Бороха, В.И. Грицай // Опубл. 09.10.1995.

14. Пат. РФ. 2168422. Токосъемный элемент токоприемника электрического транспортного средства / С.М. Жуковин, Е.И. Власов // Опубл. 10.06.2001.

15. Пат. РФ. 2184041. Токосъемный элемент токоприемника электрического транспортного средства / С.М. Жуковин, Е.И. Власов, Ю.Н. Волегов и другие // Опубл. 27.06.2002.

16. Пат. РФ на полезную модель. 30687. Токосъемный элемент электрического транспортного средства / М.Н. Самодурова, Л.А. Барков // Опубл. 10.07.2003. Бюл. № 19.

17. Пат. РФ. 2229395. Токосъемный элемент электрического транспортного средства / М.Н. Самодурова, Л.А. Барков // Опубл. 27.05.2004. Бюл. № 15.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАБОТЫ ПЕЧЕЙ ОБЖИГА ЭЛЕКТРОДНОЙ ПРОДУКЦИИ

С. В. Кутузов [1], В. В. Буряк [1], В. И. Чурилин [1], Е. Н. Панов [2], И. Л. Шилович [2], М. Д. Гомеля, С. В. Лелека [2]

[1] Публичное акционерное общество «Украинский графит», г. Запорожье, Украина

[2] Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», г. Киев, Украина

Современные тенденции организации промышленного производства должны соответствовать принципам устойчивого развития, что, в свою очередь, предполагает следование социальным стандартам, качеству жизни, защите окружающей среды, использованию методов более чистого производства. С другой стороны, экологические регуляторные документы определяют требования к концентрациям эмиссии уходящих газов, использованию воды и другим параметрам внешнего взаимодействия предприятия с окружающей средой.

ПАО «Укрграфит» уделяет серьезное внимание вопросам защиты окружающей среды, что определяется расположением предприятия по отношению к жилому сектору города, технико-экономическими требованиями и охраны труда.

В настоящем докладе освещается проблема снижения концентрации вредных выбросов за печью обжига электродной продукции.

Технологический передел обжига предназначен для придания «зеленым» электродным заготовкам, представляющим собой коксо-пековую композицию, свойств монолитного изделия. Обжиг представляет собой комплексный физико-химический процесс, состоящий из стадий размягчения, миграции и дистилляции и коксования связующего – пека. Технологические и экологические аспекты передела обжига детально описаны в [1].

На ПАО «Укрграфит» обжиг электродных заготовок осуществляется в многокамерных кольцевых печах закрытого типа со съемным сводом. Общий вид такой печи показан на рис. 1. «Зеленые» заготовки загружаются в камеры печи, связанные общими газоходами, и пересыпаются для предотвращения прямого окисления (горения) при контакте с кислородом специальными шихтовыми материалами. Заготовки и пересыпка подвергаются температурной обработке в течение многочасового цикла (от 350 до 500 часов). Заготовки нагреваются до температур около 1000 °С по заданному графику со скоростью, которая обеспечивает заданные свойства финишного изделия.

Нагрев осуществляется продуктами сгорания природного газа. С этой целью на рампе устанавливаются газовые горелки (обычно инжекционные) с регулировкой подачи природного газа.

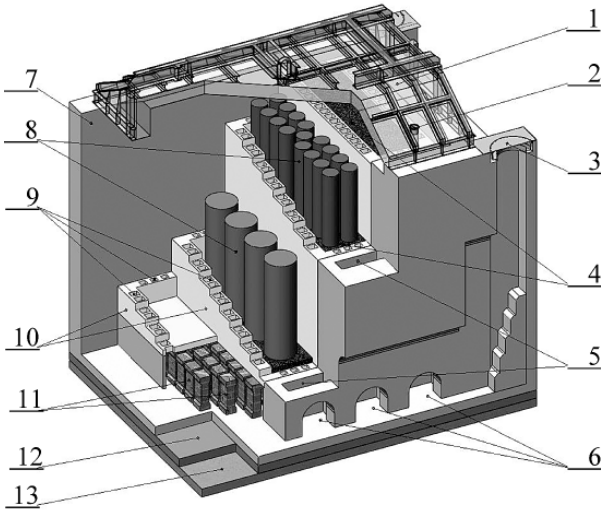


Рис. 1. Схема камеры обжиговой печи:
1 – свод; *2* – газовые горелки; *3* – газоход; *4* – пересыпка; *5* – огневые каналы; *6* – входные окна дымовых газов; *7* – футеровка; *8* – заготовки; *9* – муфельные каналы; *10* – кассеты; *11* – опоры пода; *12* – кирпичная кладка; *13* – бетон

Экспериментальные исследования

В течение ряда лет на ПАО «Укрграфит» проводится систематический научно-технический мониторинг процесса обжига, сопровождающийся экспериментальными измерениями режимных параметров работы печи, компьютерным моделированием температурных полей, аэродинамики газо-воздушного тракта и пр. В последнее время актуальной задачей явилась экологическая оценка состава дымовых газов и, в частности, эмиссии оксида углерода.

С этой целью на входе в каждую камеру кольцевой печи измерялся состав дымовых газов с помощью газоанализатора Testo-330. Пределы измерения прибора Testo-330 позволили проводить измерения реальных концентраций оксидов углерода (CO), диоксида углерода (CO_2), коэффициента избытка воздуха (а), кислорода O_2, а также оксидов азота.

Ниже на рис. 2–4 показаны в виде безразмерных графиков обобщенные результаты измерений. С точки зрения экологических требований при анализе полученных данных наибольшее внимание было уделено содержанию оксида углерода (CO), который, как известно, представляет собой опасный для здоровья газ.

При экспериментальных измерениях установлено, что изменение концентрации оксида углерода для всех печей имеет одинаковый качественный характер с участком достаточно резкого возрастания содержания CO. В ряде случаев максимальные концентрации CO превышали 2000 мг/м^3.

Полученные значения коэффициентов избытка воздуха, показанные на графике (рис. 3), свидетельствуют о значительном количестве окислителя в продуктах сгорания, что подтверждают приведенные ниже на следующем рисунке данные по концентрациям кислорода (O_2) в продуктах сгорания.

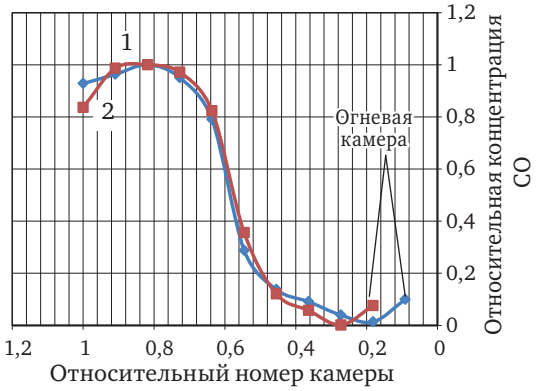


Рис. 2. Экспериментальные относительные концентрации оксида углерода в зависимости от расположения камеры по отношению к «огневой»: 1, 2 – соответственно значения параметра для камер 1-го и 2-го «огней»

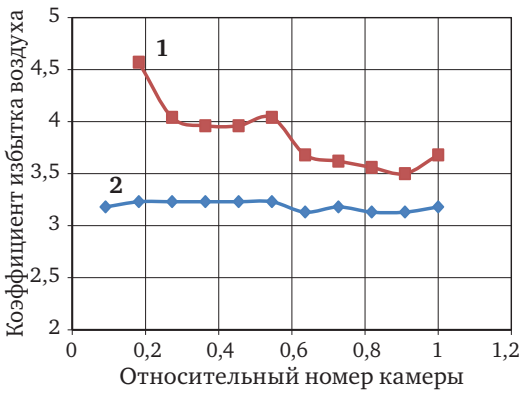


Рис. 3. Экспериментальные значения коэффициента избытка воздуха: 1, 2 – соответственно значения параметра для камер 1-го и 2-го «огней»

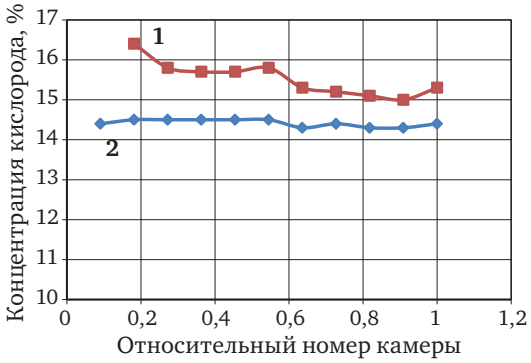


Рис. 4. Экспериментальные концентрации кислорода в продуктах сгорания: 1, 2 – соответственно значения параметра для камер 1-го и 2-го «огней»

Кроме приведенных на графиках экспериментальных данных по содержанию газов в продуктах сгорания были получены, как сказано выше, данные по содержанию оксидов азота.

Систематизация экспериментальных данных позволила также сделать следующие выводы:

– содержание CO в камерах огневой и последующих с температурами выше 700 °C незначительно;
– возрастание концентрации CO происходит в направлении снижения рабочих температур соответствующих камер по ходу движения дымовых газов;
– интенсивное увеличение концентрации CO происходит при температурах 600…650 °C;
– в камерах с рабочими температурами ниже 500 °C концентрация CO сохраняет свое достаточно высокое значение, достигнутое в предыдущих камерах.

Анализ полученных результатов

Теоретически источниками образования оксида углерода могут быть следующие процессы:

а) дегазация пека;
б) взаимодействие паров воды с метаном (конверсия);
в) взаимодействие паров воды с углеродом;
г) неполного окисления смолистых и летучих веществ;
д) окисления кислородом воздуха углеродосодержащих веществ, находящихся в печи (шихты).

А. Содержание CO в летучих газах, выделяющихся при коксовании пека, оценивается, как 0,3 %. Количественно это содержание составляет [CO] = 5,05 мг/м^3, что намного меньше экспериментально полученных значений. То есть концентрация CO в дымовых газах не определяется процессами выброса CO с летучими газами из пека.

Б. Следующим источником возможной концентрации CO в дымовых газах может быть химическая реакция окисления метана.

$$CH_4 + {}^1\!/_2 O_2 \rightarrow CO + 2H_2 + 35{,}6\ \text{КДж}. \quad (1)$$

Температурный уровень этой реакции превышает 1000 °C. Сопоставление количества CO по реакции (1), рассчитанного для известного расхода природного газа, показывает, что указанная реакция дает количественно в ~10 раз меньшие значения содержания CO по сравнению с экспериментальными значениями, зафиксированными для камер с рабочими температурами выше 520 °C.

В. Водяной пар взаимодействует с углеродными материалами (шихтовыми материалами, коксом) по реакции:

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 – 175{,}3\ \text{КДж}. \quad (2)$$

Эта реакция проходит как при взаимодействии смолистых веществ с парами воды, так и при взаимодействии углерода (кокс, смолистые) с кислородом, содержащимся в дымовых газах. Эта реакция может обеспечить концентрацию CO, одного порядка с измеренной экспериментально. Отличие от экспериментальных значений составляет 25…30 %.

Г. Экспериментально определялись значения убыли массы заготовок и пересыпки. Если выполнить расчет количества образующегося CO при неполном окислении углерода в объеме указанной убыли массы, то, исходя из материального и теплового баланса, получаются значения концентрации CO, близкие к измеренным с помощью газоанализатора. Окисление происходит по реакции

$$C + {}^1\!/_2 O_2 = CO + 110{,}5\ \text{КДж}. \quad (3)$$

Учитывая сравнительно высокое содержание кислорода в газовой смеси (до 14 %), эта реакция имеет место.

Реально уровень концентраций CO обеспечивается:

– за счет частичного окисления шихтовых материалов;
– за счет окисления летучих и смолистых, выходящих из заготовок.

Направления поиска технических решений

А. Методом, который не требует дополнительных исследований, является непосредственное дожигание CO за печью в специальных реакторах.

Этот процесс описывается реакцией:

$$CO + O_2 \leftrightarrow CO_2 + 283\ КДж. \quad (4)$$

Проблемой, которая при этом требует технико-экономического обоснования, является расчет расхода природного газа (или другого энергоносителя), который необходимо затратить дополнительно для повышения температуры всего объема дымовых газов до температуры воспламенения CO, т. е. 630…700 °C. Учитывая незначительные концентрации CO в дымовых газах, выигрыш за счет теплоты реакции (3) практически несущественен. Таким образом, дожигание CO за счет внешней теплоты является затратной технологией.

Некоторое сокращение затрат на подогрев дымовых газов может быть достигнуто при применении катализаторов, снижающих уровень температуры реакции окисления. Это разнообразные смеси оксидов металлов, нанесенные на Al_2O_3 или другой огнеупорный материал.

Б. Известны исследования [2, 3] и опыт промышленного применения паровой конверсии. Конверсия CO в диоксид углерода может быть выполнена за счет окисления парами воды по реакции:

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 + 41\ КДж. \quad (5)$$

Данный процесс проходит эффективно при температуре 230–260 °C при использовании цинк-хром-медного катализатора или при температуре 370–440 °C при использовании железохромового катализатора.

Таким образом, непосредственная утилизация CO методом дожигания может быть упрощена за счет катализаторов окисления, учитывая низкую концентрацию веществ, способных гореть.

Оценка теплоты горения водорода, метана и смолистых веществ, находящихся в продуктах сгорания, показывает, что их количество недостаточно для нагрева дымовых газов до температуры утилизации CO.

Последние исследования [4] предлагают в качестве более дешевых и надежных катализаторов различные соединения железа, в том числе железный купорос, оксид железа, оксид меди и пр.

Применение паровой конверсии путем впрыска диспергированной воды может быть выполнено на последних по ходу движения дымовых газов камерах печи. При температурах 300…450 °C каталитическая паровая конверсия моноксида углерода может дать выход до 80 % прореагировавшего CO.

В. Изменение температурного регламента обжига.

Специальный интерес представляет температурный график, применявшийся в практике обжига. Принципиальный вид графика показан на рис. 5. Важной особенностью графика является стартовый уровень температур под сводом (>450 °C) и достаточно интенсивный рост температур на начальном этапе (1-й темп) до 650 °C, что обеспечивает сгорание CO на последней по порядку камере от огневой камеры.

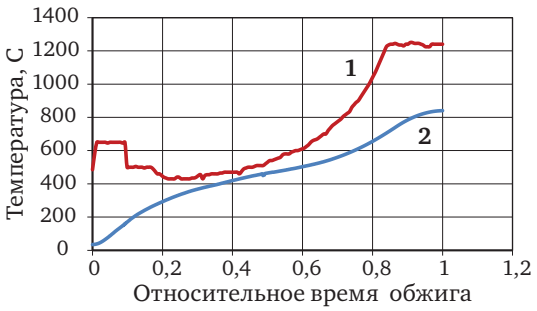
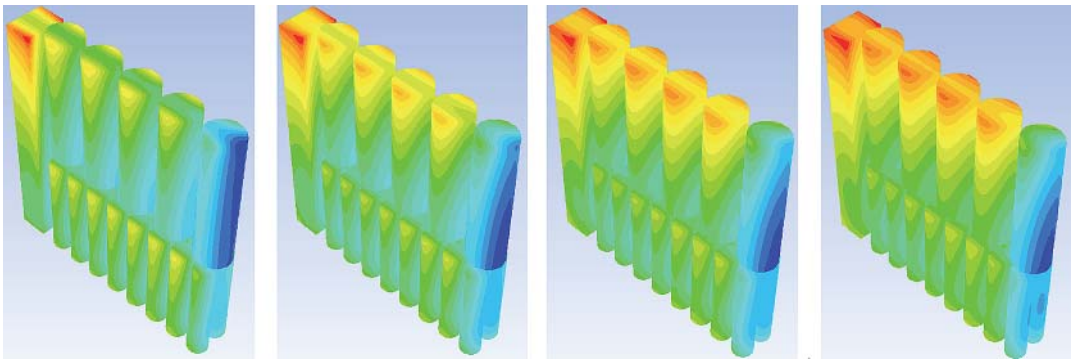


Рис. 5. Температурный график обжига заготовок с интенсификацией нагрева на 1-м темпе: 1 – температура под сводом; 2 – температура заготовок

Необходимо отметить, что реализация показанного на рис. 5 графика обжига возможна при определенных параметрах обжиговой печи и характеристиках загрузки. Указанные параметры должны обеспечивать определенную тепловую инерцию, чтобы скорости нагрева не превысили на начальном этапе допустимых пределов. Подбор параметров производится при компьютерном моделировании процессов обжига. Ниже на рис. 6 показан пример пошагового моделирования процесса нагрева заготовок при обжиге.



10-й час нагрева 20-й час 30-й час 40-й час

Рис.6. Компьютерное моделирование процесса обжига

Резюме

Экспериментально-расчетное исследование образования моноксида углерода при обжиге электродов позволило идентифицировать в ряду камер обжиговой печи участки (локально и в привязке к рабочим температурам) интенсивного образования оксида углерода. Температурный диапазон роста концентрации CO соответствует значениям 500…600 °C.

Установлено, что уровень концентраций CO определяется: процессом частичного окисления шихтовых материалов; процессом окисления летучих и смолистых, выходящих из заготовок.

Рассмотрены варианты технических решений, направленных на снижение содержания моноксида углерода в печах обжига: дожигание CO в каталитическом реакторе за печью; конверсия CO с помощью водяного пара; изменение температурного графика обжига.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чалых Е. Ф. Обжиг электродов. – М.: Металлургия, 1981.– 116 с.

2. Семенов В. П., Киселев Г. Ф., Орлов А. А. и др. Производство аммиака / Ред. В. П. Семенова. – М.: Химия, 1985. – 368 с.

3. Мухленов И. П., Добкина Е. И., Дерюжкина В. И., Сороко В. Е. Технология катализаторов / Ред. И. П. Мухленова. – Л.: Химия, 1979. – 328 с.

4. Ильин А. П., Смирнов Н. Н., Ильин А. А. Разработка катализаторов для процесса среднетемпературной конверсии моноксида углерода в производстве аммиака. Российский химический журнал, 2006, т. L, № 3. С. 84–93.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ХИТОЗАН-УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Л. А. Земскова [1], А. В. Войт [1], Н. Н. Баринов [2], А. В. Шиляев [3]

[1] ФГБУН Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

[2] ФГБУН Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

[3] Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия

Введение

Углеродные волокна (УВ) – высокотехнологичный продукт, представляющий интерес не только в качестве компонентов для композитов с различными типами матриц, но и в других областях техники [1, 2]. В частности, УВ применяются в качестве электродных материалов, преимуществом которых является проводимость и возможность их использования без каких-либо связующих в виде тканей или войлоков [3]. Кроме того, УВ – эффективные сорбенты [4–6] и электросорбенты [7]. Более перспективными сорбентами представляются модифицированные УВ [8], структура и поверхностные свойства которых могут быть изменены с использованием соответствующих приемов. Установлено, что химические и физические методы модификации (активации) позволяют получать новые материалы с развитой площадью поверхности и контролируемым распределением пор. Для электродных материалов нанесение модификатора или внесение гетероатомов на поверхность также является положительным фактором для улучшения характеристик электродов за счет эффекта быстрых фарадеевских псевдоемкостных процессов [3].

Интерес к использованию биополимера хитозана в качестве модификатора обусловлен наличием в структуре хитозана нескольких функциональных групп (гидроксильных, ацетамидных и аминогрупп). Основной задачей при создании на основе хитозана сорбентов с заданными свойствами является направленное конструирование структуры, обеспечивающее доступность к сорбционно-активным группам. По отношению к электродным материалам осаждение частиц непроводящего полимера на поверхность УВ оказывает влияние на увеличение емкости электродов из модифицированного углеродного материала за счет фарадеевских процессов, протекающих между поверхностью электрода и электролитом.

Целью работы являлось получение хитозан-углеродных материалов и определение их электрохимических и сорбционных характеристик.

Задача создания хитозан-углеродных материалов решалась путем переосаждения хитозана на высокоразвитую поверхность углеродного волокна с применением различных приемов осаждения биополимера в разных формах на УВ.

Экспериментальная часть

Осаждение хитозана на поверхность УВ осуществляли химическим и электрохимическим методами. В качестве носителя и электродного материала использовали углеродное волокно «Актилен» марки Б, удельная поверхность, объем и средний радиус пор которого равны 700 $м^2/г$, 0,4 $см^3/г$, 0,4 нм соответственно. Для модификации использовали высокомолекулярный хитозан производства ЗАО «Восток-Бор» (ТУ 9289–092–00472124–99).

Хитозан осаждали на поверхность УВ электрохимическим методом при использовании УВ в качестве рабочего электрода из раствора хитозана в присутствии фонового электролита 0,1 М NaCl в стандартной электрохимической ячейке. Обладающий pH зависимой растворимостью хитозан осаждается в форме полиоснования (нерастворимой форме) на поверхность углеродного волокна при использовании его в качестве

катода и хорошо сорбируется на аноде и при потенциале разомкнутой цепи. Таким образом были получены материалы ХУМ (–900), ХУМ (+900), ХУМ (б/п). В скобках указаны потенциалы (в мВ), при которых в потенциостатическом режиме был осажден хитозан. Осаждение хитозана в сорбционном режиме (без поляризации) происходило с изменением потенциала погружения УВ в интервале +260…+380 мВ в 0,1 М NaCl [9].

Также хитозан в наноразмерной форме был осажден на поверхность УВ методом осадительной коацервации [10]. Для этого углеродное волокно предварительно замачивали в растворе хитозана и затем обрабатывали влажное волокно концентрированным раствором сильного электролита Na_2SO_4. От избытка электролита его промывали водой и высушивали на воздухе.

Морфология и микроструктура композитов были изучены методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) высокого разрешения (EVO 50 XVP) и энергодисперсионного анализа (INCA 350) для определения химического состава поверхности.

Для оценки электрохимических характеристик композиционных материалов использовали метод циклической вольтамперометрии (ЦВА) [11]. Емкость в области двойного электрического слоя определяли в интервале ± 50 мВ от потенциала погружения рабочего электрода со скоростью развертки потенциала в интервале от 0,04 до 2 мВ/с. В качестве электролита использовали 0,1 М Na_2SO_4. Все измерения проводили в стандартной электрохимической ячейке с разделенным пространством относительно хлорсеребряного электрода при использовании графитового вспомогательного электрода.

Сорбционные свойства композитов определяли по отношению к урану из растворов с концентрацией сульфатов 10 и хлоридов 1 г/л, значениях pH 2 и 5. Концентрация урана составляла 9,5 мг/л при соотношении фаз Т : Ж = 1 : 2000 и времени контакта 24 ч.

Обсуждение результатов

Анализ СЭМ-изображений позволяет оценить размер частиц хитозана, осажденных в области анодных потенциалов (при анодной поляризации и при потенциале разомкнутой цепи, т.е. без поляризации б/п) в виде пленки или частиц, внедренных в поры углеродного волокна. Размер частиц – от 500 до 2000 нм (рис. 1б, в). При модификации хитозаном в условиях катодной поляризации осаждаемая нерастворимая пленка хитозана является сплошной, однородной и полностью закрывает поры исходного волокна (рис. 1г) [12]. В случае осаждения хитозана в солевой сульфированной форме поверхность волокна также покрыта однородной пленкой полимера (рис. 1д).

Поскольку УВ являются проводящими, для анализа состояния поверхности могут быть эффективно использованы электрохимические методы, в частности циклическая вольтамперометрия (ЦВА) [13].

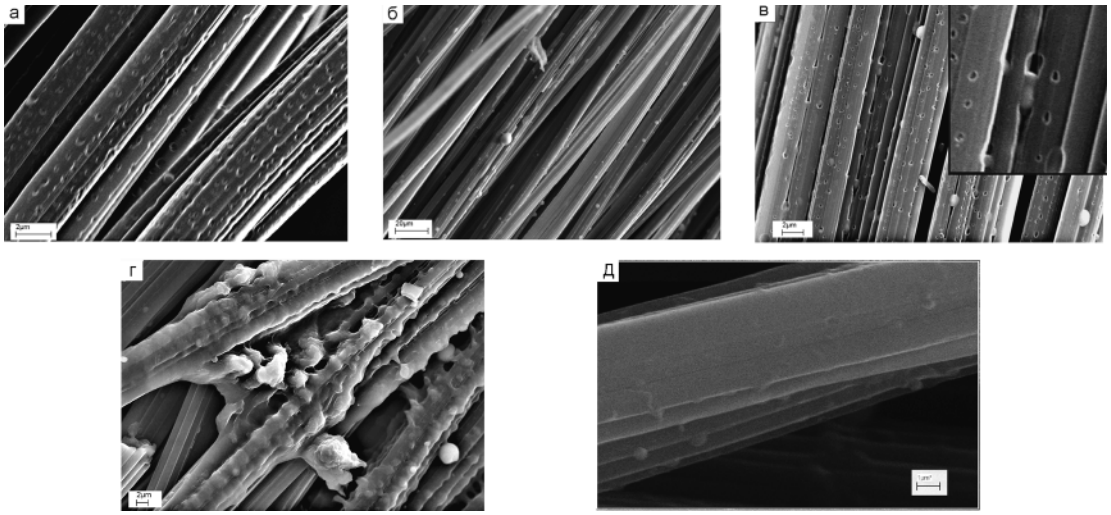


Рис. 1. СЭМ–изображение поверхности модифицированных хитозаном волокон: а) АУВ исх., б) ХУМ (б/п), в) ХУМ (+900), вставка – сорбированная частица хитозана, г) ХУМ (–900), д) ХУМ (б/п в SO_4-форма)

В общем случае на электрохимические свойства активированных углеродных материалов влияют методы обработки УВ, приводящие к развитию определенной пористой структуры и формированию различных поверхностных групп [14, 15]. Идеальное поведение углеродного электродного материала в области формирования ДЭС выражается в прямоугольной форме вольтамперограммы, когда знак тока мгновенно меняется на противоположный при изменении развертки потенциала. В случае электрода с псевдоемкостными свойствами наблюдается отклонение от такой правильной формы, а обратимые редокс-пики связывают с фарадеевскими реакциями [3, 11]. Подобное поведение демонстрируют углеродные материалы, в которых присутствуют на поверхности гетероатомы, либо материалы, покрытые частицами металлов, оксидов металлов или проводящих полимеров.

Циклические вольтамперограммы (I, E–кривые) полученных хитозан-углеродных материалов, снятые в широком диапазоне потенциалов в 0,1 М Na_2SO_4, представлены на рис. 2. В ходе модификации углеродного волокна хитозаном возможны изменения пористости в результате лабильности фибрилл волокна как следствие сорбции молекулярного хитозана [ХУМ (+900), ХУМ (б/п)]. Формирование на поверхности волокна пленки хитозана в нерастворимой форме и осаждение наноразмерных частиц в значительной степени изменяют химию поверхности УВ [ХУМ (–900) и ХУМ (б/п в SO_4-форме)]. Однако, в условиях тестирования образцов в электролите 0,1 М Na_2SO_4 практически не наблюдается разницы в электрохимических характеристиках полученных материалов (рис. 2а–в) по сравнению с исходным УВ в отличие от наблюдаемого расширения рабочего потенциала электрода (potential window[1]) в анодную область для ХУМ (–900) в 3% КОН [16].

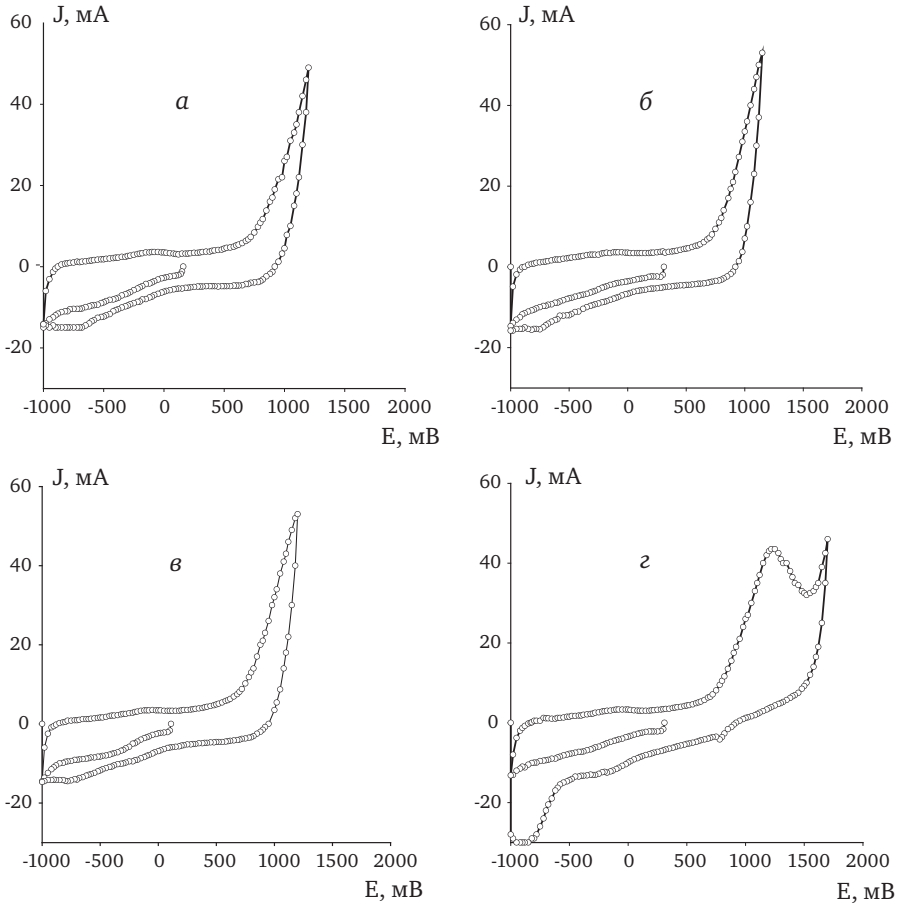


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы хитозан-углеродных материалов, полученные при скорости развертки потенциала 1 мВ/с:
а) АУВ исх., б) ХУМ (б/п), в) ХУМ (–900), г) ХУМ (б/п в SO_4-форме)

[1] CV windows (potential window) – разность катодного и анодного потенциалов выделения O_2 и H_2 в фоновом электролите.

Напротив, модификация УВ наноразмерными частицами хитозана путем коацервации полимера приводит к получению композита УВ/хитозан, совершенно отличного от других материалов (рис. 2г).

Такое поведение материала объясняется спецификой влияния SO_4^{2-}-иона на образование осадка хитозана на поверхности УВ в присутствии концентрированного раствора Na_2SO_4. Процесс коацервации с формированием наноразмерных частиц хитозана сопровождается сшивкой аминогрупп хитозана SO_4^{2-}-ионами [17]. Сшивка хитозана приводит к тому, что формируется сетка геля, обеспечивающая повышенную прочность и препятствующая свободному доступу ионов электролита (0,1 М Na_2SO_4), использованного в работе для тестирования композитов хитозан/УВ методом ЦВА.

Поведение электродов из модифицированных хитозаном УВ в области заряжения двойного электрического слоя в интервале ±50 мВ от потенциала погружения электрода E отражено в зависимости емкости электродов C от скорости развертки потенциала v (рис. 3, табл. 1). Судя по характеру кривых, приведенных для ХУМ (б/п) и ХУМ (–900) (кривые 2, 3), в результате модификации меняется пористая структура УВ, на это указывает улучшение параметров заряжения модифицированного волокна τ и R, расчет которых проводили в соответствии с формулами [12] (табл. 1). Снижение емкости ХУМ (–900) может быть связано с тем, что поверхность волокна закрыта пленкой нерастворимого хитозана, однако пленка, по-видимому, является проницаемой для ионов электролита, что способствует заряжению электрода. В то же время осаждение наноразмерного хитозана не сопровождается улучшением характеристик модифицированного волокна по причинам, указанным выше.

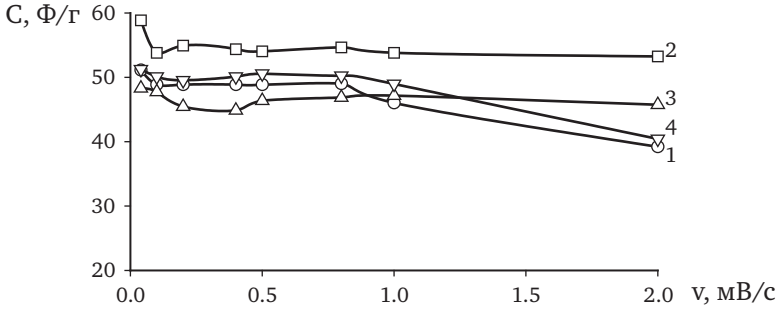


Рис. 3. Зависимость емкости двойного электрического слоя C от скорости развертки потенциала v для исходного и модифицированных УВ: 1 – УВ-исх.; 2 – ХУМ (б/п); 3 – ХУМ (–900); 4 – ХУМ (б/п в SO_4-форме)

Таблица 1

Емкости и параметры заряжения исходного и модифицированных УВ

Образец	C, Ф/г	τ, с	R, Ом	E, мВ
УВ исх.	51	178	82	+150
ХУМ (б/п)	59	64	26	+330
ХУМ (–900)	48	68	36	+100
ХУМ (б/п, SO_4)	51	182	80	+300

Примечание. C – емкость при скорости развертки потенциала 0,04 мВ/с., τ – характеристическое время заряжения, R – сопротивление образца, E – потенциал погружения.

В последние годы возрос интерес к разработке новых сорбентов для извлечения урана из природных и сбросных вод, при этом в большинстве случаев проводили извлечение U (VI) из растворов, содержащих ионы SO_4^{2-}. Помимо комлексообразующих сорбентов особое внимание уделяется получению и исследованию новых сорбентов на основе природных биополимеров хитина и хитозана [17–21]. Для сорбентов на основе хитозана отмечается, что эффективность сорбции UO_2^{2+} зависит от присутствия SO_4^{2-} в растворе, а процесс сшивки хитозана SO_4^{2-}-группами сопровождается образованием ряда комплексов UO_2^{2+} с SO_4^{2-}. Существуют перспективы применения углеродных сорбентов для этих же целей [22].

Полученные нами хитозан-углеродные материалы являются сорбентами, в которых хелатообразующая способность хитозана в сочетании с большой удельной поверхностью УВ способны обеспечить высокие скорости в процессах извлечения урана из природных вод. Результаты испытаний сорбентов в статических условиях приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения коэффициентов распределения и статическая сорбционная емкость для U (VI), полученные при сорбции хитозан-углеродными материалами из хлоридно-сульфатных растворов

Сорбент	Исходная концентрация U (IV), мг/л	pH = 2		pH = 5	
		СОЕ, мг/г	K_d, мл/г	СОЕ, мг/г	K_d, мл/г
Актилен исх.	9,5	0	0	5,4	794
ХУМ (б/п в SO_4-форме)	9,5	0	0	10,2	2318
ХУМ (–900) –1*	9,5	0,8	87,9	12,2	3588
ХУМ (–900) –2*	9,5	0	0	11	2750

* Представлены два образца одного материала, полученного в разных опытах.
Примечание. Соотношение жидкой и твердой фаз V/m = 2000.

Как видим, модификация УВ хитозаном, осажденным на поверхность УВ в различных формах, улучшает сорбционные характеристики УВ по отношению к урану. Сорбционная емкость модифицированных хитозаном волокон почти вдвое превышает емкость исходного волокна. При этом извлечение урана сорбентами ХУМ (–900) и ХУМ (б/п в SO_4-форме) за счет комплексообразования с аминогруппами хитозана и SO_4^{2-}-группами, участвующими в сшивке аминогрупп хитозана, примерно одинаковое. По-видимому, снижение числа свободных аминогрупп за счет сшивки полимера компенсируется сульфат-группами, участвующими в процессе извлечения. Очевидно, что в действительности процесс протекает сложнее, поскольку следует учесть образование гидролизных форм урана, электростатические эффекты и прочие факторы.

Выводы

1. Получены новые композиционные материалы на основе УВ, модифицированных хитозаном. С использованием электрохимического метода и сорбционных измерений показано влияние способов получения на характеристики композитов.

2. Установлено, что использование метода ЦВА позволяет оценить разницу в состоянии поверхности углеродных волокон, модифицированных хитозаном в разных условиях.

3. Показана возможность использования полученных хитозан-углеродных материалов для извлечения урана из минерализованных техногенных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алфимов М. В. Углеродное волокно. Перспективы применения // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5. № 7–8. С. 2.

2. Варшавский В. Я. Углеродные волокна. М.: Варшавский, 2005. 500 с.

3. Frackowiak E., Béguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors // Carbon. 2001. V. 39. N 6. P. 937–950.

4. Фридман Л. И. Принципы и основные направления применения углеродных волокнистых адсорбентов // Хим. волокна. 2008. № 3. С. 86–88.

5. Лысенко А. А. Перспективы развития исследований и производства углеродных волокнистых сорбентов // Хим. волокна. 2007. № 2. С. 4–11.

6. Pyrzynska K. Application of carbon sorbents for the concentration and separation of metal ions // Anal. Sci. 2007. V. 23. P. 631–637.

7. Foo K. Y., Hameed B. Y. A short review of activated carbon assisted electrosorption process: An overview, current stage and future prospects // J. Hazardous Mater. 2009. V. 170. P. 552–559.

8. Земскова Л. А., Шевелева И. В. Модифицированные сорбционно-активные углеродные волокнистые материалы // Рос. хим. журн. 2004. Т. 48. № 5. С. 53–57.

9. Пат. 2281160 РФ. Способ получения композитных сорбционных материалов / Л. А. Земскова, И. В. Шевелева, В. И. Сергиенко; заявл. 09.11.2004; опубл. 10.08.2006, БИ № 22.

10. Ильина А. В. Формирование наночастиц – один из способов модификации хитозана // Рыбпром. 2010. № 2. С. 70–75.

11. Kinoshita K. Carbon: Electrochemical and physicochemical properties. N. Y.: Wiley, 1988. 560 p.

12. Шевелева И. В., Земскова Л. А., Железнов С. В., Войт А. В., Баринов Н. Н., Курявый В. Г., Сергиенко В. И. Взаимосвязь электрохимических и структурных характеристик хитозан-углеродных волокнистых материалов // Журн. прикладной химии. 2008. Т. 81. № 2. С. 258–264.

13. Трасатти С., Петрий О. А. Измерения истинной площади поверхности в электрохимии // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 4. С. 557–575.

14. Kim C.– H., Pyun S.– I. Activated carbons as electrode materials in electric double-layer capacitors. I. Electrochemical properties of activated carbons in relation to their porous structure and surface oxygen functional groups // J. Korean Ceramic Soc. 2003. V. 40. N 9. P. 819–826.

15. Biniak S., Swiątkowski A., Pakula M. Electrochemical studies of phenomena at active carbon-electrolyte solution interfaces // Chemistry and physics of carbon. A series of advances / Ed. L. R. Radovic. N.Y.; Basel: Marcell Dekker, Inc, 2001. V. 27, Ch. 3. P. 125–225.

16. Шевелева И. В., Земскова Л. А., Войт А. В., Курявый В. Г. Волокнистые хитозан-углеродные материалы // Хим. волокна. 2009. № 2. С. 44–47.

17. Piron E., Domard A. Interaction between chitosan and uranyl ions Part 1. Role of physicochemical parameters // Int. J. Biological Macromolecules. 1997. V. 21. P. 327–335.

18. Велешко А. Н., Румянцева Е. В., Кулюхин С. А., Велешко И. Е., Вихорева Г. А., Лобанов Н. С. Сорбция U (VI) из сульфатных растворов на сферогранулированных хитозанах // Радиохимия. 2008. Т. 50. № 5. С. 446–453.

19. Велешко И. Е. Перспективы применения хитозана для выделения и концентрирования радионуклидов в растворах // Рыбпром. 2010. № 2. С. 53–57.

20. Велешко И. Е., Никоноров В. В., Велешко А. Н., Румянцева Е. В., Буданцева Н. А., Кильдеева Н. Р., Гальдбрайх Л. С. Взаимодействие радионуклидов с сорбентами на основе ковалентно-сшитых криогелей хитозана // Хим. технология. 2011. Т. 12. № 12. С. 740–748.

21. Wang G., Liu J., Wang X., Xie Z., Deng N. Adsorption of uranium (VI) from aqueous solution onto cross-linked chitosan // J. Hazardous Materials. 2009. V. 168. P. 1053–1058.

22. Закутевский О. И., Псарева Т. С., Стрелко В. В., Картель Н. Т. Сорбция U (VI) из водных растворов углеродными сорбентами // Радиохимия. 2007. Т. 49. № 1. С. 61–64.

ПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИТЫ С МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

С. И. Цыганова, В. В. Патрушев, Г. Н. Бондаренко, Н. В. Чесноков

ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН,
г. Красноярск, Россия

Аннотация

Работа посвящена синтезу магнитных сорбентов с высокими адсорбционными свойствами и возможности их использования в золотодобывающей промышленности для извлечения благородных металлов.

В гидрометаллургических процессах добычи золота активированный уголь широко используется в качестве сорбента, и поиск новых высокоэффективных углей представляет несомненный интерес. Так, создание активированных углей с магнитными свойствами дает ряд преимуществ в сравнении с немагнитными углями – это проведение сорбции на больших скоростях (скорость потока раствора может быть увеличена в 15–17 раз), упрощение отделения сорбентов от промышленных пульп с помощью магнитной сепарации, отсутствие жестких требований к механической прочности сорбента [1, 2], а также возможность использования отечественного недорого возобновляемого сырья для их производства.

Другим важным аспектом в гидрометаллургической технологии является использование стандартного метода экстракции золота из руд с помощью цианирования [3], к которому предъявляются все более жесткие требования и ограничения ввиду высокой токсичности цианидов. В этом отношении использование более экологически дружественных выщелачивающих реагентов типа хлоридных и тиосульфатных растворов представляется более разумным. Учитывая оба аспекта, настоящая работа посвящена синтезу магнитных сорбентов из экологически безопасного сырья и исследования их сорбционных свойств при извлечении золота из хлоридных растворов.

Исходным сырьем для получения магнитного сорбента служили опилки березы, модифицированные хлоридами цинка и железа, которые подвергали термообработке до температур 400 °С и 800 °С в инертной среде с дальнейшей отмывкой их в воде и сушкой. Детальный способ получения сорбентов представлен в работах [4, 5].

Исследование пористой структуры синтезированных композитов показывает, что удельные поверхности образцов, полученных при 400 и 800 °С составляют 1350 $м^2/г$ и 900 $м^2/г$ соответственно; оба образца имеют микропористую структуру с объемом пор 0,4–0,6 $м^3/г$, которые притягиваются магнитом.

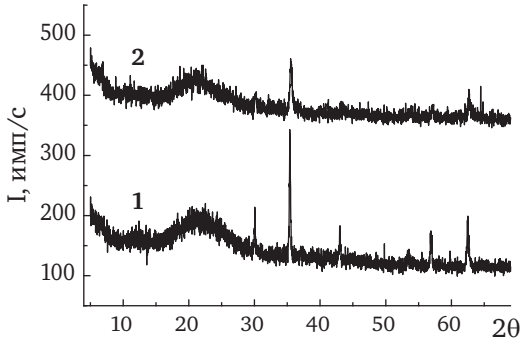


Рис. 1. Рентгенодифрактограммы образцов, полученных из древесины березы, модифицированной $FeCl_3$ и $ZnCl_2$, при температурах 400 °С (*1*) и 800 °С (*2*)

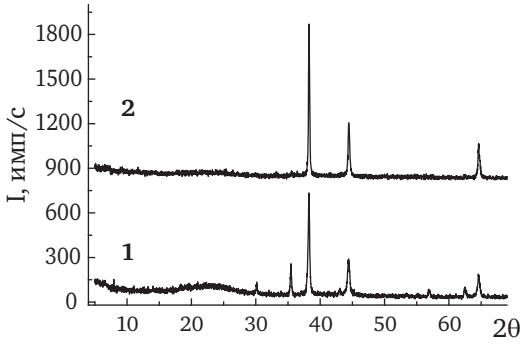


Рис. 2. Рентгенодифрактограммы образцов, полученных из модифицированной древесины при температурах 400 °С (*1*) и 800 °С (*2*), после процесса сорбции золота из хлоридных растворов

Рентгенограммы синтезированных образцов (рис. 1) показывают, что они имеют кристаллическую фазу со структурой магнетита. Параметр решетки образца, полученного при 400°С, составляет 8,405 Å и соответствует магнетиту $(Zn_{0,29}\ Fe_{0,71})\ Fe_2O_4$, в котором железо частично замещено цинком. Кристаллическая фаза в высокотемпературном образце в основном представляет собой смесь магнетита и маггемита, не содержащую цинк.

Спектры этих же образцов после сорбции золота, представленные на рисунке 2, свидетельствуют о присутствие металлического золота. При этом интенсивность линии магнетита в обоих спектрах заметно уменьшается и может свидетельствовать о некотором его растворении в хлоридном растворе.

На электронных снимках образцов (рис. 3), полученных после сорбции золота, видны светлые сфероидальные глобулы различных размеров, обогащенные золотом, расположенные на поверхности углеродистой матрицы. При этом в низкотемпературном образце светлые включения более равномерно распределены по поверхности, чем в высокотемпературном.

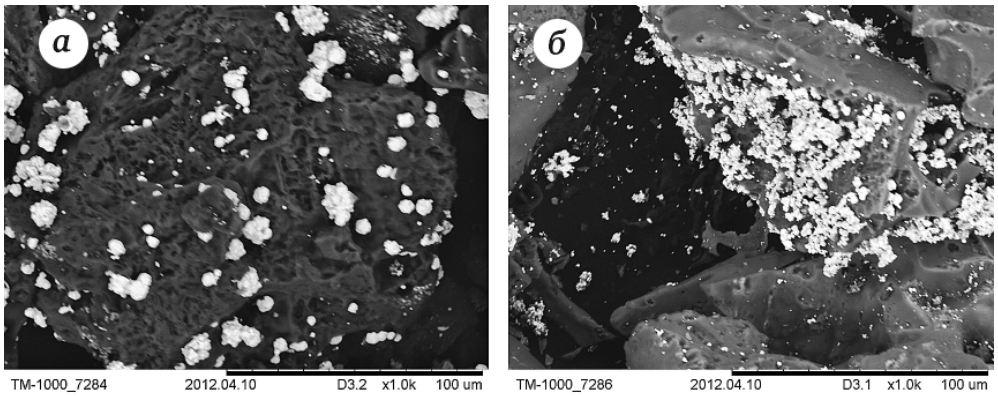


Рис. 3. Микрофотографии карбонизованного композита, полученных при температурах 400°С (а) и 800°С (б)

Сорбционную активность синтезированных образцов на адсорбцию золота из хлоридных растворов определяли по разности концентрации металла в исходном растворе и после контакта его с образцом. Сорбцию проводили в течение 2–3 дней до полного насыщения образца золотом. Анализ осуществляли атомно-адсорбционным методом на приборе A Analyst 400 (PerkinElmer). Полученные результаты приведены в таблице.

Таблица 1

Температура синтеза образца,°С	Фракция, мм	Емкость акт. угля, г/г
400	<0,5	0,448
800	<0,5	0,519
800	>2,0	0,419
800–1000*	>2,0	0,286

* Промышленный кокосовый активированный уголь корпорации Carbon Calgon.

Как видно, сорбционная емкость синтезированных образцов высока и примерно в 2 раза выше сорбционной емкости промышленного угля, полученного из скорлупы кокосовых орехов. Большая емкость может быть обусловлена не только пористой структурой углерода и его свойствами, но и присутствием магнетита в композите, который является полупроводником и может создать синергетический эффект восстановления золота. Действительно, Au в хлоридном растворе представляет собой редокс-чувствительные ионы, которые могут легко восстанавливаться до металлического состояния как на магнетите, так и углероде, и наблюдаемое уменьшение интенсивности полос магнетита в спектрах образцов после сорбции золота (рис. 2) по сравнению с исходным косвенно свидетельствует о растворении магнетита и перехода его некоторой

части в ионную форму – хлорид железа, следствием чего может быть дополнительное обогащение углеродной матрицы металлическим Au. Можно отметить также, что температура и крупность образца незначительно влияет на его сорбционную активность.

Таким образом, синтезированные композиты обладают не только магнитными свойствами, которые могут упростить процесс отделения сорбента от промышленных пульп, но и имеют высокую сорбционную емкость по золоту при извлечении его из хлоридных растворов, что существенно повышает эффективность сорбционного процесса. Более того, проведенная элюация Au из сорбента показывает, что более 50 % Au в сорбенте легко вымывается соляной кислотой, что дает возможность многоразового его использования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Okiyoshi F. Pat. JP 2005137973. IPC B01J20/06 (2005). Magnetic adsorbent, its manufacturing method and water treatment method.

2. Jie Q., Xing W.; Jun Z.; Zhang T., Yang M. Pat. CN 101502789. IPC B01J20/20 (2009). Method for preparing magnetic active carbon composite material for water processing.

3. Меретуков М. А. Активные угли и цианистый процесс.– М.: Руда и металлы. 2007. 288 с.

4. Цыганова С. И., Патрушев В. В. Патент на изобретение № 2445156, бюл. 8, опубл. 20.03.2012 Способ получения ферромагнитного углеродного адсорбента.

5. Цыганова С. И., Бондаренко Г. Н., Королькова И. В., Фетисова О. Ю., Каргин В. Ф., Великанов Д. А. Синтез высокопористого углеродистого материала с магнитными свойствами // Журнал прикладной химии, 2011, т. 84, вып. 12. С. 2047–2052.

СПОСОБ ИЗМЕРЕНИЯ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ЖГУТОВ

С. Ф. Конев, А. С. Конев, В. Г. Мазуренко

Уральский федеральный университет им.Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, Россия

Способ измерения относится к области контроля упругих свойств углеродных волокон, других углеродных материалов и может быть использован при производстве и применении углеродных волокон в композиционных материалах.

Известен механический (статический) способ измерения модуля упругости углеродных материалов. Механический способ основан на расчете модуля упругости E на начальном участке диаграммы напряжение-деформация по формуле

$$E = \partial\sigma/\partial x,$$

где $\partial\sigma$ – приращение напряжения; ∂x – приращение деформации;

В настоящее время используется несколько разновидностей механического способа измерения.

Такой способ требует применения высокоточных измерительных приборов, обеспечивающих запись процесса деформирования и проверки выполнения на данном участке диаграммы закона Гука, что не всегда возможно. Требования к точности датчиков, измеряющих деформацию, возрастают одновременно с ростом модуля упругости измеряемых образцов. Это делает измерения сложными, дорогостоящими и длительными. Кроме того, он не может быть использован для структурных исследований из-за релаксационных процессов, протекающих в материале за время измерения.

Известен ультразвуковой способ измерения модуля упругости [1]. Этот способ основан на измерении промежуточной физической величины – скорости распространения упругой волны в материале. С помощью датчика при непосредственном механическом контакте с одного конца волокна возбуждается ультразвуковая волна, на другом конце волокна приемный датчик принимает ультразвуковой сигнал. Измеряется интервал времени распространения ультразвуковых колебаний между датчиками. При этом скорость ультразвука находят по формуле:

$$V = L/t \quad (1)$$

где L – база (расстояние между передатчиком ультразвука и приемником);

t – измеренное время прохождения ультразвуком базы.

После чего модуль упругости вычисляют по формуле:

$$E = \rho \cdot V^2 \quad (2)$$

где ρ – плотность волокна.

Существенным недостатком такого способа является необходимость обеспечения надежного акустического механического контакта датчиков со жгутом, что очень часто приводит к нарушению целостности хрупкого углеродного волокна. При таком способе измерения практически невозможно производить контроль величины E при движении волокна (жгута). Также невозможно измерять модуль упругости волокон в образцах с органическим связующим.

Способ [2], изложенный ниже, позволяет осуществлять неразрушающий контроль упругих характеристик углеродного волокна (жгута) путем устранения механического контакта с измеряемым волокном и, как следствие, сохранение полной целостности волокна при определении модуля упругости.

Были исследованы три партии углеродных жгутов на основе ПАН-волокна: до термообработки (ТМО) – исходное волокно типа ВМН-4 с удельным модулем упругости 15000–18000 км, после термической обработки при 3000 °С (удельный модуль упругости от 20000 до 31000 км) (ВМН-4М) и микропластик.

Часть образцов была представлена в виде микропластика (МП) – жгут в эпоксидном связующем. У всех образцов жгутов замерен статистический модуль упругости

по стандартной методике: углеродный жгут подвергался механическому растяжению. Исследовалась зависимость относительного удлинения от нагрузки. Жгуты имели линейную плотность 350 текс. Жгуты представлены 14 образцами в форме микропластика. На всех образцах проведены измерения электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) по следующей методике: углеродный жгут перемещают через СВЧ резонатор спектрометра электронного парамагнитного резонанса без касания стенок резонатора, так чтобы ось жгута была ориентирована перпендикулярно вектору напряженности постоянного магнитного поля (Н). При этом производят съемку (запись) спектра ЭПР, это позволяет проводить непрерывные измерения парамагнитных свойств образца жгута, находящегося в движении, через сквозное отверстие резонатора.

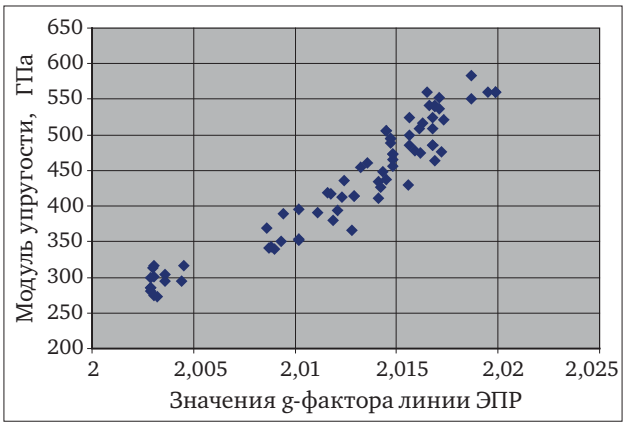


Рис. 1. Корреляция модуля упругости углеродных жгутов и g-фактора линии ЭПР (опытные данные)

Измерения ЭПР проводились на импульсном спектрометре электронного парамагнитного резонанса ELEXSYS E580 фирмы BRUKER (Германия). Спектрометр гомодинного типа, X диапазона (9,5 ГГц). Генератор СВЧ – диод Гана мощностью ~200 мВт. Рабочая длина волны – 3 см. Источник постоянного магнитного поля – электромагнит с зазором 80 мм, неоднородность поля в зазоре $\sim 10^{-5}$, нестабильность поля $\sim 10^{-6}$. Частота модуляции магнитного поля – 100 кГц. В зазор магнита помещается измерительный прямоугольный резонатор отражательного типа H012 и датчик для измерения напряженности магнитного поля. Диаметр входного отверстия измерительного резонатора – 8 мм.

Записанный спектр ЭПР углеродного жгута, ориентированного указанным образом относительно постоянного магнитного поля, представляет собой синглетную симметричную линию с центром в точке со значением напряженности магнитного поля Нр. Известно [3], что g-фактор спектра ЭПР определяется резонансным полем и частотой радиочастотного поля как:

$$g = h \cdot v / (b \cdot Hp) \qquad (3)$$

где h – постоянная Планка; b – магнетон Бора; v – частота радиочастотного поля в СВЧ резонаторе (величина, измеряемая с большой точностью); Нр – напряженность поля в центре спектра.

По определенному таким образом значению g-фактора вычисляют значение модуля упругости углеродного жгута по эмпирической формуле:

$$E\ (ГПа) = A\ (g - 2)^2 + B\ (g - 2) + C, \qquad (4)$$

где A, B, C – постоянные величины, зависящие от типа углеродного волокна (для углеродного жгута ВМН: A = 553805, B = 5001, C = 270).

Вычисленное по формуле (4) значение E и будет конечной величиной модуля упругости углеродного жгута, измеренной этим методом.

Формула (4) определилась в результате многочисленных сравнительных парных измерений статического модуля упругости методом Гука и g-фактора спектров ЭПР этих же жгутов (рис. 1). Сравнительный анализ базируется на точном регрессионном анализе с установленной доверительной вероятностью в 98 %.

Корреляционная связь упругих характеристик углеродного волокна с его спиновым парамагнетизмом объясняется особой организацией надмолекулярной структуры. Надмолекулярная структура углеродного волокна представляет собой смесь кристаллических и аморфных областей. Как известно [4], размер кристаллической части в надмолекулярной структуре волокна определяет упругие свойства жгутов – при увеличении среднего размеров кристаллитов и их ориентации увеличивается модуль упругости волокна. Предельное значение модуля равно теоретическому значению E для кристаллита – 1060 ГПа.

С другой стороны, величина кристаллической части определяет величину области p-сопряжения и размер делокализации неспаренных p-электронов. С увеличением области делокализации и ориентации вдоль оси волокна растет спин-орбитальное взаимодействие в системе p-электронов. Это при перпендикулярной ориентации оси волокна относительно напряженности поля ведет к увеличению локального магнитного поля в месте расположения парамагнитных центров, отвечающих за спектр ЭПР, а, следовательно, и к увеличению g-фактора спектра ЭПР.

В сравнении со статическим и ультразвуковым, этот способ измерения модуля упругости углеродных жгутов имеет существенные преимущества:

- бесконтактный неразрушающий способ измерения;
- минимально необходимый для проведения измерения линейный размер жгута (5 см) значительно меньше, чем для любых других известных способов;
- независимость результатов измерения от способа крепления и натяжения жгута;
- возможность непрерывного контроля упругих свойств во время движения жгута;
- возможность измерения модуля упругости как пластика, так и в виде исходного волокнистого материала. Это дает возможность проводить измерения E фрагментов конструкций, изготовленных с применением волокнистых материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 28007–88 Государственный комитет по стандартам, Москва.

2. Патент на изобретение № 2205387.

3. Ч. Пул Техника ЭПР-спектроскопии. М.: Мир. 1970. – С. 459.

4. Углеродные волокна и углекомпозиты / ред. Э. Фитцер, перевод под ред.профессора Ал. Ал. Берлина. М.: Мир, 1988. – С. 17 .

УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ МЕДИ И ХРОМА

В. В. Головина, А. О. Еремина, А. В. Рудковский, Н. В. Чесноков, Б. Н. Кузнецов

ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН,
г. Красноярск, Россия

Сточные воды черной и цветной металлургии, гальванических, кожевенных производств и других отраслей промышленности перед сбросом в канализационный коллектор существенно загрязнены соединениями тяжелых и цветных металлов, в том числе соединениями хрома (VI), меди, кадмия, никеля и др. [1–3]. Указанные металлы характеризуются высокой токсичностью и неспособностью к естественным процессам разложения.

Защита водного бассейна от загрязнения промышленными сточными водами наиболее полно реализуется при внедрении оборотных циклов водоснабжения. Однако, организация оборотного водоснабжения с использованием сточных вод на предприятии возможна только при их глубокой очистке от токсичных примесей. Несмотря на большое количество существующих физико-химических методов очистки сточных вод в настоящее время не удалось достичь такого качества воды, которое бы соответствовало требованиям, предъявляемым к водным объектам [4].

Одним из наиболее перспективных методов очистки сточных вод от тяжелых и цветных металлов, обеспечивающих необходимую полноту удаления примесей, является сорбционный метод с применением углеродных адсорбентов [5–7]. Этот метод позволяет удалять загрязнения чрезвычайно широкой природы практически до любой остаточной концентрации, при его использовании отсутствуют вторичные загрязнения. Сорбционный метод достаточно широко распространен на зарубежных промышленных предприятиях. Однако, он редко применяется на предприятиях отечественной промышленности из-за высокой стоимости используемых поглотителей, получаемых из высококачественных сортов древесины, косточек плодовых деревьев, каменного угля. Поэтому исследования и разработки, направленные на получение более экономичных пористых углеродных материалов из дешевого и доступного местного сырья, представляют большой научный и практический интерес.

В настоящей работе изучена адсорбция меди и хрома на пористых углеродных материалах, полученных из бурого угля, а также из смешанных отходов лесозаготовок березовой и осиновой древесины методами карбонизации и парогазовой активации.

Экспериментальная часть

Для получения пористых углеродных материалов (ПУМ) использовали бурый уголь марки Б2, добываемый Бородинским филиалом ОАО «СУЭК» (Канско-Ачинский бассейн, Красноярский край) со следующими характеристиками (%): влажность рабочая (W^r) – 12,8; зольность (A^d) – 6,3; содержание летучих веществ (V^{daf}) – 47,4; углерода (C^{daf}) – 72,4; водорода (H^{daf}) – 4,8; азота (N^{daf}) – 0,8; серы (S^{daf}) – 0,2; низшая теплота сгорания (Q_i^r) – 3820 кКал/кг.

Схема установки для получения ПУМ приведена на рис. 1. Установка работает следующим образом. Сырье измельчают на щековой дробилке до крупности менее 10 мм и загружают в бункер-питатель установки 10. Высокотемпературная парогазовая смесь поступает из теплогенератора 5. Она образуется путем сжигания в воздушном потоке, создаваемом воздуходувкой 1 через ресивер 2, жидкого топлива, подаваемого через форсунку из накопителя 7. Расход воздуха контролируют ротационными расходомерами 3. Байпасная линия сжатого воздуха позволяет регулировать содержание кислорода в парогазовой смеси в широких пределах без изменения режимов работы теплогенератора. Содержание водяного пара в смеси определяется производительностью парогенератора 8.

Псевдоожиженный слой создают в реакторе 11 прямоугольного сечения, имеющем распределительную решетку провального типа. Разность давлений в реакторе

по высоте слоя контролируют блоком дифференциальных манометров 9. Состав газа (концентрации кислорода, оксидов углерода, водорода) контролируют газоанализатором 15. Данные газоанализатора являются управляющими параметрами для регулирования расхода и состава активирующего агента.

При достижении в реакторе стационарного температурного и гидродинамического режима в него подают сырье. После окончания процесса активированный продукт выгружают в приемник – тушитель 12. Мелкие частицы продукта активации и золу улавливают циклонами 13 и собирают в сборниках 14.

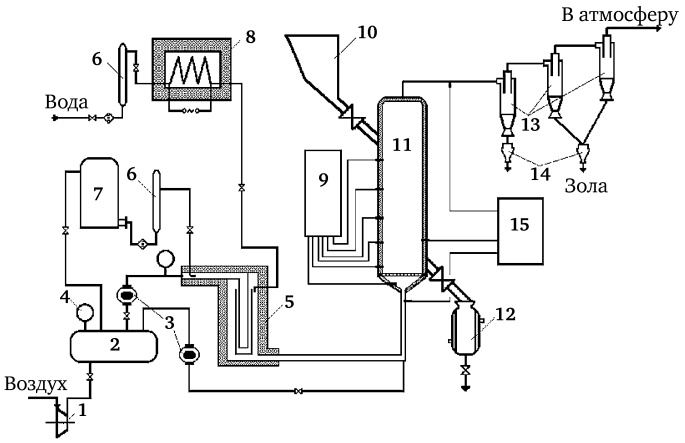


Рис. 1. Принципиальная схема установки пиролиза-активации в кипящем слое
1 – воздуходувка; 2 – ресивер; 3 – ротационный газосчетчик; 4 – манометр; 5 – теплогенератор; 6 – расходомер; 7 – расходная емкость дизельного топлива; 8 – парогенератор; 9 – блок дифференциальных манометров; 10 – загрузочная емкость; 11 – реактор; 12 – приемник-тушитель; 13 – циклон; 14 – приемник пылевого уноса; 15 – газоанализатор

Наиболее распространенным активирующим агентом при термоактивации углеродного сырья является водяной пар [8]. Однако, скорость взаимодействия топлива с кислородом при обычных температурах активации намного больше, чем с водяным паром. Для оценки влияния состава активирующего агента на скорость конверсии топлива и, соответственно, необходимого времени активации проведена серия экспериментов, в которой варьировали температуру и концентрацию кислорода в активирующем агенте. Исследования проводили на лабораторной установке с реактором объемом 200 мл; размер частиц буроугольного полукокса 0,5–2,0 мм; температуру варьировали от 400 до 800 °С; расход ожижающего агента был равен двум критическим; состав ожижающего агента: водяной пар – 40 % об., кислород – от 0 до 8 % об., остальное (до 100 %) – аргон.

В качестве сырья для получения ПУМ использовали также древесный уголь-сырец, полученный из смешанных отходов лесозаготовок березовой и осиновой древесины (ветки, сучья, вершинник).

Древесный уголь-сырец имел влажность 5,0 %; зольность 1,8 %; V^{daf} 5,8 %; C^{daf} 91,3 %; H^{daf} 2,6 %. Древесный уголь-сырец был получен на установке УВП-5Б в районе реки Бирюсы Красноярского края. Древесный уголь-сырец подвергали парогазовой активации на пилотной установке в реакторе с кипящим слоем при температуре 850 °С. Время активации составляло 0,5 ч.; концентрация кислорода и пара в парогазовой смеси – 5 и 35 об. % соответственно. От суммарного продукта активации отделяли пыль – частицы с размером менее 0,1 мм. Из продукта активации древесного угля-сырца выделен образец с размером частиц 0,1–1,0 мм (БАУ). Его выход составил 80 %.

Определение физико-химических и адсорбционных свойств ПУМ проводили по известным методикам [9]. Объем пор определяли в Институте катализа СО РАН (г. Новосибирск) методом объемной адсорбции паров азота в вакуумной адсорбционной установке при температуре жидкого азота (расчет проводили по десорбционной ветви изотермы методом Брукгоффа де Бура [10]).

Полученные ПУМ испытаны при очистке водных растворов от меди и хрома. Для этого использовали модельные водные растворы с концентрацией 50–200 мг/л меди (сульфата меди) и хрома (бихромата калия).

Непосредственно перед испытанием ПУМ подсушивали при температуре 105–110 °С в течение 2 ч., после охлаждения в эксикаторе над осушителем взвешивали с точностью до 0,2 мг. Затем, для насыщения ПУМ парами воды помещали в емкость с влажностью воздуха 98–99 % над насыщенным раствором карбоната натрия при температуре 40 °С.

При изучении кинетических закономерностей адсорбции образцы ПУМ массой 0,5 г помещали в колбы с притертыми пробками со 150 мл водного раствора адсорбтива. Затем встряхивали с малой интенсивностью в течение 5–300 мин. Водный раствор отделяли центрифугированием, определяли остаточное содержание адсорбтива в растворе по известным методикам [11]. Для построения изотерм адсорбции образцы ПУМ массой от 0,1 до 10 г встряхивали с малой интенсивностью с водным раствором адсорбтива в течение 48 ч.

Обсуждение результатов

Результаты, полученные на лабораторной установке, приведены в табл. 1. Очевидно, что увеличение концентрации кислорода и температуры ведет к увеличению скорости конверсии буроугольного полукокса, а следовательно, к сокращению необходимой продолжительности обработки, необходимой для достижения заданной величины обгара. Вместе с тем, эти же факторы приводят к ухудшению характеристик пористой структуры. Так, при температуре 700 °С при содержании кислорода в активирующем агенте 0, 2, 4, 6, 8 % об. объем микропор полученного продукта составил 0,12; 0,17; 0,15; 0,10; 0,08 мг/г, соответственно. Анализ приведенных результатов показывает, что для получения углеродного материала с удовлетворительными пористыми свойствами, а также с достаточно высоким выходом необходимо проводить процесс совмещенной карбонизации и активации при температуре псевдоожиженного слоя 700–850 °С и содержании кислорода в парогазовой смеси в области от 2 до 6 % об.

Таблица 1

Зависимость скорости конверсии буроугольного полукокса от температуры и концентрации кислорода в активирующем газе

Температура, °С	Скорость конверсии полукокса (мг/ (кг·с)) при концентрации кислорода, % об.		
	0	1	4
400	–	–	130
450	–	74	168
500	–	115	204
550	59	132	260
600	82	164	314
650	102	180	350
700	120	218	390
750	180	260	427

Основные режимные характеристики совмещенного процесса карбонизации – активации и свойства ПУМ из бурого угля, полученных на пилотной установке (рис. 1) представлены в табл. 2. Буроугольные ПУМ представляют собой продукт широкого гранулометрического состава с преобладающим содержанием частиц размером 0,4–2,0 мм (около 90 %); имеют зольность 11–14 %, удовлетворительные адсорбционные показатели по йоду (46–70 %) при суммарном объеме пор по воде 0,39–0,54 $см^3$/г.

Полученные буроугольные ПУМ обладают близкими адсорбционными свойствами; исключение составляет образец БУС-3, активность которого по йоду не превышает 28 % при суммарном объеме пор 0,28 $см^3$/г, что обусловлено недостаточной продолжительностью активации (15 мин.) при температуре 700 °С. Следующий образец БУС-4, прошедший обработку также в течении 15 мин., но при 750 °С, имеет значительно лучшие показатели по сорбционной активности. Для адсорбционных исследований использовали усредненный образец буроугольного ПУМ, приготовленный путем смешения в равных (массовых) количествах образцов БУС-1, БУС-2, БУС-4 и БУС-5.

Основные свойства ПУМ из древесных отходов представлены в табл. 3. Для сопоставления приведены также основные свойства промышленного гранулированного активного угля из гидролизного лигнина ЛАГ, полученного на Бирюсинском биохимическом заводе.

На рис. 2 приведены изотермы адсорбции азота на ПУМ, полученных из бурого угля и древесных отходов. Средний расчетный диаметр пор составляет для ПУМ из бурого угля 29 Å, из древесных отходов – 26 Å.

Таблица 2

Условия получения и свойства пористых углеродных материалов из бурого угля

Показатели	Обозначения образцов				
	БУС-1	БУС-2	БУС-3	БУС-4	БУС-5
Продолжительность обработки, мин.	30	45	15	15	40
Температура, °С	710	700	700	750	750
Концентрация пара, об. %	32	32	32	30	30
Концентрация O_2, об. %	4,5	5,0	5,0	4,5	5,0
Выход сорбента,%	25,4	30,0	31,8	31,5	29,6
Выход фракций (мм), %					
1,6–2,0	19,1	15,9	17,4	11,3	17,2
1,0–1,6	31,0	26,7	24,0	28,4	28,5
0,63–1,0	21,8	21,9	19,3	24,3	22,8
0,40–0,63	19,2	23,7	20,5	23,3	22,0
0,315–0,40	5,1	6,7	8,1	6,5	6,0
0,16–0,315	3,7	4,9	10,1	5,7	3,5
0,10–0,16	0,1	0,2	0,5	0,3	0,1
Влажность,% масс.	5,2	3,9	5,8	9,6	10,3
Зольность,% масс.	11,8	12,6	10,8	12,3	13,8
pH водной вытяжки	8,9	8,8	8,9	8,7	8,7
Водорастворимая зола, %	0,31	0,33	0,27	0,30	0,36
Насыпная плотность, г/дм^3	654	599	733	655	587
Суммарный объем пор, см^3/г	0,39	0,54	0,28	0,40	0,47
Объем микропор, см^3/г	0,07	0,14	0,05	0,16	0,13
Удельная поверхность, м^2/г	460	570	280	600	560
Сорбционная активность					
по йоду, %	46,6	51,8	28,4	55,6	69,5
метиленовому голубому, мг/г	16,0	23,1	1,0	34,9	22,6

Таблица 3

Свойства пористых углеродных материалов, полученных из древесных отходов

Показатели	Пористые углеродные материалы	
	БАУ-1	ЛАГ
Влажность, %	7,4	6,4
Зольность, %	2,6	1,7
Насыпная плотность, кг/м^3	186	293
Объем пор (по БЭТ), см^3/г		
суммарный	1,80	0,60
микропор	0,28	0,38
Адсорбционная активность		
по йоду, %	63,0	68,0
пометиленовому голубому, мг/г	77,0	61,9

Анализ приведенных результатов (табл. 2, 3, рис. 2) показывает, что полученные ПУМ обладают довольно низкой сорбционной активностью по метиленовому голубо-

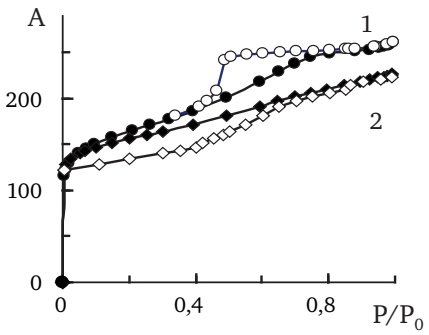


Рис. 2. Изотермы адсорбции (маркеры с черным фоном) А (см^3/г) и десорбции (маркеры с белым фоном) азота на пористых углеродных материалах, полученных из бурого угля (1) и древесного сырья (2); P/P_0 – относительное давление

му (в соответствии с требованиями государственного стандарта величина этого показателя должна составлять не менее 210–225 мг/г). Поэтому их применение для осветления промышленных сточных вод, в частности, для очистки вод от красителей, не целесообразно. ПУМ имеют высокую адсорбционную активность по йоду (46–70 %) и могут быть использованы для очистки сточных вод от неорганических примесей.

Кинетические кривые адсорбции меди и хрома на ПУМ, полученных из бурого угля, древесных отходов, и на промышленном активном угле ЛАГ, приведены на рис.3, 4. Представленные на рис. 4 кинетические исследования для хрома при низком уровне концентрации обусловлены стремлением получить адсорбцию хрома в виде однотипных сорбирующихся компонентов, а именно, в виде анионов хрома (VI): бихроматов и хроматов. При повышении уровня концентрации хрома (VI) в 2–3 раза наблюдается кратное повышение сорбции хрома (VI) за счет образования изополианионов смешанного состава. Таким образом, при равных концентрациях меди и хрома получались сопоставимые уровни адсорбции металлов для ПУМ БАУ и ЛАГ. Например, для исходного содержания металлов 100 мг/л БАУ сорбирует 10 мг/г, то есть равные количества меди и хрома.

При повышении концентрации металлов в растворе до 200 мг/л и более характеристики сорбции разнятся. Здесь сорбируются лучше ионы хрома за счет образования сложных поликомплексных соединений. Состав этих соединений зависит от pH среды, присутствия посторонних ионов металлов и неметаллов, а также органических веществ.

Хром сорбируется в виде анионов в отличие от ионов меди, где идет преимущественно адсорбция катионов Cu^{2+} и $Cu(OH)^{+}$. При использовании ПУМ из бурых углей помимо адсорбции катионов возможно образование гидроксидов меди $Cu(OH)_2$ за счет повышения уровня pH, что увеличивает степень извлечения меди из растворов (рис. 3 кривая 1, рис. 5 кривая 1).

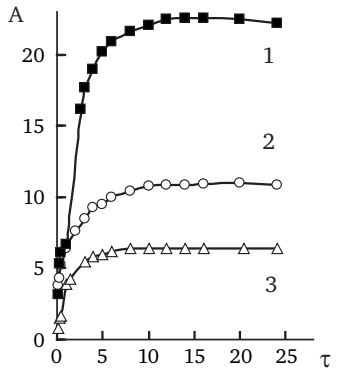


Рис. 3. Кинетические кривые адсорбции (А, мг/г) меди на ПУМ (исходная концентрация меди 100 мг/л): 1 – БУС, 2 – БАУ, 3 – ЛАГ; τ – продолжительность адсорбции, ч.

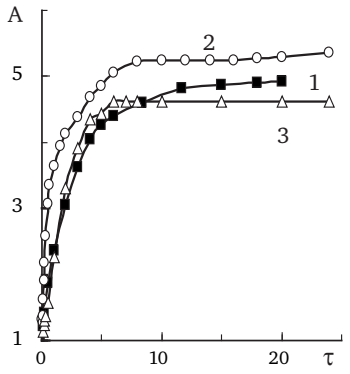


Рис. 4. Кинетические кривые адсорбции (А, мг/г) хрома на ПУМ (исходная концентрация хрома 50 мг/л): 1 – БУС, 2 – БАУ, 3 – ЛАГ; τ – продолжительность адсорбции, ч.

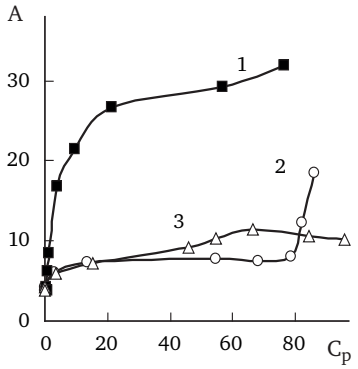


Рис. 5. Изотермы адсорбции (А, мг/г) меди на ПУМ: 1 – БУС, 2 – БАУ, 3 – ЛАГ; C_p – равновесная концентрация, мг/л

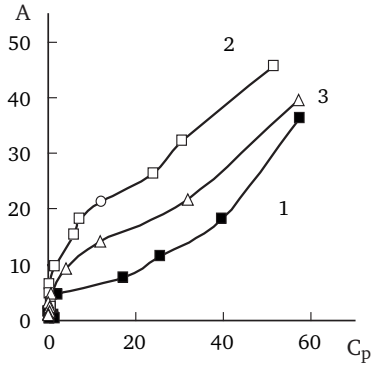


Рис. 6. Изотермы адсорбции (А, мг/г) хрома на ПУМ: 1 – БУС, 2 – БАУ, 3 – ЛАГ; C_p – равновесная концентрация, мг/л

Для хрома изменение pH раствора также влияет на степень извлечения как катионов Cr^{3+}, так и анионных форм хрома (VI) в виде хроматов и бихроматов, а также их производных. При использовании буроугольного ПУМ оптимальным является уровень pH от 1,7 до 2,0, а при использовании БАУ и ЛАГ наиболее благоприятно протекает адсорбция хрома (VI) при pH 3,0–4,2. При необходимости извлечения хрома как в виде анионов, так и катионов одновременно лучше использовать pH не выше 3,0.

На рис. 5, 6 представлены изотермы адсорбции меди и хрома на ПУМ, полученных из бурого угля, древесных отходов, и на промышленном активном угле ЛАГ. Для рассмотренных ПУМ характерны изотермы адсорбции II типа по классификации БЭТ [12]. Это свидетельствует о наличии в ПУМ наряду с микропорами значительного количества мезо- и макропор и, следовательно, о проявлении полимолекулярной адсорбции. Для достижения 90 % степени извлечения ионов меди и хрома достаточно 40 кг буроугольного ПУМ на 1 $м^3$ сточных вод и 5–8 кг ЛАГ и БАУ, а для 99 % извлечения 18–20 кг ЛАГ и БАУ. Уменьшение расхода ПУМ может быть достигнуто путем увеличения числа ступеней очистки сточных вод.

На буроугольном ПУМ БУС в лабораторных условиях проведена очистка промышленных отработанных сточных вод гальванического производства. Исходные сточные воды содержали: 1) раствор 1: pH 2,3; сульфаты 208 мг/л; медь 83 мг/л; цинк 0,18 мг/л; свинец 0,03 мг/л; 2) раствор 2: pH 2,0; сульфаты 78 мг/л; хлориды 123 мг/л; железо 3,2 мг/л; цинк 5,3 мг/л; хром 132 мг/л. Очистка сточных вод осуществлялась в условиях проточной установки (адсорбер диаметром 40 мм, длиной 450 мм) при удельной нагрузке 8–10 $ч^{-1}$. После однократной фильтрации через слой ПУМ содержание меди в растворе 1 составило 3,2 мг/л, а содержание хрома в растворе 2 не превышало 4,7 мг/л. После двух ступеней очистки содержание меди и хрома в очищенных водах превышает установленные нормативы для сброса в открытые водоемы, но вполне соответствует нормативам для сброса сточных вод указанных предприятий в систему городской канализации для последующей доочистки.

Таким образом, пористые углеродные материалы, полученные из бурого угля, а также из смешанных отходов лесозаготовок березовой и осиновой древесины методами карбонизации и парогазовой активации, испытаны с достаточно высокой эффективностью в процессах очистки промышленных сточных вод от ионов меди и хрома. Применение указанных пористых углеродных материалов не требует разработки новых схем очистки и может быть осуществлено на стандартном технологическом оборудовании.

ЛИТЕРАТУРА

1. Милованов Л. В. Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии.– М.: Металлургия, 1971. – 384 с.

2. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия,1982. 168 с.

3. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 439 с.

4. Беспамятнов Г. П., Кротов Ю. А. Предельно-допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник. – Л.: Химия, 1985. – 528 с.

5. Передерий М. А., Суринова С. И. Основные области использования адсорбентов, полученных из ископаемых углей //Химия твердого топлива. – 1997. – № 3. – С. 56–61.

6. Еремин И. В., Броновец Т. М. Марочный состав углей и их рациональное использование: Справочник. – М.: Недра, 1994. – 254 с.

7. Щипко М. Л., Еремина А. О., Головина В. В. Адсорбенты из углеродсодержащего сырья Красноярского края //Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2008. – № 1. – С. 166–180.

8. Махорин К. Е., Глухоманюк А. М. Получение углеродных адсорбентов в кипящем слое. Киев: Наук. думка, 1983. – 286 с.

9. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984. – 216 с.

10. Фенелонов В. Б. Пористый углерод. – Новосибирск, 1995. – 518 с.

11. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.

12. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984. – 592 с.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ АНТРАЦИТОВ

О. Ю. Фетисова[1], *Т. П. Милошенко*[1], *С. А. Михайленко*[2]

[1] ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

[2] ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Антрациты отличаются пониженной реакционной способностью в процессах активации. Разработанные промышленные методы их активации являются малопроизводительными и не способны обеспечить получение достаточно широкого ассортимента углеродных сорбентов на их основе [1]. Для производства пористых углеродных материалов традиционно используются способы физической активации (окислительной газификации) антрацитов диоксидом углерода или паром [2, 3], хотя также применяются двухстадийные методы активации, включающие предварительный пиролиз в азоте [4] или окислением воздухом [5] перед окислительной активацией. Для получения пористых углеродных материалов с хорошими адсорбционными характеристиками традиционными методами физической активации требуются длительное время и высокие температуры. При этом происходит потеря более 50 % от исходного веса антрацита за счет его выгорания.

В работе исследована возможность получения пористого углеродного материала из антрацитов с применением двух различных подходов: высокоскоростного нагрева измельченного антрацита в псевдоожиженном слое каталитически активного материала с последующей активацией водяным паром и термической обработки химически модифицированного антрацита в неподвижном слое в условиях ударного нагрева.

В качестве исходного сырья использовались природные антрациты различных месторождений. Некоторые их характеристики приведены в табл. 1. Все изученные образцы антрацитов имели общую пористость менее 0,07 $см^3/г$ и удельную поверхность менее 1 $м^2/г$.

Исследуемые антрациты обладают повышенным содержанием минеральных примесей. Известно, что удаление минеральных примесей увеличивает реакционную способность углеродсодержащего сырья. Поэтому образцы антрацитов подвергались деминерализации: сначала путем магнитной сепарации, затем химическим обеззоливанием соляной и плавиковой кислотами.

Таблица 1

Данные технического и элементного анализа образцов исходных антрацитов

Наименование антрацита	Технический анализ, %			Элементный анализ, % daf			
	W^a	A^d	V^{daf}	C	H	N+O	S
Таймырский	0,19	4,60	2,60	96,87	0,66	2,36	0,11
Листвянский	0,32	5,60	3,40	93,69	1,10	4,40	0,81
Иловайский	0,46	2,91	4,00	92,36	3,03	2,63	1,98

Зольность деминерализованных образцов антрацитов не превышала 1 %.

Получение ПУМ из антрацитов проводилось с применением двух различных подходов. Один из них заключался в высокоскоростном нагреве измельченного антрацита в псевдоожиженном слое мартеновского шлака с последующей активацией водяным паром при 900 °С в стационарном слое, другой – в химической модификации антрацита меланжем (смесь азотной и серной кислот в соотношении 9:1) с последующей термической обработкой в неподвижном слое в условиях ударного нагрева.

Элементный анализ пористого углеродного материала на содержание углерода, водорода и кислорода проведен на элементном анализаторе FlashEA™–1112 (Thermo Quest Italia). Рентгенофазовый анализ выполнялся на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (излучение CuK_α, λ = 1,541 Å). Регистрация ИК-спектров проводилась на ИК-Фурье спектрометре Vector 22 фирмы Bruker в матрице KBr, при постоянной

концентрации изучаемого вещества. Компьютерная обработка спектральной информации проведена с использованием программы OPUS 3, версия 2.2. Адсорбционная активность ПУМ определялась по сорбции метиленого голубого (МГ) и йода. Данные о текстурных характеристиках образцов получены из анализа изотерм адсорбции N_2 (77 К). Адсорбционные измерения проводили с использованием установок ASAP–2420 V2.02J и «Sorptomatic-1900» («Fisions»). Определение удельной поверхности образцов проводили по методу БЭТ. ТГ-ДСК анализ проводился на термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH).

Свойства пористых углеродных материалов, полученных путем предварительной термообработки антрацитов в псевдоожиженном слое с последующей активацией водяным паром

Содержание летучих веществ в антрацитах мало, поэтому первая стадия традиционной технологии получения активных углей (карбонизация при медленном нагреве) для них не обязательна. В то же время можно можно предполагать, что высокоскоростной нагрев позволит в большей степени повысить пористость получаемого из антрацита углеродного сорбента. Характеристики образцов антрацитов, прошедших термообработку в псевдоожиженном слое каталитически активного материала, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики образцов антрацитов*, термообработанных при 800 °С в псевдоожиженном слое мартеновского шлака

Параметры	Иловайский антрацит	Листвянский антрацит
Общая пористость, $см^3/г$	0,19	0,18
Удельная поверхность по БЭТ, $м^2/г$	27	14

* Исходные образцы антрацитов имели общую пористость менее 0,07 $см^3/г$ и удельную поверхность менее 1 $м^2/г$.

В условиях высокоскоростного нагрева, реализуемых при термообработке в псевдоожиженном слое, происходит увеличение пористости антрацитов примерно в два раза, а их удельная поверхность возрастает более чем на порядок. Тем не менее, по этим показателям термообработанные антрациты намного уступают промышленным углеродным сорбентам. Однако используемая предварительная термообработка повышает реакционную способность антрацита в отношении газифицирующих агентов. Согласно данным ТГ-ДТГ исследования, температура воспламенения на воздухе термообработанных образцов снижается примерно на 30 °С по сравнению с исходным антрацитом. При активации образцов антрацита, подвергшихся высокоскоростному нагреву, заданная

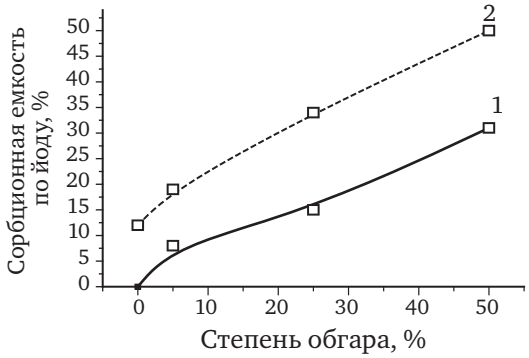


Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости по йоду от степени обгара образцов исходного (1) и предварительно термообработанного листвянского антрацита (2). Термоактивация проводилась водяным паром при 900 °С в стационарном слое

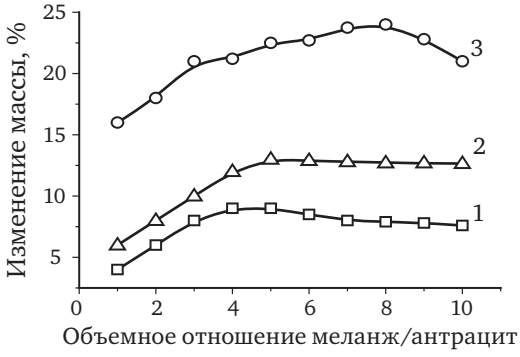


Рис. 2. Изменение массы антрацитов Таймырского (1), Листвянского (2), Иловайского (3) месторождений при обработке их меланжем

степень обгара достигается быстрее, чем в случае исходного образца. Активированные водяным паром до одинаковой степени обгара образцы исходного и термообработанного листвянского антрацита существенно различаются по своей сорбционной емкости в отношении йода (рис. 1). При величине обгара, равной 50%, сорбционная емкость термообработанного, а затем активированного антрацита составила 48%, для образца, активированного без дополнительной обработки – 27%. Кроме того, при традиционной парогазовой активации расход неактивированного антрацита составляет более 2 кг на 1 кг сорбента, в то время как для получения аналогичного по свойствам сорбента через стадию термоактивации требуется 1,5 кг антрацита. Однако удельная поверхность термообработанных в псевдоожиженном слое каталитически активного материала, а затем активированными водяным паром образцов антрацитов не превышает 50 $м^2/г$.

Свойства пористых углеродных материалов, полученных кратковременной термообработкой химически модифицированных антрацитов

Задача повышения реакционной способности антрацитов решается путем их химической обработки. В частности, в литературе имеются сведения об увеличении реакционной способности антрацитов в процессах парогазовой активации после их обработки азотной и хлорной кислотами [6, 7].

Изменение массы образцов в серии экспериментов по обработке антрацита меланжем представлено на рис. 2. Судя по результатам, с увеличением соотношения меланж/антрацит масса образцов увеличивается, но с разной интенсивностью. Значительное увеличение массы образца наблюдается в случае иловайского антрацита, с увеличением отношения меланж/антрацит с 1 до 8 масса антрацита возрастает с 16 до 24%.

Увеличение массы антрацита при его химической обработке, очевидно, связано с образованием соединений интеркалирования, а также кислород- и азотсодержащих функциональных групп. Наличие последних в химически модифицированном антраците установлено методом ИК-спектроскопии. Уменьшение массы антрацита, наблюдаемое при дальнейшем росте гидромодуля, обусловлено протеканием реакций глубокого окисления антрацита с образованием оксидов углерода, других газообразных соединений и воды.

Так как исследуемые антрациты относятся к разным типам метаморфизма, они имеют различную структурную упорядоченность и реакционную способность. Чем более структурирован антрацит, чем выше содержание углерода, тем труднее протекает его химическая модификация. Подтверждением различия реакционной способности изученных антрацитов могут служить данные ТГ-ДТГ исследования. Согласно приведенным в таблице 3 данным, температура воспламенения образцов антрацитов Таймырского, Листвянского и Иловайского месторождений на воздухе существенно отличается.

Таблица 3

Данные ТГ-ДТГ изучения реакционной способности антрацитов

Образец антрацита	Характерные температуры, °С		
	Воспламенения	Максимальной убыли массы	Полного выгорания
Таймырский	563	790	850
Листвянский	413	644	711
Иловайский	378	569	654

Различия в структуре изученных антрацитов подтверждают результаты их исследования методом РФА (рис. 3). На рентгеновских дифрактограммах исходных образцов антрацитов хорошо различимой является широкая полоса (002) с угловой шириной 20–30°. Чем уже и интенсивнее полоса 002, тем более параллельны конденсированные ароматические системы и тем больше их количество в рассеивающем объеме. Полоса с индексом 002 у таймырского антрацита гораздо больше по интенсивности в сравнении с иловайским антрацитом. Следовательно, таймырский антрацит структурно более упорядочен, чем иловайский.

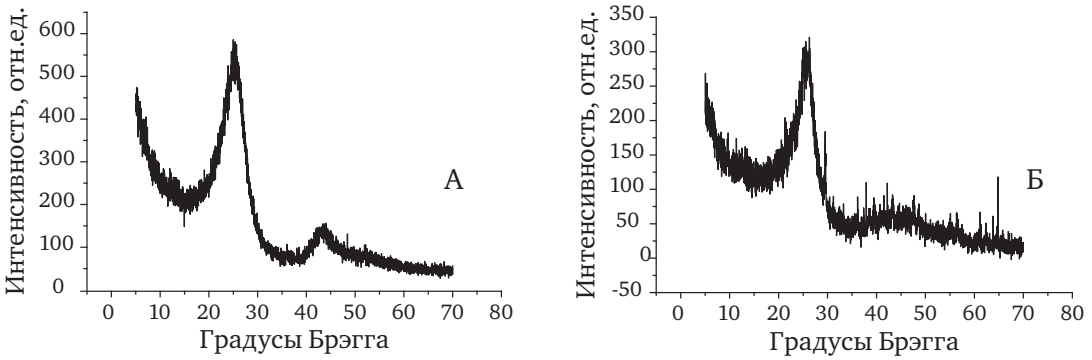


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы таймырского (А) и иловайского (Б) антрацитов

Химическая модификация антрацитов меланжем с последующей термообработкой существенно изменяет их исходную структуру. На дифрактограмме модифицированного меланжем иловайского антрацита (рис. 4Б) выраженный пик 002 практически отсутствует, что свидетельствует о почти полной реорганизации угольной структуры образца. В случае ПУМ из таймырского антрацита широкая полоса в области углов 20–30° сохраняется, но интенсивность ее меньше в сравнении с исходным образцом.

В таблице 4 представлены текстурные и сорбционные характеристики ПУМ, полученных из различных антрацитов. Полученные ПУМ обладают развитой удельной поверхностью. Значения сорбционной активности по иоду и метиленовому голубому (МГ) находятся на уровне промышленных активных углей марок ДОК и АБГ, получение которых требует длительной парогазовой активации. Кроме того, выход ПУМ из модифицированных по изученной методике антрацитов с последующей термообработкой достаточно высок (до 87% от веса исходного антрацита), тогда как в традиционном процессе парогазовой активации теряется до 30–50% массы исходного материала.

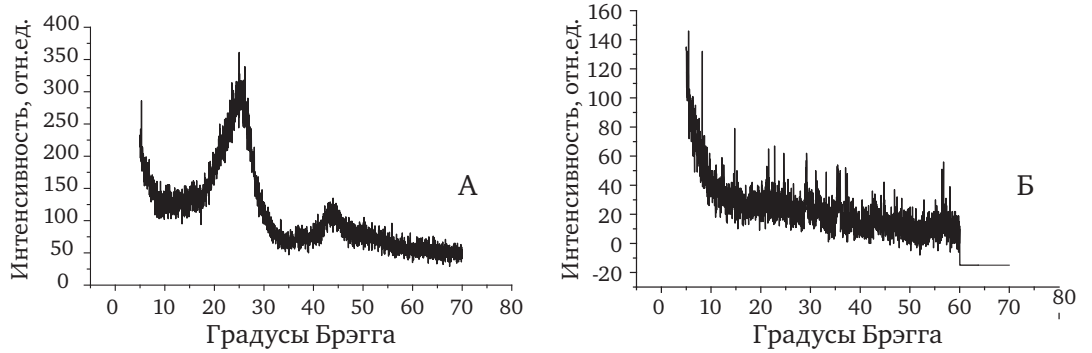


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы модифицированных меланжем и термообработанных антрацитов Таймырского (А) и Иловайского (Б) месторождений

Таблица 4

Текстурные и сорбционные характеристики ПУМ, полученных химической модификацией и последующей термообработкой антрацитов различных месторождений

Образец	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$	Сорбционная емкость по МГ, мг/г	Сорбционная емкость по иоду, %	Выход ПУМ, %
ПУМ из таймырского антрацита	360	28,9	45	87
ПУМ из листвянского антрацита	570	51,4	68	86
ПУМ из иловайского антрацита	1000	73,2	75	84

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что обработка антрацита в псевдоожиженном слое мартеновского шлака в условиях теплового удара способствует развитию его пористой структуры; при этом удельная поверхность полученных ПУМ возрастает более чем на порядок (в сравнении с исходным антрацитом) и достигает 50 $м^2/г$.

2. Показана возможность получения из таймырского, листвянского и иловайского антрацитов пористых углеродных материалов с более высоким, чем при традиционной парогазовой активации, выходом (до 87 %) и удельной поверхностью от 360 до 1000 $м^2/г$, путем химической модификации антрацитов меланжем и последующей термообработки.

3. Разработанные новые способы получения пористых углеродных материалов из природных антрацитов позволяют расширить области практического применения этого вида доступного ископаемого сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Олонцев В. Ф. Современные технологии высококачественных углеродных сорбентов. Технологии на основе ископаемого угля // Химическая промышленность. – 1997. – № 11. – С. 31–35.

2. Фенелонов В. Б. Пористый углерод. – Новосибирск, 1995. – С. 286–289.

3. Bansal R.C. // Active Carbon, Marcel Dekker, New York – Basel, 1988.

4. Gergova K. Environment scanning electron microscopy study of producing activated carbons from anthracite using one-step pyrolysis/activation // Fuel. – 1993. – Vol. 72. – P. 711.

5. Gergova K. Environmental scanning electron microscopy of activated carbon production from anthracite by one-step pyrolysis-activation // Fuel. – 1995. – Vol. 74. – P. 1042–1048.

6. Tamarkina Y. V. Reactivity and structural modification of coals in HNO_3–Ac_2O system // Fuel Proces. Technol. – 2002. – Vol. 77–78. – P. 9–15.

7. Lyubchik, S. B. Influence of chemical modification of anthracite on the porosity of the resulting activated carbons /S.B. Lyubchik, R. Benoit, F. Beguin // Carbon. – 2002. – Vol. 40, № 8. – С. 1287–1294.

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА И ЭМИССИЯ ПАУ

С. И. Цыганова

ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН,
г. Красноярск, Россия

Одним из немногих материалов, который перешел из разряда дешевого, пока еще незаменимого связующего в производстве электродной продукции в разряд стратегических материалов – углеродных волокон, композиционных материалов и др., является каменноугольный пек [1, 2]. Уникальные свойства конструкционных углеграфитовых материалов на основе пека стимулируют его широкое применение в аэрокосмической, военной области, в приборостроении, автомобильной промышленности, в производстве спортинвентаря и т. д. В тоже время пиролиз каменноугольных пеков ассоциируется с эмиссией канцерогенноопасных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), которые представляют серьезную экологическую угрозу и экономическую проблему в углеродной и смежных отраслях промышленности [3].

В настоящей работе представлен анализ известных данных по термопревращению каменноугольного пека как развитие сложной системы в целом, а также показаны основные маршруты образования ПАУ. Обобщение экспериментальных и теоретических данных по карбонизации пека в этом ключе дает возможность не только предсказать свойства пеков, композитов на его основе, эмиссию летучих продуктов, но и оптимизировать процесс приготовления и улучшения свойств материалов, избегая затрат на «пробы и ошибки» в лабораторных испытаниях.

Для описания процесса терморазложения каменноугольного пека как сложной системы удобно использовать ассоциативную модель эволюции углеродистого вещества, в основу которой заложены принципы энергетического и структурного сопряжения всей системы в целом [4]. Ассоциативная модель представляется в форме элементарной ячейки ароматического кольца, которая является структурой-аттрактором эволюции полициклических ароматических веществ. Атом углерода в элементарном арильном интермедиате – фениле – ассоциативно заменен характерным состоянием продуктов (пек-мезофаза-полукокс-полупроводник-кокс-смола), последовательно образующихся в процессе карбонизации (рис. 1).

Известно, что пек, как и многие углеводородные материалы, обладает парамагнетизмом, который обусловлен присутствием высокостабильных радикальных центров и образованием полисопряженных систем в процессе нагревания [5, 6]; основные свойства ароматических соединений обусловлены также наличием сопряженных π-связей. С этой позиции для выявления эволюционной траектории физико-химических превращений ниже рассмотрим процесс замедленной карбонизации ($V_{нагрева}$= 1 °С/мин.) пека.

Термохимическое превращение пека протекает в широком интервале температур 300–1000 °С и охватывает большое число физико-химических превращений [1, 6–10].

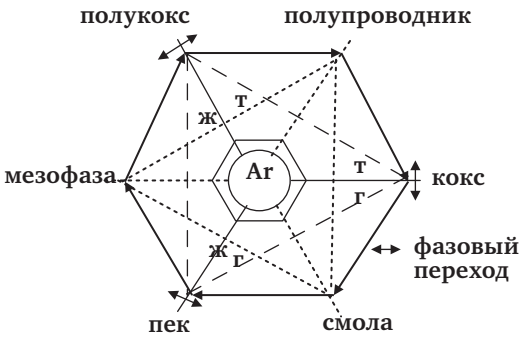


Рис. 1. Ассоциативная модель термохимического превращения пека или модель сопряжения (ж – жидкая, т – твердая, г – газообразная фазы) [4]

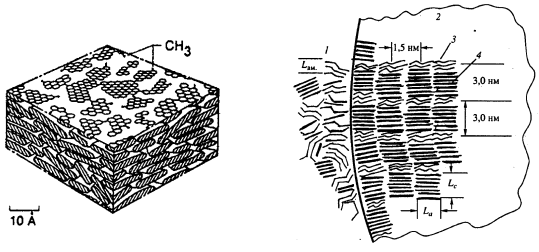


Рис. 2. Модели мезофазных глобул: 1 – изотропная матрица пека, 2 – мезофазная глобула, 3 – прослойка из аморфной матрицы, 4 – кристаллит [6, 9]

При нагревании до температур 200–400 °С пек подвергается жидкофазным процессам полимеризации, где инициатором выступают стабильные радикальные центры, содержащиеся в пеке [7]. Развитие этих реакции приводит к постепенному накоплению и структурному упорядочению высокомолекулярных ароматических молекул с образованием зародышей анизотропной фазы – мезофазы (рис. 2).

О протекании радикальных процессов в данном диапазоне температур свидетельствуют близкие величины энергий активации процессов образования газов, мезофазы, а также энергий диссоциации связей соединений компонентов пека [6, 8].

Повышение температуры до 500 °С приводит к развитию радикальных процессов и фазовому переходу в системе. В области 500 °С – области образования полукокса, идет интенсивное образование газообразных (рис. 3) [8] и конденсированных продуктов; наблюдается рост концентрации ПМЦ, обменных спин-спиновых взаимодействий между π-радикалами, ориентационная упорядоченность в ближних и дальних масштабах [7], а также эндотермические эффекты [6, 8].

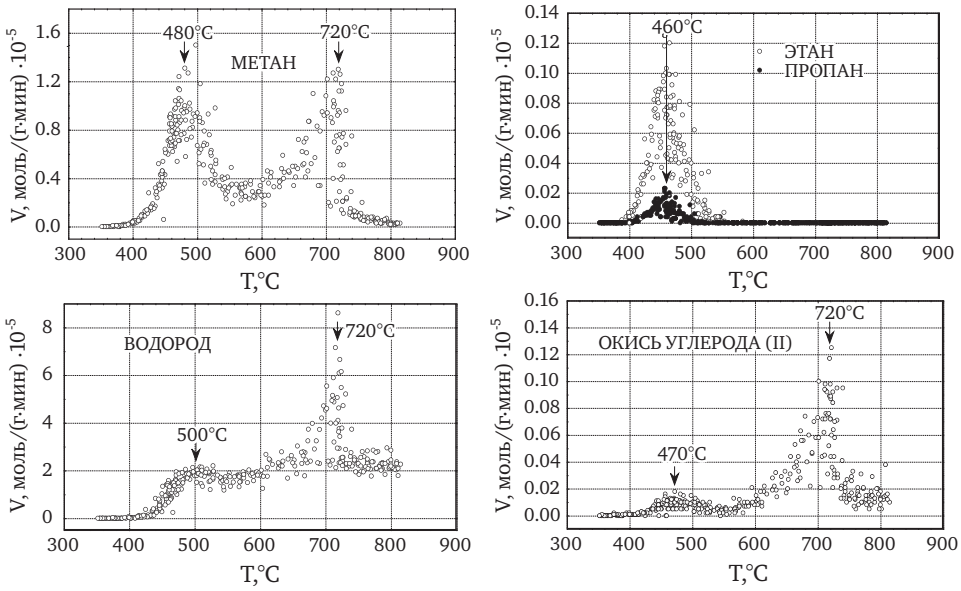
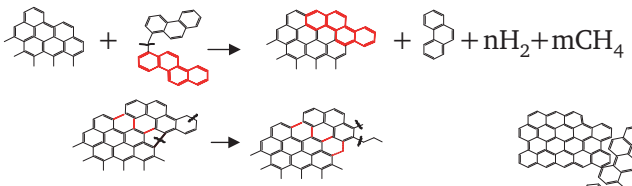


Рис. 3. Зависимость скорости образования газов от температуры в процессе замедленной карбонизации среднетемпературного пека [8]

Область 500 °С характеризуется сопряженным переходом протекания процессов из жидкофазной среды в твердофазную – крекинг-поликонденсация. Образование основных продуктов карбонизации каменноугольного пека можно представить следующим образом:



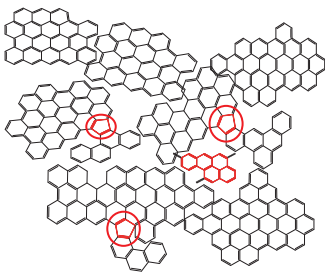


Рис. 4. Структурная модель образования углеродной матрицы в процессе карбонизации пека [6]

С позиции термодинамики жидко- и твердофазное состояние открытой углеводородной системы в (квази) стационарных условиях стремится к образованию анизотропных структур – мезофазы и графита соответственно. При этом легче протекают процессы полимеризации и конденсации веществ, имеющих наиболее близкую к графиту структуру и труднее – веществ, заметно отличающихся от нее. По мере увеличения содержания конденсированных структур наиболее дефектные, несопрягающиеся с основной углеродной матрицей фрагменты аккумулируются в оставшейся «жидкой» части твердого остатка, которые постепенно удаляются в виде смолистых веществ, включая канцерогенноопасные ПАУ, т. е. помимо микроструктурных изменений начинают протекать макроструктурные трансформации (рис. 4).

В области 600 °С начинают доминировать твердофазные процессы, и углеродистый продукт по свойствам приближается к полупроводникам. В данной области происходит переход системы от микродоменной структуры, в которой отдельные домены структурно разобщены, к монолитной структуре кокса, где концентрация парамагнитных центров достигает максимальной величины [6, 10]. Кажущиеся энергии активации процессов образования газов в высокотемпературной области характеризуют инициирование высокотемпературных процессов пиролиза и сшивки в твердой фазе и отражают энергию резонанса между реальной структурой углеродного продукта и «идеальной», графитоподобной структурой [8].

В области 700 °С, как и при 500 °С, наблюдается второй фазовый переход в системе, сопровождаемый заметными физико-химическими изменениями: образованием кокса (нерастворимых в бензоле веществ), интенсивным выделением газов (рис. 3) и смолистых веществ, суммарным тепловым экзоэффектом [8, 11, 12].

На рисунке 5 показаны выходы смолы и ПАУ при замедленной карбонизации среднетемпературного (СТП) и высокотемпературного (ВТП) пеков. Первичная смола выделяется в области 500 °С, и содержит, в основном, низкомолекулярные ПАУ – антрацен и фенантрен; интенсивное выделение смолы и ПАУ наблюдается в интервале 600–750 °С.

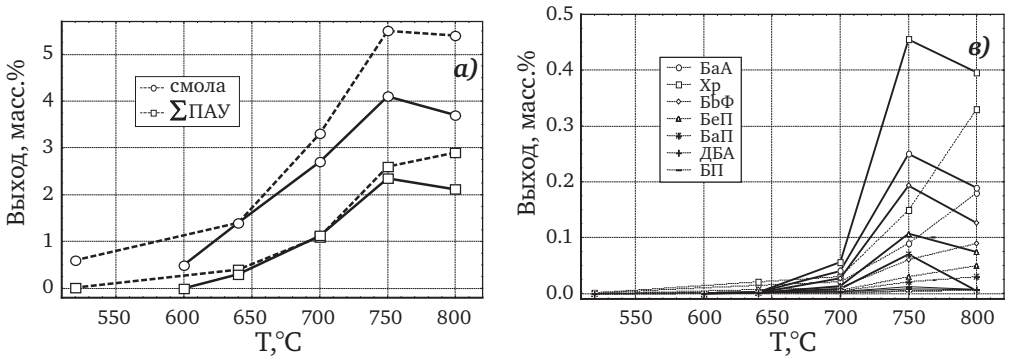


Рис. 6. Выходы смолистых веществ и ΣПАУ (БаА – бенз(а)антрацен Хр – хризен, БЬФ – бенз(b)флуорантен, БеП – бенз (е) пирен, БаП – бенз(а)пирен, ДБА – дибенз(ah)антрацен и БП – бенз(ghi)перилен) при разных температурах карбонизации СТП (пунктирные линии) и ВТП (сплошные линии) [8]

Сравнение выходов смолы, бензольного экстракта твердого остатка и содержащихся в них ПАУ, полученных в интервалах 520–640, 640–700 и 700–750 °С (таблица) указывает на разные маршруты их образования в этих интервалах температур.

В области 520–640 °С основная масса веществ, способных экстрагироваться, участвует в процессах поликонденсации с образованием конденсированных структур. В диапазоне 640–700 °С содержание ΣПАУ в смоле в два раз меньше, чем в экстракте и характеризует доминирование процессов поликонденсации, хотя вклад процессов дистилляции повышается. В области 700–750 °С выходы смолы и экстракта близки, а содержание в них ΣПАУ имеют одинаковые значения, что указывает на дистилляцию их из углеродного остатка.

Таким образом, узкий диапазон температур 700–750 °С характеризуется значительной структурной перестройкой углеродного остатка и «выбросом» дефектных, напряженных участков при формировании упорядоченной, графитоподобной структуры.

Таблица 1

Выходы смолистых веществ, бензольного экстракта и ΣПАУ в интервалах температур 520–640, 640–700 и 700–750 °С [8]

Вещество	Выход, масс. % от пека		
	520–640 °С	640–700 °С	700–750 °С
Смола	0,8	1,9	2,2
Экстракт	8,2	2,5	2,9
ΣПАУ в смоле	0,4	0,7	1,5
ΣПАУ в экстракте углеродного остатка	0,8	1,3	1,5

Дальнейший рост температуры существенно не влияет на эмиссию летучих веществ; упорядочение структуры углеродного продукта происходит в основном за счет дегидрирования конденсированных структур. По данным [6, 10], при температурах 700–1000 °С протекает парофазный пиролиз бензола и более высокомолекулярных ароматических углеводородов с образованием фенил(арил)радикалов с последующей прямой ядерной конденсацией, в результате чего образуются более высокомолекулярные ПАУ, включая канцерогенноопасные. Схематично пиролиз пека в высокотемпературной области можно представить следующим образом:

$$\left.\begin{array}{r} Ar\text{-}Ar + Ar_{у.м.} \rightarrow Ar - Ar_{у.м.} + Ar'(ПАУ) + H_2 \\ Ar - Ar - CH_2 - Ar + Ar_{у.м.} \rightarrow Ar - Ar_{у.м.} + Ar'(ПАУ) + H_2 + CH_4 \end{array}\right\}$$ *Сшивка и формирование графитоподобной структуры углеродной матрицы*

$$\left.\begin{array}{r} Ar - Ar - CH_2 - Ar' + nH \rightarrow 2Ar\,(ПАУ) + CH_4 + (n-m)\,H_2 \\ Ar - Ar' + nH \rightarrow 2Ar(ПАУ) + (n-m)\,H_2 \end{array}\right\}$$ *Разложение несопряженных фрагментов углеродной матрицы*

$$\left.\begin{array}{r} Ar + Ar' \rightarrow Ar - Ar' \\ Ar\text{-}Ar' + Ar' \rightarrow Ar - Ar - Ar, \end{array}\right\}$$ *Газофазный пиролиз*

где Ar – фенил, арильные группы,

$Ar\text{-}Ar_{у.м.}$ – формирующаяся углеродная матрица.

Таким образом, при рассмотрении термопревращения пека как сложной системы в целом можно увидеть непрерывный сопряженный переход процессов синтеза и разложения в каждой фазе, который ведет к сопряженному переходу самих фаз (рис. 1).

Выводы

- На основании выше приведенного материала можно увидеть непрерывную взаимосвязь протекания сложных сопряженных процессов в жидкой, твердой и газообразной фазах в процессе карбонизации каменноугольного пека, где инициатором всех процессов выступает ароматический π-радикал.
- Образование летучих продуктов в данной системе определяется протеканием сложных химических реакций в разных фазовых состояниях: в низкотемпературной области, в основном, в системе жидкость-твердое тело, а в высокотемпературной – в системе твердое тело-газ.
- Интенсивное выделение летучих продуктов соответствует фазовым переходам и значительным структурным изменениям в системе.
- Эмиссия высокомолекулярных ПАУ в большей степени обусловлена дистилляцией и высокотемпературным пиролизом в газовой фазе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фиалков А. С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. – М: Аспект Пресс, 1997. – 718 с.

2. Сидоров О. Ф., Селезнев А. Н. // Ж. Рос. Хим об-ва им. Д. М. Менделеева, т. 1, № 1. С. 16–24.

3. Coal-tar pitch, high temperature: Summary risk assessment report, Environment, European Communities, The Netherlands, 2008. 52 p.

4. Tsyganova S. I., Tsyganov A. D. // Chemical Journal of Armenia, 2007, LX-2, p. 254–261.

5. Fitzer E., Myeller K., Schacfer W.// Chemistry and Physic of Carbon & series of advances. 1971. V. 7,. 238 p.

6. Marsh H., Walker P. // Carbon, 1979, V.15. P. 229–287.

7. Шкляев А. А. // Химия твердого топлива, 1997, № 3. С. 101–107.

8. Цыганова С. И. Динамика и маршруты образования продуктов карбонизации каменноугольных пеков (Диссертация на соискание ученой степени), Красноярск, 2002, 146 с.

9. Скрипченко Г. Б., Никифоров Д. В., Буланова В. В., Николаева Л. В. // Химия твердого топлива, 2000. № 4. 36–44.

10. Чистяков А. Н. Химия и технология переработки каменноугольных смол.– Челябинск: «Металлургия». 1990. 160 с.

11. Gavalas G. R., Cheong P. H.– K., Jaln R. // Ind. Eng. Chem. Fundam., 1981, V.20. P. 113–122.

12. Куртеева Л. И., Цыганова С. И., Морозов С. В. и др. // Химия в интересах устойчивого развития, 2002, № 4. С. 431–441.

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ МЕДИЦИНСКОГО И ВЕТЕРИНАРНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Л. Г. Пьянова

ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,
г. Омск, Россия

Повышение эффективности интенсивной терапии реанимационных мероприятий при ряде патологических состояний в последние годы связано с внедрением новых разработок средств и методов сорбционной терапии.

Сорбционные методы лечения основаны на способности пористых материалов различной природы сорбировать (извлекать) при контакте с биологическими жидкостями (кровь, плазма, лимфа и др.) находящиеся в них токсичные вещества экзогенного или эндогенного происхождения. В докладе представлены классификации эфферентных методов лечения, основанных на принципе сорбционного действия, а также сорбционных материалов медицинского и ветеринарного назначения по принципу их действия.

Согласно сложившемуся за последние десятилетия клиническому опыту убедительно доказана эффективность использования сорбционных методов эфферентной терапии при лечении многих как острых, так и хронических заболеваний. Гемосорбция является незаменимой при острых отравлениях, тяжелых генерализованных формах инфекционных заболеваний, тяжелой эндогенной интоксикации хирургического и терапевтического генеза, абстинентном синдроме при наркомании, токсикомании, алкоголизме и при маниакальных (депрессивных) состояниях при психических заболеваниях.

Проведенные исследования показали, что при ряде заболеваний (онкологические, инфекционные, аутоиммунные, нейродегеративные), связанных с накоплением патологических веществ белковой природы, эффективного лечения можно достичь только при гемосорбции с использованием сорбентов специфического действия. Это связано с тем, что патологические вещества белковой природы (белоксвязанные метаболиты и токсины, аномальные белки, порины, белковые метаболиты патогенной микрофлоры, провоспалительные медиаторы, некоторые антигены, содержащие белковую оболочку, и др.) имеют сложную структуру и форму, большие размеры. Поэтому для их выведения из биологических жидкостей, имеющих также сложный многокомпонентный состав, необходимо, чтобы сорбционные материалы обладали способностью к образованию комплементарных связей, обуславливающих их специфическое действие с высокой степенью селективности.

Известно, что в качестве матрицы для получения селективных материалов используют неспецифические сорбенты различной природы. Повышение специфических свойств достигается за счет изменения их химической природы при проведении химического модифицирования их поверхности (функционализации). Для повышения специфических свойств сорбентов по отношению к соединениям белковой природы используют химическое модифицирование углеродной поверхности функциональными группами: окисление поверхности, иммобилизация аминокислот, ферментов, антител и т. д.

В данной работе приводятся результаты по синтезу, исследованию свойств и применению модифицированных углеродных гемо- и энтеросорбентов медицинского и ветеринарного назначения, разрабатываемых на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук в лаборатории синтеза функциональных углеродных материалов под руководством д. х. н., член-корреспондента РАН профессора, Лихолобова В. А. и к. б. н. Пьяновой Л. Г.

Предложенные способы модифицирования используются впервые применительно к углеродным гемо- и энтеросорбентам. Выбранные направления модифицирования углеродной поверхности позволяют получить широкий спектр эффективных специфических углеродных материалов медицинского и ветеринарного назначения нового поколения.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ИЗ КИСЛОРОДА В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Н. В. Чаенко, Г. В. Корниенко, В. Л. Корниенко

ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН,
г. Красноярск, Россия

При разработке новых химических технологий и замене существующих на более экологически безопасные, использующие in situ низкие концентрации водных растворов пероксида водорода в качестве отбеливающего, окисляющего или обеззараживающего агента, альтернативой существующим способам получения пероксида водорода может быть электрохимический метод получения пероксида водорода катодным восстановлением кислорода на углегрфитовых материалах в широкой области pH:

$$O_2 + H_2O + 2e \rightarrow HO_2^- + OH^- \qquad pH \geq 7 \qquad (1)$$

$$O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O_2 \qquad pH < 7 \qquad (2)$$

Основной причиной, сдерживающей реализацию этого способа в промышленных масштабах, является отсутствие эффективного электродного материала-электрокатализатора, на котором реакция протекает с высокой селективностью (высоким выходом по току) в области промышленных плотностей тока в течение продолжительного времени.

В качестве перспективных электродных материалов для процесса электровосстановления кислорода до пероксида водорода целесообразно рассматривать различные модификации технического углерода российского производства, обладающие различными поверхностными свойствами. Технический углерод представлен преимущественно двумя способами производства: ацетиленового (А) и печного (П).

При выборе конструкционного оформления электрода для такого процесса необходимо исходить из низкой растворимости кислорода в водных электролитах. Это обстоятельство обуславливает низкие скорости электросинтеза, приводящие к низкой производительности процесса и необходимости использования электродов с высокоразвитой поверхностью, их особого конструкционного оформления. Одним из наиболее перспективных оформлений катода для практической реализации этого процесса является конструкция в виде газодиффузионного гидрофобизированного электрода (ГФЭ), которая позволяет создать высокоразвитую поверхность 3-фазного контакта газообразного кислорода, углеграфитового электрокатализатора и водного раствора электролита при нулевом перепаде давления, снять диффузионные ограничения по массопереносу кислорода и интенсифицировать процесс получения пероксида водорода.

Цель работы – изучение физико-химических характеристик технического углерода различных модификаций для использования их в качестве электрокатализаторов процесса электросинтеза пероксида водорода из кислорода в газодиффузионных электродах-катодах. К электрокатализатору данного процесса предъявляются следующие требования :

- высокая электрокаталитическая активность в реакции образования H_2O_2 из O_2;
- низкая каталитическая активность в реакции разложения нарабатываемого пероксида водорода;
- устойчивость поверхности материала электрокатализатора к окислению нарабатываемым пероксидом водорода для сохранения капиллярного равновесия и электрохимических характеристик ГФЭ при длительной работе.

Известно, что на кинетику и механизм электровосстановления кислорода влияют природа электрокатализатора и состояние его поверхности [1]. Так, например, на пирографите скорость восстановления кислорода значительно ниже на базисных плоскостях по сравнению с краевой ориентацией, что, возможно, объясняется потерей

мест, доступных для адсорбции кислородсодержащих частиц. Свободные валентности на краях графитоподобных областей или разорванных цепочек аморфного углерода являются наиболее активными в структуре углеграфитовых материалов. Порядок реакции восстановления O_2 на углеграфитовых материалах близок к первому по молекулярному кислороду.

Микроструктура технического углерода сходна с микроструктурой графита. Атомы углерода располагаются в плоскости, в вершинах шестиугольника, длина связи С-С такая же, как у графита. Слои в отличие от графита ориентированы очень неправильно. Графитизация технического углерода при высокой температуре ведет к увеличению степени упорядоченности структуры на его поверхности.

Кроме физической природы поверхности технического углерода, т.е. ориентации плоскости слоев, на поверхностную активность влияет и химическая природа различных функциональных групп, таких как карбоксильные, гидроксильные, хинонные, лактонные и др. Относительное число этих групп меняется при приготовлении углерода в зависимости от окислительных обработок.

По своему кристаллическому строению и адсорбционному поведению технический углерод занимает промежуточное положение между углем и графитом.

Электровосстановление кислорода на техническом углероде в щелочной и кислой средах протекает по уравнениям (1) и (2), в щелочной только через образование HO_2^--иона, который в широкой области потенциалов является стабильным продуктом [2, 3]

Проведено сравнительное изучение различных модификаций технического углерода для использования их в качестве электрокатализаторов в процессе электросинтеза пероксида водорода в щелочной среде [4, 5]. Исследуемые материалы различались по размеру частиц 20–200 нм, по величине удельной внешней поверхности (9,8 $м^2$/г П805-Э до 158 $м^2$/г П268-Э) и удельной адсорбционной поверхности с 15 $м^2$/г (П805-Э) до 265 $м^2$/г (П268-Э), по способу изготовления: печные (П805-Э, П399-ЭТ, П 268-Э, П324-Э) и ацетиленовые – А437-Э.

При изучении электрохимической и каталитической активности этих материалов считали, что их физико-химические характеристики зависят от характеристик исходного сырья, способа и рецептуры изготовления, заложенных ГОСТом для данной марки технического углерода (табл. 1).

Таблица 1

Физико-химические характеристики технического углерода

Марка углерода	Размер частиц, нм	Удельная поверхность, $м^2$/г	Удельная адсорбционная поверхность, Бэт, $м^2$/г	pH водной суспензии	Зольность,%
П 805-Э	100–200	9,8	15	6,8	0,1
П 702	60–100	37	35	8,0	0,5
П 602	48–60	39	35	5,5	0,03
П 399-ЭТ	25–30	107	161	9,3	2,34
П 268-Э	19–25	158	265	7,8	0,10
П 324-Э	25–30	92	76	10,4	3,7
А 437-Э	30–39	101	110	9,2	0,2

Для тестирования электрохимических характеристик технического углерода его использовали в качестве электрокатализатора в ГФЭ, которые изготавливали в виде однослойных дисков диаметром 33 мм, толщиной 0,85 ±0,02 мм, общей пористостью 65 ± 2%. Содержание гидрофобизатора фторопласта-4Д (Ф-4Д) варьировали от 10 до 40 мас. %. Анализ потенциодинамических поляризационных кривых (отсутствие перегибов и площадок предельного тока) свидетельствует о протекании одного маршрута реакции с высокой скоростью (до 1200 $А/м^2$) образования иона HO_2^- в растворе натриевой щелочи.

Препаративные электролизы проводили при плотности тока 500 $А/м^2$ в водных растворах гидроксида натрия. Более низкие плотности тока не представляют интерес для промышленного использования, при более высоких скоростях возрастает вероятность разрушения электрода за счет выпадения в поровом объеме кристаллогидрата $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ [5–7].

Скорость наработки пероксида водорода *dC/dt* в католите определяется балансом между скоростью образования пероксида водорода ($W_{обр.}$) и скоростью его разложения ($W_{разл.}$).

$$\frac{dC}{dt} = W_{обр.} - W_{разл.} \quad (3)$$

$$W_{обр.} = \frac{A^o \gamma I}{v_k} \quad (4)$$

где: A^0 – электрохимический эквивалент пероксида водорода, образующегося по реакциям (1–2), I – ток электролиза, (А); V_k – объем католита, л; γ – доля тока, идущая на реакцию образования HO_2^-.

$$W_{обр.} = KC \quad (5)$$

где: K – константа скорости разложения пероксида водорода; C – концентрация пероксида водорода в католите.

В качестве критерия, характеризующего электрокаталитические свойства технического углерода, была выбрана γ – доля тока, идущая на реакцию образования HO_2^- [6, 8] и ток обмена i_0 [9]. На основании кинетических кривых накопления H_2O_2 в объеме электролита и данных по измерению γ (0,98–0, 96) был сделан вывод о высоких электрокаталитических свойствах ацетиленового технического углерода А437-Э и печных марок: П805-Э, П702, П602, П268-Э. Предельно нарабатываемые концентрации H_2O_2 в 0,5 М растворе гидроксида натрия достигали 2,9 моль/л (А437-Э), 2,3 моль/л (П805-Э), 0,97–0,92 моль/л (П702, П602, П324Э, П268-Э). Результаты представлены в таблице 2.

Выход по току пероксида водорода за 1-й час работы характеризует, прежде всего, электрокаталитическую активность углеродного материала в реакции образования пероксида водорода. Выход по току пероксида водорода за 4 часа работы является результирующей двух процессов: образования пероксида водорода и его разложения в объеме электролита на поверхности стенок электролизера и электрода. Результаты тестирования приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты электросинтеза пероксида водорода на электродах из исследуемых марок технического углерода

Марка углерода	Содержание Ф-4Д, мас. %	Выход H_2O_2 по току за 1-й час, %	Выход по току через 4 часа, %	γ – доля тока на образование HO_2^-- иона	Концентрация H_2O_2, моль/л
П 805-Э	10 20 30 40	91 ±3 97 ±3 88 ±2 83 ±6	77 ±6 82 ±5 72 ±6 63 ±7	0,96 ± 0,02 0,96 ±0,01 0,92 + 0,02 0,91 ±0,01	2,30 2,20 2,00 1,59
П 399-ЭТ	30	86 + 4	76 ±5	0,85 ±0,01	1,05
	40	90 ±1	71 ±6	0,83 ± 0,03	1,35
П 702	10 20 30 40	99 ±1 94 ±3 97 + 2 99 ±1	82 ±2 68 ±6 70 ±7 73 ±8	0,99 ±0,01 0,96 ± 0,03 0,96 ±0,05 0,88 ± 0,06	1,32 1,50 1,23 1,00
П602	10 20 30 40	78 ±6 82 + 4 77 ±5 80 ±5	60 ±1 68 ±5 68 ±5 74 ±3	0,93 ±0,01 0,93 ± 0,03 0,92 ± 0,02 0,98 ±0,01	0,97 0,94 1,35 1,00
П 268-Э	40	87 + 3	83 + 2	0,98 ±0,01	0,92
	60	87 ±2	77 ±5	0,98 ±0,01	0,69
П 324-Э	40	87 ±4	68 ±7	0,96 ± 0,02	0,92
А 437-Э	10 20 40	97 ±2 98 ±1 98 + 1	78 ±1 79 ±2 76 ±2	0,99 ±0,01 0,99 ±0,01 0,99 ±0,01	2,07 2,90 2,30

Различия в предельно достигаемых концентрациях пероксида водорода отражают не только влияние марки технического углерода, но также и влияние содержания гидрофобизатора Ф-4Д (от 10 до 40 мас. %), связанное с изменением структуры электрода: протяженности трехфазной границы, размера и соотношения гидрофобно-гидрофильной пористости электродов. Для каждой марки технического углерода существует своя

оптимальная структура электрода, обусловленная также величиной удельной адсорбционной поверхности. Для электродов из технического углерода, обладающего высокой адсорбционной поверхностью П399-ЭТ (161 $м^2/г$) и П268-Э (265 $м^2/г$), механическая прочность электродов достигается более высоким содержанием гидрофобизатора (30–60%).

Сложность реальной структуры пористого электрода позволила произвести только оценку токов обмена (i_0), характеризующих активность электрокатализатора. Оценку проводили из предположения, что вся поверхность технического углерода при нулевом содержании фторопласта в электроде ($C_{фт\text{-}4д} = 0$) полностью смачивается электролитом. Полученные значения составили для П805-Э, П702, П602, А437-Э: $1{,}4 \cdot 10^{-2}$ $А/м^2$; $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ $А/м^2$; $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ $А/м^2$; $7{,}0 \cdot 10^{-4}$ $А/м^2$ соответственно [9]. Низкое значение для наиболее гидрофобного технического углерода А-437-Э, наиболее вероятно, связано с несоблюдением условия полного смачивания его поверхности при $C_{фт\text{-}4} = 0$.

Однако способность углеродного материала селективно и с высокими скоростями генерировать гидропероксид-ион не гарантирует еще высоких значений нарабатываемых концентраций. Гетерогенно-каталитические превращения пероксида водорода на поверхности углеродного материала до воды и кислорода способны значительно компенсировать процесс образования H_2O_2.

Сравнение каталитической активности технического углерода с близким значением pH водной суспензии показывает, что скорость разложения растет симбатно с ростом величины удельной поверхности: П268-Э > П702 > П805-Э. Минимальная скорость разложения H_2O_2 (0,09 $мл \cdot мин \cdot г^{-1}$) была получена на наиболее графитизированной поверхности углерода П399-ЭТ, отличающейся наибольшей чистотой поверхности. По каталитической активности в реакции разложения H_2O_2 изучаемые углеродные материалы располагаются в ряду: П268-Э > П602 > П324-Э > А437-Э > П702 > П805-Э ≅ П399-ЭТ и составляют соответственно: 4.66; 1,2; 0,82; 0,68; 0,18; 0,10; 0,09 $мл \cdot мин \cdot г^{-1}$ [5, 6].

Наблюдаемые различия в каталитической активности порошков углеродного материала в значительной степени нивелируются при переходе к конструкционному изделию – газодиффузионному электроду. Блокирование части электрокаталитически активных центров на поверхности технического углерода за счет экранирования и связывания с гидрофобным связующим, а также различная протяженность смоченной электролитом поверхности вносят свои коррективы в полученную выше зависимость. Константы скорости разложения H_2O_2, полученные для газодиффузионных катодов, находятся в интервале 0,014 $ч^{-1}$ (П805-Э) – 0,090 $ч^{-1}$ (П268-Э), то есть разница в каталитической активности электродов уменьшается на порядок по отношению к реакции разложения пероксида водорода: с 15 до 1,5 раз (табл. 3).

Известно, что углеродный материал в процессе электросинтеза пероксида водорода подвергается постоянному окислительному воздействию нарабатываемого H_2O_2, что ,безусловно, сказывается на поверхностных свойствах электродного материала: каталитической и электрокаталитической активности, протяженности и устойчивости трехфазной границы контакта.

Таблица 3

Влияние окисления углеродного материала пероксидом водорода на его каталитическую активность в реакции разложения пероксида водорода

Марка технического углерода	Состояние поверхности	Скорость разложения H_2O_2, $мл \cdot мин \cdot г^{-1}$
П 805-Э	исходное – окисленное	0,10–0,13
П 702	исходное – окисленное	0,18–0,05
П 602	исходное – окисленное	1,20–0,80
П 324-Э	исходное – окисленное	0,82–0,15
А 437-Э	исходное – окисленное	0,68–0,13
П 399-ЭТ	исходное – окисленное	0,09–0,23
П 268 -Э	исходное – окисленное	4,66–3,62

Значения γ, определяемые в первый час работы электрода, находятся в интервале 0,98–0,86, что свидетельствует о высокой электрокаталитической активности углеродного материала в реакции образования пероксида водорода на окисленной поверхности. Скорость разложения H_2O_2 на окисленной поверхности, как правило,

также ниже. Однако активность ГДЭ в процессе электросинтеза снижается, растет поляризация электрода, что косвенным образом свидетельствует об изменении состояния поверхности трехфазного контакта (табл. 3, 4).

Таблица 4

Сравнительные электросинтезы пероксида водорода на электродах из окисленного и не окисленного технического углерода различных марок

Марка тех. углерода	Состояние поверхности	Содержание гидрофобизатора, масс. %	Выход пероксида водорода по току за 1-й час электролиза	γ	Концентрация пероксида водорода из кривых накопления, моль/л	Область рабочих потенциалов, В	
						начальная	конечная
П 399 –ЭТ	окисленное	30	77	0,86	1,16	0,73	1,32
	исходное		86	0,86	1,05	0,29	0,80
П 805 –Э	окисленное	20	76	0,86	2,0	0,72	1,43
	исходное		96	0,96	2,3	0,55	0,78
П 702	окисленное	20	80	0,95	0,75	1,10	1,92
	исходное		94	0,96	1,50	0,88	1,80
П 602	окисленное	30	43	0,66	0,20	0,27	0,43
	исходное		77	0,92	1,35	0,46	0,68
А 437 – Э	окисленное	10	97	0,98	2,07	0,57	0,88
	исходное		97	0,99	2,63	0,62	0,96

Для тестирования устойчивости углеродных материалов к окислению пероксидом водорода в ходе электролиза моделировали предварительным окислением порошков технического углерода щелочными растворами пероксида водорода (табл. 4). Электроды, изготовленные из окисленного углеродного материала, отличаются большей хрупкостью (кроме ацетиленового технического углерода А437-Э). Общее содержание суммы кислых кислородсодержащих групп, служащих первичными центрами адсорбции воды, при окислении увеличилось. Возросшая гидрофилизация поверхности привела к затоплению части газоснабжающих пор электролитом. Зона реакции при этом сместилась в глубь электрода, создавая тем самым диффузионные ограничения по отводу нарабатываемого пероксида водорода из порового объема электрода, что, в свою очередь, способствует изменению состояния развитой трехфазной границы в электроде. Особенно четко это проявляется на электродах из печного технического углерода П702 и П602, обладающих более выраженными гидрофильными свойствами. Срок работы этих электродов резко сокращается с 18–20 часов для неокисленных образцов до 2–4 часов для электродов из окисленных материалов. Область рабочих потенциалов сдвигается в катодную сторону, и концентрация нарабатываемого H_2O_2 резко снижается практически до 0%. Для электродов из наиболее гидрофобного ацетиленового углеродного материала А437-Э окисление не привело к резкому ухудшению электрохимической активности [7].

Увеличение электролитной пористости электродов при окислении углеродного материала связано с ростом концентрации поверхностных оксидов и их обменной ионной реакцией с щелочным электролитом, что ведет к гидрофилизации поверхности пор электрода. При этом у каждого углеродного материала (при заданной концентрации гидрофобизатора) есть свое пороговое значение электролитной пористости, при достижении которого наступает необратимое снижение 3-фазной границы контакта: кислород–электролит–электрокатализатор. Для электродов из П399-ЭТ (концентрация Ф-4Д 20 мас.%) доля пор, смоченных электролитом, увеличивается с 0,3 до 3,8%, для П 805-Э – с 2,3 до 32,5%. Сравнение рецептур изготовления технического углерода различных марок показало, что только ацетиленовый углерод А 437-Э и печной П 805-Э на стадии изготовления не подвергались обработке водяным паром и изготавливаются в пылящем, не гранулированном виде, что, по-видимому, и позволило избежать образования на поверхности технического углерода центров адсорбции воды, удаляемых только при вакуумировании. Эти центры в условиях потери гидрофобности электрода

способствуют затоплению порового объема электрода по кластерному типу, что приводит к резкому снижению границы трехфазного контакта. Установлено, что наиболее устойчивая трехфазная граница контакта реализуется в электродах из технического углерода А437-Э и П805-Э. Электроды из этих материалов в процессе электросинтеза пероксида водорода H_2O_2 проработали более 100 часов без снижения активности.

Гидрофобизированные электроды изготавливают с общей пористостью 50–70 об. % [4, 10], и содержание гидрофобизатора варьируют в пределах 10–65 мас. %. При более высоком содержании гидрофобизатора резко падает активность электродов, выход по току, и увеличивается удельное электрическое сопротивление электродной массы [11]. Оптимальное содержание гидрофобизатора в электродной массе рабочего слоя составляет 10–40 мас. %. Так, при электросинтезе H_2O_2 на электродах из ацетиленового технического углерода в 0,5 м. NaOH при 0,4 В (х-с.э.с.) увеличение содержания фторопласта-4Д с 10 до 70 мас. % приводит к снижению активности электродов с 0,16 до 0,03 А/см^2 [11]. На электродах, содержащих фторопласт 4Д от 10 до 40 мас. % выход по току незначительно зависит от его концентрации. Например, на ГФЭ из печного технического углерода П805-Э выход по току меняется в пределах 97–83 % [16]. На электродах с печными П805-Э, П702, П602 с концентрацией фторопласта 10–40 мас. % при плотности тока 0,05 А/см^2 γ не изменяется и составляет 0,96–0,92, а на электродах с П399-ЭТ равняется 0,82–0,84 [6].

Известно, что при использовании в качестве электролита КОН особых проблем с ресурсом работы ГФЭ при наработке H_2O_2 не возникает [2]. Ограниченный ресурс работы ГФЭ в случае применения NaOH обусловлен в основном двумя причинами: окислением материала электрода синтезируемым H_2O_2 и кристаллизацией $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ в порах электрода из-за его низкой растворимости и малой подвижности ионов HO_2^- [6, 10, 12]. Окисление углеродных материалов может привести к коррозии электрода с образованием гуминовых и сажевых поликарбоновых кислот, которые, в свою очередь, способствуют увеличению скорости разложения H_2O_2 [13].

Длительный контакт электродов с воздухом (кислородом, парами воды, диоксидом углерода и другими окислителями) вызывает изменение состояния поверхности углеродного материала. Это, в свою очередь, приводит к снижению электрохимической активности электродов в процессе электросинтеза пероксида водорода. Сравнительные результаты препаративного электросинтеза H_2O_2 в газодиффузионных электродах (срок хранения более 60 мес.) [14] показали, что наиболее устойчивы к окислению электроды на основе ацетиленового технического углерода А437-Э. Электроды работают в течение сотен часов со снижением нарабатываемой концентрации H_2O_2 в щелочных электролитах с 2,9–2,0 моль/л до 1,0–0,7 моль $\cdot$ л$^{-1}$.

Применение гидрозапорного слоя, расположенного на тыльной стороне электрода, позволяет облегчить вынос ионов HO_2^- путем уменьшения толщины рабочего слоя без снижения механической прочности электрода. Выбор ацетиленового технического углерода в качестве гидрозапорного слоя обусловлен его сравнительно высокими гидрофобными свойствами, позволяющими в сочетании с гидрофобным связующим ФП-4Д получить эффективную поровую структуру газоподводящего слоя:

а) обеспечивающую эффективный подвод молекулярного кислорода в рабочую зону;

б) препятствующий затоплению электролитом газоснабжающих пор при окислении углеродного материала.

В [15] на двухслойном ГФЭ из ацетиленового технического углерода А437-Э с 10 мас.% фторопласта в рабочем слое и 40 мас.% в запорном, исследовано влияние на γ концентрации H_2O_2 в 0,5 м. NaOH и плотности тока. Установлено, что при изменении концентрации H_2O_2 от 0 до 1 моль/л при плотности тока 0,05 А/см^2 γ уменьшается с 1 до 0,92, и изменении плотности тока от 0,05 до 0,2 А/см^2 при концентрации H_2O_2 30 г/л – с 0,94 до 0,91. Приведенные результаты показывают, что данные электроды обладают значительной буферностью, и структура электрода обеспечивает эффективный подвод кислорода в глубь электрода и отвод синтезированного пероксид-иона в объем электролита.

Исследованы различные режимы электролиза: с непрерывным отбором синтезированного раствора и циклическим. Установлено, что в непрерывном режиме градиент концентраций HO_2^- в глубине пор электрода и в объеме католита недостаточно

высок для его эффективного выноса в объем католита. Это приводит к значительному накоплению HO_2^- в порах электрода и выпадению в виде твердого осадка $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$. В циклическом режиме создается максимальный градиент концентраций H_2O_2, что способствует быстрому выносу его из порового объема электрода в объем католита. Подобные условия достигаются при работе ГФЭ в электрохимических установках, расходующих синтезированный пероксид водорода на полезную гомогенную реакцию, например, на окисление различных экополлютантов в сточных водах.

Заключение

На основании проведенных исследований можно сказать, что наиболее эффективным электрокатализатором для процесса электросинтеза пероксида водорода из кислорода в водных средах является ацетиленовый технический углерод марки А437-Э. Устойчивость электрокаталитических характеристик ацетиленового технического углерода в составе ГФЭ была проверена на практике в условиях непрямого окисления на базе сопряженных процессов. При окислении органических субстратов в широкой области pH (2–11) создаются условия, при которых нарабатываемый пероксид водорода постоянно расходуется на полезную гомогенную реакцию, например, при высокоэффективном электроокислении целого ряда органических веществ: формальдегида, фенола, бензола, *β*-нафтола, метола, алифатических спиртов и карбоновых кислот (уксусной, муравьиной, малеиновой, щавелевой) [16–17]. Это позволяет варьировать плотность тока в широких пределах в зависимости от условий электролиза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тарасевич М. Р. Электрохимия углеродных материалов. – М.: Наука. – 1984. – 253 с.

2. Spalek O., Balej J., Balogh K. // Collect. Czechoslov. Chem. Commun.– 1977.– V.42. P. 952–959.

3. Загудаева Н. М., Вилинская В. С., Штейнберг Г. В. //Электрохимия- 1982 -Т. 18. С. 541–544.

4. Чаенко Н. В., Корниенко В. Л., Туренко Л. Г. и др. //Журн. прикл. химии. – 1989. – Т. 62, С.57–60.

5. Чаенко Н. В., Корниенко В. Л., Пустовалова Т. Л. и др. //Тезисы докл. III Всесоюзн. конф. по электрокатализу. М.: Наука. 1991. С. 98.

6. Чаенко Н. В., Корниенко Г. В., Пустовалова Т. Л., Корниенко В. Л.// Журн. прикл. химии. – 1991. – Т. 64. С. 2297–2301.

7. Чаенко Н. В., Корниенко В.Л, Селютин Г. Е.// Журн. прикл. химии.–1996.– Т. 69, С.1988–1992.

8. Чаенко Н. В., Корниенко Г. В. Васильева И. С., Корниенко В. Л.// Журн. прикл. химии.– 1996.– Т. 69, С.792–794.

9. Корниенко Г. В., Кенова Т. А., Салтыков Ю. В. и др. // Электрохимия. – 1998. – Т. 34, С. 633–636.

10. Корниенко В. Л., Колягин Г. А., Салтыков Ю. В. //Журн. прикл. химии. –1999. – Т. 72, С 353–361.

11. Корниенко Г. В., Корниенко В. Л., Пустовалова Т. Л. и др. //Журн. прикл. химии. –1996. – Т. 69, С. 256–259.

12. Корниенко Г. В., Кенова Т. А., Пустовалова Т. Л. и др. // Журн. прикл. химии. – 1995. – Т. 68, С. 1654–1656

13. Кенова Т. А., Аболин О. Э., Корниенко В. Л. // Журн. прикл. химии. –1991. – Т. 64, С. 670–673.

14. Чаенко Н. В., Корниенко Г. В., Кенова Т.А и др. // Журн. прикл. химии. – 2000. – Т. 73. – С. 51–54.

15. Малышев В. А., Аболин О. Э., Корниенко В. Л. // Журн. прикл. химии. – 1991. – Т. 64, С. 2181–2183.

16. Корниенко В. Л., Чаенко Н. В., Корниенко Г. В. Непрямое электрохимическое окисление органических веществ активными формами кислорода. В кн.: Электрохимия органических соединений в начале XXI века /Под ред. Гультяя В. П., Кривенко А. Г., Томилова А. П. М.: Комп. Спутник +, 2008. 578 с..

17. Корниенко В.Л., Колягин Г.А., Салтыков Ю.В. Электросинтез в гидрофобизированных электродах. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2011. 170 с.

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ Al_2O_3

Г. Н. Чурилов [1,2,3], *А. Л. Колоненко* [1,3], *И. А. Дубинина* [2], *В. А. Лопатин* [1], *Н. Г. Внукова* [1,2], *И. В. Осипова* [1,2], *Г. А. Глущенко* [1,3]

[1] ФГБУН Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН, г. Красноярск, Россия

[2] ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

[3] ФГБОУ ВПО «Красноярский государственный педагогический университет им. В. П. Астафьева», г. Красноярск, Россия

В работе представлены результаты исследований порошка Al_2O_3, покрытого углеродом. Покрытие осуществлялось двумя методами: в потоке плазмы и нанесением концентрированного раствора фуллеренов. Представлены результаты, полученные методом рентгенофазового анализа, фотоэлектронной спектроскопии, комбинационного рассеяния и электронной спектроскопии. Порошок Al_2O_3, покрытый углеродом методом нанесения концентрированного раствора фуллеренов, исследовался в качестве неподвижной фазы в колоночной хроматографии при разделении фуллеренов. Показано, что за одну ступень разделения из фуллереновой смеси можно выделить C_{60} с чистотой 98 %.

Введение

Углерод, как в кристаллическом (графит), так и в аморфном состоянии широко применяется в качестве сорбента, катализаторов, электродов для аккумуляторов и топливных элементов. Также его можно использовать и в качестве основы для приготовления нанесенных катализаторов. Это связано с такими его свойствами, как высокая температурная и химическая стабильность, сродство к органическим соединениям и т. д. Как показали многочисленные исследования, в качестве неподвижной фазы при разделении фуллеренов методом жидкостной хроматографии лучше всего применять углеродные соединения: графиты, сажи и угли [1].

Однако у перечисленных сорбентов имеется один большой недостаток: при многократном использовании эффективность разделения падает вследствие их низкой механической прочности. Эту проблему обычно решают применением сорбентов с твердой основой и привитой фазой [Buckyprep Waters]. Здесь описаны термические способы нанесения углерода на твердую основу Al_2O_3 и представлены результаты исследования полученных порошков.

С 1990 г. после публикации В. Кретчмером статьи об открытии им способа получения углерода в растворимой форме – фуллеренов [2] появилась возможность нанесения углерода на практически любые поверхности в виде раствора. Различные виды энергетического воздействия на молекулы фуллеренов приводят к их полимеризации, окислению, возбуждению и т. д. Например, под действием света происходят процессы интенсивного окисления и возбуждения молекул [1].

Экспериментальная часть

На рис. 1 представлен высокочастотный (ВЧ) генератор плазмы, который использовался для нанесения углерода на порошки Al_2O_3. Плазма образовывалась в зазоре между электродами, которые охлаждались водой. Внешний электрод был выполнен в виде витка медной трубки, а внутренний – в виде медного стержня с осевым отверстием. Через осевое отверстие подавалась смесь аргона и природного газа, содержащая порошок Al_2O_3, которая одновременно была плазмообразующим и транспортным газом [3]. Для подачи порошка Al_2O_3 применялось специальное, разработанное нами устройство [4]. Плазма подавалась в камеру, заполненную гелием. Скорость подачи: гелия – 2 л/мин., аргона – 4,5 л/мин., природного газа – 1 л/мин.

В качестве твердой основы мы использовали порошок Al_2O_3 для хроматографии, изображение, которого представлено на рис. 2. Изображение получено на сканирующем туннельном микроскопе ТМ-1100.

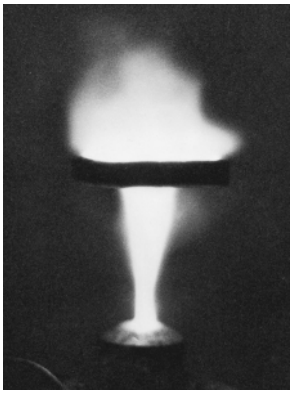


Рис. 1. Струя плазмы

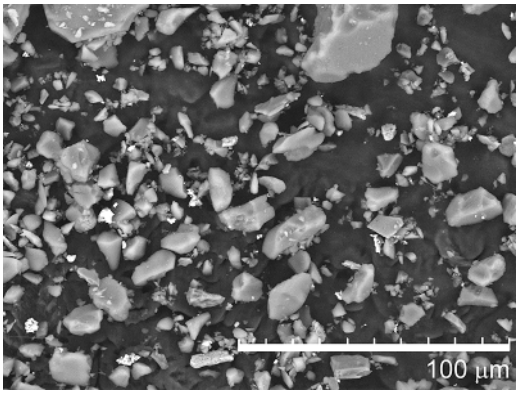


Рис. 2. Микроскопическое изображение исходного порошка Al_2O_3

Второй метод, который мы использовали для получения порошка Al_2O_3, покрытого углеродной оболочкой, это нанесение концентрированного раствора фуллереновой смеси на порошок. После нанесения порошок высушивался, далее отжигался при температуре 800 °С в автоклаве, выполненном из нержавеющей стали. Для исследований в качестве исходного порошка был взят тот же порошок, который использовался и для плазменной обработки.

Результаты и обсуждение

В результате обработки получался порошок черного цвета. Электронная микроскопия, проведенная на растровом микроскопе высокого разрешения SEM Hitachi S-5500 (рис. 3), позволила оценить форму и средний размер частиц. Как можно видеть, средний размер частиц после плазменной обработки увеличился в несколько раз в связи с их агрегацией в процессе охлаждения. Частицы в большей своей массе имеют сферическую форму со сложной разветвленной поверхностью. Химический анализ показал, что содержание углерода в порошке остается на уровне 1–1,5 %. Рентгенофазовый анализ был проведен на порошковом дифрактометре ДРОН-4. Как видно после обработки кристаллиты оксида алюминия существенно уменьшились (рис. 4). Появлениye интенсивного гало в малых углах свидетельствует о появлении в порошке аморфного углерода. Эти же результаты подтверждаются и методом комбинационного рассеяна (КР) (Horiba Jobin Yvon T64000, длина волны лазерного возбуждения 514,5 нм), рис. 5. Соотношение интенсивностей полос D и G также показывают, что доля углерода, находящегося в кристаллическом состоянии, незначительна.

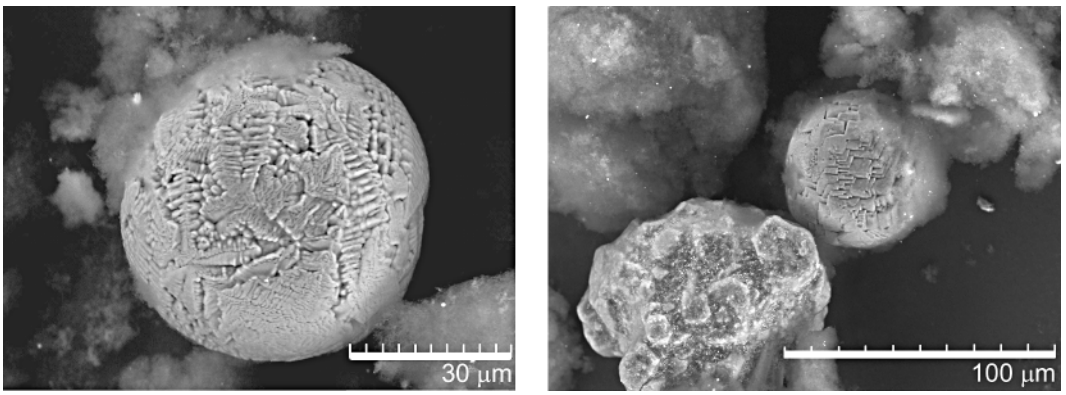


Рис. 3. Микроскопическое изображение Al_2O_3, обработанного аргоновой плазмой, содержащей продукты разложения природного газа

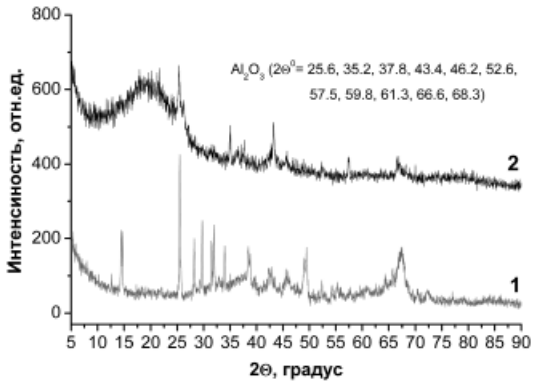


Рис. 4. Рентгенограмма порошка Al_2O_3 до (1) и после (2) обработки аргоновой плазмой, содержащей продукты разложения природного газа

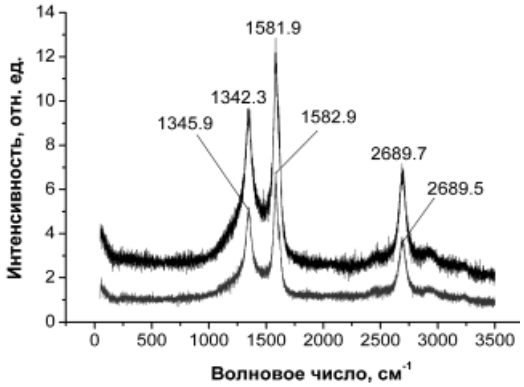
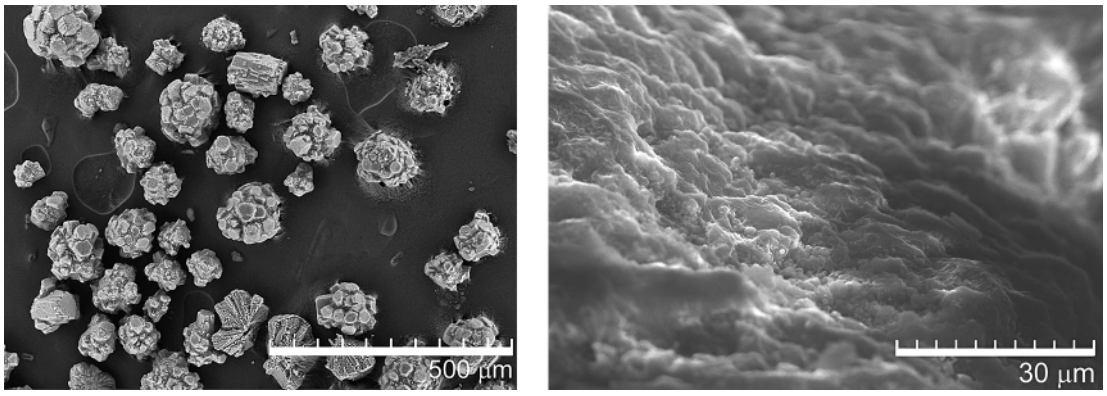


Рис. 5. КР-спектры порошка Al_2O_3, обработанного аргоновой плазмой, содержащей продукты разложения природного газа

На рис. 6 (а, б) можно видеть, что частицы оксида алюминия покрыты плотным, равномерным слоем углерода. Исследования, выполненные методом рентгенофазового анализа, показали, что термическая обработка не привела к существенным изменениям структуры оксида алюминия.



а) б)

Рис. 6. Микроскопическое изображение Al_2O_3 после обработки

Далее мы провели исследование углеродной оболочки методом комбинационного рассеяния (рис. 7). В спектре, как и для случая плазменного нанесения, наблюдаются D- и G-полосы, которые характеризуют наличие упорядоченной и неупорядоченной углеродных фаз. Кроме этого, наблюдается еще и полоса 1464 $см^{-1}$, соответствующая наличию фуллеренов.

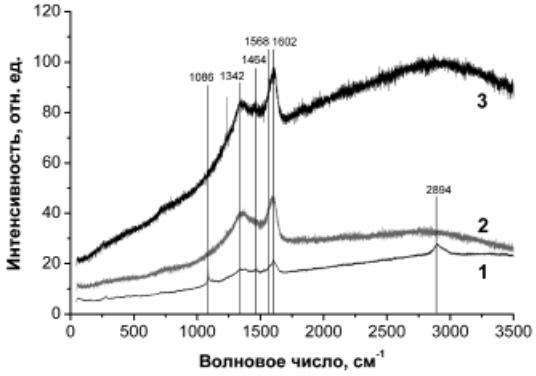


Рис. 7. КР-спектры порошка оксида алюминияс нанесенными фуллеренами и отожженного. Спектры получены для разных точек образца

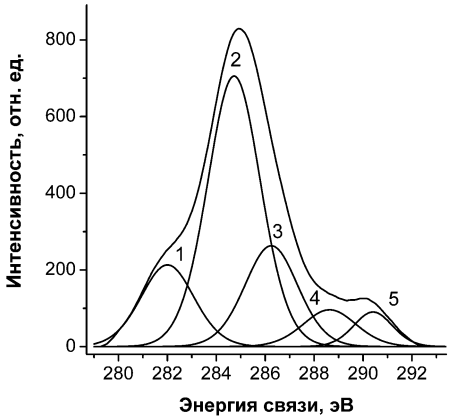


Рис. 8. Линия C 1s: 1 – 282 эВ Al–C_{60}; 2 – 284,7 эВ C_{70}; 3 – 286,2 эВ углерод в состоянии sp^3-гибридизации; 4 – 288,6 эВ, C=O; 5 – 290,4 эВ C–O–C

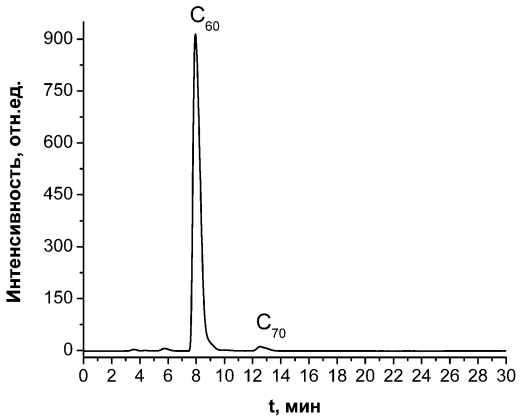


Рис. 9. Хроматограмма фракции фуллерена C_{60}, время выхода 7,9 мин

Из данных фотоэлектронной спектроскопии следует, что в полученном порошке присутствуют соединения со связями алюминия с C_{60}, C–C (C_{60}), C = O, аморфный углерод, C–O–C (рис. 8).

Полученный сорбент был испытан в качестве стационарной фазы для жидкостного хроматографического разделения фуллереновой смеси. В качестве элюента была использована смесь толуола и гексана в соотношении 2 : 8. В результате разделения получены две фракции, которые были проанализированы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе Agilent Technologies 1200 Series.

Первая фракция была выделена с содержанием C_{60} 98 %, (рис. 9). Вторая фракция была выделена с содержанием C_{70} 70 %.

Заключение

Таким образом, на примере Al_2O_3 показано, что на оксиды металлов можно наносить углеродное покрытие непосредственно в плазме, содержащей природный газ. Углерод при таком нанесении находится в аморфном состоянии, а частицы оксида принимают сферическую форму, и их структура меняется. Также показано, что возможно нанесение углерода и в виде раствора фуллеренов с последующей термической обработкой. Для получения углеродной оболочки на поверхности Al_2O_3 температура отжига 800 °C и время не менее 20 мин. Такой способ не изменяет структуру оксида. Если при плазменном нанесении, по данным КР-спектроскопии и рентгенофазового анализа, углерод полностью находится в аморфном состоянии, то при термическом отжиге нанесенных фуллеренов часть фуллеренов не разрушается. Показано, что при использовании покрытого углеродом Al_2O_3 в качестве неподвижной фазы при разделении фуллереновой смеси методом жидкостной колоночной хроматографии за одну ступень можно выделять C_{60} чистотой 98 %. В дальнейшем мы планируем провести такие же исследования и для Al_2O_3, покрытого углеродом плазменным методом.

Работа выполнена при частичной поддержке Междисциплинарного интеграционного проекта НАН Беларусии и СО РАН № 24.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чурилов Г. Н. Фуллерены: Синтез и теория образования / Г. Н. Чурилов, Н. В. Булина, А. С. Федоров; – Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2007. – 227 с.

2. Krätschmer W, Lamb LD, Fostiropoulos K, Huffman DR. Solid C_{60}: a new form of carbon. Nature 1990; 347:354–8.

3. Чурилов Г. Н. Способ синтеза фуллереновой смеси в плазме при атмосферном давлении // Патент RU 2320536 C2, 27.03.2008. МПК C01B31/00, B82B3/00.

4. Чурилов Г. Н., Внукова Н. Г., Лопатин В. А. Устройство для подачи порошковых проб в спектральном анализе // Патент RU 2229700 C2, 27.05.2004. МКИ G01N21/67.

РАЗДЕЛ XI

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ И ТЕНДЕНЦИИ ИНЖЕНЕРНОГО ОБРАЗОВАНИЯ В РОССИИ И ЗА РУБЕЖОМ

ИНТЕГРАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

Э. Г. Скибицкий

Сибирская академия финансов и банковского дела, г. Новосибирск, Россия

В концепции долгосрочного социально-экономического развития Российской Федерации на период до 2020 года повышение качества высшего профессионального образования подразумевает решение приоритетных задач, среди которых – ориентация на фундаментализацию и непрерывное образование, максимальное удовлетворение образовательных потребностей человека и запросов изменяющегося рынка труда. Это, в свою очередь, потребовало перемены целей и смыслов образования. Кроме того, современная гуманистическая концепция образования ставит перед всеми учебными дисциплинами три основные цели: раскрыть основы науки; систематизировать и обобщить знания, умения и навыки; способствовать выявлению и развитию способностей обучающихся через реализацию первых двух целевых установок. Для выполнения обозначенных выше целей современное образование нуждается в разработке новой методологии, основанной на интеграционных процессах, в которых объектом исследования становятся все звенья образовательной системы в их взаимодействии с социумом.

Под интеграционными процессами понимается совокупность последовательных действий, направленных на объединение отдельных информационно-образовательных сред в единое проблемное поле с целью подготовки компетентных специалистов в различных областях знаний. Интеграционные процессы в образовании базируются на современных достижениях в области науки, культуры, техники и производства.

Исследования показывают, что успешное осуществление интеграционных процессов в системе высшего профессионального образования возможно при использовании системного, интегративного, синергетического и акмеологического подходов, которые обеспечат активное вовлечение студентов в педагогический процесс, ориентированный на результат и установку на получение новых знаний, самореализацию и саморазвитие на протяжении всей жизни (рис. 1)

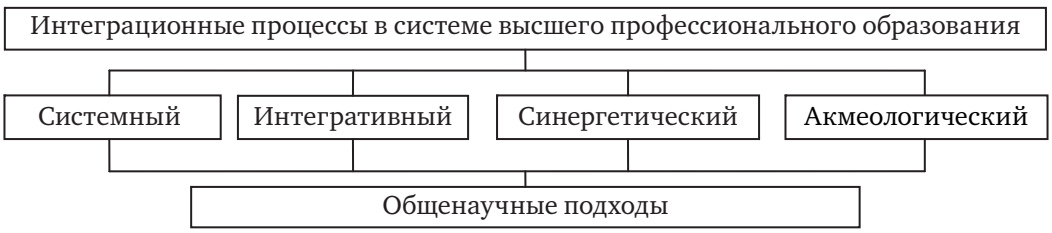


Рис. 1. Общенаучные подходы

Системный подход к образованию делает принципы целостности и интегративности основополагающими при разработке его методологических основ. Современное развитие образования как системы реализуется через системные знания, необходимые для выработки целостного, системного мышления. Эти знания могут быть получены на основе интеграции циклов учебных дисциплин: гуманитарных, социальных, экономических, математических, естественнонаучных и профессиональных, которые должны быть ориентированы на мировой уровень развития науки. Такой подход предполагает многомерность и единство образования, одновременное и равновесное функционирование трех его компонентов – обучения, воспитания и развития – в их взаимосвязи и взаимообусловленности. Кроме того, при прогнозировании развития высшего профессионального образования следует опираться на принцип взаимодополняемости естественнонаучной методологической традиции и социогуманитарных способов познания.

Интегративный подход – определенная совокупность парадигм, синтагм и прагматики, используемая при построении многоуровневой системы профессиональной подготовки специалистов. Разработка и развитие интегративных подходов возможны на основе выявления факторов, оказывающих влияние унифицированного характера на проектирование и применение интеграционных процессов в системе высшего профессионального образования. Современное образование, основанное на интеграции различных методов и разных наук, способствует целостному осознанию мира и приросту креативности потенциала личности студента.

В основе методологии междисциплинарного знания лежит главенство интегративных, синтезирующих тенденций. Такой подход способствует восстановлению целостных представлений о картине мира как единого процесса. Интеграция знаний на основе междисциплинарных связей дает возможность охватить как линейные связи по горизонтали, так и точечные по вертикали, уловить не только последовательность, но и одновременность этих связей и воссоздать на новом, более высоком уровне, целостное видение любых проблем, ситуаций, явлений во всей полноте многогранности, многоаспектности.

Синергетический подход к образованию предполагает разработку вариативных интегрированных технологий, основополагающими принципами которых будут интеграция и творческое развитие личности студента. В синергетический подход к образованию органично вписывается метод системного анализа – логически обоснованное исследование проблемы и использование соответствующих методов ее решения, которые могут быть разработаны в рамках других наук. Системный анализ можно расценивать как инструментарий для рационального овладения знаниями, постижения их природы, способов их запоминания и систематизирования, осмысления новых знаний, понимания системных связей.

Сегодня в системе высшего профессионального образования, ориентированного на дисциплинарное изучение и блочное построение дисциплин, трудно создать у студентов современное целостное представление о науке. Для решения этой задачи сторонники синергетического подхода предлагают: разработку интегрированных технологий, замкнутых на глобальные проблемы современности; изучение комплексных дисциплин, например, таких как «Основы экономических и правовых знаний», «Развитие природы и общества» и др.; выделение антропологического, аксиологического и эргономического императива в структуре интегрированных технологий.

По мнению исследователей, синергетическое представление о развитии человека, природы, техносферы и общества необходимо как можно полнее использовать в современном высшем профессиональном образовании, так как оно способствует формированию системного знания, которое характеризуется наличием в сознании человека структурно-функциональных связей между разнородными элементами знаний.

Акмеологический подход позволяет учитывать процессы, закономерности, механизмы, факторы и условия саморазвития и самосовершенствования студента на основе оптимального выбора методов, приемов и средств, обеспечивающих достижение им наивысших результатов в физическом, духовно-нравственном и личностно-профессиональном развитии. Личностно-профессиональное развитие – процесс развития личности, ориентированной на высокий уровень профессионализма и профессиональных достижений, осуществляемый с помощью обучения и саморазвития в процессе профессиональной деятельности и профессиональных взаимодействий. Оно должно иметь прогрессивный характер. При реализации акмеологического подхода используются принципы комплексности, системности, субъекта, детерминизма, социальной детерминации личности, принципы развития, гуманизации и др.

Комплексное применение названных выше общенаучных подходов при осуществлении интеграционных процессов обеспечит взаимосвязь различных аспектов в системе высшего профессионального образования и позволит рассматривать обучение в вузе как технологический процесс, в котором развитие студента строится не от обучения к учению, а, наоборот, от студента к определению педагогических воздействий, способствующих его воспитанию и развитию.

На основе изучения работ по проблеме интеграционных процессов в вузе нами определена позиция в отношении определения базовых понятий «интеграция», «интегрированные знания», «интегрированная информационно-образовательная среда»,

«интегрированное предметное средство», «интегрированная технология», «интегрированный курс», «система интегрированных курсов».

Несмотря на широкое употребление, термин «интеграция» не имеет четкого и однозначного определения. Изучение литературы показало, что «интеграция» – процесс, в котором соединяются части, создается целостность, восстанавливается единство, связываются различные части и функции в единое целое, создается новое концентрированное состояние, осуществляются движение, развитие сложного объекта к более целостному сохранению.

В основе интеграции разных уровней положены разные характеристики общности: социально-экономическая, научная, дидактико-методическая и психофизиологическая. Социально-экономическая общность учитывает как социальные, так и экономические интересы личности; научная исследует закономерности технологических процессов; дидактико-методическая – содержание учебных дисциплин, методов, средств и организационных форм обучения и практическую деятельность; психофизиологическая – индивидуально-типологические особенности личности и физиологические данные для успешного выполнения различных видов деятельности.

Интеграционная взаимосвязь учебных дисциплин осуществляется на трех основных уровнях: целостности, дидактического синтеза и межпредметных связей. В нашем исследовании рассматривается уровень междисциплинарных связей гуманитарных, социальных и экономических; математических и естественнонаучных; профессиональных циклов учебных дисциплин. Интегрирующим фактором являются проблемы, связанные с решением учебно-профессиональных задач в современной образовательной практике высшей профессиональной школы. Их содержание отражает способы решения, которыми необходимо овладеть специалисту в рамках будущей профессиональной подготовки.

Успешность решения задач профессиональной подготовки специалистов достигается на основе создания интегрированной информационно-образовательной среды, включающей в себя интегрированные предметные средства, обеспечивающие формирование интегрированных знаний и целенаправленную профессиональную подготовку специалистов.

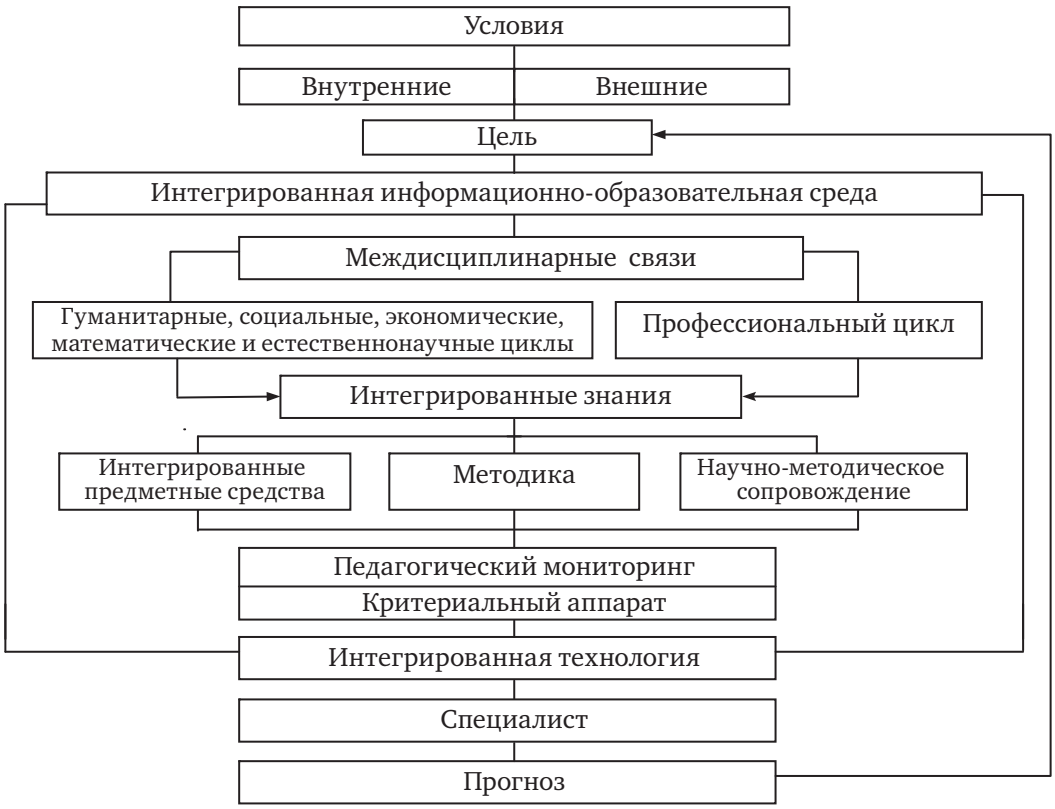


Рис. 2. Модель интегрированной технологии

Термин «интегрированные знания» применительно к содержанию высшего профессионального образования трактуется как объединение в допустимых пределах на каждом этапе подготовки специалистов обобщенных понятий, являющихся основой для формирования системных знаний, в которых фиксируется сущность результатов конкретной практической деятельности будущего специалиста.

Исследователями предлагается два направления формирования интегративного познания. К первому направлению относится интеграция науки и образования. Сегодня она рассматривается в качестве ключевого фактора перехода системы высшего профессионального образования на инновационный путь развития и построения инновационной модели обучения, обеспечивающей подготовку студента как профессионала, личности, так и гражданина своей страны.

Второе направление включает разработку интегрированных технологий по различным областям знаний (рис. 2). Они определяются нами как технологии, учитывающие требования социального заказа и разработанные на основе системно-деятельностного, интегративно-развивающего, индивидуально-дифференцированого, контекстно-модельного и акмеологического подходов, и настраиваемые на индивидуально-типологические особенности и интеллектуальные возможности участников педагогического процесса, а также располагаемые материально-техническими, финансовыми и интеллектуальными средствами образовательной системы.

Основными структурными компонентами модели технологии являются: интегрированные предметные средства; методика формирования профессиональных и личностных качеств студента; научно-методическое сопровождение, педагогический мониторинг и критериальный аппарат.

Интегрированный курс – целостная информационно-образовательная среда, обеспечивающая подготовку компетентных специалистов различного профиля. Процессуальные характеристики представления интегрированных курсов зависят от характера их содержания и дидактических целей. Но в любом случае взаимопроникновение, взаимодополнение и интеграция гуманитарных, социальных, экономических, математических, естественнонаучных и профессиональных циклов учебных дисциплин должны основываться на взаимодействии природы, человека, общества и многообразии форм человеческого знания.

Система интегрированных курсов – совокупность курсов, объединенных единой целью, принципами построения содержания, формами творческой деятельности и др. Она дополняет типовой учебный план специальностей и может быть включена в педагогический процесс за счет часов, отведенных на дисциплину по выбору. Кроме того, можно сделать интегрированными традиционно существующие дисциплины. Так, например, в дисциплину «Введение в специальность» можно включить гуманитарную и фундаментальную составляющие (естественнонаучный, психологический, аксиологический и социологический аспекты), которые помогут адаптации первокурсников и сформируют у них навыки контекстного осмысления будущей профессии и своего места в ней.

Методика формирования профессиональных и личностных качеств студента включает описание конкретных методов, средств и организационных форм педагогической деятельности при использовании интегрированной технологии. Она состоит из взаимосвязанных мотивационно-целевого, предметно-содержательного, организационно-процессуального, контрольно-корректировочного и рефлексивно-прогностического компонентов.

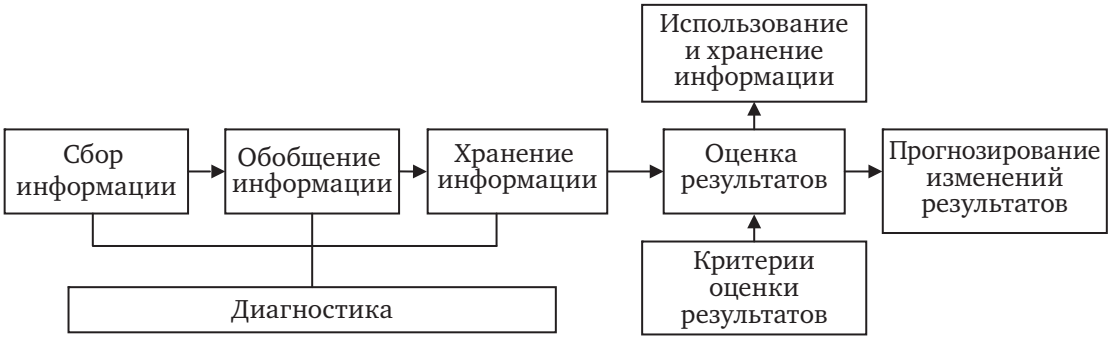


Рис. 3. Педагогический мониторинг

Педагогический мониторинг – системная диагностика качественных и количественных характеристик обучения (преподавания и учения) и тенденции его развития, включая цели, содержание, методы, средства, организационные формы и оптимальные условия применения. Применение мониторинга в структуре интегрированной технологии позволяет управлять процессом обучения (рис. 3).

Для осуществления мониторинга используется критериальный аппарат интегрированной технологии – система оценок ее педагогической полезности (целесообразность и эффективность) при профессиональной подготовке специалистов. Он включает в себя показатели, позволяющие оценивать уровень развития студентов в той или иной области знаний, а также внутреннюю полезность самой технологии (качество подбора, структурирования и представления содержательной учебной информации, оптимальный выбор методов, средств и организационных форм обучения и др.). Критериальный аппарат определяется методом экспертных оценок.

Научно-методическое сопровождение интегрированной технологии предназначено для управления процессом обучения. Оно состоит из методических рекомендаций педагогу и инструкций студентам по работе с интегрированной технологией. Кроме того, оно включает различные дидактические материалы (учебно-методические и справочные материалы, учебники, глоссарий и др.), компьютерную поддержку и др.

Разработка интегрированных технологий связана с процессами прогнозирования, моделирования, проектирования, конструирования, апробации, внедрения и научно-методического сопровождения. При создании интегрированной технологии ее следует рассматривать как составную часть информационно-образовательной среды учебного заведения. Кроме того, предполагается серьезная подготовительная работа, требующая дополнительных финансовых, материальных и интеллектуальных затрат, а также выполнения комплекса организационно-педагогических условий.

Важную роль при разработке интегрированной технологии играет выбор системообразующего фактора, который способен объединить все компоненты, входящие в структуру технологии, в единое целое (единство закономерно расположенных и находящихся во взаимной связи частей), целенаправить их и стимулировать развитие. Системообразующий компонент определяется через противоречия, которыми пронизана вся практика процесса профессиональной подготовки специалистов. В нашем исследовании таким системообразующим фактором является разработка интегрированной технологии с учетом комплекса специфических требований, которые бы способствовали формированию системных знаний и приемов целенаправленной и продуктивной самообразовательной деятельности студентов.

При разработке интегрированных технологий целесообразно придерживаться основных общесистемных принципов, конкретизированных применительно к процессу обучения на основе современных теоретических достижений в области педагогики, дидактики, методики, психологии, эргономики, информатики и других наук. К числу таких принципов, обеспечивающих реализацию остальных, относятся:

Рис. 4. Принципы построения интегрированных технологий

целеустремленность, организованность, динамичность, целостность, гибкость, открытость, самодостаточность, воспроизводимость, технологичность, реализуемость, системность, интеграция, активность и самостоятельность, целесообразность, гарантированность результатов учебной деятельности, профессиональная направленность знаний, адаптивность (рис. 4).

Все указанные выше принципы взаимосвязаны и взаимообусловлены и представляют собой единую систему, функционирование которой способствует разработке педагогически полезной интегрированной технологии по любой области знаний. В основу выделения вышеназванных принципов положены педагогические теории и концепции активизации интеллектуально-эмоционального взаимодействия участников педагогического процесса в условиях интеграционных процессов.

Системообразующим в этой системе является принцип интеграции. Этому принципу подчиняются все остальные принципы. Они связаны между собой логикой разработки интегрированной технологии, отвечающей целям, задачам и специфике протекания процесса обучения в интеграционном режиме.

Разработка моделей интегрированных технологий должна производиться с учетом принятых соглашений о единой терминологии и критериях структуризации содержательной учебной информации, общих элементах дизайна, единообразной методике использования в педагогическом процессе, едином подходе в пользовательском документировании технических и методических приемов работы с конкретной интегрированной технологией и других соглашений.

ИННОВАЦИОННЫЕ АСПЕКТЫ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ В ЗАРУБЕЖНЫХ ИНЖЕНЕРНЫХ ВУЗАХ

Н. М. Эдвардс

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Изменения в образовательной деятельности инженерных вузов проходят под влиянием ряда факторов, включая требования работодателей, правительственные инициативы и попытки преподавателей университетов соответствовать меняющимся потребностям студентов и информационной динамике самого предмета, применять новые технологии, доступные для обучения. Вовлечение российского инженерного вуза в процессы Болонского соглашения значительно меняет инженерное образование и структурно, и содержательно: модернизация образования основывается не только и не столько на организационных нововведениях, сколько на изменениях по существу – в содержании и технологиях подготовки будущих инженеров, в проведении научных исследований, что позволяет говорить об инновационных аспектах образовательной деятельности [1].

Инновации в содержании инженерных образовательных программ

Опыт изучения зарубежных программ магистерской (Мастер, MSc.) и докторской (аспирантской, PhD) инженерной подготовки в крупных университетах мира свидетельствует о включении в содержание программ обязательных или элективных курсов, формирующих инфраструктурные навыки профессиональной деятельности [1, 2, 3]. Это комбинация общенаучных, инструментальных, коммуникативных, и организационно-управленческих компетенций, помогающих наиболее продуктивно организовать профессиональную деятельность и инфраструктуру профессиональной коммуникации, например:

- уверенная ориентация в мировой профессиональной информационной среде;
- адаптация к профессиональным изменениям;
- активное владение иностранным языком для профессиональных целей;
- гибкость и готовность к новым направлениям и формам профессиональной деятельности, к принятию международной профессиональной этики и других горизонтальных аспектов сотрудничества, и т.д.

Набор таких компетенций обусловлен не только профилем подготовки, но и изменениями профессиональной среды и требует гибкого подхода в его структуре и методах формирования. Однако, если обязательное содержание профессиональной подготовки обычно не вызывает вопросов у образовательных менеджеров соответствующих направлений, то проблема овладения инфраструктурными, сопутствующими навыками стоит сегодня остро на повестке дня не только для российских вузов. Варианты решений варьируются от университета к университету в зависимости от региональных миссий и национальных приоритетов.

В табл. 1 приведены примеры новых дисциплин, введенных за последние годы в программы подготовки инженеров как элективные и «расширяющие» основные образовательные блоки дисциплин. Таким образом, образовательная деятельность в этих вузах сориентирована на формирование новейших инфраструктурных навыков инженерной деятельности, выполняя адаптивную и комплементарную функцию системы образования.

Обратим внимание на большое количество дисциплин по инновациям, интеллектуальной собственности и управлению проектами. Для всех, даже англоязычных стран, отмечаем внимание к английскому языку в сфере профессиональной (особенно письменной) коммуникации. Сформированные посредством таких дисциплин навыки позволяют говорить о способности инженеров к интеграции в мировые профессиональные сообщества, установлению и поддержке профессиональных контактов с партнерами, к оценке своей профессиональной компетентности в глобальном контексте, к осуществлению проектной деятельности.

Таблица 1

Курсы дисциплин, формирующие инфраструктурные навыки инженерной деятельности в программах бакалавриата и магистратуры некоторых университетов

Европа	Америка (США и Канада)	Сингапур, Япония
Университет Дублина, Ирландия: Навыки технических коммуникаций; Управление научными процессами. ***Университет Сандерленда, Великобритания:*** Управление проектом ***Университет Кембриджа, Великобритания:*** Этика и управление партнерством; Устойчивое развитие и финансы. ***Технический университет Тампере, Финляндия:*** Научный письменный английский язык. ***Университет Глазго, Шотландия:*** Управленческий и организационный контекст; Начальное законодательство для инженера; Научная и общая коммуникация; Навыки инженерной карьеры; Управленческая креативность и инновации; Управление проектом; Бизнес-план. ***Бременский университет Якобса, Германия:*** Управление качеством и мероприятия по охране и рациональному использованию окружающей среды; Академические профессиональные навыки; Управляемый производственный проект. ***Имперский колледж Лондона, Великобритания:*** Конструкторские инновации и создание новых предприятий; Этика в инжиниринге.	***Университет Калифорнии, Беркли, США:*** Общение и профессионализм; Стратегическое управление технологиями; Законодательство в профессиональных областях; Межкультурные перемены; Гендерные вопросы, культура и технологии; Речевые коммуникации; Инженерная документация; Интеллектуальная собственность. ***Университет Ватерлоо, Канада:*** Мир и урегулирование конфликтов; Интеллектуальная собственность; Оценка потребностей и расчеты в профессиональной области; Коммуникация с помощью компьютера; Законодательство по защите интеллектуальной собственности в профессиональной области; Экономика, стратегия и политика в профессиональной области; Стратегическое управление технологиями; Законоведение для профессионального инженера; Общение и профессионализм в инжиниринге; Общество, технологии и ценности. ***Массачусетский университет, США:*** Инженерный письменный английский язык. ***Высшая горная школа в Колорадо, США*** Природа и человеческие ценности; Коммуникация; Вводный курс по инженерной практике (EPICS); Изобретения, патентование, лицензирование.	***Национальный университет Сингапура:*** Оценка академической аргументации – коммуникация на английском языке; Понимание глобализации; Исследовательские проблемы; Системный подход в управлении проектами; Управление техническими инновациями; Инновации и управление услугами; Человеческие факторы в инжиниринге и проектировании; Инженерные исследовательские методологии; Управление проектами; Управление технологиями; Программы инноваций. ***Технологический институт Токио, Япония:*** Устойчивое развитие и методы системного управления; Техническое управление в целях устойчивого инжиниринга; Технологии устойчивого инжиниринга. ***Киотский университет, Япония:*** Английский язык в инженерных науках; Инженерная этика. ***Институт науки и технологий в Окинаве, Япония:*** Английский язык для исследований и в технологиях; Новые и появляющиеся технологии. ***Университет науки в Токио, Япония:*** Введение в интеллектуальную собственность; Теория базового инжиниринга как карьеры; Информация и профессии.

Инновации в организации инженерного образования

Интернационализация высшего образования, утвердившаяся в странах Европы и США посредством активного экспорта образовательных услуг и практики международных академических обменов, способствует формированию навыков межкультурной коммуникации и этики совместной профессиональной деятельности, а проектный подход в обучении студентов через практическую и исследовательскую деятельность формирует навыки целевой проектной деятельности. Здесь российское образование пока значительно отстает от европейского и американского по ряду причин экономического и образовательного характера (недостаточное финансирование программ обмена, в том числе самих преподавателей вузов, слабая языковая подготовленность, несовпадение образовательных уровней и содержания программ и т. д.). Например, интернационализация образования находит отражение в составе учащихся университета, т.е. в его контингенте, и формирует соответствующие коммуникативные и организационно-управленческие компетенции будущих инженеров еще в стенах университета. В табл. 2 представлены данные по составу контингента иностранных обучаемых в процентном отношении к общему количеству обучаемых по программам высшего образования в России, Европе и США в 2009 году.

Таблица 2

Контингент (доля) иностранных обучаемых в послевузовской системе образования некоторых стран в 2009 году

Россия	Страны ЕС	США
1,4%	6,5%	3,5%

Из табл. 2 очевидно, что и в европейских, и в американских университетах имеет место международная ориентация подготовки кадров как фактор развития конкурентных преимуществ высшего образования [4]. Следовательно, у будущего европейского или американского инженера соответствующие компетенции формируются естественным образом в силу многонациональной структуры контингента студентов и существенного количества групповых проектов, предусмотренных образовательными программами.

Анализ программ инженерного образования крупных университетов Европы, США, Канады, Японии и Сингапура (табл. 1) позволяет говорить о многочисленных вариациях привычных форм учебного процесса. Помимо лекций, семинаров, практических и лабораторных работ, аудиторные занятия и индивидуальные задания студентов в этих вузах организованы и представлены в учебных программах в форме дебатов-обсуждений новых научных книг и статей, самостоятельного чтения заданных списков литературы, самостоятельного поиска и изучения литературы по заданной проблеме, изучения проблемы при консультировании руководителя-советника, интерактивного взаимодействия «студент–преподаватель» с поддержкой по электронной почте, тематических блогов преподавателей на сайте университета, мини-проектов, дискуссионных сессий, лабораторных сессий, тьюториалов, выполнения заданий, презентаций и промежуточных отчеты по проектам, обучения на конкретных примерах, проектирования в режиме on-line, работы над итоговым конструкторским проектом и др. При любых организационных формах обучения общение студента с преподавателем и руководителем проекта гарантировано расписанием.

На примере Технологического университета Тампере, Финляндия, рассмотрим передовой опыт организации новых форм обучения, обеспечивающих благоприятные условия для студентов и преподавателей [5]. Кроме традиционных методов обучения финские преподаватели применяют эффективные технологии обучения и обучающие онлайн-платформы, видео-обучение, виртуальные среды и новейшие технологические устройства, помогающие студентам достигать проектируемых результатов обучения, определенных программой в компетентностном выражении. В университет регулярно приглашаются визит-преподаватели и визит-профессоры как представители отраслей из международных и отечественных корпораций. Представляем наиболее продуктивные, по мнению образовательных менеджеров университета, формы.

1. Обучение на практике (Learning by doing): эта форма обучения основана на практическом подходе и предполагает активность студентов во время аудиторных занятий, индивидуально и в составе небольших групп, в решении практических профессиональных проблем.

2. Проектный подход: групповая работа является популярным методом обучения в Технологическом университете Тампере. Работа в группе требует умений и навыков, которые также необходимы в трудовой жизни – навыки общения, совместного обучения, мозговой штурм и принятие ответственности за общее задание. Кроме того, работа с другими формирует умения слушать, делиться опытом и знаниями, помогать другим и отстаивать собственную позицию и уважать различные мнения. Такой подход учит студентов распределять нагрузки равномерно путем деления задания на более мелкие задачи для каждого члена группы. Групповая работа является эффективным способом объединить студентов в международный коллектив.

3. Новый завод Demola: Технологический университет Тампере установил сотрудничество с новым заводом Demola в образовательных целях. Иностранные студенты университета также вовлечены в ряд успешных проектов совместно с заводом Demola и получают кредиты за работу. Demola является функциональной и международно-признанной открытой платформой инноваций для студентов и компаний. На заводе Demola студенты имеют возможность разрабатывать демо-концепции продуктов и услуг совместно с компаниями и создавать новые решения реальных проблем. Завод Demola инспирирует атмосферу творческого сотрудничества и созидания, новые формы обучения студентов и переподготовки специалистов из различных вузов и организаций. Компании представляют свои проектные идеи для реализации студенческими коллективами, а завод Demola предлагает инструментарий и базу для совместной реализации найденных решений.

4. Сотрудничество: Научный парк Hermia Science Park находится в пределах университета. Он является техническим центром, узлом небольших стартап-фирм и более крупных международных компаний, постоянно сотрудничающих с университетом. Всего в Hermia Science Park зарегистрировано около 150 компаний и признанных на международных рынках научных организаций. Поэтому многие студенты имеют уникальные возможности установить контакты с этими компаниями в процессе их посещения как часть задания по курсу дисциплины или в процессе разработки мини-проектов, магистерской диссертации, инициированных этими компаниями.

Заключения

В процессе обучения студенты инженерных специальностей готовятся не только к функционированию как профессионалы по своему направлению, но к взаимодействиям с коллегами из других стран и специальностей; к организации профессиональной деятельности с помощью сформированных инфраструктурных навыков. Наряду с присуждением академической степени бакалавра или магистра в области достигаются компетенции:

- в использовании английского языка, связей и навыков сотрудничества в профессиональной жизни и их применения в профессиональной деятельности в международной и мультикультурной среде;
- для работы на экспертных, разработческих и руководящих должностях в области специализации с профессиональной и этической ответственностью в решении задач;
- для профессионального участия в общественной дискуссии, относящейся к соответствующей области;
- для продолжения образования и самообразования со способностью определить необходимость в дополнительных знаниях.

Методики обучения включают непрерывную оценку знаний и практикуют гибкий подход в инновационных формах обучения, закрепленных в учебных программах дисциплин. Все более популярными становятся групповые, проектные формы работы. Они опираются на интенсивную коммуникативную и рефлексивную деятельность, что формирует умение работать в команде, развитие коммуникационных навыков в профессиональной области – устных и письменных. Присваивание академической степени исключает «случайность» итоговой защиты, так как оценка осуществляется

с учетом результатов текущего контроля, экзаменов, качества презентации и письменной выпускной работы в целом. Результаты обучения и содержание дисциплин формулируются в компетентностном выражении и описываются как интегральная характеристика, сочетающая понимание, знания и формируемые навыки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Инновационные процессы в техническом образовании России и за рубежом: моногр. / Перфильев Ю. С., Эдвардс Н. М., Уваров А. Ф. и др. под общ. ред. проф. Ю. С. Перфильева. – Томск: Изд-во Томск. гос. ун-та систем упр. и радиоэлектроники, 2010. – 528 с.

2. Традиции и тенденции развития зарубежного высшего образования и перспективы взаимодействия с российской высшей школой: моногр. / Ю. С. Перфильев, А. П. Суржиков, Н. М. Эдвардс, В. Т. Федин и др. Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 588 с.

3. Основные направления инновационной деятельности в зарубежной и отечественной высшей школе: Моногр. / Ю. С. Перфильев, А. Ф. Уваров, Н. М. Эдвардс, С. М. Зильберман, под общ. ред. проф. Ю. С. Перфильева. – Томск: Изд-во Томск. гос. ун-та систем упр. и радиоэлектроники, 2012. – 304 с.

4. UNESCO Institute for Statistics. Global Education Digest 2011. Comparing Education Statistics Across the World/ Tertiaty Education / ISCED 5 and 6 / Internationally mobile students by host country and region of origin. UNESCO-UIS 2011. Table 11, pp. 190–191.

5. http://www.tut.fi/admissions/studies/studying-at-tut/teaching.

РАЗДЕЛ XI

НОВОСТИ НАУКИ И ТЕХНИКИ

СОЗДАНИЕ ИНЖИНИРИНГОВЫХ КОМПАНИЙ В ГОРНОДОБЫВАЮЩЕЙ ОТРАСЛИ РОССИИ КАК ОСНОВА ЕЕ РАЗВИТИЯ

С. В. Иванов

ОАО «Сибцветметниипроект», г. Красноярск, Россия

Рассматриваются основные тенденции в мировой горнодобывающей промышленности, анализируется современное состояние горнодобывающей отрасли России, определяются факторы, сдерживающие ее развитие и причины их возникновения. Предлагаются решения по развитию инжиниринговой деятельности в отрасли на примере опыта работы вновь создаваемой инжиниринговой компании.

Согласно исследованиям аналитиков [1], глобальные тенденции в сфере мировой экономики привели к значительным изменениям ситуации в горнодобывающей отрасли, основной движущей силой в которой становится рост спроса на продукцию со стороны динамично развивающихся рынков (Китай, Индия, Сингапур, Южная Корея). Именно удовлетворение спроса становится первостепенной, самой серьезной задачей отрасли. В связи с этим горнодобывающая промышленность оказывается в центре все более пристального внимания со стороны государственных органов, потребителей ее продукции и других самых разных и весьма многочисленных заинтересованных сторон. Горнодобывающие компании мира предпринимают решительные действия по реализации крупных инвестиционных проектов, повышают объемы капвложений, увеличивают количество и стоимость совершаемых сделок.

Несмотря на то, что такое смещение равновесия в отрасли играет явно положительную роль для ее развития, эксперты оценивают складывающуюся ситуацию как достаточно сложную ввиду все большего влияния сдерживающих факторов. Сложность ситуации объясняется, прежде всего, ухудшением качества запасов полезных ископаемых, обусловливающим необходимость освоения месторождений в отдаленных, труднодоступных географических районах и политически нестабильных и/или экономически неразвитых регионах. В связи с этим, компании отрасли сталкиваются с такими проблемами, как нехватка квалифицированных кадров, сложности с управлением процессами проектирования, строительства и эксплуатации горнодобывающих предприятий, длительный период подготовки к освоению месторождений, и, как следствие, систематическое увеличение издержек.

Глобальные тенденции мировой горнодобывающей отрасли отражаются и на российской действительности. Россия является абсолютным лидером среди горнодобывающих государств по числу добываемых минеральных продуктов. Добыча полезных ископаемых является основой экономики в семи субъектах Российской Федерации, два из которых (Ханты-Мансийский и Ямало-Ненецкий автономные округи) определяют все макроэкономические показатели страны. Доля отечественной горнодобывающей промышленности в мировом производстве занимает третье место после США и Китая. Тем не менее, динамику ухудшения минерально-сырьевой базы отмечают и российские горнопромышленники: снижается качество добываемых полезных ископаемых, истощаются осваиваемые месторождения. Россия подошла к очередному этапу активного освоения новых сырьевых районов и выхода на новый качественный уровень развития горнодобывающей отрасли: оптимизируется ее структура, реализуются масштабные программы федерального значения по освоению новых месторождений, существующие предприятия увеличивают и модернизируют имеющиеся мощности. В таких условиях значительно повышается уровень требований к качеству и эффективности работы не только горнодобывающих предприятий, но и, прежде всего, компаний, специализирующихся на их создании. Причем именно этим компаниям приходится сталкиваться с наибольшим количеством сложностей в своей работе. И причины этому нужно искать не только в пробелах российского горного законодательства, в несовершенстве системы налогообложения

и недостаточной государственной поддержке горно-металлургического комплекса, но и в исторических особенностях развития отрасли.

На западе разработкой месторождений полезных ископаемых традиционно занимаются инжиниринговые компании. При этом сфера инжиниринга, в которую включены проектные, изыскательские, консультационные и другие фирмы, образует целостную систему, связанную с инвестиционным циклом и представляющую собой сложный взаимосвязанный комплекс, аккумулирующий научно-исследовательский, технологический, изыскательский, проектный, экономический, экологический, организационно-управленческий и другие виды деятельности. Инжиниринговые компании в такой системе часто имеют холдинговую структуру, управляет которой головная компания, а ее подразделения находятся во многих странах мира. Это позволяет компании одновременно осуществлять несколько проектов в разных частях света и решать большой круг задач: разрабатывать технико-экономическое обоснование проекта, планировать финансовые потоки, обеспечивать финансирование, управлять проектом в целом или его частями, выполнять проектные работы, организовывать работу подрядчиков и поставщиков и т.д. При этом инжиниринговая компания обычно не занимается непосредственно строительством или поставкой оборудования, а осуществляет управление проектом, организует работу всех необходимых для реализации проекта фирм. Другими словами, в западной практике деятельность по освоению минерально-сырьевых ресурсов осуществляется специализированными профессиональными компаниями, которые берут на себя решение сложных научно-технических и организационно-экономических задач, связанных с комплексной разработкой месторождений. Сосредоточение всех инструментов управления процессами реализации проектов в одних руках дает возможность разрабатывать и применять инновационные подходы к организации инжиниринговой деятельности, направленные на решение выше обозначенных проблем горнодобывающей отрасли.

Понятия «инжиниринговые услуги» и «инжиниринговая компания» стали уже привычными и в российской действительности. И, хотя в России инженерное дело и управление инженерной деятельностью развивались путями, несколько отличающимися от общемировых, профессиональный, комплексный подход к освоению природных богатств для нас не нов. В период существования плановой экономики Советского Союза сфера деятельности, связанная с добычей и переработкой полезных ископаемых, также представляла собой целостную систему, включавшую в себя госструктуры, отвечавшие за планирование, финансирование и управление при освоении месторождений. Этими структурами были созданы планы стратегического развития, сквозное бюджетирование, единая система документооборота, единая система управления капитальными вложениями, обеспечивающая всестороннюю экспертизу технико-экономических обоснований, сетевые графики строительства и методы отбора ключевых кадров. Весь комплекс инжиниринговых услуг оказывали отраслевые проектные, изыскательские, научно-исследовательские институты, заводы-производители оборудования и строительно-монтажные тресты. Несмотря на всю громоздкость этой системы, представлявшей, по сути, одну огромную инжиниринговую компанию, результаты ее работы в целом были весьма впечатляющими – именно в период существования этой системы российская горнодобывающая промышленность достигла пика своего развития. Разрушение этой системы в начале 90-х годов прошлого столетия повлекло за собой исчезновение централизованного управления, разрыв устоявшихся связей между изыскательскими, научными, проектными и строительно-монтажными организациями, децентрализацию капитальных вложений, ведомственную и организационную раздробленность инжиниринговой и инвестиционной деятельности в целом. Горнодобывающая промышленность практически перестала упоминаться в качестве самостоятельной отрасли российской экономики.

Глобальные тенденции мировой экономики, характеризующиеся устойчивым ростом спроса на минеральное сырье, привели к тому, что горнодобывающая отрасль в России начала выходить из затяжной депрессии одной из первых. Организациям, некогда входившим в целостную систему по освоению минерально-сырьевых ресурсов, пришлось учиться работать в абсолютно новых, далеко не самых простых условиях. Многие из них, обратившись к зарубежному опыту, пришли к выводу, что создание инжиниринговых компаний, способных оказывать профессиональные услуги

по комплексному освоению месторождений – это путь возрождения не только отдельных организаций (составных частей некогда целой системы), но и путь возрождения отрасли в целом. В настоящее время на российском рынке оперируют несколько довольно крупных компаний, специализирующихся на оказании услуг по освоению рудных месторождений (ТОМС, Иргиредмет, Интегра, и др.) и позиционирующих себя как инжиниринговые. Многие другие компании, оперирующие в сфере добычи и переработки минерально-сырьевых ресурсов, имеют в своем составе инжиниринговые подразделения. Все это свидетельствует об актуальности инжиниринговой деятельности для российской горнодобывающей отрасли.

Таким образом, на развитие российской горнодобывающей отрасли оказывают влияние два вида факторов. С одной стороны, отрасль уже испытывает на себе влияние общемировых тенденций, связанных с ухудшением минерально-сырьевой базы. С другой стороны, после почти двадцатилетнего периода стагнации, отрасли еще только предстоит стать целостной системой с отрегулированными взаимоотношениями входящих в нее структур.

Ограничиваясь рамками данной статьи и учитывая сложность и неоднозначность вопроса, мы не будем подробно останавливаться на проблемах государственного регулирования деятельности инжиниринговых компаний. Это, скорее, вопрос для отдельного исследования и обсуждения. Попытаемся, однако, рассмотреть некоторые особенности функционирования инжиниринговых компаний в российской горно-металлургической отрасли, представив в качестве конкретного примера опыт работы института «Сибцветметниипроект» и созданной на его базе инжиниринговой компании «SET».

Основанный в 1949 году для разработки технологий добычи и переработки руд цветных металлов и проектирования горнорудных предприятий на территории Сибири и Дальнего Востока институт прошел достаточно сложный и, наверное, характерный для большинства подобных российских организаций путь. За более чем 60 лет успешной работы институтом было выполнено более 4000 проектов, накоплен огромный потенциал в области научных исследований, разработки технологий обогащения и переработки руд цветных, редких и драгоценных металлов. Как и многие другие организации отрасли, в 90-е годы, в условиях новых, незнакомых и далеко несовершенных экономических отношений в стране и практически полного отсутствия спроса на услуги проектных организаций, институт частично утратил былую силу: численность персонала сократилась в четыре раза, научная и технологическая база безнадежно отстала от времени. В 2005–2010 годах с возрождением спроса на освоение минерально-сырьевых ресурсов и с приходом новой управленческой команды институту удалось получить заказы на генеральное проектирование двух крупнейших горно-обогатительных комбинатов. Именно тогда перед нами остро встали вопросы, связанные с необходимостью освоения новых подходов к реализации комплексных проектов и обусловленные такими проблемами, как нехватка персонала необходимого уровня квалификации, устаревшие данные по месторождениям, отсутствие современной базы для проведения научных исследований и разработки новых технологий, отсутствие наработанных связей с субподрядчиками, практическое отсутствие службы заказчика и пр. Для решения этих вопросов нами был создан консорциум проектных организаций, объединивший более пятнадцати профильных проектных и исследовательских организаций. В рамках этого консорциума была создана единая информационная, юридическая и нормативная платформа, разработаны единые стандарты по оформлению проектной документации и регламенты по взаимодействию института и субподрядных организаций. Доказательством успешности работы объединения послужили резкое сокращение сроков реализации проектов и повышение качества выполненных работ.

Уже в процессе создания консорциума, в процессе поиска максимально эффективных решений возникших организационных, управленческих, финансовых и др. проблем, сравнивая собственный опыт с общемировыми подходами к организации деятельности по освоению минерально-сырьевых ресурсов, мы пришли к следующим выводам. Первое, для успешной реализации задач, поставленных в федеральных программах по освоению минерально-сырьевых ресурсов, реализуемых на территории Сибири, нам недостаточно объединить только проектные организации. Необходимо

создать компанию, способную оказывать весь комплекс инжиниринговых услуг по освоению месторождений полезных ископаемых. И второе, уже в процессе создания такой компании необходимо разработать собственную, отвечающую нашим потребностям и соответствующую настоящей ситуации в российской горнодобывающей отрасли методику управления инжиниринговой деятельностью в данной сфере.

Таким образом, нами была создана и в настоящее время активно развивается инжиниринговая компания «SET» (Siberian Engineering and Technologies). Компания специализируется на создании высокотехнологичных предприятий горно-металлургического комплекса, объектов их инфраструктуры и энергетики и выполняет полный комплекс работ по реализации проектов по освоению месторождений твердых полезных ископаемых: геологоразведочные работы, научные исследования, разработка технологий, проектные работы, поставка оборудования, строительно-монтажные и пуско-наладочные работы, сдача готового объекта «под ключ». В состав компании входят четыре основных подразделения – SET-геология, SET-наука, SET-проект, SET-строй – и вспомогательные службы, объединяющие эти подразделения единой информационной, юридической и нормативной платформой.

SET-геология обеспечивает комплексное изучение месторождений твердых полезных ископаемых, включая рельеф, геологическое строение, геоморфологические и гидрогеологические условия, геологические и инженерно-геологические процессы, изменение условий застроенных территорий.

SET-наука осуществляет научно-исследовательские работы в области обогащения полезных ископаемых и металлургии цветных, редких и благородных металлов. В состав SET-наука входит опытно-промышленная установка, предназначенная для проведения полупромышленных испытаний технологий обогащения и металлургических процессов различных типов моно- и полиметаллических руд, производительность по руде составляет до 50 кг/час. Установка построена по модульному принципу: имеет гибкую технологическую схему, что дает возможность проводить испытания технологических процессов обогащения и вскрытия мономинеральных, полиметаллических и золотосодержащих упорных руд.

SET-проект выполняет все виды предпроектных и проектных работ, а также обеспечивает сопровождение проекта при прохождении государственной экспертизы, выполняет функции авторского надзора за строительством.

SET-строй оказывает комплекс услуг по управлению строительными и строительно-монтажными работами, а также по подбору и поставке оборудования и обучению персонала.

Таким образом, деятельность компании включает в себя весь набор услуг по освоению новых месторождений и модернизации существующих производств. Именно такая специализация – комплексное управление проектами – в наибольшей степени востребована сейчас заказчиками, желающими поучить готовый объект «под ключ». Кроме того, целесообразность сосредоточения услуг комплексного инжиниринга в рамках одной компании обусловлена также тем, что практически любой объект – промышленный, энергетический, строительный – достаточно сложная, а зачастую и опасная система, требующая единства замысла и воплощения, а также единства ответственности за принятые технические решения. Создатель объекта, участвующий в его воплощении и эксплуатации, может проанализировать его достоинства и недостатки, аккумулировать практические знания в целях совершенствования объекта, его оптимизации по критерию «цена–качество».

Предоставление полного комплекса услуг требует высокого уровня компетенции ведущих специалистов, наличия современного программного обеспечения, отлаженной системы управления проектами, которые дают компании возможность привлекать большое количество субподрядных организаций для выполнения отдельных разделов рабочей документации. В условиях современного рынка просто реализовывать решение, необходимое заказчику, уже недостаточно. Это необходимо делать экономически эффективно, ориентируясь на достижение необходимой конкурентоспособности. Поэтому вопросы экономики и организации бизнес-процессов, применения современных систем управления и информационных технологий, постановки регулярного менеджмента также значимы в инжиниринге, как и технологическая сторона дела.

Развитие инжиниринговой компании SET строится на внедрении современных технологий проектирования и управления. А именно: система бережливого проектирования (взаимосвязь подсистем: квалифицированный персонал, инструменты и технологии, процессы), «умный» промышленный комплекс (программно-аппаратная платформа для моделирования, исследования и проектирования промышленных комплексов по освоению месторождений минерального сырья, а также выполнение конкретных заказных работ на стадиях ТЭО, П, РД), энергосберегающие технологии, комплексное 3D-моделирование и др.

Применение предлагаемой комплексной системы при выполнении проектов предприятий горно-металлургической отрасли позволяет получить следующие положительные эффекты:

– сокращение капитальных и эксплуатационных издержек, обусловленных уменьшением сроков выполнения проектной документации и строительства предприятия, контролем расхода воды, электрической и тепловой энергии;
– сокращения сроков реализации проекта в целом;
– повышение качества выполняемых работ.

В заключение отметим, что применение такого комплексного подхода к реализации крупномасштабных проектов в горно-металлургической отрасли не только дает очевидные преимущества инвесторам, но и вносит вклад в развитие всего региона: привлекаются инвестиции, развивается отраслевая научная база, улучшается качество образовательных услуг, разрабатываются и внедряются передовые технологии, создаются новые рабочие места, увеличиваются налоговые отчисления. Такой подход полностью соответствует требованиям времени и способствует решению проблем.

Однако, создание инжиниринговых компаний – это еще не есть решение всех проблем, стоящих перед отраслью на данный момент. Само по себе создание компании, работающей на основе инновационных подходов в достаточно консервативной сфере деятельности – дело не простое. Но еще более сложная задача – научиться управлять этой компанией так, чтобы ее деятельность была максимально эффективной, и это – задача собственника. Кроме того, еще существуют задачи, связанные с решением вопросов нормативно-правового регулирования деятельности такого рода компаний как на внутреннем, так и на внешнем рынке, и это – задача государственного масштаба.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горнодобывающая промышленность, 2011 год. Правила игры изменились. Обзор глобальных тенденций в горнодобывающей отрасли. // www.pwc.com/mining.

2. Металлургическая и горнодобывающая отрасль России и стран СНГ. Обзор тенденций в горнодобывающей отрасли, 2011 год. // www.pwc.com/mining.

3. Инвестиционно-строительный инжиниринг: Справочник для профессионалов / Под общей редакцией д.т.н., проф. И. И. Мазура и д.т.н., проф. В. Д. Шапиро. – М.:, Издательский центр ЕЛИМА, 2007. – 1216 с.

4. Литвинов К. С. Современный рынок инжиниринговых услуг // Российский внешнеэкономический вестник. – № 5. 2010. – С. 68–73.

5. Мильто А. В. Анализ современного состояния рынка инжиниринговых услуг в энергетической отрасли России // Тригенерация. – http://www.combienergy.ru/stat955/html.

6. Мильто Ф. В. Проектное управление инжиниринговой деятельностью: Дисс. на соискание ученой степени канд. эконом. наук. – М., 2006. – 179 с.

НОВАЯ ЦЕНТРАЛЬНАЯ СИСТЕМА ОБЖИГА И КОНТРОЛЯ ДЛЯ ПЕЧЕЙ ОБЖИГА АНОДОВ

Н. Фио

Fives Solios/Solios Carbone, г. Живор, Франция

Краткое изложение

Уже более 20 лет система обжига и контроля (СОК) для печей обжига анодов управляется центральными устройствами управления с резервированием, выполняющими с помощью контроллера все расчеты по каждому из мобильных компонентов оборудования, к которому относится команда на расчет. Современные технологии позволяют использовать быстродействующую систему Ethernet, работающую в режиме реального времени, и доверить управление всей СОК только центральным компьютерам без программируемых логических контроллеров распределенного управления. Архитектура системы контроля и управления упрощена: она использует только один центральный контроллер реального времени и дистанционные вводы/выводы для каждого мобильного компонента оборудования. Устойчивость и время срабатывания системы управления, а также требуемые контуры безопасности сохраняются. Техобслуживание и текущая эксплуатация системы упрощаются. Более того, сеть реального времени и точная временная синхронизация между компонентами оборудования открывают новые перспективы по совершенствованию управления технологическим процессом обжига и повышению уровня безопасности.

Введение

Алюминий производится посредством электролиза глинозема с помощью углеродных анодов. Перед использованием анодов в электролизном цеху зеленые аноды, изготовленные из нефтяного кокса и пека каменноугольных смолистых веществ, надо обжечь в печи обжига анодов (ПОА), оснащенной системой обжига и контроля. Печь обжига анодов имеет выполненные из огнеупорного кирпича стены, встроенные в бетонную облицовку (рис. 1).

Рис. 1. Печь обжига анодов

Печь разделена на несколько (от 34 до более 70) секций. Каждая секция состоит из 7–10 стенок печи, разделяющих от 6 до 9 приямков, в которых производится обжиг анодов путем теплопередачи. Система обжига и контроля включает в себя несколько передвижных рамп, которые сгруппированы по зонам обжига (1 вытяжная рампа (ER) + 1 рампа КИП (TPR) + 2–4 рамп нагрева (HR) + 1 рампа контроля нулевой точки (ZPR) + 1 рампа нагнетания воздуха (BR)). Зоны обжига располагаются наверху печи и распределены по различным секциям обжига. При эксплуатации в обычных условиях каждая зона обжига ежедневно перемещает вперед одну секцию для обжига зеленых анодов, загружаемых в переднюю часть зоны обжига, и для обеспечения выгрузки обожженных анодов из задней части зоны обжига. Один контроллер, называемый вспомогательным оборудованием, обеспечивает интерфейс между рампами и газоочистной

установкой (ГОУ) печи обжига анодов, контуром подачи топлива в печь и некоторыми другими вспомогательными системами печи (например, системой аварийного останова и системой вентиляционных отверстий).

Типовая архитектура системы контроля и управления

Все рампы локально управляются программируемым логическим контроллером, служащим для управления высокоскоростными локальными операциями (такими как генерирование импульсов инжектора, позиционирование демпфера, управление технологическим процессом и блокировкой цепи подачи топлива в рампы нагрева). Для достижения уровня безопасности, соответствующего требованиям большинства пользователей и поддерживаемого компанией Fives Solios, современные типовые архитектуры требуют обеспечения надежной и непрерывной связи между контроллерами и используют контроллеры, которые отвечают за систему безопасности на основных рампах AE, ER и HR. Контроллеры, отвечающие за систему безопасности, могут одновременно управлять задачами технологического процесса и контурами безопасности в рамках одного контроллера. Они могут управлять локальными контурами безопасности (ввод и вывод на одном контроллере), а также контурами безопасности по сети (ввод на одном контроллере, а вывод на другом контроллере). Раньше специализированный контур безопасности осуществлял выключение вилок электропитания рамп печи для обеспечения безопасного останова впрыска топлива в случае проблемы с вытяжкой ГОУ, и оператор уже не мог просматривать данные по процессу работы печи. Использование контроллеров, отвечающих за систему безопасности, на основных рампах позволяет безопасно останавливать впрыск топлива, обеспечивая при этом непрерывное отображение этих данных на дисплее.

Вместе с тем, архитектура системы, использующей контроллеры, отвечающие за систему безопасности, является дорогостоящим решением. Уже более 20 лет управление и контроль рамп осуществляется двумя компьютерами с резервированием (центральная система обжига и контроля), расположенными внутри диспетчерской печи обжига анодов. Главный компьютер производит расчеты на основе данных, собранных с каждой рампы через сеть связи, и посылает команды на рампы. Контроллеры рамп не имеют других функций, кроме исполнения команд, посланных главным компьютером. Все команды посылаются на каждую рампу с помощью одной сети связи. Эти данные также отображаются на экранах супервизорного компьютера (контроль в режиме реального времени) для отслеживания оператором и сохраняются в компьютере управления данными (система управления данными). Несколько промышленных сетей с хорошей полосой частот позволяют без затруднения производить «горячее» подсоединение и отсоединение пользователя. Одной из лучших имеющихся в настоящее время сетей является Ethernet.

Сеть Ethernet – это фреймовая технология подключения к сети компьютера для локальных сетей. Она определяет электромонтаж и сигнализацию для физического уровня, а также форматы фреймов и протоколы для управления доступом к среде передачи данных (MAC) (канальный уровень) и общий формат адресации. Сеть Ethernet стандартизована согласно требованиям стандарта IEEE 802.3. Большинство существующих сетей используют протокол Ethernet TCP/IP связи между компьютерами сетей (межсетевой протокол IP поддерживает сетевой уровень, а протокол управления передачей данных TCP (TCP/UDP) поддерживает транспортный уровень). Такой выбор технологии позволяет применять беспроводные сети (рис. 2).

Теоретически сеть Ethernet TCP/IP системы FCS является открытой и может использоваться для различных вариантов обжига печи обжига анодов. Вместе с тем, поскольку эта сеть является важной частью системы обжига и контроля, она очень часто выделяется только для этой цели. Проводная сеть Ethernet TCP/IP имеет звездообразную топологию сети, для которой необходима сложная инфраструктура (переключателей Ethernet, распределенных внутри здания печи, достаточно для того, чтобы иметь один порт для каждой секции и для прокладки кабеля к каждой секции). Инфраструктура, другие пользователи и протокол вводят время ожидания в процесс передачи данных. Сеть WiFi упрощает инфраструктуру, даже если этот вид сетей труднее установить, конфигурировать и поддерживать, поскольку они могут быть нарушены другими беспроводными сетями или пользователями радиостанций (такими, как ме-

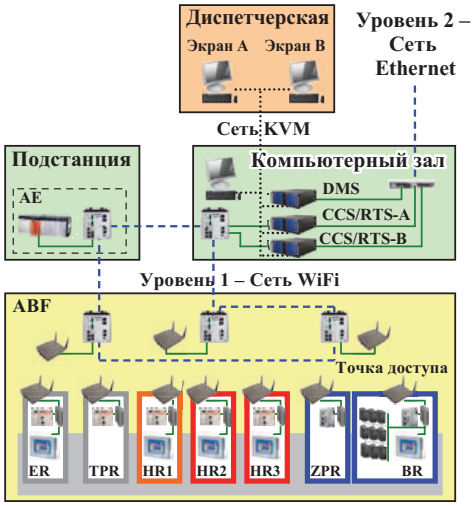


Рис. 2. Архитектура системы обжига и контроля для печи обжига анодов

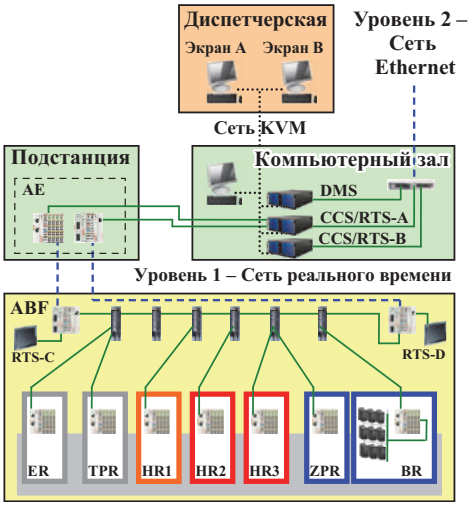


Рис. 3. Архитектура новой системы обжига и контроля печи обжига анодов

теостанции и военные радары) [1]. Более того, время ожидания при передаче данных между рампами больше, что может создать сложности в использовании контроллера, отвечающего за систему безопасности, поскольку этот вид контроллера требует регулярного обновления данных безопасности. Кроме этого, возникают следующие сложности: номера секций рамп не идентифицируются системой автоматически, а непредсказуемое время ожидания передачи данных не позволяет разрабатывать новые принципы управления на базе повышенной синхронизации приводов рамп.

Архитектура новой центральной системы обжига и контроля

В наше время современная технология позволяет внедрить быстродействующую сеть связи реального времени Ethernet и доверить управление всей системы обжига и контроля только центральным компьютерам без контроллера PLC распределенного управления. Архитектура системы обжига и контроля сильно упрощена: она использует только один центральный контроллер реального времени и дистанционные вводы/выводы для каждой рампы и для вспомогательного оборудования (рис. 3).

Текущая эксплуатация системы упрощена, поскольку есть только один контроллер, а также только один запрограммированный режим работы (уже нет возможности выбора между дистанционным управлением и локальным управлением), один набор параметров и, что наиболее важно для оператора, только один тип HMI (интерфейс «человек-машина» – экраны контроля). В предложенной архитектуре экраны рамп и выделенные им HMI заменяются как минимум одним сенсорным экраном, расположенным на каждой стороне печи обжига анодов. Эти экраны представляют собой HMI в системе контроля реального времени, подобно тем, которые находятся внутри диспетчерской. Планшетный компьютер с WiFi и программным обеспечением в режиме реального времени, аналогичный имеющемуся в диспетчерской, может использоваться для локального управления вблизи каждой рампы. Поэтому сеть WiFi нужна внутри печи, но такая сеть имеет очень мало ограничений по сравнению с ограничениями, возникающими при использовании сети для передачи данных всей системы обжига и контроля. Этой сети нужна такая же доступность, как другим сетям WiFi, которую в наше время можно обеспечить где угодно, поэтому ее можно использовать совместно с другими пользователями в здании печи обжига анодов.

Системы сигнализации и команд, расположенные на рампах, ограничены только функциями обеспечения безопасности: аварийный останов, проверка на месте оператором возможности дистанционного управления рампой центральным контроллером и электрическая изоляция обоих инжекторов стенок печи, если по какой-либо причине, как например, при техобслуживании (инжектор не устанавливается на стенку печи) или при управлении технологическим процессом, оператор принимает решение, что они не должны срабатывать.

Промышленная технология, доказавшая свою эффективность

На основе технологии Ethercat [2], доказавшей свою эффективность во многих отраслях промышленности, компания Fives Solios разработала инновационное решение Helios^{RT}. Технология Ethercat используется для сети реального времени наряду с Twincat от Beckhoff в качестве контроллера реального времени.

Сеть Ethercat представляет собой сеть Ethernet класса C, которая может использовать специализированные аппаратные средства на стороне подчиненного устройства для обеспечения высоких рабочих характеристик. Главный компьютер использует стандартный контроллер Ethernet. Протокол TCP/IP для передачи данных процесса не используется. Специальный протокол передачи данных процесса вводится и транспортируется непосредственно во фрейм Ethernet.

Основные характеристики сети Ethercat:

- самая быстрая из имеющихся в настоящее время сеть Ethernet;
- сеть реального времени вплоть до дистанционных вводов/выводов;
- проводная сеть с резервированием;
- имеет сертификацию TUV на приложения вплоть до SIL3 согласно требованиям стандартов IEC 61508 и DIN EN ISO 13849 PLe;
- простой поиск и устранение неисправностей (легко найти, где находится обрыв или повреждение компонентов или кабелей);
- позволяет проводить точную синхронизацию вводов и выводов;
- поддерживает «горячее» соединение групп ввода/вывода.

В отличие от сети WiFi сеть Ethercat имеет предсказуемые и устойчивые рабочие характеристики. Сеть Ethercat управляется главным контроллером, а все другие компоненты сети (платы ввода/вывода, приводы с регулируемой скоростью и т. п.) являются подчиненными устройствами. Главный контроллер управляет отправкой фреймов в сеть. Каждый фрейм идет от главного контроллера на каждое подчиненное устройство. Каждое подчиненное устройство считывает и записывает свои данные внутрь фрейма перед отправкой его на следующее подчиненное устройство. Последнее подчиненное устройство цепи закрывает контур и посылает фрейм назад в главный контроллер, выполняя тот же путь в обратном порядке. Рабочие характеристики сети предсказуемы, потому что они не зависят от микроконтроллера подчиненных устройств. Специализированные электронные чипы (базовые матричные кристаллы или заказные интегральные схемы) используются для управления передачей данных на подчиненные устройства, чтобы ограничить задержку передачи данных. Топология сети очень гибкая, и для построения сети используются только компоненты Ethercat. Каждое подчиненное устройство Ethercat имеет один сетевой ввод и один сетевой вывод – не нужны переключатели или внешние компоненты. Эта сеть в отличие от проводной сети Ethernet TCP/IP не требует звездообразной топологии сети, которая подразумевает сложную инфраструктуру. В линейную структуру или в структуру с любым количеством элементов нижнего уровня или ответвлений может быть подключено до 65535 подчиненных устройств, обеспечивающих самую гибкую топологию. Сеть выполняется из стандартных кабелей Ethernet и волокнисто-оптических кабелей со скоростью передачи 100 Мбит/с.

Даже если сеть Ethercat использовала свой собственный протокол, совместимость с протоколом TCP/IP сохраняется. Действительно, с помощью особых компонентов Ethercat можно подсоединить пользователей протокола TCP/IP к сети Ethercat, а их сообщения согласно TCP/IP вставляются во фрейм Ethercat, не оказывая негативного влияния на рабочие характеристики управления в режиме реального времени. Twincat – это контроллер реального времени, работающий с операционной системой Windows. Он является преимущественным и детерминированным контроллером, так что его работа не нарушается никакими действиями системы Windows. Контроллер Twincat устанавливается на промышленном компьютере, использующем самый современный имеющийся компьютерный процессор, который обладает вычислительными возможностями, превышающими возможности большинства контроллеров, имеющихся на рынке. Контроллер Twincat также является главным контроллером сети Ethercat. Специализированные и имеющие сертификацию TUV контроллеры, отвечающие за систему безопасности и вводы/выводы, используются для управления контурами безопасности. Передача данных между контроллером, отвечающим за систему безопасности, и вводами/выводами данных по безопасности выполняется с помощью того же фрейма Ethercat, который переносится по сети.

Повышение безопасности

Выбор этой технологии повышает общий уровень безопасности системы обжига и контроля по сравнению с современной типовой архитектурой, использующей контроллеры, отвечающие за систему безопасности. Функции безопасности можно разделить на две различные категории: первая – это функция безопасности технологического процесса, управление которыми обычно производится контроллером, вторая – это функция обеспечения безопасности с КИП (подлежат классификации по SIL – классу безопасности эксплуатации оборудования – согласно стандартам IEC 61508), которые являются дополнительными контурами безопасности для системы. Эти контуры безопасности должны управляться независимыми компонентами или с помощью задачи безопасности контроллера, отвечающего за систему безопасности. Контуры безопасности, которые управлялись несколькими контроллерами, отвечающими за безопасность, сохраняются и управляются только одним специализированным контроллером, отвечающим за систему безопасности, который позволяет осуществить безопасный останов впрыска топлива, обеспечивая при этом непрерывное отображение данных процесса для отслеживания оператором. Контуры безопасности более устойчивы, время срабатывания системы сокращается, поскольку отсутствуют нарушения, вызванные временем ожидания передачи данных, которые можно наблюдать в сети WiFi.

Отслеживание программы обеспечения безопасности, которая является ключевым положением стандарта, здесь проще, так как имеется только одна программа безопасности, расположенная только на одном контроллере, отвечающем за систему безопасности. Группа техобслуживания имеет только один сертификат на управление по сравнению с множеством сертификатов, необходимыми для контролеров, отвечающих за систему безопасности, при этом безопасность распространяется на все контроллеры рамп.

Безопасность технологического процесса повышается, так как она управляется только одним контроллером. Она уже не может совместно использоваться центральным и местными контроллерами. Следовательно, программное обеспечение проще, легче проводить проверку, испытания и техобслуживание.

Безопасность технологического процесса также повышается благодаря тому, что технология позволяет осуществлять надежное и точное размещение рампы на печи. С распространением сети WiFi, если только не были интегрированы дорогостоящие системы, для определения, на какой секции расположена рампа, система зависела от вводов оператора. К сожалению, вследствие отсутствия дополнительной системы для подтверждения расположения рампы, при хорошем знании системы оператор мог выполнять свою работу, даже если рампы не находились физически на правильном месте. А это могло отразиться на отслеживании процесса и обеспечении безопасности. Установление секции расположения рампы, важно, потому что оно используется для изменения уровня безопасности процесса в отношении уровня тяги в зоне предварительного нагрева между вытяжной рампой и рампами нагрева, с тем, чтобы эти две рампы могли безопасно производить впрыск. Более того, такое установление секции расположения рампы используется для обеспечения доступного хранения данных в базе данных DMS, так что позднее их можно легко найти для проведения анализа процесса. Поскольку центральный контроллер работает на промышленном компьютере, он имеет большую мощность вычислений. Некоторые модули безопасности, разработанные Fives Solios, такие как модуль обнаружения блокированной стенки печи, становятся более точными вследствие того, что они имеют большую мощность вычисления, не ограниченную локальным контроллером, на котором они были установлены.

Повышение устойчивости

Применение этой технологии повысило устойчивость системы обжига и управления, поскольку для техобслуживания используется только один центральный контроллер, и на рампах находятся меньше активных компонентов. Кроме того, уменьшение количества компонентов на рампах приводит к упрощению шкафов электрооборудования и уменьшению их размеров, также сокращаются требования к системе кондиционирования воздуха.

Сеть Ethercat представляет собой проводную сеть с резервированием. Связь более надежна, чем на сети WiFi, потому что она не нарушается внешними явлениями. Конечно, такая сеть может быть нарушена под влиянием тех же компонентов, что

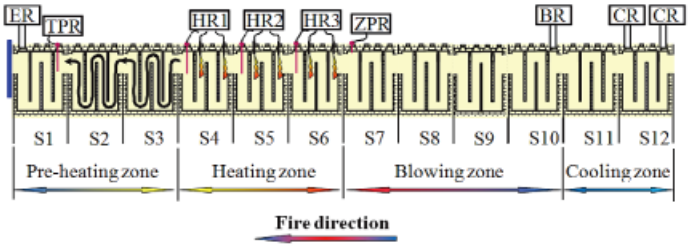
и другие проводные сети (вилки, розетки и кабели), которые являются громоздкими и не выдерживают циклических изменений. Поэтому были испытаны специализированные кабели и вилки, и оказалось, что они более прочные, и их легко заменить. Резервное решение, такое как дополнительные кабели и вилки, является частью проекта, необходимой для постоянного обеспечения непрерывности процесса. Предложенная архитектура имеет «горячее» резервирование, тогда как для центрального контроллера доступно «теплое» резервирование, а для контроллера, отвечающего за систему безопасности,– «холодное резервирование». «Холодное резервирование» контролеров, отвечающих за систему безопасности, было невозможно, потому что оно было слишком дорогостоящим при предшествующей архитектуре системы обжига и контроля.

Упрощение работ по техобслуживанию

Архитектура системы была разработана таким образом, чтобы она была простой для понимания и легкой в техобслуживании. Аппаратные средства сокращены и более просты по сравнению с предшествующей архитектурой системы обжига и контроля (отсутствует сеть WiFi с очень специфическими установками, переключатели компонентов Ethernet или другие программируемые компоненты, сложный устанавливаемый план IP-адресации, микропрограммные средства, обновляемые на всех компонентах, чтобы они были совместимы друг с другом, и т. д.). Отсутствуют активные компоненты с их собственными специальными установками на рампах, и операторы техобслуживания могут легко и быстро заменять любые компоненты. Отсутствует необходимость в панели программирования, так как единственный контроллер уже имеет свои собственные встроенные средства программирования и диагностики. Система открытая, можно легко добавить группу вводов/выводов или даже одну плату ввода/вывода внутрь существующей группы. Не существует ограничения на количество плат ввода/вывода, которое можно добавить в группу. Максимальный размер передаваемых сообщений, управляемых головным контроллером группы вводов/выводов, уже не являются ограничением системы.

Усовершенствование процесса обжига анодов

Сеть реального времени и точная временная синхронизация между рампами открывают новые перспективы для совершенствования управления процессом обжига. Одним из основных новшеств является точное задание последовательности впрысков во избежание затопления, неполного сгорания и неоднородного пламени при впрыске. В зависимости от времени цикла обжига зона обжига может состоять из 2–4 рамп нагрева природным газом, оснащенных двумя инжекторами на стенку печи. Следовательно, четыре или шесть инжекторов могут производить впрыск внутрь одной и той же стенки печи. Воздух для горения, поступающий главным образом сзади (подается рампой для нагнетания воздуха), содержит все меньше имеющегося кислорода, когда он двигается от первой рампы нагрева к последней (рис. 4).



1 – зона предварительного нагрева; 2 – зона нагрева; 3 – зона нагнетания; 4 – зона охлаждения.
Рис. 4. Движение воздуха внутри стенки печи

Впрыск производится пульсациями. Мощность инжектора регулируется путем модулирования продолжительности открывания или закрывания, а также путем регулирования давления впрыска. Тем не менее, когда инжектор впрыскивает топливо, расход подачи топлива всегда максимальный, а продолжительность может варьироваться от 0,5 до 4 с. В соответствии с последовательностью впрыска между инжекторами (4 или 8), расположенными на одной и той же стенке печи, возможно, что несколько инжекторов осуществляют впрыск в один и тот же объем вверх по потоку. Это может или привести к полному сгоранию там, где топливо находит доступный кислород

(сгорание происходит, но не в ожидаемом месте) или к неполному сгоранию с остатками легкоиспаряющихся веществ.

Кроме того, каждая рампа оснащена от 7 до 10 пар инжекторов, подсоединенных к одному трубопроводу подачи топлива (см. рисунок 5). Этот трубопровод установлен на рампе нагрева и соединен с трубопроводами печи посредством гибкого шланга. В среднем рампа нагрева работает на треть своей максимальной мощности, и соответственно подбирается размер трубопровода. При подаче природного газа, если все инжекторы открываются одновременно, то высокий запрашиваемый поток приводит к последующему падению давления, и пламя при впрыске остается неоднородным на всех стенках печи.

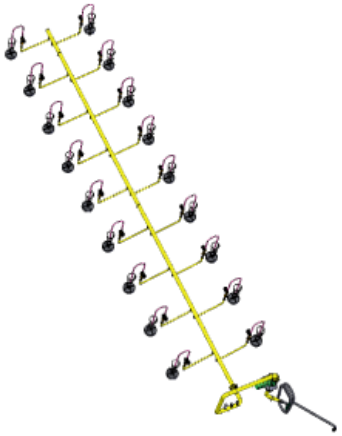


Рис. 5. Контур подачи газа на рампу нагрева

Новая центральная система обжига и управления, созданная на базе одного контроллера реального времени и сети реального времени вплоть до дистанционных вводов/выводов позволяет точно управлять последовательностью работы всех инжекторов на 2–4 рампах нагрева. Действительно, контроллер реального времени управляет своими задачами на приоритетном уровне. Следовательно, во время каждого цикла он захватывает на автоматическое сопровождение все свои вводы на всех рампах зоны обжига перед началом проведения своих вычислений и устанавливает все свои выводы на всех рампах зоны обжига перед запуском другого цикла. Сеть реального времени предоставляет возможность соответственно считывания всех вводов и выводов и записи на каждом цикле. Особый алгоритм объединяет заданные значения температуры, установленные оператором, и показания температуры для каждой стенки печи вместе с другими измерениями, типа измерения содержания CO, потока воздуха внутри стенки печи и т.п. для расчета оптимальной последовательности работы инжекторов. Эта последовательность оптимизирует расход воздуха внутри каждой стенки печи вместе с потоком топлива на каждой рампе нагрева для поддержания полного сгорания и однородного пламени при впрыске. Предварительное испытание образца дает очень обнадеживающие результаты и позволяет ожидать значительной экономии на общем потреблении топлива и сокращении остатков топлива при сгорании. Дальнейшие испытания будут проводиться для проверки повышения однородности и постоянства уровня обжига внутри и на различных приямках.

Вывод

Технология Helios^{RT} представляет собой инновационное решение для создания более эффективной системы обжига и контроля, разработанное на основе технологии, доказавшей свою эффективность во многих отраслях промышленности. Сеть реального времени и точная временная синхронизация между компонентами оборудования открывают новые перспективы для совершенствования управления процессом обжига и повышения уровня безопасности. Техобслуживание и текущая эксплуатация упрощаются. Капитальные затраты снижаются более, чем на 10%. Кроме того, упрощается техобслуживания, а благодаря улучшению впрыска значительно сокращаются эксплуатационные затраты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nicolas Fiot, Christian Coulaud, «Wireless communication for secured Firing and Control Systems in Anode Baking Furnaces» (Беспроводная передача данных для систем обжига и контроля в печах обжига анодов), TMS2011.

2. Ethercat Technology Group – General presentation (Технологическая группа Ethernet — Общая презентация).

3. Nicolas Fiot, Xavier Genin «New Central Control System Architecture for Anode Baking Furnaces» (Архитектура новой центральной системы обжига и контроля для печей обжига анодов), TMS2012.

ВЫВЕДЕНИЕ СУЛЬФАТОВ ИЗ РАСТВОРОВ ГАЗООЧИСТКИ. НОВЫЙ ВЗГЛЯД НА ПРОБЛЕМУ

В. С. Осипенко[1], С. Г. Шахрай[2], В. В. Коростовенко[2], Ю. Н. Попов[3], Р. А. Бадртдинов[4]

[1]ЦКБ «Геофизика», г. Красноярск, Россия

[2] ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет» г. Красноярск, Россия

[3] ООО «Легкие металлы», г. Красноярск, Россия

[4] ОК РУСАЛ, Россия

Одна из основных проблем технологии «мокрой» очистки анодных газов и эксплуатации шламохранилищ алюминиевых заводов – накопление сульфата натрия и повышение его концентрации в растворах газоочистки. Образуется сульфат натрия в результате улавливания сернистого ангидрида содовым раствором, по реакциям:

$$SO_2 + Na_2CO_3 + ½\,O_2 = Na_2SO_4 + CO_2 \quad (1)$$

$$SO_2 + 2NaHCO_3 + ½O_2 = Na_2SO_4 + 2CO_2 + H_2O \quad (2)$$

Образование сернистого ангидрида в процессе электролиза происходит в результате окисления серы, содержащейся в исходном сырье: анодной массе, глиноземе, фтористом алюминии и вторичном криолите. При этом основная доля серы поступает в электролизер с анодной массой, что обусловлено общемировой тенденцией снижения качества добываемой нефти, используемой для производства электродных коксов. Согласно данным [1], в период 2003–2009 гг., доля высокосернистых коксов с содержанием S > 4%, поступающих на ОАО «РУСАЛ-Красноярск», возросла с 27,3 до 42,3%; с содержанием S ≥ 1,8% – с 13,4 до 37,5%. При этом доля низкосернистых коксов с содержанием S < 1,8%, напротив, снизилась с 58,9 до 20,2%. Содержание серы в анодной массе за этот же период возросло с 1,5 до 2,6%. Следует отметить, что в настоящее время тенденция увеличения содержания серы в коксах сохраняется.

Соответственно, имеет устойчивый рост и количество сульфата натрия, образующегося в системе «мокрой» очистки газов. Согласно данным [2], количество образующегося сульфата натрия возрастает в пропорциональной зависимости от содержания серы в анодной массе (рис. 1), и это без учета серы, поступающей в электролизер с другими видами сырья: глиноземом, фтористым алюминием, вторичным криолитом. С учетом этого сырья, количество сульфата натрия, образующегося в системе «мокрой» очистки газов ОАО «РУСАЛ-Красноярск», превышает 32 тыс. т/год [3].

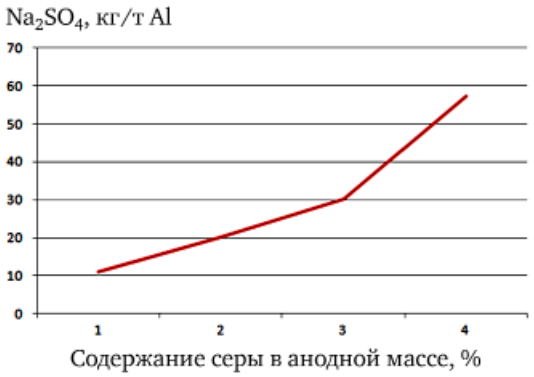


Рис. 1. Зависимость количества сульфата натрия, образующегося в системе «мокрой» очистки газов от содержания серы в анодной массе

Проблема вывода сульфатов из растворов газоочистки частично решается за счет их осаждения на шламохранилищах в виде двойной соли $Na_2SO_4 \cdot NaF$ и последующего укрытия шламами.

Однако, перевод заводов на «сухую» очистку анодных газов от фтористого водорода коренным образом изменил состав растворов. За счет увеличения эффективности улавливания фтористого водорода и пыли рукавными фильтрами до 99% и выше, концентрация фтористого натрия сократилась с 15–20 до 5–7 г/л, твердых частиц – с 3–15 до 0,2–0,3 г/л. При таком равновесном состоянии раствора удельная растворимость сульфата натрия в нем возросла до 230–260 г/л [4], а эффективность его осаждения в виде двойной соли снизилась вследствие уменьшения концентрации как NaF,

так и твердых частиц, которые служат центрами (затравками) кристаллизации. Кроме этого, уменьшение количества складируемых шламов сделало невозможным качественное укрытие выпавшей в осадок двойной соли $Na_2SO_4 \cdot NaF$ и увеличило ее диссоциацию (распад) при увеличении температуры растворов, что сопровождается ростом концентрации Na_2SO_4 в надшламовых водах в летнее время года.

Из растворов такого химического состава невозможно получить качественный криолит вследствие критической концентрации в нем NaF. Согласно данным [4], криолит с наилучшими потребительскими качествами (крупность, содержание углерода, пр.) получается из содо-фтор-бикарбонатного раствора с концентрацией NaF 0–18 г/л. При этом кристаллизация криолита должна вестись до остаточной концентрации NaF в маточном растворе на уровне 5–7 г/л с тем чтобы исключить растворение в нем криолита.

Другая проблема шламовых полей в условиях «сухой» очистки анодных газов от фтористого водорода – накопление в растворах бикарбоната натрия. Если при очистке газов по схеме «электрофильтр – мокрый скруббер» регламентируемое отношение концентраций бикарбоната натрия и фторида натрия находится в пределах $\frac{NaHCO_3}{NaF}$= 1,4–1,8, то с переходом на «сухое» улавливание фтористого водорода это отношение резко возросло и в настоящее время составляет $\frac{NaHCO_3}{NaF} > 5$. Обусловлено это тем, что бикарбонат натрия в растворах не восстанавливается до карбоната натрия (соды). При производстве регенерационного криолита этот процесс происходил в результате реакции криолитообразования:

$$1{,}5\,NaF + 1{,}5\,Na_2O \cdot Al_2O_3 + 9\,NaHCO_3 = 2\,Na_3AlF_6 + 9\,Na_2CO_3 + 4{,}5\,H_2O \qquad (3)$$

По мере достижения критической концентрации сульфата натрия в надшламовых водах исчерпавшее ресурс шламохранилище подлежит реконструкции (очистке от твердых отложений – шламов) или захоранивании с обязательной рекультивацией нарушенных земель. В первом случае необходимы емкости для складирования удаляемых шламов, во втором – строительство новых шламохранилищ. Принятие Федерального Закона «О безопасности гидротехнических сооружений» [5], в число которых входят и шламохранилища, а также ужесточение санитарных и экологических норм сделало проблематичным отвод новых земель под строительство таких сооружений, особенно для заводов, расположенных в крупных городах, к числу которых относится и Красноярск, ставший в апреле текущего года городом с миллионным населением. Также возросла стоимость реконструкции и строительства шламохранилищ, до 4–5 $ США за 1 $м^3$ полезной емкости, в т.ч. и за счет принятия мер, направленных на снижение вероятных чрезвычайных ситуаций техногенного характера: прорыв дамбы, проникновение складируемых растворов в артезианские водоносные слои. Последнее обеспечивается обязательной изоляцией днищ шламохранилищ полимерными пленками. Такие меры принимаются более 15 лет, с 1996 г., когда при реконструкции карты № 3 шламохранилища Красноярского алюминиевого завода был уложен противофильтрационный экран из защитной геомембраны площадью 40 тыс. $м^2$. Позже это техническое решение было реализовано в период 2000–2004 гг., при строительстве карты № 2 Ачинского глиноземного комбината, где было уложено 1 300 тыс. $м^2$ защитной пленки [7].

Кроме этого, твердые отходы шламохранилищ представляют определенную пожарную опасность. Согласно данным [8], на шламохранилищах Братского алюминиевого завода накоплено около 1 млн тонн шламов, в которых содержание углерода колеблется от 5,3 до 65,5 %. Здесь же складируется пыль электрофильтров, которая доставляется в сухом горячем состоянии автотранспортом. Догорание такой пыли происходит на шламохранилище. При этом теплота ее сгорания сопоставима с теплотой сгорания торфа.

При длительном хранении возможно снижение влажности и, при определенных условиях, возгорание лежалых шламов. При длительном хранении шламов фтор и другие минеральные составляющие постепенно вымываются, что увеличивает содержание углерода, представленного в шламах преимущественно тонкодисперсными фракциями (–0,063 мм), что повышает вероятность его возгорания.

Поиск технических решений, направленных на обеспечение безопасности шламовых полей и продление их срока службы, остается актуальным, несмотря на то, что на данный момент разработан и испытан ряд технологий вывода сульфатов из растворов газоочистки и надшламовых вод.

В настоящее время известны следующие способы очистки растворов от сульфатов:
- вымораживание;
- выпаривание с получением беркеитовой соли;
- комплексная переработка отходов газоочистки с получением хиолита и сернокислого алюминия;
- очистка с получением труднорастворимых солей $CaSO_4$ и $BaSO_4$;
- очистка с помощью ионообменных смол;
- удаление сульфатов с помощью анаэробных сульфат-восстанавливающих бактерий (СВБ).

Наиболее изучен процесс вывода сульфатов вымораживанием. Однако он имеет ряд существенных недостатков: высокая степень инкрустации внутренних поверхностей кристаллизаторов и необходимость их частой промывки, высокие энергозатраты на производство искусственного холода и повышенные требования безопасности при эксплуатации аммиачных холодильных машин. Однако главной причиной, по которой на Братском алюминиевом заводе отказались от эксплуатации этой технологии, по-видимому, следует считать низкое качество производимого сульфата натрия, не отвечающего требованиям [9, 10] вследствие присутствия в готовом продукте следов NaF.

Очистка растворов выпариванием с получением беркеитовой соли $2Na_2SO_4 \cdot Na_2CO_3$, испытанная на ОАО «РУСАЛ-Красноярск» [11], также не нашла применения в силу ряда причин. Как готовый продукт беркеит имеет ограниченное применение. Потенциальный потребитель этой соли – Ачинский глиноземный комбинат, где она используется для конверсии поташа. В настоящее время потребность комбината в беркеите удовлетворяется за счет его производства на Богословском алюминиевом заводе. Здесь же следует отметить, что при производстве беркеита с каждой тонной сульфата натрия из растворов выводится около 360 кг соды Na_2CO_3.

Практический интерес представляет технология комплексной переработки отходов газоочистки [8] с получением хиолита – ценного сырья в производстве алюминия, и сернокислого алюминия, используемого в качестве коагулянта при очистке вод от коллоидных частиц, в качестве протрав в текстильной промышленности при крашении тканей, для консервирования дерева и многих других целей. Однако, эту технологию целесообразно реализовывать при концентрации в растворах Na_2SO_4 не менее 65 г/л и NaF 25 г/л. Т. е. в условиях эксплуатации «сухой» очистки анодных газов от фтористого водорода эта технология неприемлема вследствие низкой концентрации NaF в растворах газоочистки. Кроме этого, в данной технологии в качестве промежуточных продуктов образуются серная H_2SO_4 и плавиковая HF кислоты, что требует соответствующих мер по антикоррозионной защите аппаратуры.

Очистка растворов с получением труднорастворимых солей $CaSO_4$ и $BaSO_4$ может обеспечить достаточно полное удаление сульфатов. Однако этот метод не может быть использован непосредственно для очистки оборотных растворов от сульфат-иона, т. к. в осадок выпадут также фториды, карбонаты кальция и бария [2]. Последнее обстоятельство не позволит использовать сульфат бария в отраслях его традиционного применения: при производстве пластмасс, лако-красочных материалов, фото- и писчей бумаги, в производстве стекла и некоторых огнеупорных материалов вследствие несоответствия требованиям [13, 14] полученного $BaSO_4$.

Попытки очистить растворы с помощью ионообменных смол также не дали положительных результатов в связи с высокой минерализацией растворов газоочистки и отсутствием селективного по отношению к SO_4^{2-} ионита [2]. Одновременно с ионом SO_4^{2-} в значительной степени адсорбируются ионы CO_3^{2-} и HCO_3^-, что сопровождается потерями соды.

Специалистами Братского алюминиевого завода опробована возможность удаления сульфатов с помощью анаэробных сульфат-восстанавливающих бактерий (СВБ) [15]. В результате подтверждена принципиальная возможность реализации такой технологии с получением элементарной серы. Однако, в силу ряда причин, рабо-

ты в данном направлении не получили развития. К этим причинам следует отнести отсутствие высокоактивных штаммов СВБ, способных не только выживать в растворах газоочистки, но и быстро восстанавливать сульфаты в этих условиях; необходимость разработки технологии получения элементарной серы в результате деятельности СВБ или использования выделяющегося сероводорода для восстановления сульфатов до элементарной серы, которое может быть представлено в виде суммарной реакции:

$$C + Na_2SO_4 \xrightarrow{\text{СВБ}} S + Na_2CO_3 \quad (4)$$

Как следует из представленного обзора, на данный момент эффективная технология удаления сульфатов из растворов газоочистки, удовлетворяющая современным требованиям, отсутствует. Поэтому, на взгляд авторов настоящей работы, проблему шламохранилищ целесообразно решать за счет синтеза из растворов методом гальванокоагуляции нерастворимых солей 4-го класса опасности. Технология (рис. 2) легко встраивается в существующие сети транспортировки растворов газоочисток алюминиевых заводов и может эксплуатироваться как в самих цехах производства фтористых солей, так и в одной из дымососных или непосредственно на шламохранилище.

Рис. 2. Принципиальная схема реализации предлагаемой технологии

Как видно из схемы, представленной на рис. 2, в процессе задействуется в основном оборудование цехов производства фтористых солей, которое с остановкой производства регенерационного криолита находится на консервации. Технология позволяет очищать до 50 $м^3$/ч раствора, в зависимости от емкости барабана-гальванокоагулятора, который представляет собой горизонтальную вращающуюся емкость непрерывного действия. При этом за один цикл очистки из растворов возможно удалить от 1 до 25 % вес. сульфата натрия, что регулируется подбором параметров процесса. Расходными материалами в данном процессе являются алюминиевая стружка и кокс, которые имеются в наличии практически на каждом алюминиевом заводе.

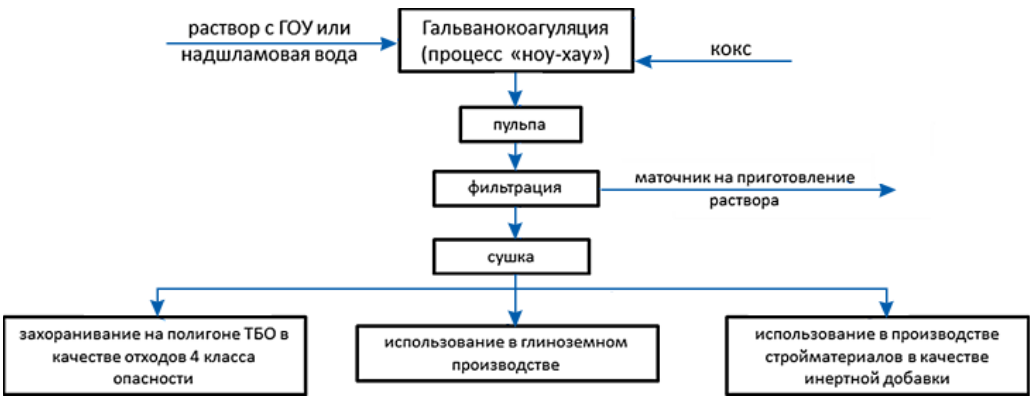


Рис. 3. Предлагаемая процессуальная схема очистки растворов методом гальванокоагуляции

Полученную нерастворимую соль возможно осаждать на шламохранилищах. Однако в этом случае будет увеличиваться количество твердых шламов, с соответствующим уменьшением объема надшламовых вод. Поэтому целесообразней полученную соль извлекать из растворов и далее использовать по одному или нескольким вариантам, представленным на рис. 3.

Возможность использования полученных солей в производстве стройматериалов обоснована их минералогическим составом, сопоставимым с минералогическим составом шламов, используемых в производстве цементного клинкера [16].

В целом, удаление полученных солей, применительно к шламохранилищам ОАО «РУСАЛ-Красноярск», обеспечит ежегодное освобождение их емкостей на 80 тыс. м^3, а также сокращение энергозатрат на транспортировку растворов на 5–7 % за счет снижения их плотности при обессоливании [17].

Однако, еще одним из основных преимуществ разработанной и испытанной технологии гальванокоагуляции применительно к растворам газоочистки и надшламовым водам алюминиевых заводов следует считать регенерацию соды из бикарбоната натрия и возврат ее в технологию. Согласно проведенным испытаниям, количество соды, получаемой при осаждении 1 тонны сульфата натрия, составляет порядка 400 кг. Общая картина изменения состава раствора в процессе гальванокоагуляции представлена на рис. 4.

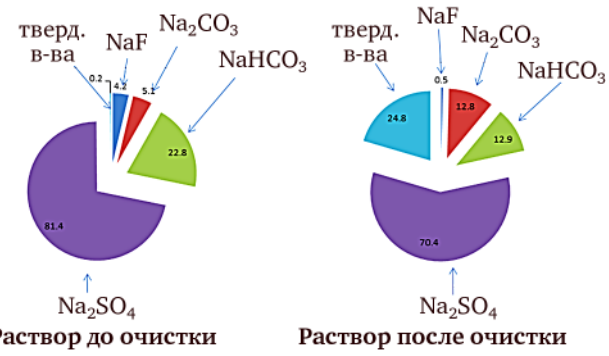


Рис. 4. Картина изменения химического состава раствора, полученная в результате лабораторных испытаний технологии гальванокоагуляции

Результаты и выводы

1. Известные методы и способы удаления сульфатов из растворов газоочистки и надшламовых вод алюминиевых заводов не обеспечивают получение продуктов товарного качества, а также не отвечают современным экологическим и санитарным требованиям.

2. Решить проблемы удаления солей из растворов газоочистки и надшламовых вод, а также продления сроков службы шламохранилищ возможно с помощью технологии гальванокоагуляции с получением нерастворимых минеральных солей 4-го класса опасности.

3. Разработанная и испытанная технология при условии извлечения из растворов образующихся нерастворимых солей обеспечит ежегодное освобождение емкостей шламохранилищ в объеме 80 тыс. м^3 в год, что исключает необходимость их реконструкции или строительства новых мощностей.

4. Перевод отходов в менее опасный 4-й класс значительно сокращает экологические платежи алюминиевых заводов за эксплуатацию шламохранилищ. Кроме этого, класс опасности полученных солей – 4-й, позволяет захоранивать их на полигонах твердых бытовых отходов (ТБО).

5. Регенерация из бикарбоната натрия и возврат в производство соды в количестве около 12 тыс. т/год сократит потребление свежей соды более чем на 50 %.

6. Уменьшение плотности обессоленных растворов снизит энергозатраты на их транспортировку на 5–7 %, что обеспечит экономию более 200 тыс. кВт•ч электроэнергии, достаточной для производства 12–14 тонн алюминия.

7. В предлагаемой технологии возможна замена кокса углеродом, содержащимся в шламах, при условии их брикетирования. Расширение объема исследований в этом направлении делает перспективной возможность возврата в производство глинозема и фтористых солей, содержащихся в шламах.

8. Предлагаемая технология окупаема за счет регенерации и возврата соды в производство. Ориентировочный срок окупаемости – в пределах 1 года.

ЛИТЕРАТУРА

1. Половников В. М. Изменение качества нефтяных коксов и практика их использования на заводах РУСАЛа / В. М. Половников, В. Ю. Бузунов, И. В. Черских, В. В. Назаров // Сб. докл. I Междунар. конгр. «Цветные металлы Сибири-2009» (Красноярск, 8–10 сент. 2009). – Красноярск, 2009. – С. 232–236.

2. Ржечицкий Э. П. Состояние проблемы вывода сульфата натрия из растворов газоочистки цехов электролиза алюминия и возможные пути ее решения / Э. П. Ржечицкий, В. В. Кондратьев // Сб. докл. X Междунар. конф. «Алюминий Сибири – 2004» (Красноярск, 7–10 сент. 2004). – Красноярск, 2004. – С. 268–271.

3. Насыров Г. З. Разработка технологии вывода сульфатов из растворов газоочисток алюминиевых заводов / Г. З. Насыров, В. В. Пингин, С. Г. Шахрай и др. // Сб. докл. XIII Междунар. конф. «Алюминий Сибири–2007» (Красноярск, 11–13 сент. 2007). – Красноярск, 2007. – С. 410–413.

4. Физическая химия под ред. докт. хим. наук, проф. К. С. Краснова, Москва, «Высшая школа», 1982 г., с. 687.

5. Куликов Б. П., Истомин С. П. Переработка отходов алюминиевого производства. – Красноярск, 2004. – 480 с.

6. Федеральный закон от 21 июля 1997 г. N 117-ФЗ «О безопасности гидротехнических сооружений».

7. Баянов С. С. Применение полимерных геосинтетических материалов при строительстве объектов природоохранного значения / С. С. Баянов // Сб. докл. XI Междунар. конф. «Алюминий Сибири – 2005» (Красноярск, 13–15 сент. 2005). – Красноярск, 2005. – С. 272–275.

8. Баранов А. Н. К вопросу о техногенной опасности шламовых полей алюминиевых заводов / А. Н. Баранов, Л. В. Гавриленко, Н. И. Янченко, Е. А. Гусева // Сб. докл. X Междунар. конф. «Алюминий Сибири – 2004» (Красноярск, 7–10 сент. 2004). – Красноярск, 2004. – С. 299–300.

9. ГОСТ 21458–75. Сульфат натрия кристаллизационный. Технические условия.

10. ГОСТ 6318–77. Натрий сернокислый технический. Технические условия.

11. Насыров Г. З. Технология вывода сульфатов из растворов газоочисток ОАО «РУСАЛ-Красноярск» / Г. З. Насыров, С. Г. Шахрай, В. В. Пингин и [др.] // Технико-экономический Вестник РУСАЛа, 2007., № 19. – С. 55–58.

12. Головных Н. В. Технология комплексной переработки отходов газоочистки электролизного производства алюминия / Н. В. Головных, С. Б. Полонский, А. А. Швец, В. В. Мартынихин // Сб. докл. XIII Междунар. конф. «Алюминий Сибири–2007» (Красноярск, 11–13 сент. 2007). – Красноярск, 2007. – С. 390–392.

13. ГОСТ 11380–74. Барий сернокислый аккумуляторный. Технические условия.

14. ГОСТ 3158–75. Реактивы. Барий сернокислый. Технические условия.

15. Баранов А. Н. Удаление сульфатов из растворов газоочистки алюминиевых заводов с использованием микроорганизмов / А. Н. Баранов, В. А. Верхозина, Е. В. Верхозина и др. // Сб. докл. IX Междунар. конф. «Алюминий Сибири–2003» (Красноярск, 9–11 сент. 2003). – Красноярск, 2003. – С. 25–26.

16. Куликов Б. П. Переработка фторсодержащих отходов и промпродуктов алюминиевого производства в цементной промышленности / Б. П. Куликов, М. Д. Николаев, С. А. Дитрих, Л. М. Ларионов // Сб. докл. II Междунар. конгр. «Цветные металлы-2010» (Красноярск, 2–4 сент. 2010). – Красноярск, 2010. – С. 822–830.

17. Павлов К. Ф., Романков П. Г., Носков А. А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л.: Химия, 1987. – 576 с.

СОВРЕМЕННЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ РЕЦИКЛИНГА АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ И ПРОИЗВОДСТВА ВТОРИЧНЫХ СПЛАВОВ

К. Эмес[1], *А. Пил*[2], *В.Н. Тимофеев*[3], *Ю.Н. Попов*[4]

[1] Mechatherm International Ltd, Великобритания

[2] ALTEK-Europe Ltd, Великобритания

[3] ООО «НПЦ Магнитной гидродинамики», г. Красноярск, Россия

[4] ООО «Лёгкие Металлы», г. Красноярск, Россия

В феврале 2012 г. образован альянс компаний **Mechatherm International Ltd.** (Великобритания), **Altek Europe Ltd.** (Великобритания), **ООО «НПЦ Магнитной гидродинамики»** (Россия, г. Красноярск), **ООО «Легкие Металлы»** (Россия, г. Красноярск). Компании объединили усилия с целью продвижения роторных печей наклонного типа и других современных технологий на российском рынке для строительства новых и модернизации существующих рециклинговых заводов для переработки алюминийсодержащих отходов и производства вторичных сплавов.

Альянс преследует следующие цели:

1) Снижение производственных издержек за счет частичного производства оборудования в России.
2) На основе многолетнего опыта, инновационных идей и разработок предложение эффективных и экологичных технологий и оборудования, удовлетворяющих потребностям самого требовательного заказчика.
3) Проектирование, производство, гарантированный сервис при строительстве и модернизации комплексных заводов по переработке и рециклингу алюминия, обслуживание роторных печей наклонного типа, миксеров, МГД перемешивателей, прессов для горячего шлака и др.
4) Дальнейшее расширение наиболее представительного списка выполненных проектов в области переработки и рециклинга алюминия во всем мире с гарантиями высокого качества оборудования и конечного результата (сертифицировано по системе ISO9001).
5) Внедрению на предприятиях России передовых технологий и европейских производственных культурных практик и традиций для повышения эффективности и рентабельности производства.

ВЫСОКОТОЧНЫЙ АНАЛИЗ СЛЕДОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЧИСТОМ АЛЮМИНИИ И ГЛИНОЗЕМЕ С НИЗКИМ ПРЕДЕЛОМ ОБНАРУЖЕНИЯ

В. Вайнштайн[1], С. Мишеллон[1], К. Путьера[2], Б. Олбой[1], С. Базилье[1], Н. Кук[1], М. Касик[2]

[1] Evans Analytical Group SAS, Франция

[2] Evans Analytical Group, США

Введение

Алюминий – химически активный и наиболее часто встречающийся в земной коре металлический элемент, находящийся в других различных минералах. Самой распространенной рудой для получения алюминия являются бокситы, в них содержится около 50 % глинозема. Процесс получения высокочистого алюминия из руды затруднен в связи с прочными химическими связями в соединениях алюминия и высокой температурой плавления. Сначала глинозем извлекается по способу Байера, а затем путем электролиза получается алюминий. Содержание примесей в глиноземе имеет значительное влияние на качество получаемого алюминия [1].

Алюминий чистотой 5N или 6N широко применяется в электронике и при вакуумном напылении тонких пленок и покрытий, используемых при производстве электронных приборов, интегральных систем и оптики. Другой высокочистый алюминий также используется в производстве проводов с покрытием, пластин и частей, используемых для производства упаковки и контейнеров для пищевых продуктов [2].

Оксиды высокочистого алюминия также широко используются в качестве наполнителей для магнитных носителей и высококачественных композиционных смол, а также в керамических частях и подложках, используемых в электронных компонентах и оборудованию по производству полупроводников. Недавно резко возросший спрос на СИДы, используемые для подсветки в ПК и ЖК-телевизорах и телевизорах со светодиодной подсветкой (LCD-TV, LED-TV), а также для общего освещения, значительно повысил предложение на высокочистый глинозем как сырьевой материал для производства монокристаллических сапфировых подложек [3].

Аналитическое определение характеристик чистого алюминия или оксидов алюминия – непростое задание, поскольку для большинства элементов предел обнаружения очень низок, особенно что касается альфа-излучателей U и Th. Использование масс-спектрометрии тлеющего разряда высокого разрешения (HR-GDMS) оказалось надежной технологией для обычного многоэлементного анализа на ультра-следовом уровне высокочистых материалов [2]. Примесные газы, такие как кислород, водород, углекислый газ и азот, в алюминии могут быть обнаружены с помощью низкого предела обнаружения (LOD) и инструментального газового анализа (IGA).

Бывшая компания «Шива технолоджиз» в Тулузе и Сиракузах (сейчас часть «Эванс аналитикал групп») обладает многолетним опытом анализа алюминия и оксидов алюминия с помощью масс-спектрометрии тлеющего разряда и инструментальным газовым анализом. Крупный производитель алюминия «Праксаир» с головным офисом на юге Франции является важным клиентом «Эванс аналитикал групп» в Тулузе. «Эванс аналитикал групп» – крупнейшая в мире, полностью интегрированная и независимая сеть лабораторий микроанализа специализации широкого профиля в областях материаловедения, отпуска материалов в производство, биологических наук, покрытий [4].

Лаборатории «Эванс аналитикал групп» прошли аккредитацию комитета «КОФРАК» по стандарту ISO 17025 (№ аккредитации: 1–1993) и сертифицированы по стандарту NF EN ISO 9001:2008. Алюминий, анализируемый «Эванс аналитикал групп» масс-спектрометрией тлеющего разряда и инструментальным газовым анализом на разные порообразующие элементы H, N, O, C, S, также аккредитован.

1. Оборудование и технологии

Технология HR-GDMS – технология одновременного анализа твердых материалов, используемая для широкого ряда элементов от больших концентраций до следовых количеств мкг/кг. Прямой проботбор, применяемый в технологии R-GDMS, имеет преимущество над масс-спектроскопией индуцируемой плазмы (ICPMS), так как из-за мокрой подготовки образца исключаются возможные загрязнения. Процессы ионизации в тлеющем разряде независимы от матрицы и, соответственно, используется элементная специальная калибровка с обобщенным относительным фактором чувствительности (RSFs), который представляет собой отношение между аналитическими чувствительностями двух элементов. HR-GDMS характеризуется выполнением высокоточного анализа при низком пределе обнаружения. У «Эванс аналитикал групп» есть три различных типа приборов HR-GDMS: VG9000, Nu AstruM and «Элемент GD».

Создавая высокое напряжение между анодом и эталонным катодом в камере тлеющего разряда, наполненной инертным газом, обычно аргоном с низким давлением, создается плазма. Высокоэнергичные атомы и ионы аргона выбивают атомы с поверхности анализируемых материалов. Распыленные атомы диффундируют в плазму, где ионизируются. Полученные анализируемые ионы напряжением экстракции и разностью давления переправляются в масс-спектрометр с высоким вакуумом за счет разницы в давлении между источником GD и масс-спектрометром. Ионы разделяются по своей кинетической энергии в электростатическом анализаторе и по отношению массы к заряду, определяемому детекторами (Фарадей, аналоговый и/или умножитель).

Первым доступным в продаже прибором HR-GDMS стал VG9000, он сейчас не выпускается. С помощью VG9000 можно анализировать образцы в форме штыря (20 мм) или плоские образцы. Теоретически плазма тлеющего разряда с постоянным током может применяться только для анализа проводящих материалов. Тем не менее, с помощью VG9000 можно проводить и анализ непроводящих или полупроводниковых материалов. Для этого метода необходима специальная подготовка образцов с использованием вторичного электрода – проводящего материала, обычно тантала или индия, на котором может быть закреплен непроводящий образец.

Прибор Nu AstruM («Nu приборс, лтд», ВБ) – последнее поколение приборов HR-GDMS, созданное, чтобы стать образцом в технологии GDMS. Созданный в сотрудничестве с пользователями VG9000, лучшие концепции дизайна этой системы были совмещены с последними достижениями в конструкции камер, управляющей электроники, технологии накачки для того, чтобы произвести высокоэффективный новый прибор, специально сделанный для ультра-следового анализа примесей. Nu AstruM похожим образом, что и VG9000, может анализировать как мокрые, так и сухие образцы оксида алюминия [3].

Другой прибор на рынке – «Элемент GD» (Термо-Фишер). Этот масс-спектрометр оборудован быстропроточной GD камерой типа «Гримм», которая абсолютно отличается от статической камеры, используемой в VG9000. Благодаря модификации источника тлеющего разряда и электроники, а также использованию ламинированного магнита «Элемент GD» обеспечивает более быстрый анализ; специальное отверстие между источником и масс-спектрометром позволяет выбрать высокое, среднее и низкое массовое разрешение (10000, 4000 и 400).

Все описанные приборы HR-GDMS – спектрометры с двойной фокусировкой секторного поля, обеспечивающие ионный спектр высокой разрешающей способности и, таким образом, могут разрешать большинство проблем интерференции.

Инструментальный газовый анализ методами сплавления и сжигания измеряет газообразующие элементы (C, H, O, N и S) в твердых материалах от весовых ppm до процентов. Для быстрого нагрева образца используется высокотемпературная печь, и, таким образом, определенные элементы переводятся в летучую форму для их разделения и измерения.

Углерод и сера измеряются на основе сжигания и ИК-определения. Аналитический метод основан на полном окислении твердого образца сжиганием чистым кислородом (более 2000 °C). Образец помещается в керамический тигель и в высокочастотную индукционную печь, где нагревается. Сжигание образца выпускает различные газы, которые измеряются четыремя ИК-детекторами. Анализ на SO_2 определяет содержание серы. Анализ на CO и CO_2 – углерода [4].

Азот, кислород и водород измеряются с помощью технологии плавки в инертном газе. Образец вставляется в графитовый тигель, который помещается между двумя электродами в печи. После промывки системы инертным газом (He или Ar) через тигель пропускается сильный ток, который создает повышение температуры (более 2500 C). Любые газы, образовавшиеся при расплавлении образца в печи (CO, CO_2, N_2 и H_2), выпускаются в поток инертного газа, который направлен на подходящий инфракрасный детектор: для измерения O, измеренного как CO_2, или теплопроводностью для измерения N и H методом TCD. Калибровка прибора производится с использованием сертифицированных эталонных материалов [4].

2. Разработка метода

Минимальный размер образца, используемый для анализа масс-спектрометром по «Элементу GD», составляет 20×15 мм. Использовались контрольные образцы от различных заказчиков для проверки прибора сравнением концентраций некоторых элементов. Контрольный образец алюминия чистоты 4N используется для настройки прибора оптимизацией сигнала, разрешения и нахождения лучших электрических условий для анализа. Контрольный образец алюминия чистоты 5N используется для оценки содержания Si, Fe, Th, U и редкоземельных металлов. Для сплава AlMg ALC-5182-AS использован сертифицированный материал. Все элемент анализируется в среднем разрешении и только критичные Th и U – в низком разрешении с целью снизить предел обнаружения.

Полиатомные интерференции, относящиеся к матричным элементам и/или аргону, могут быть идентифицированы и проанализированы с помощью HR-GDMS. Интерференция свободных изотопов с наивысшим содержанием изотопов используется для достижения наивысшей чувствительности и самых низких пределов обнаружения.

Твердые образцы глинозема, как и порошки, могут быть проанализированы прибором VG9000/Nu AstruM исключительно используя только обобщенный RSF, без подтверждения образцами QC. Тантал чистоты 6N используется для настойки прибора. Так как глинозем не является проводником, его необходимо подавать в плазму, используя вторичный катод, которым обычно является чистый тантал. Вторичный катод испытывается без образца до и после анализа образца для проверки и оценки спектрального фона. Если это – необходимый образец (обычно в случае с порошком), то образец может быть сохранен на танталовом вторичном электроде с использованием меленького кусочка индия высокой чистоты. Для плоских образцов используется индий только в качестве поддержки (малые проводящие образцы и порошки) или как маска (непроводящие твердые образцы).

Управление и калибровка IGA производится с помощью эталонных материалов высокого метрологического качества (MRC, первичные стандарты), выбранных из различных поставок, таких как EURONORM–MRC, JSS, BAM. Исследуются три пробы каждого образца, берется средний результат.

3. Результаты

3.1. Чистый алюминий

Алюминий чистоты 5N и 6N обычно анализируются прибором «Элемент GD», причем может быть достигнут очень низкий предел обнаружения. На таблице 1 изображен низкий предел обнаружения для всех элементов в высокочистом алюминии масс-спектральным анализом с помощью прибора «Элемент GD».

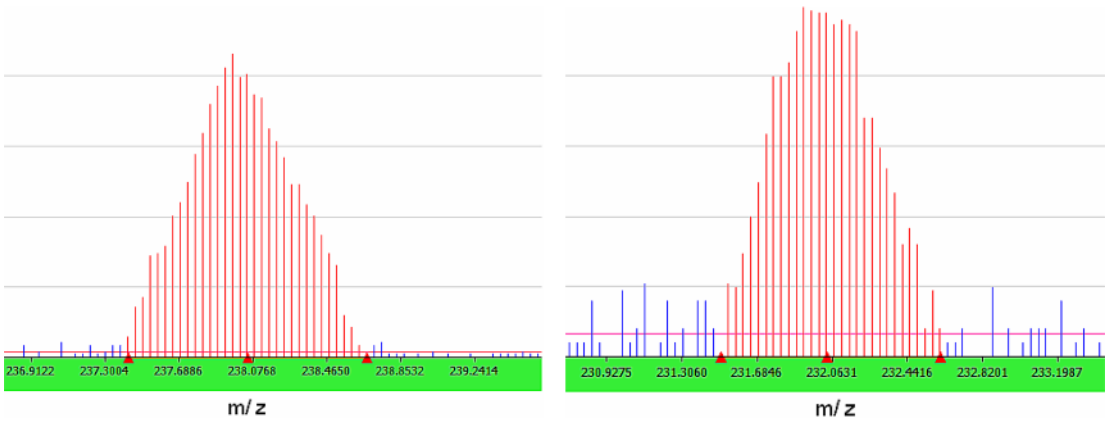
Все измерения проводятся при массовом разрешении R=4000 и только для U и Th при низком разрешении R=400. Торий и уран анализируются при низком разрешении, поскольку предел обнаружения в чистом алюминии 5N и 6N очень низкий: 0,00005–0,0002 ppm, вес. На рисунке 1 изображены обнаруженные пики для элементов Th и U с помощью контрольного образца.

Контрольные образцы обычно используются для проверки воспроизводимости прибора. Традиционно элементы B, Mg, Si, P, Cr, Fe, Cu, редкоземельные металлы, Th и U отслеживаются по контрольным образцам алюминия. На рисунке 2 показан фактор проверки для Th и U более чем за год. Отклонение от фактора 1 за этот срок составляет ± 0,5, что показывает состоятельность и надежность анализа.

Таблица 1

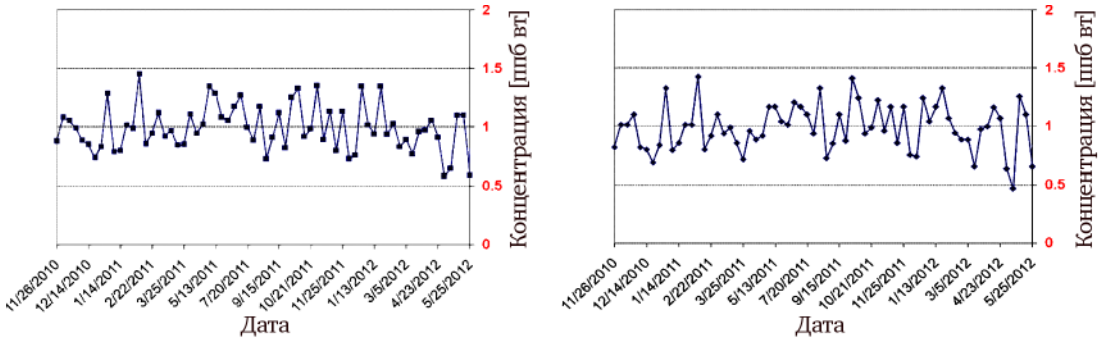
Конечный низкий предел обнаружения в чистом твердом алюминии, обнаруженный FF-HR-GDMS «Элемент GD»

Элемент	Предел обнаружения *ppm, вес.*	Элемент	Предел обнаружения *ppm, вес.*	Элемент	Предел обнаружения *ppm, вес.*	Элемент	Предел обнаружения *ppm, вес.*
Li	0,005	**Cr**	0,005	**Rh**	0,5	**Dy**	0,005
Be	0,005	**Mn**	0,005	**Pd**	0,01	**Ho**	0,005
B	0,005	**Fe**	0,005	**Ag**	0,01	**Er**	0,005
C	by IGA	**Co**	0,005	**Cd**	0,01	**Tm**	0,005
N	by IGA	**Ni**	0,005	**In**	0,01	**Yb**	0,005
O	by IGA	**Cu**	0,05	**Sn**	0,01	**Lu**	0,005
F	0,05	**Zn**	0,01	**Sb**	0,01	**Hf**	0,005
Na	0,005	**Ga**	0,05	**Te**	0,01	**Ta**	1
Mg	0,01	**Ge**	0,05	**I**	0,005	**W**	0,01
Al	Matrix	**As**	0,01	**Cs**	0,005	**Re**	0,005
Si	0,01	**Se**	0,01	**Ba**	0,005	**Os**	0,005
P	0,005	**Br**	0,01	**La**	0,005	**Ir**	0,005
S	0,01	**Rb**	0,001	**Ce**	0,005	**Pt**	0,01
Cl	0,01	**Sr**	0,005	**Pr**	0,005	**Au**	0,05
K	0,01	**Y**	0,005	**Nd**	0,005	**Hg**	0,01
Ca	0,05	**Zr**	0,01	**Sm**	0,005	**Tl**	0,005
Sc	0,005	**Nb**	0,005	**Eu**	0,005	**Pb**	0,005
Ti	0,005	**Mo**	0,01	**Gd**	0,005	**Bi**	0,005
V	0,005	**Ru**	0,01	**Tb**	0,005	**Th**	0,00005
						U	0,00005



a) *b)*

Рис. 1. Пики урана и тория, обнаруженные при низком разрешении: *a*) 3 ppb, вес $^{238}U^{+}$ (LR) U; *b*) 0,6 ppb, вес $^{232}Th^{+}$ (LR)



a) *b)*

Рис. 2. Верификационный фактор для *а*) урана и *б*) тория в чистом алюминии за период более одного года

На таблице 2 показан низкий предел обнаружения для газов внедрения в чистом алюминии, достигнутый с применением IGA. Особенно низкие показатели у водорода и кислорода.

Таблица 2

Низкий предел обнаружения для газов в чистом алюминии с применением IGA

Элемент	Обычный предел обнаружения *[ppm, вес]*	Конечный предел обнаружения *[ppm, вес]*
O	1	0,5
N	1	0,5
C	< 10	< 20
S	1	1
H	0,1	0,5

3.2. Сплав AlMg

На таблице 3 изображены пределы обнаружения для сплава AlMg. Наилучшие показатели достигаются в высокочистом алюминии.

Таблица 3

Конечные пределы обнаружения в чистом твердом AlMg масс-спектрометром «Элемент GD»

Элемент	Предел обнаружения *[ppm, вес]*	Элемент	Предел обнаружения *[ppm, вес]*	Элемент	Предел обнаружения *[ppm, вес]*	Элемент	Предел обнаружения *[ppm, вес]*
Li	0,005	**Cr**	–	**Rh**	0,5	**Dy**	0,005
Be	0,005	**Mn**	–	**Pd**	0,01	**Ho**	0,005
B	0,005	**Fe**	–	**Ag**	0,05	**Er**	0,005
C	by IGA	**Co**	0,005	**Cd**	0,05	**Tm**	0,005
N	by IGA	**Ni**	–	**In**	0,01	**Yb**	0,005
O	by IGA	**Cu**	2	**Sn**		**Lu**	0,005
F	0,05	**Zn**	–	**Sb**	0,01	**Hf**	0,01
Na	0,05	**Ga**	–	**Te**	0,01	**Ta**	1
Mg	Matrix	**Ge**	0,05	**I**	0,005	**W**	0,01
Al	Matrix	**As**	0,01	**Cs**	0,005	**Re**	0,005
Si	–	**Se**	0,01	**Ba**	0,01	**Os**	0,005
P	–	**Br**	0,01	**La**	0,005	**Ir**	0,005
S	–	**Rb**	0,01	**Ce**	0,005	**Pt**	0,01
Cl	–	**Sr**	0,005	**Pr**	0,005	**Au**	0,05
K	0,05	**Y**	0,005	**Nd**	0,005	**Hg**	0,01
Ca	0,05	**Zr**	–	**Sm**	0,005	**Tl**	0,005
Sc	–	**Nb**	0,005	**Eu**	0,005	**Pb**	–
Ti	0,01	**Mo**	–	**Gd**	0,005	**Bi**	–
V	–	**Ru**	0,01	**Tb**	0,005	**Th**	–
						U	

3.3. Оксиды алюминия в виде порошка или монокристаллической сапфировой подложки

Анализ глинозема обычно выполняется с помощью VG9000 при разрешении 4000 by using тантала в качестве электрода. Пределы обнаружения показаны на таблице 4. Пределы обнаружения выше в непроводящих материалах, как сапфировой подложен или порошке.

Сертифицированный порошок алюминия CRM 8007a был проанализирован с помощью прибора Nu AstruM, результаты показаны в таблице 5. Для фиксации порошка для анализа был использованы танталовые и индиевые вторичные катоды, результаты сравниваются.

Таблица 4

Конечный предел обнаружения для Al_2O_3 на тантале с использованием масс-спектрометра VG9000

Элемент	Предел обнаружения *[ppm, вес]*	Элемент	Предел обнаружения *[ppm, вес]*	Элемент	Предел обнаружения *[ppm, вес]*	Элемент	Предел обнаружения *[ppm, вес]*
Li	0,01	**Cr**	0,05	**Rh**	0,1	**Dy**	0,05
Be	0,01	**Mn**	0,05	**Pd**	0,1	**Ho**	0,05
B	0,01	**Fe**	0,05	**Ag**	0,1	**Er**	0,05
C	by IGA	**Co**	0,01	**Cd**	0,01	**Tm**	0,05
N	by IGA	**Ni**	0,05	**In**	0,1	**Yb**	0,05
O	Matrix	**Cu**	0,1	**Sn**	0,01	**Lu**	0,05
F	0,5	**Zn**	0,1	**Sb**	0,01	**Hf**	0,5
Na	0,05	**Ga**	0,05	**Te**	0,1	**Ta**	Binder
Mg	0,05	**Ge**	0,1	**I**	0,1	**W**	5
Al	Matrix	**As**	0,1	**Cs**	0,1	**Re**	0,1
Si	0,05	**Se**	0,1	**Ba**	0,1	**Os**	0,05
P	0,05	**Br**	0,1	**La**	0,05	**Ir**	0,1
S	0,05	**Rb**	0,05	**Ce**	0,05	**Pt**	0,5
Cl	0,1	**Sr**	0,05	**Pr**	0,05	**Au**	Interference
K	0,05	**Y**	0,05	**Nd**	0,05	**Hg**	0,05
Ca	0,05	**Zr**	0,1	**Sm**	0,05	**Tl**	0,05
Sc	0,1	**Nb**	1	**Eu**	0,05	**Pb**	0,05
Ti	0,5	**Mo**	1	**Gd**	0,05	**Bi**	0,01
V	0,01	**Ru**	0,1	**Tb**	0,05	**Th**	0,01
						U	0,01

Таблица 5

Снижение предела обнаружения анализом порошка CRM 8007a Al_2O_3 с помощью прибора Nu AstruM HR-GDMS [3]

Элемент	Сертифицированный концентрат *[ppm, вес]*	Концентрат с танталовым катодом *[ppm, вес]*	Концентрат со связующим *[ppm, вес]*
B	0,75±0,13	0,69±0,03	1,96±0,09
F	19,8±0,9	0,53±0,04*	1,2±0,1*
Na	176±15	643±17*	202 ± 10
Mg	322±6	342±10	303 ± 15
Si	101,6±3,9	50,3±1,6	111,9 ±2,8
Cl	344±9	290±6	423 ± 12
Ca	165,5±4,7	160,4±1,4	104,7 ± 0,5
Ti	19,10±0,34	15,1±0,6	12,9 ±0,6
V	4,2±1,0	4,6 ±0,1	3,2 ±0,1
Cr	3,0±0,8	3,5±0,1	2,23 ±0,06
Mn	4,23±0,16	3,37±0,04	3,42 ±0,09
Fe	106,0±4,6	59,4±0,9	76,2±2,4
Cu	0,83±0,10	1,3± 0,1	1,01±0,04
Zn	6,96±0,19	4,3±0,5	7,3±0,6
Ga	51,5±4,2	42,5±1,5	36,1±3,0
Sr	7,88±0,15	6,8±0,3	4,9±0,2
Zr	4,86±0,20	3,98 ± 0,09	3,5±0,2
Ba	0,644±0,021	0,566±0,008	0,654±0,013

* Отклонение между сертифицированными и экспериментальными данными может возникать по нескольким причинам: результаты по RSF ~20% ниже ожидаемого для Si и Fe, повышенная подвижность Na^+ как результат повышенного напряжения (0,9 кВ и 2,0 мА по сравнению с 1,0 кВ и 3,5 мА у Ta) и сниженной эффективностью ионизации для F и Ar, результат – менее на ~15.

Выводы

Во время всех испытаний высокочистого алюминия и глинозема методики HR-GDMS оказались в состоянии обеспечить надежный и точный анализ проводящих и изолирующих образцов. Танталовый электрод оказался очень эффективным в применении с прибором GD источника и показал высокоточные и воспроизводимые результаты как для оксида алюминия в мокром виде или в виде порошка. Возможно, также достижение значительно более низких пределов обнаружения для урана, тория и редкоземельных металлов. С помощью технологии HR-GDMS с этими пониженными пределами обнаружения возможны лучшие средства оценки для материалов уровня 6N. Методики IGA позволяют проводить более чувствительный анализ таких газов внедрения, как H, O, S, C и N с низким пределом обнаружения.

ЛИТЕРАТУРА

1. http://www.riotintoalcan.com/ENG/ourproducts/1542_aluminium_and_its_uses.asp.

2. High purity aluminium analysis by glow discharge mass spectrometry, Joachim Hinrichs, Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany.

3. Direct Quantitative Trace & Ultra-Trace Elemental Measurements of High Purity Al_2O_3 Substrates Using the Nu AstruM HR-GDMS, D. Barnhart, K. Putyera, G. Churchill, and D. Dunn, Evans Analytical Group, Syracuse, NY, 2011.

4. http://www.eaglabs.com.

КОМПЛЕКСНОЕ ОСНАЩЕНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. АВТОМАТИЗАЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

Е. В. Бессонов, Н. Н. Екжанов

ООО «Термо Техно», г. Москва, Россия

Обеспечение необходимого контроля и управления технологическим процессом для увеличения производительности, улучшения качества производственных мощностей горно-обогатительного комплекса большинство измерений в современной экспресс-лаборатории происходит полностью в автоматическом режиме.

Полноразмерная автоматизированная система аналитического контроля (АСАК) включает в себя следующие операции:

1. Отбор и регистрация представительной пробы с конвейерной ленты, шламопровода или силоса. Соответственно форма пробы может быть в виде порошкового материала или шлама.
2. Доставка пробы в экспресс-лабораторию для проборазделки. Регистрация пробы происходит на станции отправки.
3. В экспресс-лаборатории порошковая проба проходит все стадии проборазделки – сушка, деление, измельчение, создание сменной пробы, архивирование, истирание и прессование таблетки для проведения анализа.
4. После приготовления аналитической пробы материал передается на измерение элементного и минералогического состава, гранулометрического состава, проведение радиологического контроля.
5. Программный пакет контроля работы аналитического комплекса (LIMS) и программа статистической обработки полученных результатов с выдачей аналитических отчетов на верхний информационный уровень управления предприятия.

Рутинные измерения методами классической «мокрой» химии могут быть также включены в комплекс АСАК и выполняться полностью в автоматизированном режиме. Приводятся примеры использования для автоматизированного определения FeO в агломерате.

Рассматривается применение оборудование для физико-механических испытаний.

Автоматизированные системы АСАК позволяют повысить коэффициент извлечения, сократить время анализа и снизить влияние человеческого фактора на протяжении всей цепочки от отбора пробы до выдачи результата в сеть предприятия, увеличить количество измерений за единицу времени.

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦЕРИЯ В СВАРНЫХ ШВАХ

С. Б. Саввин[1], Н. П. Кривенкова[2], А. В. Михайлова[1], А. Б. Геллер[2]

[1] ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, г. Москва, Россия

[2] АОА «ЦНИИТМАШ», г. Москва, Россия

Для улучшения коррозионной стойкости сложных металлических изделий в местах сварки применяют электроды с высоколегированным покрытием, в состав которого входит церий/оксид церия либо другой элемент из группы лантаноидов [1]. Известно, что введение оксидов РЗЭ улучшает реологические свойства обмазочной массы, приводит к измельчению структуры наплавного металла (с 40 до 100 зерен на $см^2$) и повышает его пластичность. Проблема в том, что количество элементов основы (железо, никель, марганец, хром и др.) значительно превышает вводимые количества церия. Например, при массовой доле церия в наплавке 0,001 % и ниже превышение компонентов основы составляет: железа в 25000-кратном количестве и более (если это основа), марганца – в 7000-кратном, никеля – в 59800-кратном и более, хрома – в 21000-кратном. Поэтому необходимо предварительно выделить и сконцентрировать церий с отделением макрокомпонентов. Целью работы также было определение оптимального содержания церия в наплавленном металле, изучение его влияния на микроструктуру металла и размер аустенитного зерна и исследование коррозионной стойкости металла наплавок.

Предложен способ спектрофотометрического определения церия с арсеназо III, в котором после растворения пробы (навеска 1 г) макрокомпоненты осаждают диэтилдитиокарбаматом натрия, отфильтровывают, доочищают экстракцией с дитизоном в хлороформе; органическую фазу отбрасывают. Водную фазу концентрируют и определяют церий при pH 1,8 при длине волны 630 нм. Используют органический реагент арсеназо III пропущенный через колонку с КУ-2. Очистка необходима для получения надежных результатов при таких малых содержаниях церия (табл. 1).

Таблица 1

Определение церия в стандартных и производственных образцах спектрофотометрическим методом (% масс.)

Образец	Аттестованное содержание церия	Найдено
СО сплав на никелевой основе	0,004+0,001	0,004
СО сталь легированная типа 12Х2Н4А	0,0018+0,0004	0,0018
Производственные образцы (металл наплавок)		
наплавка 00	–	0,002
наплавка 02	–	0,0019
наплавка 360	–	0,0011
наплавка 363	–	0,001

Для определения церия аликвоту 10 мл переносят в стаканчик вместимостью 50 мл и упаривают досуха. Осадок растворяют в 15 мл 0.01 М соляной кислоты, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 5 мл буферного раствора с pH 1,8 и 2 мл 0,2-процентного раствора арсеназо III в 0.01 М HCl. Раствор доводят до метки 0.01 М соляной кислотой и тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность на спектрометре УФ-ВИД любой модели (например, Specord M-400, Германия) при 630 нм в кювете 50 мм. В качестве нулевого употребляют раствор, содержащий в объеме 50 мл те же реагенты, что и в испытуемом растворе.

Результаты представлены в таблице. Погрешность метода – до 5 % (отн.). Определение церия в СО и производственных образцах проводили из 2-х параллельных определений. Наплавка металла выполнена на пластинах толщиной 25 мм 8-слойным способом сварочными электродами определенного диаметра; оксид церия вводили в наплавку через покрытие электрода.

Из приведенных данных видно, что наблюдается хорошее совпадение содержания церия в стандартных образцах. Таким образом, подтверждается надежность и целесообразность применения разработанного метода для анализа сварных швов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Геллер А. Б., Каковкин О. С. // Сварочное производство. 1986. № 10. С. 33.

РЕЗУЛЬТАТЫ САМООРГАНИЗАЦИИ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ КОМПОНЕНТОВ CuO, $BaCO_2$, Y_2O_3 ПОСЛЕ ОТЖИГА В РАЗНЫХ СРЕДАХ И РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ОХЛАЖДЕНИЯ

Л. П. Гнатюк-Данильчук

Московский государственный открытый университет, г. Москва, Россия

Аннотация

В данной работе отражены результаты по исследованию морфологии поверхностей образцов иттрий-бариевой ВТСП керамики, состава 1–2–3 после отжига, которые могут быть использованы в разработках новых технологических процессов.

Исследования проводились после предварительного синтеза соответствующих количеств компонентов, размолотых (CuO, $BaCO_3$, Y_2O_3) до наносостояния, и охлаждения их в течении 6 часов. При охлаждении произошел процесс самоорганизации с образованием устойчивой высокой степени сложности керамической структуры $YBa_2Cu_3O_{7-y}$, обладающей высокотемпературными сверхпроводящими свойствами, далее отжиг образцов керамики в печи дериватографической установки Sistem: F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey. MOM Budapest, при температуре T = 777 K, в среде насыщенного кислорода с последующим охлаждением со скоростью от 2,5 до 5,0 град. в мин. Дериватографические исследования определили характер изменения структуры за счет фазовых переходов [1]:

1) первого рода: несверхпроводящая структура (Т) – сверхпроводящая (О),

2) второго рода: «порядок-беспорядок», то есть мартенситных. Характерные особенности образования в сталях и в плавах наблюдаются и в керамической матрице структуры $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ и своей идентичностью позволяют провести аналогию между результатами морфологических исследований ВТСП керамик и известными данными о сталях и сплавах. Проанализируем данные морфологий с поверхностей образцов ВТСП керамики.

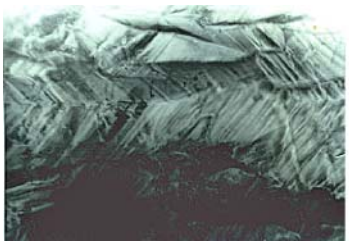


Рис. 1

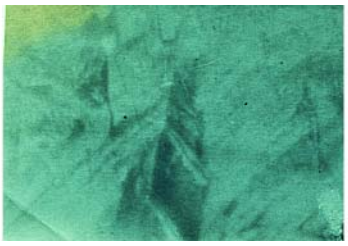


Рис. 2

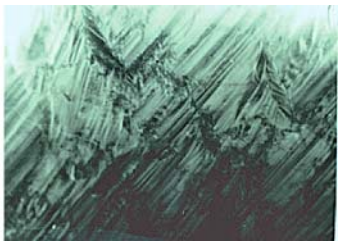


Рис. 3

Рис. 4

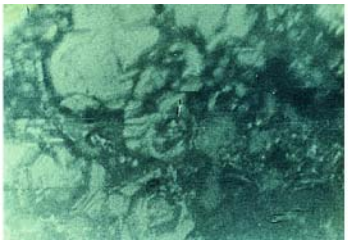


Рис. 5

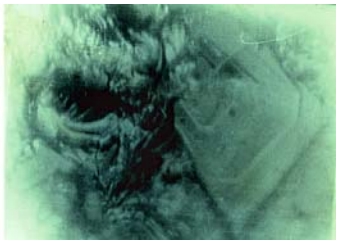


Рис. 6

Наблюдаемая полосчатость поверхности образца может быть объяснена либо дефектами упаковки высокой плотности, подобно результату мартенситного превращения в сплаве (β-фаза) Cu+12,1 % Al [2]; либо двойникованием подобно тому какое имеет место в α-фазе сплава Cu–Al, где под действием уменьшения температуры происходит ступенчатая деформация формы с инвариантной плоскостью. Кроме того, наблюдаем на поверхности образцов характерную для мартенситных областей деформацию формы за счет неоднородной внутренней деформации пластин путем скольжения по типу Fe – 31 %, 111–0 29 % C.

Тонкопластинчатое строение отличается от пластин на рис. 2 предельно малой толщиной, где данные читаемы легко по всем геометрическим измерениям. Далее автор спешит напомнить, что переход типа мартенситного [3] есть переход гранецентрированной кубической структуры (ГЦК) в гексагональную плотную упаковку, а кинетика неоднородного мартенситного термического зародышеобразования включает в себя: образование зародышеобразующего дефекта, формирование когерентной дислокации на этом дефекте, генерацию дислокаций и, наконец, формирование зародыша. Это справедливо для металлов и сталей. На поверхности образца ВТСП керамики можно наблюдать центры зародышеобразования, ступенчатое двойникование, центры роста на месте деформации поверхности, (рис. 4), подобные центрам роста кристаллов на поверхности металлов. Это сравнение подтверждает идентичность кинетики неоднородного мартенситного термического зародышеобразования в сталях и сплавах, и в иттрий-бариевой керамике. Например, рис. 5 представляет спираль роста структуры ВТСП керамики, рентгеноструктурные данные которого содержат как тетрагональные рефлексы, так и орторомбические. Кинетика роста спиралей в местах выхода дислокаций на поверхность образца подобна кинетике роста кристаллов нитрата свинца. Это обстоятельство, а также металлоподобность спиралей роста говорят о «металлическом характере», а значит, о мартенситности областей таких образований.

Рисунок 6 представляет интерес как кристаллическое образование в керамической матрице, являющееся одним из видов кристаллов, с указанной выше кинетикой роста, форму которой определяют медленно растущие ретикулярные плоскости, а рост – малые переохлаждения.

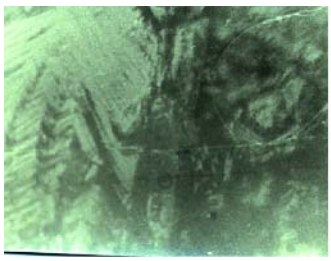


Рис. 7

Рис. 8

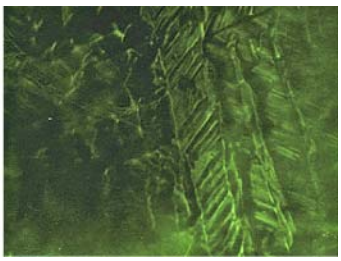


Рис. 9

Рис. 10

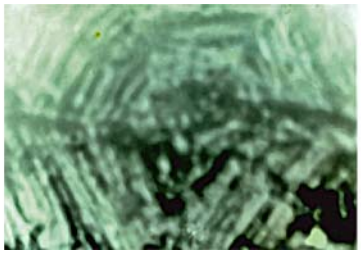


Рис. 11

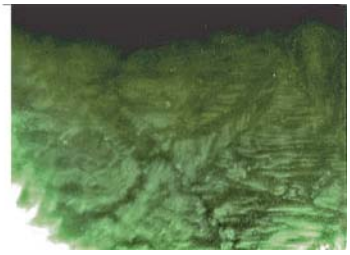


Рис. 12

Примером разнофазового зародышеобразования с характерной для мартенсита деформацией формы и с дислокационными диполями является изображение рис. 7, а рис. 8 показывает полосы скольжения и дислокационные диполи, формирующие текстуру зародышей. Автор напоминает, что при переходе «порядок–беспорядок» в сталях и сплавах происходит разупорядочение структуры, разрушение «дальнего порядка» по всему объему образца, установление «ближнего порядка «в пределах малых областей, доменов. На рис. 9 изображение поверхности ВТСП керамики с разупорядоченными

структурами, распавшимися на домены. Внутри каждого домена «порядок» сохраняется с разнообразной ориентацией доменов. Это означает, что кинетика превращений внутри домена носит мартенситный характер в силу наличия всех указанных в данной работе характерных особенностей мартенситных областей, что легко читается морфологически. Очевидно, термическая обработка ВТСП керамик приводит к сдвиговой деформации формы, к гомогенной деформации решетки, как и термическая обработка сплавов и сталей, и далее – вся известная мартенситная кинетика, но в пределах каждого домена. На рис. 10 четко просматриваются «мартенситные двойниковые» домены различной ориентации, полосы скольжения структуры отдельных доменов с кристаллами, выросшими по спиральному механизму роста, либо кристаллические образования с тетраэдрическим расположением вершин. Поверхность ВТСП керамики разбита на участки, по-разному ориентированные относительно друг друга, но имеющие определенный порядок ориентации и форм кристаллов, и образований внутри, одинаковый для всех участков. А в формировании структуры, видимо, изначально действует поляризационный механизм двойникования. Под действием этого механизма ориентированы друг относительно друга области ступенчатого тонкопластинчатого двойникования и области «двойниковых» доменов.

Представляют интерес структуры как один из видов керамических, доменных – это структуры с радиально выросшими доменами (рис. 11, и 12), где можно видеть ряды структурных образований, расположенных рядами. Ряды же ориентированы под углами относительно основной оси и расходятся от нее в разные стороны. На стыке, вдоль условной оси, стыковочных образований нет.

Дериватографические исследования дали значения энергий активации, которые были как положительными, так и отрицательными [4]. Образцы обладали заведомо сверхпроводящими свойствами, это означало, что они имели структуру орторомбическую (О).

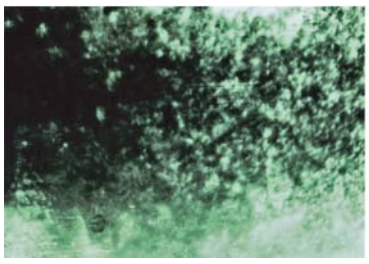


Рис. 13

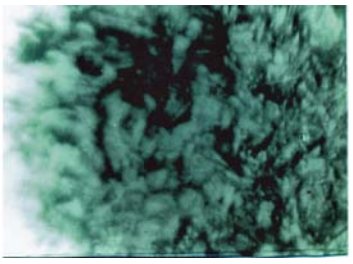


Рис. 14

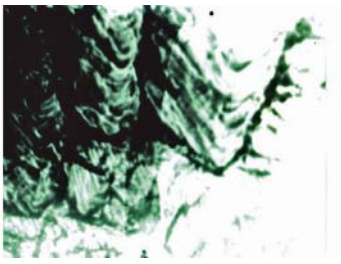


Рис. 15

С данными морфологического анализа вполне согласуются предположения об аналогии между мартенстными переходами в сталях и сплавах и фазовыми переходами в ВТСП керамике, полученной в результате отжига образцов, содержащих иттрий, барий и окись меди исходной наноматрицы. На поверхности керамических образцов $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ найдены характерные признаки, подобные признакам для мартенситных областей в сталях и сплавах. Далее, во-первых, ввиду нахождения данных особенностей на значительной поверхности большинства образцов, во-вторых, ввиду наличия указанных особенностей мартенситных областей внутри доменов, в-третьих, при несомненном влиянии мартенситных областей в ВТСП керамике на характеристики текстур поверхностей образцов, видимо, необходимо учитывание мартенситных переходов для определения в полной мере возможностей ВТСП керамик. Помимо выше сказанного морфологически подтверждено одно из необходимых условий получения «мартенситной керамики» – кислородной среды отжига, [5]. Это может открыть ряд технологических особенностей для полноценного использования керамик в производствах керамических пленок, не содержащих вкраплений таких фаз, как $BaCuO_4$ и $Y_2Ba \cdot CuO_5$, не несущих сверхпроводящие свойства. Также автор считает, что доскональный осмотр поверхностей образцов может дать с большей вероятностью ответ на вопрос, обладает данный образец проводимостью или нет. Итак, по рис. 1–12, поверхность образцов до 40 % металлоподобна, то есть образцы керамики своей кинетикой аналогичны металлам и сплавам, и зависит это от количественно-компонентного состава наношихты и условий отжига. Ограничения обусловлены

обстоятельствами, указанными выше. Таким образом, автор считает, что образцы ВТСП керамики, содержащие иттрий, барий и окись меди, полученные методом отжига при высоких температурах в среде кислорода, превращаются в «керамический металл», если процентность этих вкраплений более 80, со всеми свойствами, характерными для металла и сплавов при нормальных условиях, в том числе и проводимостью электрического тока, но пока мы имеем лишь вкрапления этого «керамического металла» в матрицу (как сказано выше – до 40%).

А теперь докажем, что это условие единственно верное при имеющейся технологии. После отжига образца состава $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ в разных средах [5] имеем: в среде азота (рис. 13) кристаллизации мартенситной керамики, несущей высокотемпературные сверхпроводящие свойства, не произошло; на воздухе (рис. 14) получили структуру, подобную по внешнему виду мартенситно-доменной, но воздушно-рыхлую, тетрагональную, не обладающую сверхпроводящими высокотемпературными свойствами. Морфологическое изображение (рис. 15) дает представление о структуре поверхности образца, полученного при отжиге в среде чистого кислорода, где четко видны большие участки мартенситной поверхности, визуальное металлоподобие говорит о наличии сверхпроводящих свойств данного образца. Морфологические исследования керамики состава $YBa_2Cu_3O_{7-y}$, полученной методом отжига образцов, содержащих иттрий, барий и окись меди, показали, что сверхпроводящие свойства керамика приобретает лишь при отжиге в среде кислорода, и чем больше концентрация кислорода, тем больше вероятность наличия у получаемой керамики сверхпроводящих свойств. [5]. Таким образом, для получения ВТСП керамики орторомбической структуры необходим тщательный предварительный подбор компонентно-количественого состава исходной наноматрицы при отжиге в среде чистого кислорода. Возможно визуальное определение типа структуры (О) или (Т) после отжига [6, 7].

А теперь рассмотрим, как изменяется результат самоорганизации при изменении условий охлаждения. Все процессы, описанные выше, завершались охлаждением образцов в течение 6 часов в печи установки. «Природа стремится от состояний мало вероятных к состояниям более вероятным» по словам Людвига Больцмана, от «порядка « к «беспорядку» с увеличением энтропии, определяющей направление процессов (как при образовании мартенсита), когда при достижении ее максимального значения наступает состояние равновесия.

Но условия охлаждения образца № 2 (рис. 3) были другими: 1-й этап – охлаждение в печи с постоянной скоростью до достижения температуры 150 °С, 2-й этап – охлаждение в печи на открытом воздухе. Процесс самоорганизации при прохождении через критическую точку бифуркации привел систему в упорядоченное состояние. Интересны два момента: первый на рис. 10, где видим шестигранные гексагональные ячейки – это ячейки Бинара, появление их говорит о том, что система до момента наступления быстрого охлаждения была частично в жидком состоянии, напомним, что явление Бинара основано на конвективной неустойчивости жидкости. В связи с тем, что быстрое охлаждение происходило на открытом воздухе, когда через достаточно мощные потоки энергии возникали разнообразные подсистемы диссипативных структур высокой степени упорядоченности. И второй момент – это плавное изменение направляющей образований за счет сочетания крутильных и изгибающих крутильных неупорядоченных колебаний в процессах зарождения и роста кристаллов, где применима классическая теория нуклеации при учете сольватации частиц кристаллизующегося вещества в растворе.

Подведем итог вышесказанного.

В остывших образцах не все 100% поверхности мартенситны, металлоподобны и имеют структуру $YBa_2Cu_3O_{7-y}$,

1) а значит, существует зависимость «степени» сверхпроводимости образцов от величины этой «процентности», в свою очередь, зависимой от многих условий, где основное – чистокислородная среда отжига.

2) Возможно визуальное определение типа структуры (О) или (Т) после отжига.

3) Если создать технологические условия, при которых образцы будут на 60–100% мартенситны, то можно с уверенностью сказать, что ВТСП керамика превратилась в новый материал – «керамический металл», который должен сохранять свое свойство проводимости также и при нормальных температурных условиях.

4) Опираясь на результаты этих пробных исследований, автор считал бы необходимым с самой начальной стадии, с создания многокомпонентной наноматрицы и дальнейшего проведения технологического процесса с получением данного «керамического металла», провести заново полномасштабные исследования, которые могут открыть технологические возможности новых процессов производств, что даст экономию затрат человеческого труда и расходов производственного сырья, материалов, финансовых затрат, улучшит временные характеристики процессов производства, определит получение гарантированно качественного материала, заведомо несущего сверхпроводящие свойства.

Автор благодарит за организацию исследований, полезные консультации коллег Санкт-Петербургского Государственного электротехнического университета (ЛЭТИ), и ВЦ Московского Открытого Государственного Университета.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Кристиан. Теория превращений в металлах и сплавах. – М: Мир, 1978.

2. Горелик С. С. Рекристаллизация металлов и сплавов. – М: Металлургия, 1978.

3. Варлимонт Х., Дилей Л., Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота. – М, Наука, 1980.

4. Высокотемпературные сверхпроводники / под ред. М. Нельсона, Т. Уитхема, М. Джорджа. – М, Мир, 1988.

5. Гнатюк-Данильчук Л. П. Морфологические исследования поверхностей образцов ВТСП керамики, полученных методом вторичного отжига исходной наноматрицы //а).Материалы Международной научно-практической конференции «Химия и экология. Развитие науки и образования». МГОУ, 7–8 апреля 2010.

б) Материалы Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации при фазообразовании», 21–24 сентября 2010г. Иваново.

в) Нанотехнологии. Наука и производство. – 2010. –№ 3. – С. 29–31.

7. Гнатюк-Данильчук Л. П. Результаты самоорганизации ВТСП керамики при кристаллизации после отжига // Сборник материалов XX Петербургских чтений по проблемам прочности, посвященных памяти профессора В. А. Лихачева 10–12 апреля 2012 г. Санкт-Петербург, ч. 2. С. 307–310. – СПБ 2012.

НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ НАБОЕЧНЫХ МАШИН BROCHOT

Ж.-Ж. Грюнспан

Brochot SA, Франция

Критерии надежности и качества: основа – научные исследования и разработки

Набоечная машина Brochot – единственная машина, обеспечивающая высокую надежность набойки ванны.

В производстве первичного алюминия набоечные машины Brochot являются эталоном при проведении работ по футеровке и капитальному ремонту электролизеров. Со времени своего создания 30 лет назад набоечные машины претерпели существенные изменения. Установленные на всех пяти континентах, эти машины стали международным стандартом для алюминиевой промышленности.

Компанией Brochot поставлено 125 набоечных машин на 91 алюминиевый завод. Компания готова к решению проблем по запросам, поступающим от заводов, работающих по разным технологиям, с электролизерами различных геометрических форм и размеров: технологии AP и Rio Tinto Alcan, технология Alcoa, РУСАЛ, Hydro, Alcoa, Dubal, а также множество других технологических процессов: технология VAW, технология ВАМИ, Nat'l Southwire, ASV, Alusuisse-Lonza, HA 230, технология MCS, технологии Harvey, Elektrokemisk Pechiney Sumitomo, Montecatini, Reynolds, Kaiser.

В настоящее время Brochot ведет работу по модернизации машины. После внедрения полностью электрифицированной набойки, дистанционного управления и блока данных Brochot планирует провести реструктуризацию компонентов машины для повышения ее экономической эффективности и в соответствии с нуждами заводов.

Компания Brochot также ведет работы по демонтажу футеровки, представляющему, по сути, удаление всех материалов из катода и использование кожуха катода вновь для повторной футеровки.

Набоечная машина Brochot отвечает самым высоким критериям качества

Набоечная машина обеспечивает высокую плотность набивной массы. Машина обеспечивает высокую однородность плотности при работе с горячей, теплой или холодной массой. Набоечная машина Brochot обеспечивает соответствие конкретному регламенту, стабильность показателей при переходе от одного электролизера на другой. Профессиональные знания и опыт, сертификация (по технологии AP) способствуют увеличению срока службы электролизера.

Автоматическая регистрация каждого этапа операции по набивке каждого слоя, сохранение информации в базе данных главного компьютера с помощью БЛОКА ДАННЫХ, являющегося неотъемлемой частью набоечной машины, создает четкую и безошибочную картину всего процесса футеровки. В настоящее время с помощью БЛОКА ДАННЫХ можно управлять каждым этапом футеровки катода.

Машина для подачи массы обеспечивает чистоту в цехе, уменьшение числа погрузочно-разгрузочных операций приводит к сокращению эксплуатационных расходов на набойку, уменьшается непроизводительный расход массы. Кроме того, машина для подачи массы способствует улучшению условий производства, сокращает количество погрузочно-разгрузочных операций и выбросы смолистых. Условия производства входят в приоритетные направления разработок Brochot, компания также ведет работы по снижению уровня шума.

Усовершенствования, направленные на удовлетворение международных требований по уровню шума

Технологический процесс неразрывно связан с вибрацией. Благодаря дистанционному управлению оператор более не подвергается действию вибрации. Все функции запрограммированы в дистанционном управлении, во многом способствующем

улучшению условий производства. Но планы Brochot этим не ограничиваются. Ведутся работы по изменению конфигурации вибрационных компонентов с целью изолировать шум и довести его до приемлемого уровня (нормативный уровень шума составляет 85 дБ). Сокращение распространения колебаний является одним из основных направлений работы, компания прилагает большие усилия по улучшению данного аспекта.

Внесение в конструкцию машины изменений в соответствии с требованиями

Компанией Brochot разработано семейство машин самой различной мощности – от 180 кА до 400 кА. Нам приходится адаптировать наши машины под различные конфигурации так, чтобы машина соответствовала требованиям заказчика по габаритам и весу. Все машины изготовлены по техническим условиям заказчика. На сегодняшний день у нас есть решения по эксплуатации машин более чем 200 Гаусс. В них применяется изолированная ячейка распределительного устройства. Ведутся работы по окончательному решению для удовлетворения нужд алюминиевых заводов.

В 2011 году в Ma Aden в Саудовской Аравии установлено 4 набоечных машины. Одним из последних – в начале нынешнего года – стал заказ на 2 набоечных машины для Emal в Абу Даби и заказ также на 2 набоечных машины для Kitimat (Rio Tinto Alcan).

Brochot ведет работы по усовершенствованию машины в самых разных направлениях: изменения размера машины, сокращение уровня шума, возможность работы с разными магнитными полями. Испытания проводятся на разных вариантах, и мы с уверенностью можем заявить, что набоечная машина завтрашнего дня уже на подходе.

Мы будем рады обсудить с вами все вопросы возможностей дальнейшего развития и технического усовершенствования, а также предложения по удовлетворению ваших требований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

История создания кафедры металлургии цветных металлов 3
Сибирского федерального университета

Кафедре обработки металлов давлением Красноярского института 8
цветных металлов 50 лет
С. Б. Сидельников

ИТЦ РУСАЛ. 10 лет непрерывного развития 15

Крюковский Василий Андреевич – юбиляр 17

РАЗДЕЛ I. ЭКОНОМИКА, ФИНАНСЫ, ПРОЕКТЫ В ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ

Модернизация обогатительных фабрик. Инжиниринг и оборудование 20
А. И. Степаненко, А. В. Бауман, Е. А. Макарова

Экономическая оценка инновационных решений при реализации проекта освоения 27
Михеевского месторождения медно-порфировых руд
И. А. Алтушкин, Ю. А. Король, А. Е. Череповицын

Роль качества жизни в формировании территориального инновационного кластера 34
В. В. Медведев

Модернизация и инновационное развитие экономики Севера 41
Н. Г. Шишацкий, В. И. Кирко

Проблемы кадрового обеспечения инновационного развития 45
экономики Красноярского края
В. В. Новиков , Г. Я. Белякова

РАЗДЕЛ II. МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВАЯ БАЗА ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Информативность литогеохимических и биогеохимических методов 52
для выявления природных и техногенных золоторудных объектов
на Дюбкошской площади Енисейского кряжа
В. А. Макаров, А. И. Фертиков, А. А. Белозерова, С. М. Макеев, Г. В. Белоконов

Металлы платиновой группы в золотоносных рудах 59
коры выветривания Енисейского кряжа
Н. Ф. Усманова, В. И. Брагин, А. М. Жижаев

Структурные условия локализации базитовых интрузивных комплексов, ... 63
перспективных на Cu-Ni оруденение (запад Сибирской платформы)
С. Н. Прусская

Основные технические решения создания опытной установки по переработке руд 69
Е. В. Гизатулин, А. А. Марченко, А. В. Бажитов

Оценка эффективности обогащения сульфидных руд методом 72
дифференциально-термического анализа (ДТА)
В. Г. Самойлов, С. М. Маркосян, С. А. Анциферова, Л. И. Тимошенко

К вопросу о комплексной переработке металлургических шлаков 75
В. К. Косарев, Б. Н. Смирнов, Е. П. Май, В. В. Орнатов,
В. М. Рытвин, В. Г. Игнатенко

Минералы благородных металлов в шлаках аффинажного производства 80
П. Н. Самородский, Л. П. Костененко

Схема доводки золотосодержащих шлихов на гравитационной обогатительной 84
установке с гидроэлеваторной загрузкой
А. В. Зашихин, А. Е. Гурьянов

РАЗДЕЛ III. ПРОИЗВОДСТВО ЦВЕТНЫХ, РЕДКИХ И РАДИОАКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ

Сравнительный анализ технологий производства катодной меди из первичного 88
и вторичного сырья
Ю. В. Колесов, Л. Ф. Тазетдинова, А. И. Загудаев, Е. А. Степанов, Б. Н. Смирнов

Расчет сплошности газового потока при барботаже штейно-шлакового расплава 92
Д. А. Толокнов, Е. Н. Селиванов

Межфазное распределение элементов при плавке медно-цинковых концентратов 96
в печи Ванюкова на ОАО «СУМЗ»
Р. З. Зарипов, В. В. Беляев, Е. Н. Селиванов, Р. И. Гуляева

Технико-экономическое обоснование технологии низкотемпературного 100
восстановления тяжелых цветных металлов на примере производства свинца
Н. В. Олейникова , В. С. Чекушин

Совершенствование процесса электролитического рафинирования свинца 107
В. С. Чекушин, Н. В. Олейникова

Особенности отгонки цинка из шлаков автогенной плавки 112
медно-цинковых концентратов в печах различного типа
Е. Н. Селиванов, С. Н. Тюшняков

Термодинамический анализ систем «жидкий металл–сопряженные фазы» как основа 119
совершенствования пирометаллургических технологий цветной металлургии
Е. А. Трофимов, Г. Г. Михайлов, Е. Р. Вахитова

Использование отходов производства магния в технологии получения 124
синтетического карналлита
М. Ю. Ширев, В. А. Лебедев

Опытно-промышленные испытания новой технологии получения 128
синтетического карналлита
М. Ю. Ширев, В. А. Лебедев, Р. Х. Абзалов

Влияние микробиологических воздействий на селекцию коллективных концентратов 132
А. В. Развязная, Н. К. Алгебраистова, Ю. Л. Гуревич, М. И. Теремова

Некоторые закономерности влияния олова на выход по току цинка 135
М. И. Алкацев, В. М. Алкацев, И. В. Дарчиев

Варианты гидрометаллургической переработки техногенных отходов 139
окисленных никелевых руд
О. В. Баженова, А. А. Баженов, А. С. Медведев, М. А. Медков, А. Ю. Чириков

Экстракция кобальта и Red-Ox процессы в органической фазе в системах 143
с бис (2,4,4-триметилпентил) дитиофосфиновой кислотой
Н. А. Григорьева, И. Ю. Флейтлих, В. И. Кузьмин, Г. Л. Пашков

Выделение цинка и хрома из отходов гальванического производства 145
С. К. Саху, М. К. Джа, А К. Джа, В. Кумар, Б. Д. Пандей

Изучение влияния температуры на соотношение форм лигносульфоната 150
в слабокислых средах
Э. Б. Хазиева, С. С. Набойченко

Ионообменные технологии в переработке отходов предприятий цветной 152
и черной металлургии
М. Л. Черный, А. Е. Машкин, А. М. Пастухов, Е. В. Кириллов, А. М. Буньков

Сорбция металлов на сложных оксидно-органических композитах 155
С. А. Козлова, С. Д. Кирик

Особенности поведения редких микрокомпонентов при переработке 158
сульфидных медных руд и пути повышения их производства
Г. В. Петров, А. Я. Бодуэн, А. Ю. Спыну, А. С. Богинская

Исследование взаимодействия микрокапсулированных экстрагентов ТБФ, Д2ЭГФК 161
и их смесей с ДБ18К6 с ионами скандия
А. Г. Широкова, Л. А. Пасечник, С. П. Яценко

Исследование условий разделения компонентов органической фазы в системах 163
с ди(2-этилгексил) фосфорной кислотой и применение процесса
для экстракционного извлечения и разделения РЗМ
В. И. Кузьмин, С. Н. Калякин, М. Н. Лескив

Сорбционное выделение рения из сульфатных хромсодержащих растворов 166
Г. В. Петров, Ю. В. Андреев, А. Ю. Спыну

Ионная флотация катионов иттриевой группы с применением 170
поверхностно-активного вещества
О. Л. Лобачева, Н. В. Джевага, Д. Э. Чиркст

Кислотное выщелачивание эвдиалитового концентрата в присутствии фторидных добавок 175
Д. Э. Чиркст, О. Л. Лобачева, Т. Е. Литвинова, Д. С. Луцкий, В. А. Луцкая

Электропроводность боратных расплавов, содержащих оксиды редкоземельных элементов ... 181
Н. В. Белоусова, А. В. Иванов, С. А. Истомин, А. А. Хохряков, В. В. Рябов

Получение железо-иттриевого граната с использованием анионобменного синтеза 186
Г. Л. Пашков, С. В. Сайкова, М. В. Пантелеева, Е. В. Линок,
И. В. Королькова, Г. Н. Бондаренко, А. М. Жижаев

Сорбционное извлечение церия с использованием анионитов 188
М. А. Пономарева, О. В. Черемисина, Д. Э. Чиркст

Поверхностное натяжение и плотность боратных расплавов, содержащих 192
оксиды Gd, Dy, Ho, Lu
А. В. Иванов, Н. В. Белоусова, С. А. Истомин, А. А. Хохряков, В. П. Ченцов, В. В. Рябов

Получение высокочистого монокристаллического вольфрама методами 195
газофазной металлургии
В. П. Смирнов, Д. С. Киселев, Л. Е. Кошкин, М. В. Уваров, Ю. А. Стряпушкин
А. В. Черенков, А. В. Косухин

Разработка физико-химических основ фторидной технологии получения 201
изделий из высокочистого вольфрама
В. И. Выбыванец, А. В. Черенков, В. В. Косухин, Г. С. Шилкин, А. В. Косухин

Определение степени извлечения фосфатов редкоземельных металлов 209
из производственных растворов экстракционных фосфорных кислот,
получаемых при сернокислотной переработке апатита
О. В. Черемисина, Д. Э. Чиркст, В. В. Сергеев, С. З. Эль-Салим

Совершенствование процессов экстракции индия из сульфатных растворов цинкового 214
производства с использованием экстракторов смесительно-отстойного типа
А. М. Паньшин, Г. Л. Пашков, В. И. Кузьмин, И. Ю. Флейтлих,
П. А. Козлов, А. В. Затонский, А. В. Недоспасов

Исследование применения окислительного фторирования для вскрытия 220
цирконийсодержащих материалов тетрафторобромат калия
С. И. Ивлев, В. И. Соболев, В. В. Шагалов, Р. В. Оствальд, И. И. Жерин

Оптимизация процесса сернокислотного выщелачивания огарков никелевых 224
шламов ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель»
И. С. Кузьмина, Э. Ф. Грабчак, А. Л. Кожанов, М. А. Литвяк

Снижение образования настылевых отложений на стенках технологического 228
оборудования гидрометаллургического производства Надеждинского
металлургического завода ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель»
А. Ф. Петров, Н. А. Лапшина, Л. Ю. Брусничкина-Кириллова

Ангармонизм колебаний и растворимость металлов и их солей 232
В. В. Мечев, О. А. Власов

Реконструкция существующих ТЭЦ, ТЭС и ГРЭС с целью сжигания низкосортных углей, ... 239
твердых бытовых отходов и углеродистых отходов металлургических производств
для получения тепла и электроэнергии
В. В. Мечев, О. А. Власов

К вопросу о диффузии металлов 244
В. В. Мечев, О. А. Власов, П. В. Мечев

Автоклавное осаждение цветных металлов водородом 249
С. С. Набойченко

РАЗДЕЛ IV. ПРОИЗВОДСТВО ГЛИНОЗЕМА

Уточнение отдельных элементов технологии сернокислотной нейтрализации 256
красного шлама с получением алюмонатриевых квасцов
А. Г. Сусс, И. В. Паромова, Н. В. Кузнецова, А. В. Панов, А. А. Дамаскина

Гидрохимическая переработка и обезвреживание шлама глиноземного производства 265
И. Н. Пягай, С. П. Яценко, Л. А. Пасечник, Н. А. Сабирзянов

Влияние вещественного состава красных шламов на технологические показатели 267
их обогащения
Г. И. Газалеева, С. Л. Орлов, Н. А. Сопина, А. А. Мушкетов, В. С. Анашкин, С. Е. Вишняков,
Г. Н. Климентенок, С. И. Петров, О. Б. Котова

Состояние и перспективы развития кислотных способов получения глинозема 272
А. В. Панов, А. С. Сенюта, А. Г. Сусс, Ю. А. Лайнер

Особенности обжига и технологии переработки высококарбонатных бокситов СУБР'а 278
А. Г. Сусс, А. В. Панов, А. А. Дамаскина, И. В. Паромова, А. Н. Федяев, Д. В. Финин

Содержание лития в глиноземсодержащем сырье и особенности его поведения 291
в глиноземном производстве
А. Г. Сусс, А. В. Панов, Т. Г. Голованова, М. А. Пересторонина

Механизмы циклонной конструкции для повышения производительности 296
обжиговой печи с циркулирующим псевдоожиженным слоем
Л. Перандер, Г.-В. Шмидт, М. Миссалла

Оптимизация режимов суспендирования густых пульп глиноземного производства 303
в реакторах большой единичной мощности с многоярусными
перемешивающими устройствами
И. В. Давыдов, И. В. Доманский, М. Н. Малофеев, В. П. Боровинский,
А. А. Морозов. В. Н. Красноярский, В. В. Курас

Опыт внедрения индукционной установки подогрева мазута 310
в цехе кальцинированной соды ОАО «РУСАЛ-Ачинск»
Д. В. Финин, С. Н. Горбачев, М. А. Кравченя, Л. Г. Барбакадзе

Теплотехнический анализ работы колосникового холодильника ОАО «РУСАЛ-Ачинск» 316
Д. В. Финин, С. Н. Горбачев, М. А. Кравченя, Л. Г. Барбакадзе

Организация «ИКСОБА» и ее миссия 321
М. Брувер, Ф. Фере

Опыт и перспективы использования отходов промышленных предприятий на Ачинском 325
глиноземномкомбинате при комплексной переработке алюминиевого сырья
И. И. Шепелев, А. Г. Пихтовников, И. И. Ребрик, Н. В. Головных, С. Н. Горбачев,
Р. Я. Дашкевич, Н. П. Мухин, А. Ю. Сахачев

Перспективы комплексного использования алюмосиликатного и силикатного сырья 329
верхнего и среднего Приамурья
В. С. Римкевич, А. П. Сорокин, А. А. Пушкин, И. В. Гиренко

Работа выпарных батарей для концентрирования алюминатных растворов в условиях 337
подачи сгущенной содовой пульпы
Б. А. Кальченко, В. М. Ронкин, С. И. Фролов, Е. В. Пустынных, О. Г. Жарков,
И. Е. Третьяков, А. В. Пересторонин, А. В. Панов

Способы получения галлия из алюминатно-щелочных растворов 345
глиноземного производства АО «Алюминий Казахстана»
С. А. Твердохлебов, В. И. Антонников, М. Н. Печенкин, Д. В. Кибартас

Получение тонкодисперсного гидрата при комплексной переработке нефелинов 352
В. М. Сизяков

Комплексообразование в алюминатных растворах 357
В. М. Сизяков

Использование химически осажденного карбоната кальция в производстве 362
глинозема и попутной продукции
В. Н. Бричкин, В. М. Сизяков, Н. В. Николаева, В. В. Васильев

Влияние примесей на нестабильность гранулометрического состава 367
продукционного гидроксида алюминия
В. Н. Бричкин, Н. В. Николаева, В. В. Васильев, Е. Е. Гордюшенков

Возможные пути кондиционирования высококремнистых хромсодержащих 370
североонежских бокситов
В. М. Сизяков, О. А. Дубовиков, Е. В. Сизякова, Н. В. Николаева

Сидеритизированные бокситы Казахстана и пути переработки их на глинозем 377
В. М. Сизяков, О. А. Дубовиков, Н. В. Николаева, Е. В. Сизякова

Переработка на глинозем шамотизированных бокситов Среднего Тимана 384
с утилизацией шламов в черной металлургии
В. М. Сизяков, О. А. Дубовиков, Н. В. Николаева, Е. В. Сизякова

Исследование сорбционной способности доломита к окрашенной органике 390
алюминатных растворов
В. М. Сизяков, Ю. А. Зайцев, Е. В. Тихонова

Регулирование гранулометрического состава гидроксида алюминия при декомпозиции 392
П. В. Жмурков, Ю. П. Насекан, В. В. Жмурков

РАЗДЕЛ V. ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМИНИЯ

Обзор экологических достижений алюминиевой промышленности 396
(по материалам TMS-2012)
С. Г. Шахрай, В. В. Кондратьев

Опыт в проектировании, эксплуатации и развитиигазоочистительного центра (ГОЦ) 402
Э. Дюпон, П. Клут, Э. Энгель

Совершенствование системы удаления газов на электролизерах экологического Содерберга...408
В. К. Фризоргер, В. Г. Шадрин, А. В. Пузин, А. М. Виноградов,
В. В. Аникин, А. В. Моренко, К. А. Грибков

Разработка технологии интенсификации процессов газоудаления и газоочистки 416
алюминиевого производства
В. В. Кондратьев, Е. Р. Шайдуллин, А. В. Завадяк, В. Н. Николаев

Повышение производительности электролизеров и разработка 420
энергосберегающих технологий в Китае
С. Си

Исследование влияния положения анодной рамы на запас МГД-стабильности 431
электролизера С-8БМЭ
В. В. Пингин, Я. А. Третьяков, Е. Ю. Радионов, А. А. Губин

Формы катодов для минимизации удельного расхода энергии в процессе Эру-Холла 435
Р. Кэнел, Ж. Антиль

Показатели качества карбидкремниевых огнеупорных изделий на нитридной связке 440
производства ОАО «Волжский абразивный завод» и их косвенный контроль
по технологическим параметрам
О. Ю. Данилова, А. Н. Довгаль, А. В. Лукин, А. Л. Юрков

Исследование процессов износа SiC бортовых блоков электролизеров.....446
производства алюминия
А. В. Прошкин, Ю. Г. Михалев, А. М. Погодаев, Л. А. Исаева,
П. В. Поляков, В. В. Пингин

Технология дискретного питания для алюминиевых электролизеров 454
В. Ю. Бажин, В. М. Сизяков, А. А. Власов, Р. Ю. Фещенко, А. Н. Храпкова

Применение специализированного пакета программного обеспечения для систем 464
управления питанием мощных алюминиевых электролизеров
П. А. Петров, А. А. Власов, Я. Н. Выходцев, Д. В. Радионов

Пилотные испытания инертного анода для алюминиевого электролизера 467
Ли Вансин, Ян Дзяньхун, Лю Фенцинь, Чай Дэнпэн, Пэн Вэйпин,
Ли Цзе, Ли Чжию, Лай Яньцин, Чжан Лэй, Тянь Чжунлян

Металлургия алюминия: из прошлого в будущее 477
А. И. Бегунов, А. А. Бегунов

Геохимические задачи и основные методы их решения в процессе технологической.....482
переработки алюминиевого сырья
Н. В. Головных, К. В. Чудненко, В. А. Бычинский, И. И. Шепелев

Прогресс в создании технологии электролиза на инертных анодах.....487
Д. А. Симаков, А. Г. Бурцев, А. В. Фролов, А. О. Гусев

Корректировка состава криолитоглиноземного расплава через автоматизированные 495
системы питания фтористыми солями
А.Н. Храпкова, В.М. Сизяков, А.А. Власов, В.Ю. Бажин

Измерение составляющих комплексного сопротивления электролизера 499
И. Е. Нефедов, А. И. Громыко

Способ механической обработки, исключающий пыление порошков.....503
О. В. Юшкова, В. Г. Кулебакин, П. В. Поляков, Л. А. Исаева, В. В. Юшков

Конструкции и технологии изготовления токоподводов электролизеров.....509
металлургического производства
В. А. Глущенков, Ф. В. Гречников, М. В. Хардин, А. А. Лазарева

Направления переработки мелкодисперсных углеродных отходов, образующихся 515
при производстве анодов
В. В. Пингин, А. В. Прошкин, Ю. В. Богданов, А. Н. Савина, Г. Е. Нагибин

Ресурсосберегающие технологии получения вторичного сырья из отходов 520
электролитического получения алюминия
В. В. Аникин, А. В. Моренко

Соединение алюминиевых деталей ошиновки электролизера 526
«гибкий катодный спуск – катодная шина»
Т. Т. Галемов, В. И. Кирко, А. М. Петров

Очистка от примесей цинка, железа, кремния и органических веществ байеровских 532
алюминатных растворов путем их обработки и дополнительной выдержки в сгустителе
Г. М. Рубинштейн, С. П. Яценко, Е. В. Пустынных

Исследование способов усовершенствования эффективности работы 534
газоочистной установки
Д. Сян, Л. Вэньин

Производство алюминий-хром-ванадиевых лигатур 542
В.Ю. Бажин, Я.И. Косов, М.Б. Гейликман, Э.А. Волыхин

Об управлении заданным напряжением на алюминиевых электролизерах 545
ОАО «РУСАЛ-Братск»
С.И. Ножко

Корректировка химического состава электролита фторидом кальция производства 549
на электролизерах ОАО «РУСАЛ-Братск»
М.В. Сидоренко, Р.С. Вибе, Д.В. Бохан

РАЗДЕЛ VI. ПРОИЗВОДСТВО БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Оптимизация процесса агломерационной флокуляции с использованием 552
математической модели на основе линейной регрессии
А.В. Макшанин, Н.К. Алгебраистова, Е.А. Гроо

Исследование продуктов магнитной сепарации сканирующей 554
электронной микроскопией
В.И. Брагин, И.И. Бакшеева, А.А. Глумова

Изыскание и оценка новых перспективных растворителей благородных металлов 558
из глинистых труднообогатимых песков
В.В. Коростовенко, В.А. Гронь, Н.М. Капличенко, Е.В. Будник

Автоклавное окисление золотосодержащих концентратов двойной упорности 561
П.В. Зайцев, Л.В. Чугаев, М.А. Плешков, Я.М. Шнеерсон, М.В. Клементьев

Двухстадиальное автоклавное окисление упорных золотосодержащих 568
сульфидных концентратов при умеренных температурах
Г.А. Битков, А.Ю. Лапин, Я.М. Шнеерсон

Комплексная технология переработки золотосодержащих концентратов: 576
биовыщелачивание и автоклавное доокисление
Я.М. Шнеерсон, М.Т. Жунусов, Л.В. Чугаев, А.В. Маркелов, С.В. Дроздов

Автоклавная пилотная установка для проведения полупромышленных испытаний 584
по окислению сульфидных флотационных концентратов золотосодержащих руд
С.И. Лях, М.В. Клементьев, Я.М. Шнеерсон

Механизм формирования потерь золота при автоклавном окислении и последующем 590
цианировании концентратов двойной упорности
И.В. Фоменко, М.А. Плешков, Л.В. Чугаев, Я.М. Шнеерсон

Особенности автоклавного вскрытия упорных золотосодержащих концентратов 598
с высоким содержанием серы
А.В. Маркелов, А.С. Богинская, Л.В. Чугаев, Я.М. Шнеерсон

Применение комбинированного ПАВ в операции автоклавно-окислительного 604
выщелачивания никель-пирротиновых концентратов – перспективное направление
повышения полноты целевого извлечения платиновых металлов
М.Н. Нафталь, С.С. Набойченко, Л.Н. Ерцева

Выщелачивание золота политионатами (новые нетоксичные технологии) 617
В.В. Смолянинов, Г.В. Шехватова, М.Б. Вайнштейн

Состав и свойства продуктов взаимодействия хлоридных комплексов платины 625
и палладия с сульфидными минералами
А.С. Романченко, О.Ф. Гайнуллова, Ю.Л. Михлин

Поиск технологии переработки сурьмяных концентратов с высоким содержанием золота 633
Е.А. Степанов, А.И. Загудаев, А.В. Лапин, С.В. Поваренкин,
Р.Н. Худолий, Б.Н. Смирнов, В.В. Орнатов

Инновационные вспомогательные материалы для горнодобывающей, ... 640
металлургической и огнеупорной промышленности
С.В. Маркова, И.В. Кормина, К.Г. Земляной

Пирометаллургическая переработка золото-сурьмяно-мышьяковых 652
сульфидных концентратов
Ю.Т. Мельников, В.В Белецкий, В.Н. Лосев, Д.О. Криницын

Исследование процесса комплексной переработки золотоплатиновой руды 659
В.В. Патрушев, Ю.С. Кононов, О.Н. Кононова

Механическая прочность сорбента как критерий применения активированных углей в сорбции золота 664
С. В. Дроздов, А. А. Веприцкий, С. В. Астапчик, В. С. Климанцев, С. В. Ковалев

Вскрытие дезактивированных автокатализаторов последовательным щелочным сплавлением и автоклавным кислотным растворением 666
Е. А. Селина, С. Н. Калякин, О. В. Белоусов, Н. В. Белоусова

Полимерные производные дифенилгуанидина 672
А. В. Голоунин

Твердофазное получение моно- и биметаллических нанофаз 674
Е. В. Фесик, А. И. Рубайло, Л. С. Тарасова, Г. Д. Мальчиков

Синтез, исследование и применение высококонцентрированных золей наночастиц серебра и других металлов 680
Е. А. Вишнякова, М. Н. Лихацкий, А. С. Романченко, С. В. Сайкова, Ю. Л. Михлин

Совершенствование технологии получения золота лигатурного из катодных осадков 686
В. В. Жмурова

Разработка припойного сплава на основе палладия 691
И. В. Усков, С. Б. Сидельников, С. В. Беляев, Д. И. Усков, А. И. Аникин

РАЗДЕЛ VII. ЛИТЬЕ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Пути повышения качества слитков из автоматных алюминиевых сплавов при полунепрерывном литье 696
В. Г. Бабкин, В. Ш. Резяпов, А. И. Черепанов, В. В. Чеглаков

Исследование структуры и свойств литых и деформированных полуфабрикатов из низколегированных сплавов системы Al-Zr с различным содержанием железа и циркония 700
Н. Н. Довженко, С. Б. Сидельников, Л. П. Трифоненков, В. Н. Баранов, В. А. Падалка, Е. С. Лопатина, Т. Н. Дроздова, В. М. Беспалов, В. Ф. Фролов, А. В. Сальников

Исследование влияния Sc, Zr и Hf на структуру и свойства алюминиевых сплавов 704
В. М. Скачков, С. П. Яценко

Производство алюминий-хром-ванадиевых лигатур 707
В. Ю. Бажин, Я. И. Косов, М. Б. Гейликман, Э. А. Волыхин

Особенности входного контроля модифицирующих алюминиевых лигатур 710
И. Л. Федотов, Д. С. Ульянов

Индекс плотности, как показатель технологии приготовления и литья алюминиевых сплавов 715
Т. А. Богданова, А. В. Чеглаков, Е. И. Куклин ,В. К. Шилкин, М. В. Кырмакова, Т. В. Стайнова

Изменения структуры и свойств сплавов при их модификации карбид-кремниевыми нанопорошками 719
В. А. Полубояров, З. А. Коротаева, А. Н. Черепанов, А. А. Жданок, В. А. Кузнецов, Н. В. Степанова, LI Jian-wei, CHEN Mei-ling, GAO Hong

О кристаллизации сплавов системы Cu–Ni–Mn 729
В. Е. Баженов

Внутрикристаллитная и дендритная ликвация в литых тройных сплавах 736
В. Е. Баженов, М. В. Пикунов

Способы оперативного измерения температуры расплавов металлов 745
Д. Ю. Кропачев, А. А. Гришин, А. Д. Масло

Переработка материалов посредством роторного дробления и сортировки материала на алюминиевом заводе 747
Д. Дж. Рот

Литейные материалы и композиты для алюминиевой промышленности 754
Н. Н. Довженко, Л. И. Мамина, В. Н. Баранов, Т. Р. Гильманшина, Е. М. Лесив, В. Ф. Фролов, А. И. Безруких, И. В. Костин

Применение технологии биологической очистки газо-воздушных выбросов для Alphaset процесса 757
А. А. Веприцкий, В. Г. Жуков, Н. А. Загустина

Управление конвективными потоками расплава в канальной части индукционной печи 764
В. Н. Тимофеев, М. Ю. Хацаюк

Электрический миксер с высокой тепловой эффективностью 768
А. А. Темеров, В. И. Сизов, В. Н. Тимофеев, Д. А. Михайлов

Опыт сотрудничества по созданию и внедрению надежных систем нагрева электротехнологических установок 772
В. И. Закарлюкин, А. П. Лях, В. И. Сизов, Д. А. Михайлов, А. А. Темеров, В. Н. Тимофеев

Электромагнитные параметры установок индукционного нагрева с постоянными магнитами 777
А. И. Алиферов, А. И. Инкин, А. В. Бланк, В. А. Промзелев

Теплообмен в рабочей камере шахтной плазменной печи при переработке техногенных отходов 781
А. И. Алиферов, А. С. Аньшаков, В. А. Синицын, П. В. Домаров, Д. С. Власов

Обеспечение работоспособности техники и оборудования в условиях низких температур 784
С. В. Корнеев, И. А. Зорин, А. М. Кавыев, Я. В. Ярмович, К. В. Финагин

Моделирование процессов, происходящих в газовой фазе при окислительном рафинировании Pb+Bi сплава 787
Н. М. Барбин, Д. И. Терентьев, Т. М. Барбина

РАЗДЕЛ VIII. ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ ДАВЛЕНИЕМ И ТЕРМООБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ

Получение проволоки способом конформ из гранулированных и стружки алюминиевых сплавов 790
Ю. В. Горохов, И. В. Солопко, В. П. Катрюк

Получение длинномерных деформированных полуфабрикатов из сплавов системы Al-РЗМ с помощью непрерывных методов обработки 794
С. Б. Сидельников, Н. Н. Довженко, Д. С. Ворошилов, Л. П. Трифоненков, Р. И. Галиев, Е. С. Лопатина, А. П. Самчук

Разработка и исследование технологии получения деформированных полуфабрикатов из сплавов золота 585-й пробы 802
С. Б. Сидельников, С. В. Беляев, О. С. Лебедева, Е. А. Павлов, А. В. Столяров, И. В. Усков, Е. В. Феськов, Ю. Д. Гайлис

Проектирование установки совмещенной прокатки-прессования для непрерывной обработки нетехнологичных сплавов на основе алюминия 808
А. Л. Киселев, И. Л. Константинов, Р. И. Галиев, А. В. Салатов, М. М. Мотков

Исследование процесса получения деформированных полуфабрикатов из алюминиевого сплава AlTiB методом совмещенной прокатки-прессования с помощью комплекса DEFORM 3D 812
И. Н. Довженко, Е. В. Гладков, И. Е. Сорочан

Способы интенсификации сдвиговых деформаций и их роль при изготовлении пресс-изделий и проволоки из сыпучей стружки цветных металлов и сплавов 820
Н. Н. Загиров, Е. В. Иванов, А. А. Арефьев

Некоторые аспекты развития алюминиевых сплавов для проводников тока и припоев 828
Ю. А. Горбунов

Анализ областей применения и технологий производства пеноалюминия 834
Ю. А. Горбунов

Технологические режимы волочения проволоки из сплава системы алюминий-цирконий 842
Э. А. Рудницкий, В. М. Беспалов, А. А. Роговой, А. Л. Трифоненков

Исследование реологических характеристик алюминиево-циркониевых сплавов 846
С. В. Беляев, И. Ю. Губанов, Р. Е. Соколов, И. Ю. Маслов

Применение компьютерного моделирования при разработке технологических процессов штамповки алюминиевых сплавов с использованием эффекта сверхпластичности 850
И. Л. Константинов, Ю. В. Горохов, И. О. Астрашабов

Совершенствование технологии и разработка устройств для получения катанки из сплавов системы Al-ПМ методом совмещенной прокатки-прессования 854
И. Ю. Губанов

РАЗДЕЛ IX. ПРОИЗВОДСТВО И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Особенности выращивания крупногабаритных монокристаллов германия для оптического применения 860
И. А. Каплунов

Высокотемпературная теплоемкость сложных оксидных соединений 867
Л. А. Иртюго, Л. Т. Денисова, В. М. Денисов, Л. Г. Чумилина

Контактное взаимодействие расплавов Bi_2O_3–B_2O_3 с золотом и серебром 868

Л. Т. Денисова, О. В. Кучумова, В. М. Денисов

Поведение кислорода в германии 870
О. И. Подкопаев, Т. В. Кулаковская, А. Ф. Шиманский, А. М. Погодаев, Н. О. Молотковская

Получение из раствора в расплаве и исследование сложных фосфатов висмута 874
Н. А. Бабицкий, В. П. Жереб, И. В. Кондратьев, Т. И. Корягина

Электрофизические свойства новых оксидных висмутсодержащих материалов..... 877
Н. А. Бабицкий, В. П. Жереб, Т. И. Корягина, С. Д. Кирик

Получение и оценка функциональных свойств нанокристаллитов гидроксидов железа..... 884
О. В. Цибина, А. В. Развязная, Н. К. Алгебраистова, Ю. Л. Гуревич, М. И. Теремова

РАЗДЕЛ X. УГЛЕРОД И УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Методика оптимизации рабочих характеристик анода..... 890
М. В. Майер, Р. С. Перрушо

Новая технология обработки отходящих газов на основе РТО для заводов..... 896
по производству углеродной массы и печей обжига
М. Хаген, Б. Шрикер

Качество каменноугольных пеков в производстве анодной массы..... 904
Э. М. Гильдебрандт, В. К. Фризоргер, Е. П. Вершинина, Е. Н. Маракушина

Стабилизация и совершенствование технологии приготовления коксовой шихты 909
в производстве анодной массы на ОАО «РУСАЛ-Новокузнецк»
М. Ю. Трушкин, В. М. Половников, Д. В. Петько, Б. И. Толкунов

Проблемы создания связующего для анодной массы..... 915
В. К Фризоргер, Э. М. Гильдебрандт, Е. Н. Маракушина, Е. П. Вершинина

Влияние свойств сыпучих материалов на энергоемкость получения 921
электродной продукции
С. В. Кутузов, В. В. Буряк, В. В. Деркач, А. В. Павелко , Е. Н. Панов, А. Я. Карвацкий, Г. Н. Васильченко , С. В. Лелека , Т. В. Чирка , Т. В. Лазарев

О выборе перспективной технологии прокаливания нефтяного кокса..... 929
И. И. Лапаев, С. Е. Голоскин, Е. С. Махинов

Исследование и совершенствование технологий прессования изделий 935
из углеродных композиций
М. Н. Самодурова, Л. А. Барков, В. А. Иванов

Экологические аспекты работы печей обжига электродной продукции 943
С. В. Кутузов, В. В. Буряк, В. И. Чурилин, Е. Н. Панов, И. Л. Шилович, М. Д. Гомеля, С. В. Лелека

Исследование электрохимических и сорбционных характеристик 948
хитозан-углеродных материалов
Л.А. Земскова, А. В. Войт, Н.Н. Баринов, А.В. Шиляев

Пористые углеродные композиты с магнитными свойствами для извлечения 954
благородных металлов
С. И. Цыганова, В. В. Патрушев, Г. Н. Бондаренко, Н. В. Чесноков

Способ измерения модуля упругости углеродных жгутов 957
С. Ф. Конев, А. С. Конев, В. Г. Мазуренко

Углеродные сорбенты для очистки промышленных сточных вод от меди и хрома..... 960
В. В. Головина, А. О. Еремина, А. В. Рудковский, Н. В. Чесноков, Б. Н. Кузнецов

Разработка метода получения пористых углеродных материалов из антрацитов 966
О. Ю. Фетисова, Т. П. Милошенко, С. А. Михайленко

Термохимическое разложение каменноугольного пека и эмиссия ПАУ 971
С. И. Цыганова

Синтез, свойства и применение углеродных сорбентов медицинского 975
и ветеринарного назначения
Л. Г. Пьянова

Использование технического углерода в качестве электрокатализатора 976
для электросинтеза пероксида водорода из кислорода в водных средах
Н. В. Чаенко, Г. В. Корниенко, В. Л. Корниенко

Плазмохимический метод получения углеродных сорбентов на основе Al_2O_3 983
Г. Н. Чурилов, А. Л. Колоненко, И. А. Дубинина, В. А. Лопатин, Н. Г. Внукова, И. В. Осипова, Г. А. Глущенко

РАЗДЕЛ XI. АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ И ТЕНДЕНЦИИ ИНЖЕНЕРНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

Интеграционные процессы в системе высшего профессионального образования 988
Э. Г. Скибицкий

Инновационные аспекты образовательной деятельности 994
в зарубежных инженерных вузах
Н. М. Эдвардс

РАЗДЕЛ XII. НОВОСТИ НАУКИ И ТЕХНИКИ

Создание инжиниринговых компаний в горнодобывающей отрасли России 1000
как основа ее развития
С. В. Иванов

Новая центральная система обжига и контроля для печей обжига анодов 1005
Н. Фио

Выведение сульфатов из растворов газоочистки. Новый взгляд на проблему 1012
В. С. Осипенко, С. Г. Шахрай, В. В. Коростовенко,
Ю. Н Попов, Р. А. Бадртдинов

Современные комплексные технологии и оборудование для рециклинга 1018
алюминийсодержащих отходов и производства вторичных сплавов
К. Эмес, А. Пил, В.Н. Тимофеев, Ю.Н. Попов

Высокоточный анализ следовых элементов в чистом алюминии и глиноземе 1019
с низким пределом обнаружения
В. Вайнштайн, С. Мишеллон, К. Путьера, Б. Олбой,
С. Базилье, Н. Кук, М. Касик

Комплексное оснащение лабораторий автоматизация аналитического контроля 1026
Е. В. Бессонов, Н. Н. Екжанов

Способ определения церия в сварных швах 1027
С. Б. Саввин, Н. П. Кривенкова, А. В. Михайлова, А. Б. Геллер

Результаты самоорганизации при кристаллизации синтезированных компонентов 1028
CuO, $BaCO_2$, Y_2O_4 после отжига в разных средах и различных условиях охлаждения
Л. П. Гнатюк-Данильчук

Новое поколение набоечных машин Brochot 1033
Ж.-Ж. Грюнспан