

Подписные индексы:

70382 — по каталогу "Газеты и журналы" АО "Роспечать"

38610 — по Объединенному каталогу "Пресса России"

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
ЦВЕТНАЯ
МЕТАЛЛУРГИЯ
2017
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Universities' Proceedings
Non-Ferrous Metallurgy

Scientific and Technical Journal

No. 2. 2017



Известия вузов. Цветная металлургия. 2017. № 2



ISSN 1997-308X (Print)
ISSN 2412-8767 (Online)

Известия вузов Порошковая металлургия и функциональные покрытия

Научно-технический журнал

В журнале публикуются научные и технологические статьи работников вузов, РАН, отраслевых институтов, производственных объединений и компаний России, стран СНГ, а также зарубежных авторов, содержащие новые оригинальные результаты, обзорные статьи проблемного характера по следующим разделам:

- Процессы получения и свойства порошков
- Теория и процессы формования и спекания порошковых материалов
- Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)
- Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы
- Пористые материалы и биоматериалы
- Модифицирование поверхности, в том числе пучками заряженных частиц, потоками фотонов и плазмы
- Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия
- Применение порошковых материалов и функциональных покрытий



Учредителями журнала являются НИТУ «МИСиС» и ООО «Калвис». Издание ориентировано на широкий круг читателей — металлургов, материаловедов, физиков, химиков. В редакционную коллегию входят ведущие отечественные и зарубежные ученые в области порошковой металлургии, инженерии поверхности, наноматериалов и нанотехнологий. Регулярное ознакомление с публикуемыми в журнале материалами позволит Вам быть в курсе новых разработок по этим важнейшим научно-техническим направлениям, полнее использовать на практике достижения и опыт своих коллег.

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней. Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНТИ, индексируется в РИНЦ, включен в базу данных Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science и Ulrich's Periodicals Directory.

Лучшие статьи переводятся на английский язык и публикуются в журнале «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM), включенном в глобальные индексы научного цитирования и базы данных Web of Science (Science Citation Index Expanded (SciSearch)), Journal Citation Reports/Science Edition, Scopus и др. Издается американским издательством «Allerton Press, Inc.» — ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online)

Адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. ПМ и ФП» (яч. 164)

Тел./факс: (495) 638-45-35, e-mail: izv.vuz@misis.ru
http://www.powder.misis.ru/jour

Администрация изд-ва «Калвис»

Тел.: (495) 913-80-94, e-mail: info@kalvis.ru

Журнал выходит 1 раз в 3 месяца и распространяется на всей территории России, в странах СНГ, Балтии и за рубежом.

Подписка: Агентство «Урал-пресс»
Агентство «Роспечать» — индекс 80752
Объединенный каталог
«Пресса России» — индекс 44337

IX Международный Конгресс и Выставка «Цветные металлы и минералы»

Красноярск
11-15 сентября 2017



Оргкомитет: +7(391) 269-56-47, 269-56-48, nfmsib@nfmsib.ru, www.nfmsib.ru

XXIII КОНФЕРЕНЦИЯ «АЛЮМИНИЙ СИБИРИ»

- Производство глинозема
- Получение алюминия
- Углеродные материалы
- Литье, ОМД и 3D алюминия и сплавов
- Технологии обработки черных и цветных металлов и сплавов
- Электротермия кремния, черных и цветных металлов

XI КОНФЕРЕНЦИЯ «МЕТАЛЛУРГИЯ ЦВЕТНЫХ, РЕДКИХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ»

- Термодинамика и кинетика гетерогенных процессов и поверхностных явлений
- Аффинаж платиновых металлов
- Физико-химическое материаловедение
- Развитие металлургии и проблемы экологии



ПРОФЕССИОНАЛЬНЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ

- Панельная дискуссия
- Именные симпозиумы по конференциям
- Круглые столы и семинары
- Установочные лекции

ПРОМЫШЛЕННАЯ ВЫСТАВКА

- Производители и поставщики металлургического оборудования
- Производители цветных металлов и сплавов
- Научно-исследовательские центры
- Консалтинговые, инжиниринговые, сервисные компании
- Производители материалов, инструментов, и др.

XIII КОНФЕРЕНЦИЯ «ЗОЛОТО СИБИРИ»

- Минерально-сырьевая база цветных и благородных металлов

ПЛАКСИНСКИЕ ЧТЕНИЯ - 2017: «Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья»

- Дезинтеграция и рудоподготовка
- Флотация, гравитация, магнитная и электромагнитная сепарация
- Комплексная переработка минерального сырья, гидрометаллургические процессы
- Переработка техногенного сырья. Экологические и экономические аспекты

ЭКСКУРСИИ

Металлургические предприятия и в научные центры Красноярского края:

- РУСАЛ Красноярский алюминиевый завод
- Красноярский металлургический завод
- СКАД
- КРАСЦВЕТMET R&D Park

Культурно-развлекательная программа:

- Экскурсия по городу
- Посещение природного заповедника «Столбы»
- Экскурсия на Красноярскую ГЭС
- «Посвящение в сибиряки»

Золотые спонсоры:



Организаторы:



При поддержке:



Известия вузов ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

ISSN 0021-3438 (Print)
ISSN 2412-8783 (Online)

2 • 2017

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

Выходит 6 раз в год

Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней.

Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНИТИ.

Журнал индексируется в РИНЦ, а также в зарубежных базах данных: Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science, Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory.

Лучшие статьи переводятся на английский язык и публикуются в журнале «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM) (издается американским издательством «Allerton Press, Inc.») — ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online).

Электронный вариант RJNFM с 2007 г. размещается на платформе издательства «Springer»: <http://link.springer.com/journal/11981>

Редакция журнала

Фактический адрес: 119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, МИСиС (корп. 4г, оф. 203)

Почтовый адрес: 119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. Цветная металлургия» (яч. 164)

Тел./факс: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@isis.ru

Интернет: <http://cvmet.misis.ru>

Ведущий редактор Кудинова А.А.

Дизайн и верстка Легкая Е.А.

Подписка

Агентство «Урал-пресс»

Агентство «Роспечать» — индекс 70382

Объединенный каталог «Пресса России» — индекс 38610

Электронные версии отдельных статей или журнала в целом доступны на сайтах: <http://cvmet.misis.ru/index.php/jour>
<http://www.kalvis.ru>

Перепечатка материалов и использование их в любой форме, в том числе в электронных СМИ, возможны только с письменного разрешения редакции.

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 10

Сдано в набор 15.03.2017 г. Подписано в печать 12.04.2017 г.

Свидетельство о регистрации № 015842 от 13.03.1997 г.

Перерегистрация 30.12.2005 г. ПИ № ФС77-22637



© НИТУ «МИСиС», ООО «Калвис», 2000 г.

© «Известия вузов. Цветная металлургия», МИСиС, ООО «Калвис», 2000 г.

© «Известия вузов. Цветная металлургия», 2017 г.

Учредители

ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»»

Адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4

<http://www.misis.ru>

ООО «Калвис» (издатель)

Фактический адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4 (корп. 4г, оф. 405)

Почтовый адрес: 119034, Москва, а/я 48 для ООО «Калвис»

<http://www.kalvis.ru>

Главный редактор

Левашов Е.А. — докт. техн. наук, акад. РАЕН, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

Заместитель главного редактора

Игнаткина В.А. — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

Редакционная коллегия

Алкацев М.И. — докт. техн. наук, проф., СКГМИ (ГТУ), Владикавказ

Ананьев М.В. — докт. хим. наук, ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург

Белов Н.А. — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

Вольдман Г.М. — докт. хим. наук, проф., МТУ (МИТХТ), Москва

Гречников Ф.В. — докт. техн. наук, акад. РАН, проф., СНИУ, Самара

Гундеров Д.В. — докт. физ.-мат. наук, ИФМК УНЦ РАН, Уфа

Деев В.Б. — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

Денисов В.М. — докт. хим. наук, проф., СФУ, Красноярск

Дробот Д.В. — докт. хим. наук, проф., МТУ (МИТХТ), Москва

Зайков Ю.П. — докт. хим. наук, проф., ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург

Залавутдинов Р.Х. — канд. физ.-мат. наук, ИФХЭ РАН, Москва

Золоторевский В.С. — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

Ильин А.А. — докт. техн. наук, акад. РАН, проф., МАИ (НИУ), Москва

Мамяченков С.В. — докт. техн. наук, проф., УрФУ, Екатеринбург

Мансуров З.А. — докт. хим. наук, проф., Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

Медведев А.С. — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

Набойченко С.С. — докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., УрФУ, Екатеринбург

Немчинова Н.В. — докт. техн. наук, проф., ИРНТУ, Иркутск

Никитин К.В. — докт. техн. наук, проф., СамГТУ, Самара

Поляков П.В. — докт. хим. наук, проф., СФУ, Красноярск

Псахье С. Г. — докт. физ.-мат. наук, чл.-кор. РАН, проф., ИПМ СО РАН, Томск

Рычков В.Н. — докт. хим. наук, проф., УрФУ, Екатеринбург

Сизяков В.М. — докт. техн. наук, проф., СПбГУ, Санкт-Петербург

Страумал Б.Б. — докт. физ.-мат. наук, ИФТТ РАН, Черноголовка, Московская обл.

Ткачева О. Ю. — докт. хим. наук, ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург

Хина Б.Б. — докт. физ.-мат. наук, доц., ФТИ НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Чекмарев А.М. — докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., РХТУ, Москва

Штанский Д.В. — докт. физ.-мат. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

Louzuigne D.V. — Prof., Dr., Tohoku University, Japan

McCloskey J.W. — Prof., Dr., Center of Advanced Mineral

and Metallurgical Processing Montana Tech., USA

Oye H.A. — Prof., Dr., Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway

Rudolph Martin — Dr.-Ing., Helmholtz Institute Freiberg for Resource Technology,

Freiberg, Germany

Sadoway D. — Prof., Dr., Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA

Stopic Srecko — Dr.-Ing. habil., RWTH Aachen University, Aachen, Germany

Verhaege M. — Prof., Dr., University of Gent, Belgium

Xanthopoulos G. — Dr., National Center for Scientific Research «Demokritos»,

Agia Paraskevi, Attica, Greece

Yerokhin A.L. — Prof., Dr., University of Manchester, United Kingdom

Zinigrad M. — Prof., Dr., Ariel University, Ariel, Israel

Zouboulis A.I. — Prof., Dr., Aristotle University of Thessaloniki, Greece

Izvestiya vuzov

TSVETNAYA METALLURGIYA

ISSN 0021-3438 (Print)
ISSN 2412-8783 (Online)

2 • 2017

Scientific and Technical Journal

Founded in 1958

6 numbers per year

Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy

Journal is included into the list of the scientific journals recommended by the Highest Attestation Commission of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for publishing the results of doctoral and candidate dissertations.

Abstracting/Indexing: RSCI (Russian Science Citation Index) to Web of Science platform, VINITI Database (Abstract Journal), Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory.

The best articles are being translated into English and published into «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM) (American publisher «Allerton Press, Inc.»): ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online).

The electronic version of RJNFM is placed starting from 2007 at the platform of «Springer» publisher by address <http://link.springer.com/journal/11981>

Editorial Staff

Editorial office address: off. 203, MISIS, Leninskii pr. 4g, Moscow, 119049 Russia

Address for correspondence: «Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya (box 164), MISIS, Leninskii pr. 4, Moscow, 119049 Russia

Phone/fax: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Internet address: <http://cvmet.misis.ru>

Staff editor Kudinova A.A.

Layout designer Legkaya E.A.

Subscription

Ural-Press Agency

Rospechat' Agency (subscription index 70382)

Press of Russia Union Catalog
(subscription index 38610)

Online version: <http://cvmet.misis.ru/index.php/jour>
<http://www.kalvis.ru>

This publication may not be reproduced in any form without permission.

Format 60x88 1/8. Quires 10

Signed print 12.04.2017

Certificate of registration No. 015842 (13.03.1997)

Re-registration PI No. FS77-22637 (30.12.2005)



© NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2000

© «Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya», MISIS, LLC «Kalvis», 2000

© «Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya», 2017

Founders

National University of Science and Technology «MISIS»

Address: MISIS, Leninskii pr. 4, Moscow, 119049 Russia

Internet address: <http://www.misis.ru>

LLC «Kalvis» (Publisher)

Actual address: off. 405, MISIS, Leninskii pr. 4g, Moscow, 119049 Russia

Address for correspondence: p/o box 48, LLC «Kalvis», Moscow, 119034 Russia

Internet address: <http://www.kalvis.ru>

Editor-in-Chief

Levashov E.A. — Prof., Dr. Sci., Akad. of RANS, Head of Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings, and Head of SHS Centre, National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Deputy Editor

Ignatkina V.A. — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Editorial Board

Alkatsev M.I. — Prof., Dr. Sci., North Caucasus Mining Institute (State Technological University), Vladikavkaz, Russia

Ananyev M.V. — Prof., Dr. Sci., Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

Belov N.A. — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Chekmarev A.M. — Prof., Dr. Sci., Corresponding Member of RAS, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Deev V.B. — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Denisov V.M. — Prof., Dr. Sci., Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

Drobot D.V. — Prof., Dr. Sci., Moscow Technological University (MITHT), Moscow, Russia

Grechnev F.V. — Prof., Dr. Sci., Acad. of RAS, Samara National Research University n.a. S.P. Korolev (Samara University), Samara, Russia

Gunderov D.V. — Dr. Sci., Institute of Molecule and Crystal Physics Ufa Research Center of the RAS, Ufa, Russia

Ilyin A.A. — Prof., Dr. Sci., Acad. of RAS, Moscow Aviation Institute (National Research University), Russia

Khina B.B. — Dr. Sci., The Physical-Technical Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

Louzguine D.V. — Prof., Dr. Sci., Tohoku University, Japan

Mamyachenkov S.V. — Prof., Dr. Sci., Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Mansurov Z.A. — Dr. Sci., Prof., Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

McCloskey J.W. — Prof., Center of Advanced Mineral and Metallurgical Processing Montana Tech., USA

Medvedev A.S. — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Naboichenko S.S. — Prof., Dr. Sci., Corresponding Member of RAS, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Nemchinova N.V. — Prof., Dr. Sci., Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia

Nikitin K.V. — Prof., Dr. Sci., Samara State Technical University, Samara, Russia

Oye H.A. — Prof., Dr., Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway

Polyakov P.V. — Prof., Dr. Sci., Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

Psakhye S.G. — Dr. Sci., Prof., Corresponding Member of RAS, Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of the RAS, Tomsk, Russia

Richkov V.N. — Prof., Dr. Sci., Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Rudolph Martin — Dr.-Ing., Helmholtz Institute Freiberg for Resource Technology, Freiberg, Germany

Sadoway D. — Prof., Dr., Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA

Shtansky D.V. — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Sizyakov V.M. — Prof., Dr. Sci., Saint-Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russia

Stopic Srecko — Dr.-Ing. habil., RWTH Aachen University, Aachen, Germany

Straumal B.B. — Dr. Sci., Institute of Solid State Physics of the RAS, Chernogolovka, Moscow region

Tkacheva O.Yu. — Dr. Sci., Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

Verhaege M. — Prof., Dr., University of Gent, Belgium

Vof'dman G.M. — Prof., Dr. Sci., Moscow Technological University (MITHT), Moscow, Russia

Xanthopoulou G. — Dr., National Center for Scientific Research «Demokritos», Agia Paraskevi, Attica, Greece

Yerokhin A.L. — Prof., Dr., University of Manchester, United Kingdom

Zaikov Yu.P. — Prof., Dr. Sci., Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

Zalavutdinov R.Kh. — Cand. Sci., A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, Russia

Zinigrad M. — Prof., Dr., Ariel University, Ariel, Israel

Zolotarevskii V.S. — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Zouboulis A.I. — Prof., Dr., Aristotle University of Thessaloniki, Greece

СОДЕРЖАНИЕ

Обогащение руд цветных металлов

- 4 Евдокимов В.С., Евдокимов С.И.**
Применение несмешивающихся разноплотных магнитных жидкостей в качестве среды разделения при магнитожидкостной сепарации
- 13 Жарменов А.А., Хайруллина С.Т., Бердикулова Ф.А., Абдиманатов Н.Б., Сарсенбай А.А.**
Разработка флотоаппарата с высоконапорным ротационным пульсационным аэратором
- 21 Саматова Л.А., Рябой В.И., Шепета Е.Д.**
Изучение флотационных свойств новых собирателей при обогащении шеелит-сульфидных руд

Металлургия цветных металлов

- 29 Кондратьева Е.С., Губин А.Ф., Колесников В.А.**
Принципиальная схема переработки медно-цинковых отходов металлургического производства латуни
- 36 Мамяченков С.В., Анисимова О.С., Костина Д.А.**
Совершенствование процесса осаждения трисульфида мышьяка из промывных вод серно-кислотного производства медеплавильных заводов

Металлургия редких и благородных металлов

- 43 Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И., Усольцев А.В., Набойченко С.С.**
Сорбционная технология извлечения индия из растворов цинкового производства

Литейное производство

- 51 Мысик Р.К., Павлин С.П., Кулаков Б.А., Бакерин С.В., Брусницын С.В., Сулицин А.В.**
Исследование эксплуатационных свойств отливок из сплава специального назначения

Металловедение и термическая обработка

- 59 Иванов С.Г., Гурьев М.А., Логинова М.В., Деев В.Б., Гурьев А.М.**
Борирование титана ОТ4 из порошковых насыщающих сред

Обработка металлов давлением

- 66 Круглов А.А., Ганиева В.Р., Тулупова О.П., Еникеев Ф.У.**
Методы расчета продолжительности процесса сверхпластической формовки круглой мембраны

Хроника

- 76** Станиславу Степановичу Набойченко – 75 лет
- 78** Григорию Марковичу Вольдману – 80 лет

CONTENTS

Mineral Processing of Nonferrous Metals

- 4 Evdokimov V.S., Evdokimov S.I.**
Using immiscible magnetic liquids of different density as a separating medium for magnetic liquid separation
- 13 Zharmenov A.A., Khairullina S.T., Berdikulova F.A., Abdimanapov N.B., Sarsenbai A.A.**
Development of flotation unit with high-pressure rotational pulsation aerator
- 21 Samatova L.A., Ryaboy V.I., Shepeta E.D.**
Studying flotation properties of new collectors in scheelite-sulfide ore beneficiation

Metallurgy of Nonferrous Metals

- 29 Kondratyeva E.S., Gubin A.F., Kolesnikov V.A.**
Basic scheme of copper and zinc waste recycling in metallurgical brass production
- 36 Mamyachenkov S.V., Anisimova O.S., Kostina D.A.**
Improvement of arsenic trisulfide precipitation from sulfuric acid production flush waters at copper works

Metallurgy of Rare and Precious Metals

- 43 Timofeev K.L., Maltsev G.I., Usoltsev A.V., Naboichenko S.S.**
Sorption technology of indium extraction from zinc production solutions

Foundry

- 51 Mysik R.K., Pavlinich S.P., Kulakov B.A., Bakerin S.V., Brusnitsyn S.V., Sulitsin A.V.**
Investigation of operational characteristics of special-purpose alloy castings

Physical Metallurgy and Heat Treatment

- 59 Ivanov S.G., Guriev M.A., Loginova M.V., Deev V.B., Guriev A.M.**
OT4 titanium boriding from powder saturating media

Pressure Treatment of Metals

- 66 Kruglov A.A., Ganieva V.R., Tulupova O.P., Enikeev F.U.**
Methods to calculate the time of thin circular membrane superplastic forming

Chronicle

- 76** Stanislav Stepanovich Naboichenko celebrates his 75th birthday
- 78** Grigory Markovich Voldman celebrates his 80th birthday

ПРИМЕНЕНИЕ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ РАЗНОПЛОТНЫХ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ В КАЧЕСТВЕ СРЕДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ПРИ МАГНИТОЖИДКОСТНОЙ СЕПАРАЦИИ

© 2017 г. В.С. Евдокимов, С.И. Евдокимов

ООО «Научно-производственное предприятие ГЕОС» (ООО «НПП ГЕОС»), г. Владикавказ

Северо-Кавказский горно-металлургический институт
(государственный технологический университет) (СКГМИ (ГТУ)), г. Владикавказ

Статья поступила в редакцию 24.03.16 г., доработана 14.05.16 г., подписана в печать 20.05.16 г.

Приведены результаты исследования нового способа магнитоэжидкостной сепарации, который отличается от известных наличием бислойной среды разделения в виде несмешивающихся ферромагнитных жидкостей разной плотности. При сепарации в бислойной среде разделения условие равновесия частицы на плоской поверхности, записанное согласно закону Юнга и правилу Неймана, должно быть дополнено линейным натяжением искривленной межфазной поверхности. Линейное натяжение является силовым и энергетическим барьером, препятствующим закреплению мелких частиц благородных металлов на межфазной границе, и причиной их эффективного извлечения в тяжелую фракцию. Способ магнитоэжидкостной сепарации испытан на концентратах, содержащих платиноиды. Установлено, что при сепарации в бислойной среде извлечение платиноидов в тяжелую фракцию составляет 25,89 %, а в ферромагнитной жидкости на основе воды — 19,73 %. Качество тяжелой фракции позволяет направить ее на гидрометаллургический передел, минуя медный завод, что повышает извлечение драгметаллов на 5,0 абс. %.

Ключевые слова: гравитационный концентрат, магнитоэжидкостная сепарация, несмешивающиеся ферромагнитные жидкости разной плотности, металлы платиновой группы.

Евдокимов В.С. — мл. науч. сотрудник ООО «НПП ГЕОС» (362035, РСО-Алания, г. Владикавказ, ул. Леваневского, 253). E-mail: 19-Vadik-93@mail.ru.

Евдокимов С.И. — канд. техн. наук, доцент кафедры обогащения полезных ископаемых СКГМИ (362021, Россия, РСО-Алания, г. Владикавказ, ул. Николаева, 44, кор. 10). E-mail: eva-ser@mail.ru.

Для цитирования: Евдокимов В.С., Евдокимов С.И. Применение несмешивающихся разноплотных магнитных жидкостей в качестве среды разделения при магнитоэжидкостной сепарации // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 2. С. 4—12. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-2-4-12.

Evdokimov V.S., Evdokimov S.I.

Using immiscible magnetic liquids of different density as a separating medium for magnetic liquid separation

The article presents the results of a new magnetic liquid separation method study. This method differs from known methods by the presence of a bilayer separation medium in the form of immiscible ferromagnetic liquids of different density. When separating in a bilayer separation medium, the particle equilibrium condition on a plane surface, recorded according to Young's law and Neumann's rule, must be supplemented by the linear tension of a curved phase interface. A linear tension is a force and energy barrier that prevents fixing of fine particles of noble metals at the phase interface, and is the reason for their effective extraction into the heavy fraction. The magnetic liquid separation method was tested on concentrates containing platinoids. It was established that during separation in a bilayer medium, the extraction of platinoids into the heavy fraction was 25,89 %, and during separation in a water-based ferromagnetic fluid it was 19,73 %. The quality of the heavy fraction makes it possible to direct it to the hydrometallurgical process, bypassing the copper plant, which increases the extraction of precious metals by 5,0 % abs.

Keywords: gravity concentrate, magnetic liquid separation, immiscible ferromagnetic liquids of different density, platinum group metals.

Evdokimov V.S. — Junior research, LTD «NPP GEOS» (Russia, Republic of North Osetia-Alania, Vladikavkaz, Levanevskogo str., 253). E-mail: 19-Vadik-93@mail.ru.

Evdokimov S.I. — Cand. Sci. (Eng.), Associate professor, Department of mineral processing of North-Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State University of Technology) (362021, Russia, Vladikavkaz, Nikolaeva str., 44, Build. 10). E-mail: eva-ser@mail.ru.

Citation: Evdokimov V.S., Evdokimov S.I. Primenenie nesmeshivayushchikhsya raznoplottykh magnitnykh zhidkostei v kachestve sredy razdeleniya pri magnitozhidkostnoi separatsii. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 2. P. 4—12. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-2-4-12.

Введение

Минерально-сырьевая база РФ металлов платиновой группы (МПГ) состоит преимущественно из запасов платиноидов в сульфидных медно-никелевых месторождениях Таймырского региона (~66 %) [1, 2]. Формы нахождения благородных металлов, крупность и удельные поверхности их частиц в рудах чрезвычайно разнообразны. Эта особенность требует разработки технологий, которые кроме обеспечения высокого извлечения благородных металлов были бы максимально адаптированы к уже существующим основным обогатительным передлам [3]. Необходимо отметить, что при организации попутного извлечения благородных металлов на действующих предприятиях затраты на добычу руд и их измельчение, а это обычно составляет 80–90 % от всех затрат производства, окуплены основной продукцией. Поэтому рентабельность попутного извлечения благородных металлов обычно весьма высока, что позволяет извлекать их из руд при содержании 0,1–0,2 г/т [3–9].

Целью настоящей работы являлось исследование эффективности выделения МПГ в цикле измельчение—классификация методом магнито-жидкостной сепарации в разноплотных магнитных жидкостях в качестве среды разделения.

Разработка средств и метода решения задачи

На Норильской обогатительной фабрике внедрена гравитационно-флотационная технология обогащения вкрапленных руд месторождения «Норильск-1», в соответствии с которой металлы платиновой группы и золото выделяют из разгрузки мельницы 1-й стадии измельчения центробежными концентраторами типа Knelson-48' [10]. Извлечение платиноидов из концентрата, выделенного из руд гравитационными методами обогащения, на медном заводе компании составляет 93–94 %. При получении концентрата с содержанием суммы МПГ более 2 % его можно направить, минуя медный завод, на гидрометаллургический передел с извлечением МПГ на уровне 99,5 % [11].

Таким образом, задача производства богатых по сумме МПГ концентратов является актуальной, решение которой позволит уменьшить на 5 абс.% их потери при металлургической переработке.

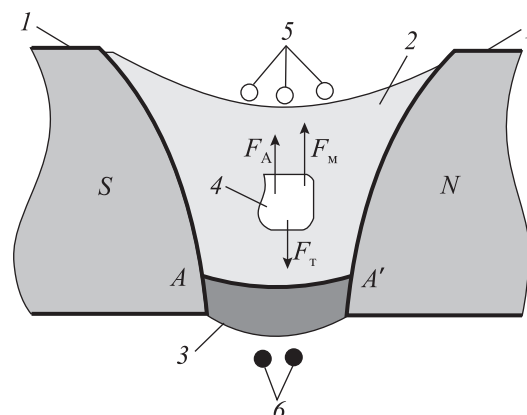


Рис. 1. Схема способа магнито-жидкостной сепарации с двумя несмешивающимися ферромагнитными жидкостями разной плотности

1 – полюсные наконечники электромагнитной системы; 2 и 3 – соответственно слой легкой и плотной ферромагнитной жидкости; 4 – твердое тело; 5 и 6 – легкие и тяжелые частицы

Сепарация золотосодержащих материалов по плотности в размещенной в неоднородном магнитном поле ферромагнитной жидкости (ФМЖ) позволяет выделять МПГ [12], шлиховое золото [13] и другие металлы [14, 15] в тяжелую фракцию сепарации. Однако с увеличением производительности процесса точность разделения материала по плотности уменьшается, увеличиваются потери с легкой фракцией сепарации дорогостоящей ФМЖ. Основной причиной снижения эффективности процесса разделения с ростом концентрации частиц в рабочей зоне [16, 17] является их взаимодействие в условиях стесненного падения.

Качество разделения и полнота извлечения тонких и мелких частиц благородных металлов становятся иными, если в рабочей зоне сепаратора двумя несмешивающимися ФМЖ с разными плотностями будет создана поверхность раздела $A-A'$ (рис. 1).

Рабочий зазор между полюсными наконечниками 1 магнитной системы заполняют разбавленной ФМЖ на водной основе 2, которая опирается на тонкий слой плотной ФМЖ на основе углеводорода 3, например керосина. В случае немагнитной частицы 4, размещенной внутри ФМЖ, выполняется второй закон Ньютона: сумма выталкивающих сил — Архимеда (F_A) и пондеромоторной магнитной (F_M) — равна силе тяжести (F_T):

$$\rho_1 g V + \mu_0 \mathbf{M} |\nabla H| V = \rho_2 g V, \quad (1)$$

где ρ_1 и ρ_2 — плотности ФМЖ и частицы соответственно, кг/м^3 ; g — ускорение свободного падения,

м/с^2 ; V — объем частицы, м^3 ; μ_0 — магнитная проницаемость вакуума, Гн/м ; $\nabla \mathbf{H}$ — вектор градиента напряженности магнитного поля, А/м^2 ; $\mathbf{M}$ — вектор намагниченности среды, А/м .

Если сила Архимеда (F_A) и вертикальная составляющая силы тяжести (F_T^y) являются постоянными величинами, то вертикальная составляющая пондеромоторной магнитной силы (F_M^y) может быть изменена, например за счет силы тока возбуждения в намагничивающей катушке. При надлежащем выборе направления силы F_M^y ферромагнитная жидкость как бы «утяжеляется» до эффективной плотности:

$$\rho_{\text{эф}} = \rho_1 + F_M^y/g,$$

что проявляется в изменении суммы выталкивающих сил, действующих на погруженную в нее немагнитную частицу. Горизонтальная составляющая силы F_M^x оказывает влияние на траекторию движения частиц в объеме ФМЖ.

Легкие частицы 5 «всплывают» за счет того, что $(F_A + F_M) > F_T$; для тяжелых частиц 6 сумма выталкивающих сил $(F_A + F_M) < F_T$, и они «тонут». Для частиц, плотность которых равна эффективной плотности $\rho_{\text{эф}}$, выполняется равенство (1), и они распределяются поровну по продуктам разделения.

В разработанном способе сепарации к стратификации ФМЖ по плотности добавляется стратификация по смачиваемости. Избирательное смачивание водой минералов пустой породы и золота затрудняет их агрегацию [18–22], что повышает эффективность процесса МЖ-сепарации материала с «физически» упорными формами золота (мелким и тонким) и снижает взаимные потери разделяемых частиц с фракциями разной плотности. Большой объем разбавленной ФМЖ на водной основе позволяет эффективно выводить из рабочей зоны легкую фракцию, что также повышает производительность процесса МЖ-сепарации.

Уменьшение численной концентрации разделяемых частиц в рабочей зоне после удаления легкой фракции (количественно преобладающей) изменяет стесненное падение частиц на свободное: на плотном слое ФМЖ силы взаимодействия между разнородными частицами не оказывают влияния на разделение по плотности. Тонкий слой плотной ФМЖ сводит к минимуму путь и время удаления из зоны сепарации тяжелой фракции. Применение ФМЖ на водной основе позволяет исключить операцию обезвоживания (сушки) исходного пита-

ния перед магнитожидкостной сепарацией и вести процесс с подачей влажного материала, что уменьшает технологические затраты.

Среда разделения в виде несмешивающихся ФМЖ с разной плотностью позволяет в одном аппарате вести процесс разделения одновременно в двух технологических режимах — «гравитационного решета» и «с опорным слоем». Подрешетная фракция, прошедшая через гравитационное решето в виде разбавленной водной ФМЖ, перечищается на плотном опорном слое ФМЖ на углеводородной основе. Таким образом, при наличии в зоне сепарации разделяющей поверхности процесс магнитожидкостной сепарации приобретает принципиально новые возможности, становится универсальным, а само разделение — более точным.

В работе [23] показано, что с увеличением индукции магнитного поля равновесное состояние, отвечающее плоской поверхности раздела жидкостей, теряет устойчивость. Это проявляется в возникновении на поверхности раздела жидкостей периодических волн.

Поверхностное натяжение между слоями несмешивающихся ФМЖ является причиной искривления разделяющей их поверхности [24]. В системе с твердой частицей на искривленной поверхности раздела имеет место линейное натяжение f [25]. Подобно тому, как отклонение от закона Паскаля — анизотропия давления на искривленной поверхности раздела двух фаз — лежит в основе существования поверхностного натяжения σ , так и при искривлении линии трехфазного контакта линейное натяжение f является причиной появления двумерного натяжения (давления) σ_f . Условие механического равновесия частицы на плоской поверхности, записанное согласно закону Юнга и правилу Неймана как

$$\sigma_{AB} - \sigma_{AC} \cos \theta - \sigma_{BC} = 0, \quad (2)$$

в случае частицы C на искривленной поверхности раздела несмешивающихся ферромагнитных жидкостей A и B (рис. 2) должно быть дополнено натяжением σ_f :

$$\sigma_{AB} - \sigma_{AC} \cos \theta - \sigma_{BC} - \sigma_f \cos \psi = 0. \quad (3)$$

К балансу энергий образования поверхности C между жидкими фазами A и B при учете линейного натяжения f следует добавить член $2\pi r f$.

Введение в уравнение (1) натяжения σ_f аналогично увеличению межфазного натяжения жидкостей σ_{AB} .

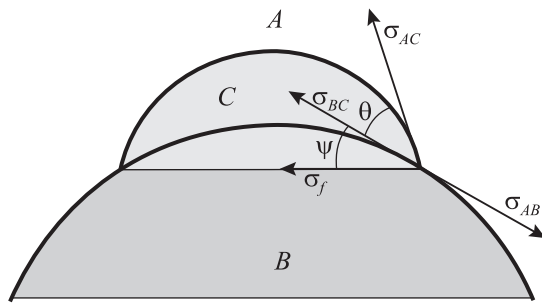


Рис. 2. Баланс натяжений на искривленной линии трехфазного контакта
Случай $\psi = 0$ соответствует плоской поверхности подложки B

С уменьшением радиуса периметра смачивания (r) двумерное давление (или натяжение) $\sigma_f = f/r$ увеличивается и становится силовым и энергетическим барьером, препятствующим закреплению мелких частиц на межфазной границе, а также причиной их эффективного извлечения в тяжелую фракцию МЖ-сепарации.

Результаты исследований и их анализ

Экспериментальные исследования выполнены на пробе гравитационного концентрата, выделенного в условиях фабрики в цикле измельчения на центробежных концентраторах Knelson-48' (табл. 1).

Основное количество металлов в гравеоцентрате связано с классом крупности $(-0,215 + 0,040)$ мм: с его увеличением или уменьшением извлечение металлов снижается. Распределение МПГ по классам крупности пропорционально их выходу. Наиболее распространенным минералом платины является сперилит.

Гравиоконцентрат крупностью $(-0,9 + 0,125)$ мм перечищали гравитационными способами, а $(-0,125 + 0)$ мм — флотационными методами обогащения (рис. 3).

При перечистке гравиоконцентрата на концентратном столе типа СКО-0,2, согласно матрице планирования эксперимента, изменяли число ходов деки стола ($n = 260 \div 340 \text{ мин}^{-1}$), длину хода деки ($l = 6 \div 16 \text{ мм}$) и расход смывной воды ($q = 1,1 \div 2,7 \text{ м}^3/\text{т}$); постоянными были угол поперечного наклона деки (5°), содержание твердого в питании (15 мас.%) и ширина веера концентрата на деке. В оптимальном режиме ($n = 330 \text{ мин}^{-1}$, $l = 7 \text{ мм}$, $q = 2,3 \text{ м}^3/\text{т}$) в тяжелую фракцию стола извлечено 31,37 % МПГ при их содержании 13853 г/т. Дальнейшее повышение качества концентрата стола по схеме «магнитная сепарация → магнитожидкостная сепарация немагнитной фракции» оказывается неэффективным по причине значительных потерь ферроплатины с магнитной фракцией.

Перечистку гравиоконцентрата методом флотации осуществляли по схеме со струйным движением исходного питания и черного концентрата. Во 2-й струе флотации в качестве флотационного аппарата применяли флотомашину колонного типа, а в качестве газовой фазы — аэрозоль в виде смеси воздуха с горячим ($105\text{—}110^\circ\text{C}$) водяным паром.

Использовали противоточную колонну диаметром 47 мм и высотой 1,97 м (1,55 м — высота зоны минерализации, а 0,42 м — зоны очистки). При приведенной скорости пульпы 1,17 см/с удельная производительность колонны по исходному продукту достигала $10,1 \text{ м}^3/(\text{ч} \cdot \text{м}^3)$, а по пенно-

Таблица 1

Гранулометрический состав гравиоконцентрата и распределение металлов по классам крупности

Класс крупности, мм	Выход, %	Содержание, %						Извлечение, %					
		Pt	Pd	Au*	Ag*	Ni	Cu	Pt	Pd	Au	Ag	Ni	Cu
$-0,9 + 0,4$	4,30	22,73	48,09	8,05	4,50	2,14	2,44	0,74	1,30	1,74	2,30	4,55	5,05
$-0,4 + 0,215$	14,03	85,66	95,80	10,56	7,44	1,31	2,62	9,10	8,45	7,45	12,92	9,10	17,68
$-0,215 + 0,125$	27,14	204,72	234,15	27,93	12,90	2,20	2,57	42,07	39,95	38,11	43,01	29,55	33,50
$-0,125 + 0,063$	12,99	174,97	212,22	26,90	9,99	2,28	2,16	17,21	17,33	17,57	15,93	14,65	13,47
$-0,063 + 0,040$	24,07	145,13	185,64	24,97	7,01	2,17	1,76	26,45	28,09	30,22	20,71	25,91	20,36
$-0,040$	17,47	33,49	44,43	5,59	2,41	1,88	1,18	4,43	4,88	4,91	5,13	16,24	9,94
	100	132,07	159,07	19,89	143,91	2,02	2,08	100	100	100	100	100	100

* Содержание Au и Ag приведено в г/т.

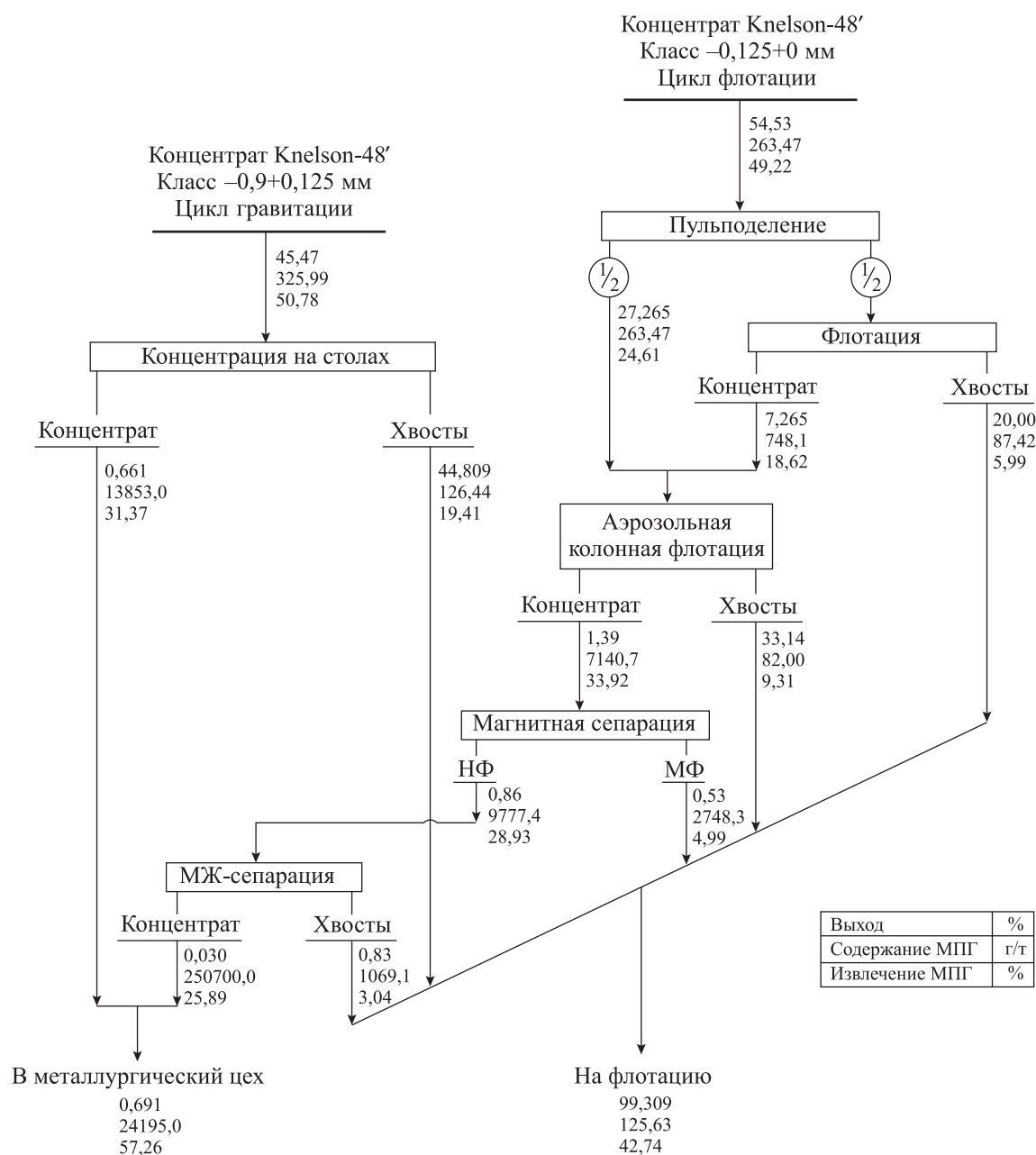


Рис. 3. Качественно-количественная схема доводки гравитационного концентрата с применением МЖ-сепаратора со средой разделения из двух несмешивающихся разноплотных ферромагнитных жидкостей

му продукту — $2,8 \text{ м}^3/(\text{ч} \cdot \text{м}^3)$. Для подавления механического выноса нефлотируемых частиц в концентрат расход промывной воды поддерживали на уровне $0,032 \text{ м}^3/(\text{мин} \cdot \text{м}^3)$, что обеспечивало превышение на 5—7 % потока воды в хвосты над потоком воды в питание. Аэрозоль в виде спутных потоков насыщенного водяного пара и воздуха подавали боковым донным инжектором конфузор-диффузорного типа. Давление воздуха на входе в аэратор составляло 0,12—0,15 МПа, а на входе в эрлифт —

0,07—0,19 МПа, давление инжектируемого пара — 0,12 МПа. В колонну подавали воздух из расчета $0,70 \text{ м}^3/\text{мин}$ на 1 м^2 ее сечения, расход воздуха в эрлифте — $0,045 \text{ м}^3/(\text{мин} \cdot \text{м}^3)$. Газосодержание во флотационной колонне было на уровне 14—16 %.

В концентрат флотации извлечено 33,92 % МПГ при содержании 7140,7 г/т МПГ. С применением двухвалкового магнитного сепаратора конструкции ООО «НПП ГЕОС» из флотационного концентрата выделена немагнитная фракция (с на-

Таблица 2

Результаты доводки гравикоцентра МЖ-сепарацией в ферромагнитной жидкости на основе керосина

Продукт	Выход, %		Содержание МПГ, г/т	Извлечение МПГ, %	
	от операции	от исходного		от операции	от исходного
Концентрат стола	1,45	0,661	13853	61,78	31,37
Концентрат МЖ-сепарации	3,49	0,0269	214096	68,20	19,73
Итого (концентрат)		0,6879	21683,5		51,10
Хвосты стола	98,55	44,809	126,44	38,22	19,41
Хвосты флотации	97,40	53,14	84,04	31,08	15,30
Магнитная фракция	38,13	0,53	2748,3	14,71	4,99
Хвосты МЖ-сепарации	96,51	0,8331	3223,5	10,51	9,20
Итого (хвосты)		99,3121	143,7		48,90

пряженностью магнитного поля в рабочей зоне 1000 Э, а затем и 3000 Э), содержащая 9777,4 г/т МПГ; потери платины (за счет ферроплатины) с магнитной фракцией составили 4,99 %.

В качестве «тяжелого» слоя выбрана ФМЖ типа магнетит в керосине, стабилизированная олеиновой кислотой:

- физическая плотность $\rho = 850 \text{ кг/м}^3$;
- объемная концентрация частиц магнетита $C = 2 \%$;
- намагниченность насыщения $I_s = 10 \text{ кА/м}$;
- динамическая вязкость $\eta = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

В качестве «легкого» слоя выбрана ФМЖ типа магнетит в воде, стабилизированная лимонной кислотой:

- физическая плотность $\rho = 1050 \text{ кг/м}^3$;
- объемная концентрация частиц магнетита $C = 11 \%$;
- намагниченность насыщения $I_s = 46 \div 54 \text{ кА/м}$;
- удельная намагниченность насыщения $J_s = 45 \div 47 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$;
- магнитная восприимчивость $\chi = 3,8 \div 5,0$;
- магнитный момент частицы $m = (4,5 \div 4,7) \cdot 10^{-19} \text{ А}\cdot\text{м}^2$;
- численная концентрация частиц $n = (1 \div 1,76) \cdot 10^{-23} \text{ м}^3$;
- средний размер $d_{\text{ср}} = 10 \text{ нм}$;
- магнитная восприимчивость частиц в порошке 0,0015.

Применен магнитожидкостный сепаратор с двухполюсной электромагнитной системой U-образной формы с полюсами гиперболической конфигурации:

- длина полюсов 400 мм;
- ширина полюсов в узкой части 50 мм;

— высота полюсов 150 мм;

— магнитная индукция в узкой части зазора составляла 0,8 Тл;

— постоянный ток в обмотках возбуждения до 25 А;

— напряжение в обмотках возбуждения до 250 В.

Показатели магнитного поля электромагнитной системы следующие:

- напряженность магнитного поля в рабочем зазоре $5,4 \cdot 10^5 \text{ А/м}$;
- вектор градиента напряженности магнитного поля $85 \cdot 10^5 \text{ А/м}^2$;
- направление вектора градиента напряженности магнитного поля противоположно направлению силы тяжести;
- сила магнитного поля ($H_{\text{grad}}H$) в области рабочего зазора магнитопровода магнитного сепаратора $3,5 \cdot 10^{12} \text{ А}^2/\text{м}^3$.

Извлечение МПГ в тяжелую фракцию МЖ-сепаратора со средой разделения из двух несмешивающихся (на основе воды и керосина) разноплотных (1050 и 850 кг/м³ соответственно) ферромагнитных жидкостей составило 25,89 % (см. рис. 3), в то время как при его сепарации в ФМЖ на основе керосина оно было на 6,16 % меньше (табл. 2).

В результате исследований получен продукт, в который извлечено 57,26 % МПГ при содержании 24195 г/т МПГ, что позволяет напрямую его переработать в гидрометаллургическом цехе, минуя медный завод.

Выполнена оценка экономической эффективности доводки гравитационного концентрата по разработанной технологии.

Результаты расчета прибыли от гидрометаллургической переработки 1 т гравитационного кон-

центрата с содержанием 24195 г/т МПГ приведены ниже:

Объем реализации дополнительной товарной продукции, %, в том числе.....	5,0
Pt, г.....	832,5
Pd, г.....	377,3
Финансовый результат от деятельности (в ценах 2016 г.), \$ US, в том числе	32599,8
Pt	26098,9
Pd.....	6500,9
Полная себестоимость доводки гравеоконцентрата и получения аффинированных металлов, \$ US.....	12892,0
Налогооблагаемая прибыль, \$ US	19707,8
Чистая прибыль, \$ US	15766,2

Таким образом, экономический эффект от применения предложенной технологии доводки концентратов центробежных сепараторов Knelson-48' до продукта, содержащего >2 % МПГ, составил 15766,2 \$ US на 1 т гравеоконцентрата.

Заключение

Разработан метод доводки черновых гравитационных концентратов центробежных сепараторов Knelson-48'. Его технологическая схема включает операции концентрации на столах класса крупности (–0,9+0,125) мм и флотации класса крупности (–0,125+0) мм. Концентрат стола объединяют с продуктом доводки концентрата флотации.

Концентрат флотации после выделения магнитной фракции направляют на магнитожидкостную сепарацию, отличающуюся от известных тем, что в качестве среды разделения применяют ферромагнитные жидкости на основе воды и керосина, причем физическая плотность первой выше, чем второй. При сепарации в несмешивающихся разноплотных ферромагнитных жидкостях извлечение МПГ в тяжелую фракцию составляет 25,89 % против 19,73 % при сепарации в ФМЖ на основе только керосина (или воды).

При суммарном извлечении МПГ 57,26 % качество продукта доводки позволяет сократить число операций при его металлургической переработке, что увеличивает извлечение платиноидов на 5,0 абс. %.

Статья подготовлена в рамках
Соглашения о предоставлении субсидии
№ 14.577.21.0142 (RFMEFI57714X0142).

Литература

1. Евдокимов С.И., Евдокимов В.С. Переработка руд и техногенного медно-никелевого сырья с применением технологии струйной паровоздушной флотации // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 2. С. 3–8.
2. Диаките М.Л.Л. Извлечение платиновых металлов при переработке хромитовых руд дунитовых массивов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. СПб: НМСУ «Горный», 2013.
3. Богданович А.В., Зарогатский Л.П., Коровников А.Н. Современные оборудование и технологии высокоэффективного извлечения тонкозернистого золота из россыпных, рудных и техногенных видов сырья России // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 1999. No. 5. С. 7–10.
4. Козлов А.П., Матвеева Т.Н., Толстых Н.Д., Федотов К.В., Чантурия В.А. Разработка технологических процессов извлечения платины из дунитов платиноносного пояса Урала // Обогащение руд. 2013. No. 5. С. 8–16.
5. Матвеева Т.Н. Научное обоснование высокоэффективных реагентных режимов извлечения платиносодержащих сульфидных минералов из труднообогатимых руд // Физ.-техн. проблемы разработки полезных ископаемых. 2011. No. 6. С. 128–134.
6. Zhang J., Zhang Y., Richmond W., Wang H. Processing technologies for gold-telluride ores // Int. J. Miner. Metall. Mater. 2010. Vol. 17. No. 1. P. 1–10.
7. Faraz Z. Improved recovery of a low-grade refractory gold ore using flotation-preoxidation-cyanidation methods // Int. J. Mining Sci. Technol. 2014. Vol. 24. No. 4. P. 537–542.
8. Valderrama L., Rubio J. Unconventional column flotation of low-grade gold fine particles from tailings // Int. J. Miner. Process. 2008. Vol. 86. P. 75–84.
9. Nam K.S., Jung B.H., Ah J.W., Ha T.J., Tran T., Kim M.J. Use of chloride-hypochlorite leachants to recover gold from tailing // Int. J. Miner. Process. 2008. Vol. 86. P. 131–140.
10. Благодатин Ю.В., Яценко А.А., Салайкин Ю.А., Захаров Б.А., Погосян Г.Р. Развитие технологии гравитационного обогащения на Норильском комбинате // Цвет. металлы. 1998. No. 10-11. С. 29–31.
11. Благодатин Ю.В., Захаров Б.А., Чегодаев В.Д. Разработка схемы доводки первичных гравеоконцентратов, полученных при переработке вкрапленных руд на Норильской ОФ // Основные направления развития обогащения сульфидных руд в 21-м веке: Доклады Междунар. НТК (г. Норильск, 24–27 апр. 2000 г.). Норильск: Норникель, 2000. С. 130–131.

12. Солоденко А.А. Развитие теории и практики переработки золотосодержащего сырья комбинированными методами обогащения: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. Владикавказ: СКГМИ, 2016.
13. Паньшин А.М., Евдокимов С.И. Применение метода магнито-жидкостной сепарации при обогащении золотосодержащих россыпей // Горн. журн. 2010. No. 1. С. 75—77.
14. Паньшин А.М., Евдокимов С.И., Солоденко А.А. Минералургия. Т. 1. Золото: теория и промысел. Владикавказ: НПКП «МАВР», 2010.
15. Евдокимов С.И., Евдокимов В.С. Получение товарной продукции из отходов гидрометаллургического производства триоксида вольфрама // Горн. журн. 2014. No. 9. С. 125—127.
16. Тихонов О.Н. Теория разделения минералов. СПб.: Наука, 2008.
17. Евтушенко М.Б. Повышение эффективности обогащения золотосодержащего сырья на основе тонкослойной магнитогравиационной сепарации: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: ИПКОН, 2004.
18. Яминский Я.В., Амелина Е.А., Шукин Е.Д. Силы взаимодействия между неполярными твердыми частицами в жидких средах // Поверхностные силы в тонких пленках: Сб. докл. VI Конф. по поверхностным силам (г. Москва, 4—7 дек. 1979 г.). М.: Наука, 1979. С. 13—20.
19. Englert A.H., Krasowska M., Formasiero D., Raiston J., Rubio J. Interaction force between an air bubble and a hydrophilic spherical particle in water, measured by the colloid probe technique // Int. J. Miner. Process. 2009. Vol. 92. No. 3-4. P. 121—127.
20. Евдокимов С.И., Паньшин А.М., Солоденко А.А. Минералургия. Т. 2. Успехи флотации. Владикавказ: НПКП «МАВР», 2010.
21. Pan L., Jung S. Yoon R.-H. Effect of hydrophobicity on the stability of the wetting films of water formed on gold surfaces // J. Colloid Interface Sci. 2011. Vol. 361. No. 1. P. 321—330.
22. Mishchuk N.A. The model of hydrophobic attraction in the framework of classical DLVO forces // Adv. Colloid Interface Sci. 2011. Vol. 168. No. 1-2. P. 149—166.
23. Борислов И.Д., Пославский С.А., Руднев Ю.И. Устойчивость равновесия системы несмешивающихся токонесущих жидкостей в магнитном поле // Прикладна гідромеханіка. 2006. Т. 8. No. 4. С. 3—14.
24. Федоров М.С. Поверхностные и внутренние волны в стратифицированной жидкости: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Ярославль: ЯГУ, 2014.
25. Шелудко А., Тошев Б.В., Платиканов Д. О механике и термодинамике систем с линией трехфазного

контакта // Современная теория капиллярности: К 100-летию теории капиллярности Гиббса / Под ред. А.И. Русанова, Ф.Ч. Гудрича. Л.: Химия, 1980. С. 274—299.

References

1. Yevdokimov S.I., Yevdokimov V.S. Pererabotka rud i tekhnogenennogo medno-nikelevogo siyrya s primeneniem tekhnologii struinoi parovozdushnoi flotatsii [Processing of ores and technogenic copper-nickel material using the technology of jet air-steam flotation]. *Izv.vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2015. No. 2. P. 3—8.
2. Diakite M.L.L. Izvlechenie platinoviykh metallov pri pererabotke khromitoviykh rud dunitoviykh massivov [Recovery of platinum group metals in the processing of chromite ore dunite massifs]: Abstr. dis. PhD. St. Petersburg: NMRU «Gorniyi», 2013.
3. Bogdanovich A. V., Zarogatskii L.P., Korovnikov A.N. Sovremennye oborudovanie i tekhnologii viysokoeffektivnogo izvlecheniya tonkozernistogo zolota iz rossiypnykh, rudnykh i tekhnogennykh vidov siyrya Rossii [Modern equipment and technologies for high performance extraction of fine-grained gold from gravel, ore and industrial raw materials Russia]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 1999. No. 5. P. 7—10.
4. Kozlov A.P., Matveeva T.N., Tolstiykh N.D., Fedotov K.V., Chanturiya V.A. Razrabotka tekhnologicheskikh protsessov izvlecheniya platinii iz dunitov platinonosnogo poyasa Urala [Development of technological processes of extraction of platinum from dunites of the Uralian platinum belt]. *Obogashenie rud*. 2013. No. 5. P. 8—16.
5. Matveeva T.N. Nauchnoe obosnovanie viysokoeffektivnykh reagentnykh rezhimov izvlecheniya platinonosnykh sulfidnykh mineralov iz trudnoobogatimiykh rud [Scientific grounds for high-performance reagent modes of extraction of platinum-containing sulfide minerals from rebellious ores]. *Fiziko-tekhnicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopaemykh*. 2011. No. 6. P. 128—134.
6. Zhang J., Zhang Y., Richmond W., Wang H. Processing technologies for gold-telluride ores. *Int. J. Miner., Metal., Mater.* 2010. Vol. 17. No. 1. P. 1—10.
7. Faraz Z. Improved recovery of a low-grade refractory gold ore using flotation-preoxidation-cyanidation methods. *Int. J. Mining Sci. Technol.* 2014. Vol. 24. No. 4. P. 537—542.
8. Valderrama L., Rubio J. Unconventional column flotation of low-grade gold fine particles from tailings. *Int. J. Miner. Process.* 2008. Vol. 86. P. 75—84.
9. Nam K.S., Jung B.H., Ah J.W., Ha T.J., Tran T., Kim M.J. Use of chloride-hypochlorite leachants to recover gold

- from tailing. *Int. J. Miner. Process.* 2008. Vol. 86. P. 131—140.
10. *Blagodatin Yu.V., Yatsenko A.A., Salaikin Yu.A., Zakharov B.A., Pogosyan G.R.* Razvitie tekhnologii gravitatsionnogo obogasheniya na Noril'skom kombinatе [The development of the technology of gravitational enrichment at the Noril'sk plant]. *Tsvet. metalliy.* 1998. No. 10-11. P. 29—31.
 11. *Blagodatin Yu.V., Zakharov B.A., Chegodaev V.D.* Razrabotka skhemiy dovodki pervichnykh graviokoncentratov, poluchennykh pri pererabotke vkraplennykh rud na Noril'skoi OF [Development of schemes of refining of the primary gravity concentrates obtained in the processing of disseminated ores OF the Noril'sk]. In: *Osnovniye napravleniya razvitiya obogasheniya sulfidnykh rud v 21 veke: Doklady Mezhdunarodnoi NTK* [The main directions of development of the enrichment of sulphide ores in the 21st century: Reports of International scientific-technical conferences] (Noril'sk, 24—27.04.2000). Noril'sk: Nornikel, 2000. P. 130—131.
 12. *Solodenko A.A.* Razvitie teorii i praktiki pererabotki zolotosoderzhashego siyrya kombinirovannymi metodami obogasheniya [The development of the theory and practice of processing gold ores combined methods of enrichment]: Abstr. dis. PhD. Vladikavkaz: NCNI (STU), 2016.
 13. *Panshin A.M., Yevdokimov S.I.* Primenenie metoda magnitozhidkostnoi separatsii pri obogashenii zolotosoderzhashikh rossiypei [Application of the method of magneto-liquid separation in the enrichment of gold placers]. *Gorniy zhurnal.* 2010. No. 1. P. 75—77.
 14. *Panshin A.M., Yevdokimov S.I., Solodenko A.A.* Mineraluriya. Vol. 1. Zoloto: Teoriya i promysel [Gold: theory and fisheries]. Vladikavkaz: NPKP «MAVR», 2010.
 15. *Yevdokimov S.I., Yevdokimov V.S.* Poluchenie tovarnoi produktsii iz otkhodov gidrometallurgicheskogo proizvodstva trioksida volframa [Recovery of commercial products from waste of hydrometallurgical production of tungsten trioxide]. *Gorniy zhurnal.* 2014. No. 9. P. 125—127.
 16. *Tikhonov O.N.* Teoriya razdeleniya mineralov [The theory of separation of minerals]. St. Petersburg: Nauka, 2008.
 17. *Yevtushenko M.B.* Povyshenie effektivnosti obogasheniya zolotosoderzhashego siyrya na osnove tonkosloinoi magnitogravitatsionnoi separatsii [Improving the efficiency of enrichment of gold-bearing raw materials on the basis of thin-layer separation magnetogravitational]: Abstr. dis. PhD. Moscow: IPKON, 2004.
 18. *Yaminskii Ya.V., Amelina E.A., Shukin E.D.* Siliy vzaimodeistviya mezhdu nepolyarnymi tverdiymi chastitsami v zhidkikh sredakh. In: *Poverkhnostniye siliy v tonkikh plenkakh* [The forces between non-polar solid particles in liquid media. In: *Surface forces in thin films: a Collection of papers VI Conference on surface forces* (Moscow, 04—07 December 1979)]. Moscow: Nauka, 1979. P. 13—20.
 19. *Englert A.H., Krasowska M., Formasiero D., Raiston J., Rubio J.* Interaction force between an air bubble and a hydrophilic spherical particle in water, measured by the colloid probe technique. *Int. J. Miner. Process.* 2009. Vol. 92. No. 3-4. P. 121—127.
 20. *Yevdokimov S.I., Panshin A.M., Solodenko A.A.* Mineraluriya. Vol. 2. Uspekhi flotatsii [The success of flotation]. Vladikavkaz: NPKP «MAVR», 2010.
 21. *Pan L., Jung S., Yoon R.-H.* Effect of hydrophobicity on the stability of the wetting films of water formed on gold surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* 2011. Vol. 361. No. 1. P. 321—330.
 22. *Mishchuk N.A.* The model of hydrophobic attraction in the framework of classical DLVO forces. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2011. Vol. 168. No. 1-2. P. 149—166.
 23. *Borislov I.D., Poslavskii S.A., Rudnev Yu.I.* Ustoichivost ravovesiya sistemiy nesmeshuvayushikhsya tokonesushikh zhudkosti v magnitnom pole [Stability of equilibrium of a system of immiscible current-carrying liquids in a magnetic field]. *Prikladnaya gidromekhanika.* 2006. Vol. 8. No. 4. P. 3—14.
 24. *Fedorov M.S.* Poverkhnostniye i vnutrennie volny v stratifitsirovannoi zhidkosti [Surface and internal waves in a stratified fluid]: Dis. PhD. Yaroslavl: Yaroslavskii gosudarstvennyi universitet, 2014.
 25. *Sheludko A., Toshev B.V., Platikanov D.* O mekhanizme i termodinamike sistem s liniei trekhfaznogo kontakta. In: *Sovremennaya teoriya kapillyarnosti: K 100-letiyu teorii kapillyarnosti Gibbsa* [The mechanics and thermodynamics of systems with three-phase contact line. In: *The modern theory of capillarity: To the 100 anniversary of the theory of Gibbs capillarity*]. Eds. Rusanov A.I., Gidrich F.Ch. Leningrad: Khimiya, 1980. P. 274—299.

РАЗРАБОТКА ФЛОТОАППАРАТА С ВЫСОКОНАПОРНЫМ РОТАЦИОННЫМ ПУЛЬСАЦИОННЫМ АЭРАТОРОМ

© 2017 г. **А.А. Жарменов, С.Т. Хайруллина, Ф.А. Бердикулова, Н.Б. Абдиманатов, А.А. Сарсенбай**

Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан
(НЦ КПМС РК), г. Алматы

Статья поступила в редакцию 05.05.16 г., доработана 01.08.16 г., подписана в печать 18.08.16 г.

Изготовлен укрупненный вариант флотоаппарата с высоконапорным ротационным пульсационным аэратором (ВРПА). Проведены исследования и испытания на труднообогащаемой тонковкрапленной золотосодержащей пробе руды одного из месторождений Казахстана. Эксперимент и практика флотации с разработанным авторами ВРПА показали, что колебания давления, которые создаются аэратором, обеспечивают эффективность функционального использования двух периодов: (1) растворение дополнительного количества газов в высоконапорном периоде сжатия, что обеспечивает процесс аэрации необходимым количеством растворенных газов; (2) псевдокавитационное выделение газов в периоде разрежения среды, чем и обеспечивается аэрация с выделением газов из водной фазы непосредственно на гидрофобных минеральных микрочастицах, т.е. селективная флотация микродисперсий. Полученные результаты показали, что при флотации руды на флотоаппарате с ВРПА получен весьма существенный положительный эффект не только по извлечению металлов, но и по качеству получаемых концентратов.

Ключевые слова: пульсационный флотоаппарат, колебания, аэратор, высоконапорное сжатие, псевдокавитация, вещественный состав, показатели испытаний.

Жарменов А.А. — докт. техн. наук, акад. НАН РК, ген. директор НЦ КПМС РК (050036, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Жандосова, 67). E-mail: cmrp@mail.ru.

Хайруллина С.Т. — ст. науч. сотрудник НЦ КПМС РК. E-mail: himflot@mail.ru.

Бердикулова Ф.А. — канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник НЦ КПМС РК. E-mail: Pheruza_b@mail.ru.

Абдиманатов Н.Б. — вед. инженер НЦ КПМС РК. E-mail: himflot@mail.ru.

Сарсенбай А.А. — вед. инженер НЦ КПМС РК. E-mail: himflot@mail.ru.

Для цитирования: Жарменов А.А., Хайруллина С.Т., Бердикулова Ф.А., Абдиманатов Н.Б., Сарсенбай А.А. Разработка флотоаппарата с высоконапорным ротационным пульсационным аэратором // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 2. С. 13–20. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-2-13-20.

Zharmenov A.A., Khairullina S.T., Berdikulova F.A., Abdimanapov N.B., Sarsenbai A.A.

Development of flotation unit with high-pressure rotational pulsation aerator

An enlarged version of the flotation unit equipped with a high-pressure rotational pulsation aerator (HPRPA) was manufactured. Studies and tests were carried out using a refractory fine-grained gold-containing ore sample from one of Kazakhstan deposits. The experiment and practice of flotation using the HPRPA developed by the authors demonstrated that pressure fluctuations created by the aerator ensured the efficiency of the functional use of two periods: (1) dissolution of additional gases in the high-pressure compression period, which provides the aeration process with the necessary amount of dissolved gases; (2) pseudo-cavitational emission of gases in the medium rarefaction period, which ensures aeration with gas emission from the aqueous phase directly on hydrophobic mineral microparticles, i.e. selective flotation of microdispersions. The obtained results showed that ore flotation in the flotation unit equipped with the HPRPA lead to a very significant positive effect not only with regard to the extraction of metals, but also to the quality of obtained concentrates.

Keywords: pulsed flotation unit, fluctuations, aerator, high-pressure compression, pseudo-cavitation, material composition, test indices.

Zharmenov A.A. — Dr. Sci. (Eng.), Acad. NAS RK, Director-general of National Center on Complex Processing of Mineral Raw Materials of the Republic of Kazakhstan (NC CPMRM RK) (050036, Kazakhstan, Almaty, Zhandosov str., 67). E-mail: cmrp@mail.ru.

Khairullina S.T. — Senior researcher of NC CPMRM RK. E-mail: himflot@mail.ru.

Berdikulova F.A. — Cand. Sci. (Eng.), Leading researcher of NC CPMRM RK. E-mail: Pheruza_b@mail.ru.

Abdimanapov N.B. — Senior engineer of NC CPMRM RK. E-mail: himflot@mail.ru.

Sarsenbai A.A. — Senior engineer of NC CPMRM RK. E-mail: himflot@mail.ru.

Citation: Zharmenov A.A., Khairullina S.T., Berdikulova F.A., Abdimanapov N.B., Sarsenbai A.A. Razrabotka flotoapparata s vysokonapornym rotatsionnym pul'satsionnym aeratorom. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 2. P. 13–20. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-2-13-20.

Введение

При флотации тонковкрапленных руд, требующих тонкого измельчения, большая часть минеральных частиц имеет размеры не более 10 мкм, которые не поддаются селективному разделению современными технологиями. По мере уменьшения крупности минеральных частиц их поведение в гидродинамических потоках меняется: при флотации они теряют массу и наступает граничный предел, ниже которого движущаяся микрочастица не может накопить кинетическую энергию для преодоления водно-структурного энергетического барьера при встрече с пузырьками.

В середине XIX в. рядом исследователей рассматривались вопросы флотации тонких частиц [1–10] и было установлено, что наиболее эффективным является метод аэрации газами, выделяющимися из водной фазы флотосистем. Однако ни в теории, ни в практике значимых успехов в этой области не было достигнуто по следующим причинам:

— во-первых, в то время объективно не было накоплено достаточно знаний о структурах воды, которые, как теперь стало известно, играют огромную роль в формировании межфазных ассоциатов (в том числе при выделении газов на минеральных поверхностях);

— во-вторых, не был решен вопрос об увеличении количества растворимых в водной фазе газов до уровня, обеспечивающего протекание флотовых процессов.

В течение последующего времени делались многочисленные попытки создать аппарат, эффективно работающий по предложенному В.И. Классеном принципу. Были испытаны вакуумный и эжекторный варианты, которые практического применения до сих пор не нашли по той фундаментальной причине, что в воде не растворяются газы в количестве, необходимом и достаточном для флотации всех гидрофобных частиц, присутствующих в пульпе. В водной фазе систем в «нормальных» термодинамических условиях растворяется около 25 мг/л газов, чего заведомо мало для флотации всех извлекаемых гидрофобных частиц.

Позже были изучены два принципиально важных направления совершенствования флотационных аппаратов:

— создание аппаратов большой единичной производительности для импеллерных флотомашин [11–14];

— повышение удельной производительности за счет увеличения скорости и эффективности флотационных процессов для пневматических аппаратов, т.е. создание аппаратов интенсивной флотации [11, 12]. В последних процесс флотации осуществляется последовательно в 2 этапа: первоначально минеральные частицы закрепляются на пузырьках воздуха в реакторе, а затем минерализованные пузырьки отделяются от пульпы в сепараторе.

К аппаратам интенсивной флотации относятся флотационные машины следующих марок: «Jameson Cell» (Australia) [15], «Centriflot» (Australia) [19], «Pneumatic Cell» (USA) [20], «Contact Cell» (Sweden) [21], которые используются во многих странах мира — США, Германии, Австралии, Чили, Швеции, Южной Африке и др.

В НИТУ «МИСиС» разработана многозонная флотационная машина (МФМ) [16–18], которая отличается от аналогов количеством пространственно выделенных зон и способами их соединения, что позволяет повысить селективность разделения за счет регулировки гидродинамического режима процесса флотации. Повышение селективности разделения тонкодисперсных частиц в МФМ за счет гидродинамических эффектов при оптимальных реагентных режимах позволяет снизить потери ценных компонентов с тонкими классами слабоконтрастных руд.

В лаборатории обогащения природного и техногенного минерального сырья НЦ КПМС РК разработан эффективный, простой и технологичный способ и создан аппарат для селективной флотации микродисперсных частиц с использованием поля упругих колебаний для повышения количества растворяемых газов, участвующих в процессах, в первом высоконапорном периоде и их псевдокавитационного выделения на гидрофобных микро- и наночастицах во втором периоде каждого колебательного цикла.

Цель настоящей работы заключалась в изучении технологических особенностей опытного образца флотоаппарата с высокочастотным ротационным пульсирующим аэратором (ВРПА) для обогащения тонковкрапленных золотосодержащих руд. Принципиальным отличием его работы является аэрация в поле упругих колебаний звукового и ультразвукового диапазонов частот. Воплощенный в аппарате процесс представляет собой совокупность ряда элементарных физико-химических процессов и их стадий, осуществляемых

в ритме колебаний пульпы, задаваемых ВРПА. Флотация в аппарате с ВРПА позволит существенно улучшить селекцию частиц крупностью от 44 до 10 мкм.

Методика исследований и полученные результаты

Четыре навески пробы руды массой по 1 кг поочередно измельчались в шаровой мельнице МШР-12 до получения 100 % класса $-0,044$ мм и загружались в экспериментальную флотомашину с высоконапорным ротационным пульсационным аэратором. После подачи реагентов и установки оптимальной частоты пульсаций ВРПА осуществлялась флотация. Полученные в ходе нее продукты анализировались на содержание золота.

Опытный образец флотоаппарата с ВРПА в стендовом варианте представляет собой группу из двух полых коаксиально расположенных цилиндров со стержнями, разделенными параллельными им щелями. Частота колебаний, возбуждаемых ВРПА в зоне пульсаций при вращении ротора, определяется количеством стержней или щелей в роторе и скоростью его вращения. Число стержней и щелей в статоре и роторе может быть одинаковым, и тогда по периферии статора образуется постоянное пульсационное поле, или различным, и тогда образующееся пульсационное поле будет бегущим относительно статора. При вращении ротора его стержни перекрывают, а затем открывают щели статора.

Смесь пульпы и воздуха, выбрасываемая из щелей ротора с большой центробежной и окружной скоростью, ударяется о грани стержней статора. В щелях статора и при набегании на переднюю грань стержня поток остается ламинарным. По мере приближения к грани стержня статора вырывающиеся из щелей ротора потоки затухают. В этот момент пульпа испытывает наибольшее давление, величина которого зависит от скорости набегания и плотности пульпы. В высоконапорной зоне благодаря повышенному давлению создаются благоприятные условия для растворения газов.

При проведении исследований было установлено, что в колебательном поле акустического диапазона частот ограничение, связанное с определенной растворимостью газов воздуха в воде, не действует и выделение газов идет до тех пор, пока не отфлотируются все находящиеся в пульпе гидрофобные частицы. С учетом этого был разработан эффектив-

ный акустический способ флотационного обогащения весьма тонковкрапленных руд.

Механизм флотации, заложенный в работу ВРПА, аналогичен ультразвуковому механизму псевдокавитационной флотации, по которому акустические воздействия, создаваемые ультразвуковым генератором, сопровождаются чередованием резкого роста и столь же резкого понижения давления в среде [10]. Однако ВРПА существенно технологичнее с позиции практической реализации флотации микро- и наночастиц с выделением газов из водной фазы систем, так как она протекает в гидродинамическом аппарате и не нуждается в генераторе частот. С развитием акустической техники это преимущество может быть потеряно.

Авторами [22–24] изучались способы аэрации с выделением газов из водной фазы путем понижения давления и с использованием акустической кавитации, в результате чего было обнаружено неизвестное ранее явление «неиссякаемости» газов в пульсационных полях. При рассмотрении дегазирующего действия акустических колебаний следует выделить 3 физических аспекта.

Первый — качественный, заключающийся в том, что при наложении акустических колебаний на водную систему, содержащую растворенные газы, под действием системно изменяющегося давления происходят попеременное кавитационное растворение газов (в фазе высокого давления) и их выделение (при низком давлении).

Второй — при наличии в водной системе гидрофобных макро- и микроповерхностей образующиеся на них в фазе выделения газов кавитационные полости полностью не захлопываются (псевдокавитация), а растут, как газовые пузырьки, до некоторого резонансного размера, соответствующего частоте колебаний и другим физико-химическим параметрам.

Третий, и главный, выявленный нами аспект заключается в том, что в отсутствие пульсационных колебаний из водной системы можно выделить не более 25 мг газов из 1 л воды (общепринятое и общепризнанное физическое ограничение растворимости газов воздуха в воде), в то время как при наложении на водно-дисперсную систему пульсационных колебаний газовые пузырьки псевдокавитационно выделяются на гидрофобных поверхностях в количествах, кратно превышающих указанное выше ограничение в 25 мг/л воды, до тех пор, пока пузырьками не покроются все гидрофобные поверхности и частицы.

На изготовленном флотационном аппарате с высоконапорным ротационным пульсационным аэратором были проведены укрупненные испытания. Они осуществлялись на труднообогатимой тонковкрапленной золотосодержащей пробе руды одного из месторождений Казахстана. По вещественному составу она представляет собой сульфидный Au-содержащий тип руды черносланцевых толщ. Основной промышленно ценный минерал — золото, содержание которого составляет 6,93 г/т.

Концентраторами тонкодисперсного золота являются пирит, арсенопирит и углеродсодержащее вещество. Состав породообразующих минералов (в порядке убывания) следующий: кварц, мусковит, доломит, ангидрит, углеродистое вещество.

Результаты рационального анализа золота в пробе руды представлены в табл.1.

Перед началом испытаний на пробе руды в изготовленном высоконапорном ротационном пульсационном флотоаппарате было проанализировано количественное соотношение выделяемого из водного раствора и подаваемого в процесс диспергируемого воздуха. Частота пульсаций регулировалась ультразвуковым аппаратом. Для удобства проведения экспериментов предварительно был выполнен расчет частоты пульсаций (F , кГц):

$$F = \frac{Vn}{60} k,$$

где n — число зубцов на роторе; v — скорость его вращения, об/мин; $k = 1,83$ — отношение диаметров шкивов двигателя (235 мм) и ротора (128) мм.

Полученные данные представлены в табл. 2.

Количество воздуха, выделяющегося из раствора, определялось с помощью измерительного цилиндра. Он предварительно заполняется водой, закрывается пробкой, переворачивается отверстием вниз и опускается в камеру, затем пробка открывается, и в него из пульпы начинают поступать всплывающие пузырьки, вытесняющие жидкость. При измерении отмечается длительность заполнения воздухом, затем рассчитывается его количество с учетом объема камеры. Полученные результаты представлены на рис. 1.

Подаваемый воздух замерялся реометром, имеющим готовую шкалу, по которой находилось количество литров газа, протекающего за 1 с при данном показании прибора. Объем выделяемого из раствора воздуха определялся как разница между объемами воздуха в камере и подаваемого извне.

Таблица 1
Результаты рационального анализа золота в пробе руды

Формы нахождения золота	Содержание Au, г/т	Распределение Au, %
Свободное золото и открытые сростки	1,66	23,98
Покрытое кислото-растворимыми пленками и содержащееся в карбонатах	0,17	2,45
Связанное с сульфидами	1,34	19,39
Тонковкрапленное в кварце	3,76	54,18
Всего	6,93	100,0

Таблица 2
Результаты расчета частоты пульсаций

v , об/мин	F , кГц
600	1,098
700	1,281
800	1,464
900	1,647
1000	1,830
1100	2,013
1200	2,196
1300	2,379
1400	2,562
1500	2,745
1600	2,928
1700	3,111
1800	3,294
1900	3,477
2000	3,660
2100	3,843
2200	4,026
2300	4,209
2400	4,392
2500	4,575

Анализ полученных результатов замеров показал, что наибольшее выделение воздуха из водного раствора наблюдалось при частоте 3,333 кГц ($v = 2000$ об/мин) — 61,5 дм³/с, но при этом происходили выбросы пульпы из камеры.

Для определения оптимальной частоты пульсаций проведены флотационные опыты при различ-

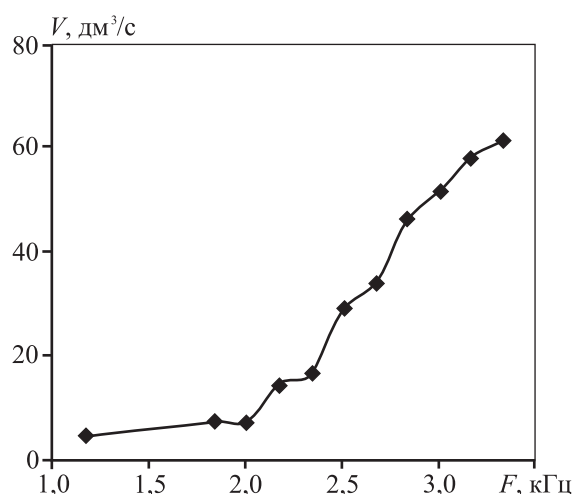


Рис. 1. Зависимость объема воздуха, выделяемого из водного раствора от частоты пульсаций

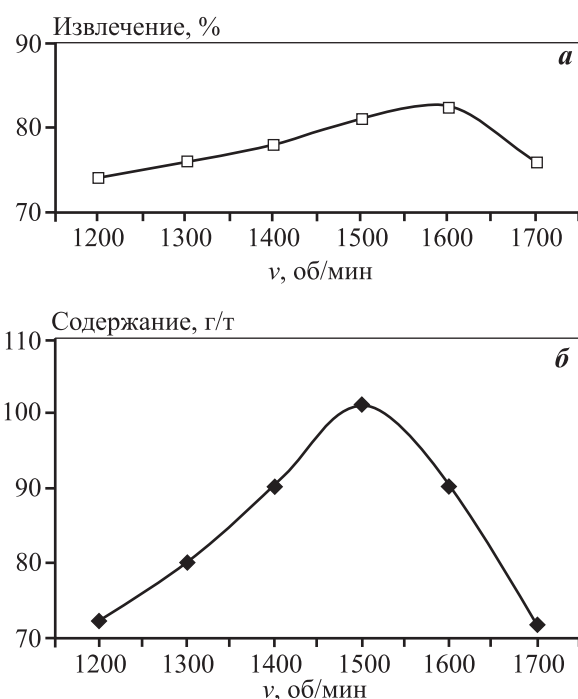


Рис. 2. Влияние скорости ВРПА на степень извлечения золота (а) и качество концентратов (б)

ных скоростях пульсационного аэратора. Результаты представлены на рис. 2, из которых видно, что максимальное извлечение золота (82,4 %) получено при $v = 1600$ об/мин ($F = 2,666$ кГц). Самое высокое содержание золота в Au-содержащем концентрате 101 г/т руды получено при скорости ВРПА $v = 1500$ об/мин.

При частотах пульсаций 2,500 и 2,666 кГц количество воздуха, выделяемого из раствора, составило 29,1 и 33,9 дм³/с соответственно, что при

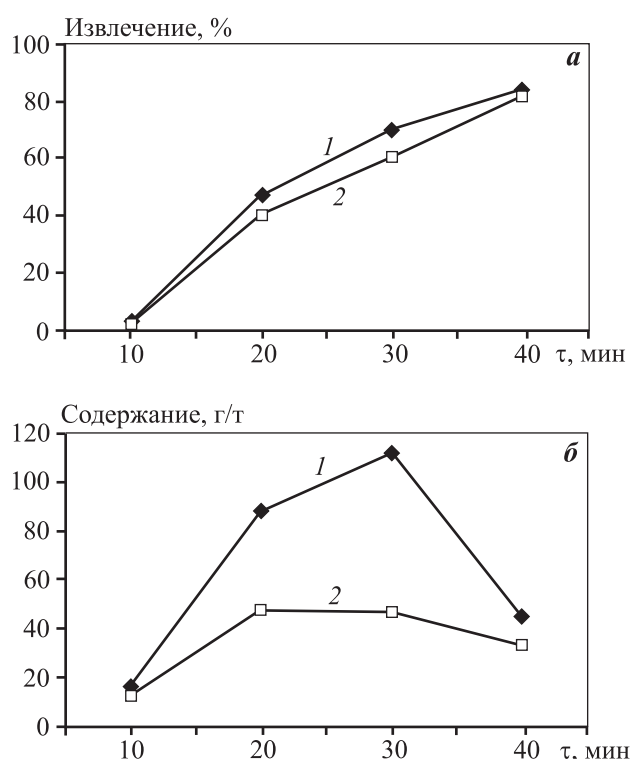


Рис. 3. Кинетические характеристики флотации золотосодержащих минералов на флотоаппарате с ВРПА (1) и стандартной флотомашине (2)

данных параметров является наиболее высокими показателями обогащения.

Также были проведены сравнительные исследования флотации Au-содержащих минералов с использованием ВРПА и традиционного аэратора, которые показали (рис. 3), что при глубоком измельчении на флотоаппарате с ВРПА извлечение золота на всем протяжении процесса было выше, чем на стандартном флотоаппарате (84 % против 81,5 %). Кинетическая характеристика указанного процесса также показывает, что за счет высокоселективной флотации тонких минералов крупностью $-0,044$ мм концентрат получен более высокого качества: на рис. 3 четко видно, что при аппарате с ВРПА пик содержания золота в концентрате достигает 112 г/т руды, а на стандартном — 48,1 г/т руды.

На изготовленном укрупненном 2-камерном флотоаппарате периодического действия с объемом камер 12 л проведены испытания при выбранной частоте пульсаций 2,666 кГц, расходе воздуха 42,6 дм³/с. Руда измельчалась до 98–100 % класса $-0,044$ мм. Флотация проводилась по реагентному режиму, отработанному на идентичном стандартном оборудовании (60А-Фл, $V = 12$ л):

Таблица 3

Результаты сравнительных испытаний на стандартной флотационной машине и опытном аппарате с ВРПА

Показатель	Стандартная флотомашина	Флотоаппарат с ВРПА
Содержание золота в руде, г/т	7,0	6,95
Содержание золота в концентрате, г/т	43,5	77,88
Извлечение золота в концентраты, %	81,5	84,0

— при флотации углистого вещества расход вспенивателя МИБК составил 200 г/т руды;

— при флотации золотосодержащих минералов расход ксантогената был 300 г/т руды, а вспенивателя МИБК — 250 г/т руды.

В табл. 3 представлены результаты многодневных сравнительных испытаний на стандартной флотомашине и флотоаппарате с ВРПА (по 5 смен на каждом из них). Видно, что при флотации с использованием ВРПА показатели выше: содержание золота в концентрате возросло в 1,8 раза, а извлечение повысилось на 2,5 %.

Заключение

Таким образом, эксперимент и практика флотации с разработанным высоконапорным ротационным пульсационным аэратором (ВРПА) показали, что колебания давления, которые создаются аэратором, обеспечивают эффективность функционального использования двух периодов:

— растворение дополнительного количества газов в высоконапорном периоде сжатия, что обеспечивает процесс аэрации необходимым количеством растворенных газов;

— псевдокавитационное выделение газов в периоде разрежения среды, чем и обуславливается аэрация с выделением газов из водной фазы непосредственно на гидрофобных минеральных микрочастицах, т.е. селективная флотация микродисперсий.

При этом ВРПА обеспечил весьма существенный положительный эффект при флотации микродисперсных минералов не только по извлечению металлов, но и по качеству получаемых концентратов.

Литература

1. Абишев Д.Н., Еремин Ю.П. Обогащение тонковкрапленных руд — приоритетное направление горно-металлургического комплекса // Промышленность Казахстана. 2000. No. 2. С. 96—102.
2. Класен В.И. Теория «селективной активации» флотируемых минералов воздухом, выделяющемся из раствора // Цвет. металлы. 1946. No. 5. С. 31—36.
3. Класен В.И. Активация флотируемых минералов воздухом, выделяющимся из растворов // ДАН СССР. 1948. Т. 59. No. 5. С. 929—932.
4. Класен В.И. Научные основы некоторых новых путей повышения эффективности обогащения мелких и тонких фракций руд и углей: Доклад на юбилейной сессии ученого совета в связи с XX-летием Института горного дела АН СССР. М., 1958. С. 24—28.
5. Эйгелес М.А. Влияние размеров частиц на их активирование и пассивирование // ДАН СССР. 1947. Т. 57. No. 9. С. 919—922.
6. Класен В.И., Недоговоров Д.И., Дебердеев И.Х. Шламы во флотационном процессе. М.: Недра, 1969.
7. Глембоцкий А.В. Флотация ультратонких частиц // Цвет. металлы. 1978. No.7. С.112-114.
8. Бочаров В.А., Вигдергауз В.Е. Флотация сульфидных тонкодисперсных минеральных систем // Цвет. металлы. 1997. No. 3. С. 8—11.
9. Класен В.И. Основные пути повышения флотационного извлечения из руд тонкодисперсных ценных минералов // Сб. докл. Науч.-техн. совещ. по проблеме «Комплексное использование месторождений полезных ископаемых». М.: АН СССР, 1970. С. 9—10.
10. Зубрилов С.П. Ультразвуковая обработка воды и водных систем. Новосибирск: Изд-во «Транспорт», 1973. С. 34—37.
11. Абрамов А.А. Переработка, обогащение и комплексное использование твердых полезных ископаемых. М.: МГТУ, 2004. Т. 1.
12. Dunn M. Commissioning of the supercells TM world's largest flotation machines // «PROCEMIN 2010» (Gecamin Ltd, Santiago, Chile, 2010). CD-ROM.
13. Лавриненко А.А. Современные флотационные машины для минерального сырья // Горн. техника. 2008. С. 186—195.
14. Harder J. Trend in the flotation of metal ores // AT Aufbereitungs technik 2008. No. 5. P. 4—10.
15. Jameson G.J. New directions in flotation machine design // Miner. Eng. 2010. Vol. 23. P. 835—841.

16. *Самыгин В.Д., Панин В.Д., Филиппов Л.О., Стенин Н.Ю.* Разработка флотомашин типа «реактор-сепаратор» конструкции МИСиС // *Металлург.* 2010. No. 6. С. 69—72.
17. *Самыгин В.Д.* Пневматическая флотационная машина: Пат. 2393023 (РФ). 2009.
18. *Filippov L.O., Samygin V.D., Severov V.V., Matinin A.S., Filippova I.V.* The effect of the ultrasonic treatment of the air-pulp flow upon the flotation // XXVI Int. Miner. Process. Congr. «IMPC 2012» (New Delhi, India, 24—28 Sept., 2012). P. 1433—1442.
19. *Brake I.R., Graham I.N., Drummond R.B.* Centriflot pilot scale trial at Gooneylla coal preparation plant / Davies J.J. (ed) // 6-th Australian Coal Preparation Conf. 1993. P. 364—400.
20. *Bahr A.* Application and sizing of a new pneumatic flotation cell // 15-th Int. Miner. Process. Congr. (Cannes, France, 1985). P. 314—326.
21. *Amelunxen R.L.* The contact cell: A future generation of flotation machines // *Eng. Mining J.* 1993. Vol. 194(4). P. 36—39.
22. *Абишев Ж.Н., Бекенова Г.К., Денисова Н.В., Еремин Ю.П., Жарменов А.А., Ультаракова Д.Д., Хайруллина С.Т., Чакиртова Н.Н.* Комплексная переработка минерального сырья Казахстана. Состояние, проблемы, решения. Алматы: НЦ КПМС РК, 2008. Т. 2.
23. *Абишев Д.Н., Айсаутов М.А., Денисова Н.В., Еремин Ю.П., Жарменов А.А., Ультаракова Д.Д., Хайруллина С.Т.* Комплексная переработка минерального сырья Казахстана (состояние, проблемы, решения). Астана: Фолиант, 2003. Т. 2.
24. *Еремин Ю.П., Загайнов В.Г., Ультаракова Д.Д., Хайруллина С.Т., Денисова Н.В., Бекенова Г.К., Левин В.Л.* Псевдо-кавитационный принцип работы высоконапорного ротационного пульсирующего аэратора (ВРПА) и анализ полученных продуктов при флотации микродисперсий // *Вестник КазНТУ им. К.И. Сатпаева.* 2007. No. 4. С. 154—157.
3. *Klassen V.I.* Aktivatsiya flotiruemykh mineralov vozdukhom, vydelyayushchimsya iz rastvorov [Activation floatable minerals by air, separated from the solution]. *DAN SSSR.* 1948. Vol. 59. No. 5. P. 929—932.
4. *Klassen V.I.* Nauchnye osnovy nekotorykh novykh putei povysheniya effektivnosti obogashcheniya melkikh i tonkikh fraktsii rud i uglei. In: *Sbornik dokladov na yubileinoi sessii uchenogo soveta v svyazi s XX-letiem Instituta gornogo dela AN SSSR* [Scientific bases of some new ways of increase of efficiency of enrichment of fine and light fractions of ores and coals. In: *Reports at an anniversary session of an academic council in connection with the XX anniversary of Institute of Mining of Academy of Sciences of the USSR*]. Moscow, 1958. P. 24—28.
5. *Eigeles M.A.* Vlyanye razmerov chastits na ih aktivirovaniye i passivirovaniye [Effect of particle size on their activation and passivation]. *DAN SSSR.* 1947. Vol. 57. No. 9. P. 919—922.
6. *Klassen V.I., Nedogovorov D.I., Deberdeev I.Kh.* Shlamy vo flotatsionnom protsesse [Sludge in the flotation process]. Moscow: Nedra, 1969.
7. *Glembotskii A.V.* Flotatsiya ul'tratonkikh chastits [Flotation ultralight particles]. *Tsvet. metall.* 1978. No. 7. P. 112—114.
8. *Bocharov V.A., Vigdergauz V.E.* Flotatsiya sul'fidnykh tonkodispersnykh mineral'nykh sistem [Flotation fine sulphide mineral systems]. *Tsvet. metall.* 1997. No. 3. P. 8—11.
9. *Klassen V.I.* Osnovnye puti povysheniya flotatsionnogo izvlecheniya iz rud tonkodispersnykh tsennykh mineralov. In: *Sbornik dokladov Nauchno-tekhnicheskogo soveshchaniya po probleme «Kompleksnoe ispol'zovanie mestorozhdenii poleznykh iskopaemykh»* [The main ways of increasing the extraction of ore flotation of fine precious minerals. In: *Reports of the scientific and technical meeting on «Complex use of mineral deposits»*]. Moscow: AN SSSR, 1970. P. 9—10.
10. *Zubrilov S.P.* Ul'trazvukovaya obrabotka vody i vodnykh sistem [Ultrasonic processing of water and water systems]. Novosibirsk: Izdatel'stvo «Transport», 1973. P. 34—37.
11. *Abramov A.A.* Pererabotka, obogashchenie i kompleksnoe ispol'zovanie tverdykh poleznykh iskopaemykh [Processing, enriching and complex use of solid minerals]. Moscow: MGTU, 2004. Vol. 1.
12. *Dunn M.* Commissioning of the supercells TM world's largest flotation machines. «PROCEMIN 2010» (Gecamin Ltd, Santiago, Chile, 2010). CD-ROM.
13. *Lavrinenko A.A.* Sovremennye flotatsionnye mashiny dlya mineral'nogo syr'ya. [Modern flotation machines for minerals]. *Gornaya tekhnika.* 2008. P. 186—195.

References

1. *Abishev D.N., Yeregin Yu.P.* Obogashchenie tonkovkraplenykh rud — prioritetnoye napravleniye gorno-metallurgicheskogo kompleksa [Enrichment of finely disseminated ores — a priority of mining and metallurgical complex]. *Promyshlennost' Kazakhstana.* 2000. No. 2. P. 96—102.
2. *Klassen V.I.* Teoriya «selektivnoi aktivatsii» flotiruemykh mineralov vozdukhom, vydelyayushchimsya iz rastvora [The theory of «selective activation» floatable minerals by air, separated from the solution]. *Tsvet. metall.* 1946. No. 5. P. 31—36.

14. Harder J. Trend in the flotation of metal ores. *AT Aufbereitungs technik*. 2008. No. 5. P. 4—10.
15. Jameson G.J. New directions in flotation machine design. *Miner. Eng.* 2010. Vol. 23. P. 835—841.
16. Samygyn V.D., Panin V.D., Filippov L.O., Stenin N.Yu. Razrabotka flotomashiny tipa «reaktor-separator» konstrukt-sii MISiS [Development of flotation machine type «re-actor-separator» design MISA]. *Metallurg.* 2010. No. 6. P. 69—72.
17. Samygin V.D. Pnevmaticheskaya flotatsionnaya mashina [The pneumatic flotation machine]: Pat. 2393023 (RF). 2009
18. Filippov L.O., Samyguin V.D., Severov V.V., Matinin A.S., Filippova I.V. The effect of the ultrasonic treatment of the air-pulp flow upon the flotation. In: *Mater. of XXVI Int. Miner. Proc. Congr. «IMPC 2012»* (New Delhi, India, 24—28 Sept., 2012). P. 1433—1442.
19. Brake I.R., Graham I.N., Drummond R.B. Centriflot pilot scale trial at Gooneylla coal preparation plant. Davies J.J. (ed). In: *Mater. of 6-th Australian Coal Preparation Conf.* 1993. P. 364—400.
20. Bahr A. Application and sizing of a new pneumatic flota-tion cell. In: *Mater. of 15-th Int. Miner. Proceeding Congr.* (Cannes, France, 1985). P. 314—326.
21. Amelunxen R.L. The contact cell: A future generation of flo-tation machines. *Eng. Mining J.* 1993. Vol. 194(4). P. 36—39.
22. Abishev Zh.N., Bekenova G.K., Denisova N.V., Yeremin Yu.P., Zharmenov A.A., Ultarakova D.D., Hayrullina S.T., Chakir-tova N.N. Kompleksnaya pererabotka mineral'nogo syr'ya Kazakhstana — Sostoyanie, problemy, resheniya [Com-plex processing of mineral raw materials in Kazakh- stan — State, problems, solutions]. Almaty: NC KPMC RK, 2008. Vol. 2.
23. Abishev Zh.N., Aisautov M.A., Denisova N.V., Yeremin Yu.P., Zharmenov A.A., Ultarakova D.D., Hayrullina S.T. Komp-leksnaya pererabotka mineral'nogo syr'ya Kazakhstana (sostoyanie, problemy, resheniya) [Complex processing of mineral raw materials in Kazakhstan (State, problems, solutions)]. Astana: Foliant, 2003. Vol. 2.
24. Yeremin Yu.P., Zagaynov V.G., Ultarakova D.D., Hayrulli-na S.T., Denisova N.V., Bekenova G.K., Levin V.L. Psevdoka- vitatsionnyi printsip raboty vysokonapornogo rotatsion-nogo pul'siruyushchego aeratora (VRPA) i analiz poluch-ennykh produktov pri flotatsii mirodispersii [Pseudo cavitation principle of the high-pressure pulsating rotary aerator (HPPRA) and analysis of the products obtained in the flotation microdispersions]. *Vestnik KazNTU*. 2007. No. 4. P. 154—157.

ИЗУЧЕНИЕ ФЛОТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ НОВЫХ СОБИРАТЕЛЕЙ ПРИ ОБОГАЩЕНИИ ШЕЕЛИТ-СУЛЬФИДНЫХ РУД

© 2017 г. Л.А. Саматова, В.И. Рябой, Е.Д. Шепета

Институт горного дела (ИГД) ДВО РАН, г. Хабаровск

ООО «Механобр-Оргсинтез-Реагент», г. Санкт-Петербург

Статья поступила в редакцию 31.05.16 г., доработана 29.07.16 г., подписана в печать 16.08.16 г.

Изучены флотационные свойства образцов диалкилдитиофосфатов щелочных металлов БТФ-1552, ИМА-206, ИМА-И413. Оценены показатели обогащения с использованием реагента М-ТФ и его смеси с ИМА-И413 и ксантогенатом. На основе выполненных исследований установлено, что применение смеси собирателей ИМА-И413 и бутилового ксантогената в соотношении 5 : 1 при расходе 20 + 5 г/т позволяет повысить извлечение в медный концентрат: Cu на 0,79 %, Au на 4,1 % и Ag на 2,4 %, при снижении выхода сульфидного концентрата в 2 раза. Недостатком данной композиции реагентов является рост содержания As в медном концентрате на 0,67 %. Из испытанных образцов диалкилдитиофосфатов лучшие показатели по приросту извлечения меди и благородных металлов получены на собирателе БТФ-1552. Извлечение в медный концентрат увеличилось: Cu на 1,9 %, Au на 3,2 % и Ag на 1,8 %, при снижении выхода сульфидного концентрата в 1,4 раза. Рост содержания As в медном концентрате составил 0,34 %.

Ключевые слова: скарновые руды, шеелит, сульфидные минералы, флотация, селективные собиратели, аэрофлоты, ксантогенаты.

Саматова Л.А. — канд. техн. наук, доцент, зав. лабораторией комплексного использования минерального сырья ИГД ДВО РАН (680000, г. Хабаровск, ул. Тургенева, 51). E-mail: samatova_luiza@mail.ru.

Шепета Е.Д. — канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник той же лаборатории. E-mail: elenashepeta56@mail.ru.

Рябой В.И. — докт. техн. наук, ген. директор ООО «Механобр-Оргсинтез-Реагент» (199155, г. Санкт-Петербург, ул. Одоевского, 24, кор. 2, оф. 130). E-mail: frim@iscl.nw.ru.

Для цитирования: Саматова Л.А., Рябой В.И., Шепета Е.Д. Изучение флотационных свойств новых собирателей при обогащении шеелит-сульфидных руд // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 2. С. 21–28. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-2-21-28.

Samatova L.A., Ryaboy V.I., Shepeta E.D.

Studying flotation properties of new collectors in scheelite-sulfide ore beneficiation

The article studies flotation properties of BTF-1552, IMA-206, and IMA-I413 alkali metal dialkyldithiophosphate samples. The article estimates beneficiation indices when using the reagent M-TF and its mixture with IMA-I413 and xanthogenate. On the basis of undertaken studies it was found that application of the mixture of IMA-I413 collectors with butyl xanthate at the ratio of 5 : 1 and the feed ratio of 20 + 5 g/t made it possible to increase the extraction into the copper concentrate: Cu by 0,79 %, Au by 4,1 % and Ag by 2,4 %, while the sulfide concentrate yield decreased by a factor of 2. The disadvantage of this reagent composition is the increase in As content in the copper concentrate by 0,67 %. Of all tested dialkyldithiophosphate samples, the best incremental indices of copper and noble metals recovery were obtained when using the BTF-1552 collector. The extraction into the copper concentrate increased: Cu by 1,9 %, Au by 3,2 %, and Ag by 1,8 %, while the sulfide concentrate yield decreased by 1,4 times. The increase in As content in the copper concentrate was 0,34 %.

Keywords: skarn ores, scheelite, sulfide minerals, flotation, selective collectors, aeroflot agents, xanthogenates.

Samatova L.A. — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Head of Laboratory of complex mineral processing related problems, Institute of Mining FEB RAS (680000, Russia, Khabarovsk, Turgenyev str., 51). E-mail: samatova_luiza@mail.ru.

Shepeta E.D. — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the same Laboratory. E-mail: elenashepeta56@mail.ru.

Ryaboy V.I. — Dr. Sci. (Eng.), Director General LLC «Mekhanobr-Orgsintez-Reagent» (199155, Russia, Saint-Peterburg, Odoevskogo str., 24, bldg. 2, of. 130). E-mail: frim@iscl.nw.ru.

Citation: Samatova L.A., Ryaboy V.I., Shepeta E.D. Izuchenie flotatsionnykh svoystv novykh sobiratelei pri obogashchenii sheelit-sul'fidnykh rud. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 2. P. 21–28. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-2-21-28.

Введение

Территория Приморского края характеризуется многочисленными объектами вольфрамо-вой минерализации, запасы которых определяют уникальность его минерально-сырьевой базы по

вольфраму (~23 % разведанных запасов страны), представленной месторождениями разных рудно-формационных и морфогенетических типов. В настоящее время эксплуатируются скарновые шеелит-сульфидные месторождения «Восток-2» и «Лермонтовское», в которых руды являются комплексными, содержащими WO_3 , Cu, Au, Ag, Bi, Te и др., близкими по минеральному составу, но различными по петрохимическим особенностям магматических пород и количественному соотношению вольфрамовой и сопутствующей медной минерализации [1, 2].

Главные минералы скарновых шеелит-сульфидных руд — шеелит, пирротин; второстепенные — халькопирит, арсенопирит, сфалерит, пирит, галенит и висмутин. Основную значимость руд этих месторождений определяет шеелит. Сульфидная минерализация, с которой связаны основные концентрации сопутствующих элементов, позволяет дополнительно к шеелитовому концентрату выпускать медный, в котором концентрируются халькопирит, золото и серебро. Вредной примесью в медном концентрате является мышьяк, представленный арсенопиритом [3].

В связи с этим актуальной задачей при извлечении сульфидных минералов является повышение селективности действия и собирательных свойств реагентов, используемых при флотации сульфидных руд. Перспективным направлением для ее решения представляется, прежде всего, применение диалкилдитиофосфатов (ДТФ), вследствие их доступности и ряда специфических особенностей флотационного взаимодействия с сульфидными минералами [4–6]. Ранее выполненные исследования по данной теме для скарновых шеелит-сульфидных руд отражены в статьях [7–9].

Целью данной работы являлось исследование флотационных свойств образцов диалкилдитиофосфатов щелочных металлов (БТФ-1552, ИМА-206, ИМА-И413) в сравнении с сочетаниями собирателей ИМА-И413 и бутилового ксантогената, диизобутилового дитиофосфата с тионокарбаматом (реагент М-ТФ) с преобладанием доли последнего и смеси М-ТФ с ксантогенатом.

Материалы и методы исследований

Традиционная схема переработки руд на Приморской обогатительной фабрике (ПОФ) включает сульфидный, медный и последующий шеелитовый

циклы. На первой стадии флотационного обогащения выделяется коллективный сульфидный концентрат. В основном цикле решаются задачи комплексного извлечения сульфидных минералов, повышения селективного разделения халькопирита и арсенопирита и минимизации потерь шеелита с сульфидами.

В селекции для повышения контрастности разделения сульфидных минералов применяются активный уголь и ди(три)натрийфосфат. В настоящее время в качестве селективного стандартного собирателя на предприятии используется аэрофлот марки ИМА-И413.

Товарный медный концентрат содержит 16 % Cu, 0,6 % As, 32,5 г/т Au, 178 г/т Ag и 37 % S. Лабораторные опыты выполнены по стандартной схеме переработки руды на ПОФ. Исходное сырье для исследований представлено пробой скарновой руды, содержащей 0,19 % Cu, 0,04 % As, 3,80 % S, 0,5 г/т Au и 4,9 г/т Ag. Опыты поставлены на водопроводной воде с $pH = 7,5$ в открытом и замкнутом циклах. Регуляторы среды в процесс флотации не вводились, значения $pH_{S_{фл}} = 8,4$, $pH_{Cu_{фл}} = 8,8$.

При подборе лабораторного времени измельчения за основу взят параметр распределения меди в активный флотационный класс $-0,08+0$ мм. При близких его величинах в измельченной руде в лабораторных и промышленных условиях обеспечивается сопоставимость распределения меди в шламах. С учетом этого продолжительность лабораторного измельчения руды (1 кг) выбрана в 20 мин. Содержание в разгрузке мельницы класса $-0,08+0$ мм составило 76,4 %, распределение в этот класс Cu — 81,2 %, выход шламов $-0,015+0$ мм — 19,2 %, распределение Cu — 20,7 %. При переработке данной руды на ПОФ содержание флотационного класса в питании флотации составило 63 %, распределение меди — 80,7 %, в том числе в шламах — 20,3 и 22,8 %.

Флотация в коллективном сульфидном цикле проводилась во флотомашинах с объемом камер 3,0 и 1,0 (0,5) л, в цикле медной селекции — 0,5 и 0,3 (0,1) л. Образцы собирателей диалкилдитиофосфатов (ДТФ) щелочных металлов были предоставлены ООО «Механобр-Оргсинтез-Реагент», а образец М-ТФ, смесь диизобутилового дитиофосфата с тионокарбаматом — университетом МИСиС. Рабочие растворы собирателей (1 %) готовились за сутки до проведения опытов, растворы ксантогенатов и сочетаний реагентов — непосредственно в день тестирования.

Обсуждение результатов экспериментов

Из литературного обзора материалов по данной теме следует, что особенности действия диалкилдитиофосфатов зависят от их комплексообразующих свойств и поверхностной активности на границе раздела жидкость—газ (Ж—Г) [9—11]. Комплексообразующая способность ДТФ определяется их кислотной силой и особенностями строения хелатного цикла с катионом металла. В соответствии с этими представлениями ДТФ как соли сильной кислоты (по кислотной силе диалкилдитиофосфорные кислоты близки соляной кислоте) по сравнению, например, с ксантогенатами (Кх) — солями слабых кислот (для этилксантогеновой кислоты константа диссоциации $K_{HR} = 3,4 \cdot 10^{-3}$) — способны образовывать менее прочные комплексы с катионами металлов. Исключением из этого правила являются случаи, когда происходит образование дативной π -связи. При использовании диалкилдитиофосфатов щелочных металлов возможность формирования π -связи маловероятна, в отличие от ксантогенатов, в связи с чем прочность их комплексов с катионами металлов и, соответственно, с поверхностью минералов, содержащих эти катионы, будет определяться исключительно их кислотной силой.

Образованию более слабых комплексов с катионами металлов в случае ДТФ способствует также возникновение более напряженного внутреннего 4-членного цикла вследствие его крупных размеров по сравнению, например, с ксантогенатами. Этим объясняется и большая площадь покрытия минеральной поверхности с применением ДТФ по сравнению с Кх. Для дибутилдитиофосфата натрия, по данным [10], она составляет $70 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$, а для бутилового ксантогената — $37 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$.

Различие в прочности образуемых комплексов металлов диалкилдитиофосфатов и других собирателей, например ксантогенатов, является мерой их селективности действия при разделении минералов, содержащих соответствующие катионы металлов, и в определенной степени характеристикой их собирательной способности. Чем больше различие в прочности комплексов, определяемой константой устойчивости, тем выше должна быть селективность действия реагентов. Более высокая собирательная способность реагентов соответствует большей величине константы устойчивости их комплексов с катионами металлов вследствие

того, что в этом случае формируется менее поляризованная и, соответственно, менее гидратированная химическая связь [11—13].

Аэрофлоты вследствие более высокой поверхностной активности на границе раздела Ж—Г способствуют усилению диспергации воздуха, устойчивости воздушных пузырьков и образованию микропузырьков. Из данных [14, 15] следует, что наличие микропузырьков воздуха в ряде случаев способствует повышению извлечения тонких частиц (<20 мкм) за счет возрастания скорости флотации. Однако увеличение гидратируемости поверхности пузырька снижает вероятность его контакта с гидрофобными частицами, пена становится более устойчивой, объемной, обводненной и маломинерализованной [16]. Эти особенности действия диалкилдитиофосфатов обуславливают и снижение селективности их действия за счет повышения флотиремости тонких частиц пустой породы.

Согласно результатам, полученным в ходе экспериментов, установлено, что в интервале расхода аэрофлота ИМА-И413 20—100 г/т объем концентрата основной флотации изменяется в пределах 0,3—1,5 л, соответственно, выход был 4(6) —15,5 %, а качество по содержанию меди 0,46—1,89 %. Потери шеелита на единицу выхода сульфидного концентрата составили 0,44—0,60 %.

Считается, что извлечение в пенный продукт пустой породы и шеелита, поверхность которых в сульфидном цикле гидрофильна, может происходить за счет закрепления тонких шламов на пузырьке воздуха через гидратную пленку без ее разрыва [17, 18].

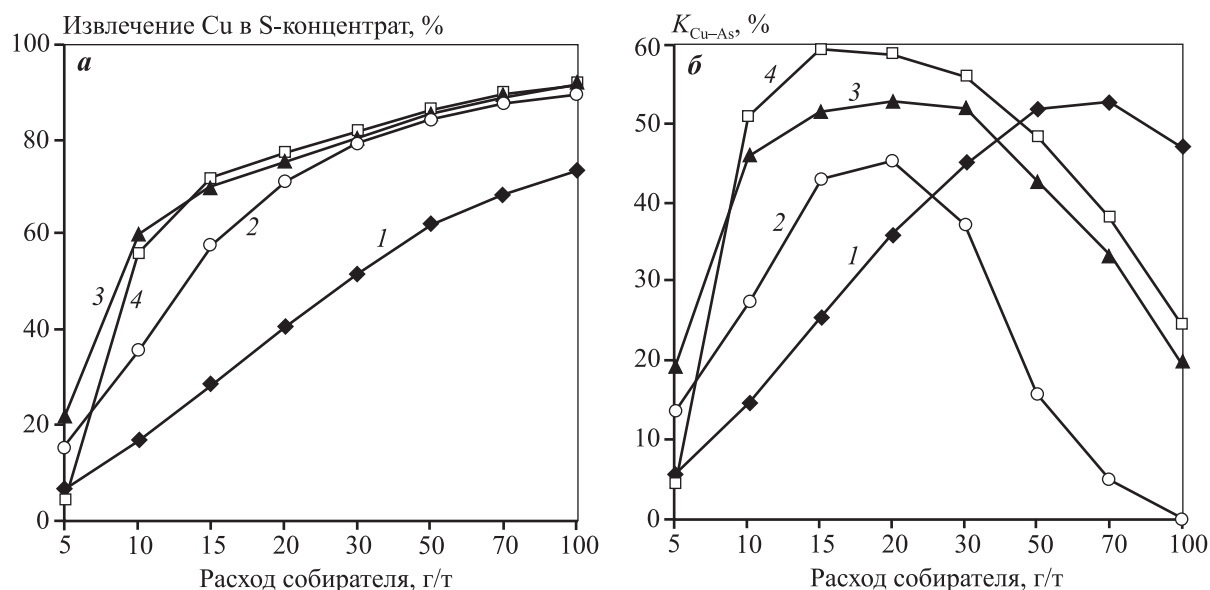
Ксантогенат в сравнении с диалкилдитиофосфатами не селективен по отношению к арсенопириту, но имеет ряд преимуществ. Выход концентрата сульфидной флотации при одинаковых расходах сравниваемых собирателей в среднем меньше в 1,7—2,6 раза, пенный слой сжат, пузырьки воздуха плотно нагружены минеральными частицами, эффективность флотации крупных минеральных зерен увеличивается. Потери шеелита на бутиловом ксантогенате значительно ниже и составляют 0,18—0,33 % на единицу выхода сульфидного концентрата.

В рамках выполненных исследований в ходе первого тестирования анализировалась флотация сульфидных минералов из скарновой шеелит-сульфидной руды при использовании собирателей марок ИМА-И413, М-ТФ и ксантогенатов.

Опыты поставлены на стадии основной сульфидной флотации при дробной подаче реагентов. Результаты представлены на рисунке. Из его данных следует, что максимальный уровень извлечения меди (89–93 %) достигается при расходе собирателей 100 г/т, однако наибольший уровень коэффициента селективности (K_{Cu-As} — разница в

извлечении Cu и As, %) соответствует интервалу расходов 15–20 г/т (этилКх — 70 г/т).

В табл. 1 представлены показатели обогащения серебра, золота и сульфидных минералов (халькопирита, арсенопирита и пирротина) при разных комбинациях собирателей. Сочетания используемых реагентов готовились в соотношении 5 (ИМА



Зависимость эффективности флотации халькопирита (а) и коэффициента селективности (б) от расхода собирателей на стадии основной флотации

1 — этилКх, 2 — бутКх, 3 — ИМА-И413, 4 — М-ТФ

Таблица 1

Показатели флотации* сульфидов, золота и серебра с использованием разных собирателей и их сочетаний (5:1)

Собиратель	Расход, г/т	Выход, %	Содержание, %					Извлечение, %				
			Ag, г/т	Au, г/т	Cu	As	S	Ag, г/т	Au, г/т	Cu	As	S
ИМА-И413	20	3,99	56,5	5,40	3,68	0,24	16,38	45,45	44,02	75,32	23,84	17,20
	100	15,37	22,37	2,20	1,17	0,19	16,15	69,30	68,89	92,62	72,82	65,33
ЭтилКх	70	1,90	—	—	6,68	0,33	17,43	—	—	68,59	15,88	8,72
	100	2,36	89,9	8,57	5,79	0,45	19,07	42,81	38,54	73,65	25,56	11,85
БутКх	20	1,70	97,4	9,57	7,77	0,67	22,54	33,32	32,54	71,12	25,85	10,95
	100	6,00	46,0	5,03	2,78	0,66	28,88	57,15	60,34	89,87	89,33	45,65
М-ТФ	20	3,68	53,6	5,10	4,01	0,20	19,16	40,25	37,52	77,25	18,43	18,79
	100	12,02	25,52	2,77	1,46	0,22	17,04	64,70	67,92	91,71	67,20	54,54
ИМА-И413 + этилКх	20	3,74	65,1	5,87	3,94	0,19	19,17	47,74	45,05	77,08	16,08	21,50
ИМА-И413 + бутКх	15	2,93	83,2	7,85	5,06	0,28	21,06	49,06	46,88	78,06	20,53	15,99
М-ТФ + этилКх	15	2,71	82,0	6,25	5,16	0,27	19,62	44,72	33,88	71,36	18,08	14,23
М-ТФ + бутКх	15	2,91	80,2	6,25	5,12	0,41	24,37	48,01	36,75	78,84	27,60	19,00
Руда	—	—	4,90	0,50	0,19	0,04	3,80	—	—	—	—	—

* Сульфидный концентрат основной флотации.

или М-ТФ) к 1 (Кх) при смешивании 1 %-ных растворов, затем собиратель подавался во флотацию дробно (по 5 г/т). По полученным показателям обогащения подбирался оптимальный расход сочетаний собирателей, при котором достигнут наибольший коэффициент селективности.

Повышение расхода реагентов с разной собирательной активностью в пределах 20—100 г/т (см. табл. 1) приводит к росту извлечения меди и благородных металлов в сульфидный концентрат суммарно на 66—100 %, при этом извлечение мышьяка повышается на 49—63 % (указаны данные граничных собирателей ИМА и бутКх). Вследствие этого эффективность собирательного действия реагентов на стадии основного коллективного цикла в интервале расхода реагентов 15—20 г/т (этилКх — 100 г/т) оценивалась как разность извлечения ценных минералов халькопирита, благородных металлов и вредной примеси арсенопирита, в результате чего собиратели расположились следующим образом:

$$\begin{aligned} \text{бутКх} < \text{этилКх} < \text{М-ТФ} + \text{этилКх} < \text{М-ТФ} \leq \\ \leq \text{М-ТФ} + \text{бутКх} < \text{ИМА} < \text{ИМА} + \text{этилКх} = \\ = \text{ИМА} + \text{бутКх}. \end{aligned}$$

Сочетание М-ТФ и ИМА-И413 с бутКх при незначительной доле последнего позволяет сохранить низкую эффективность флотации пирротина при повышении извлечения халькопирита и благородных металлов. Эти данные для скарновой руды согласуются с результатами, полученными на сульфидных мономинеральных фракциях [19].

Схема проведения экспериментов на втором этапе тестирования соответствовала стандартной

технологии обогащения руд на ПОФ — до получения конечного медного концентрата. Опыты поставлены в открытом цикле. Дополнительно исследованы флотационные свойства аэрофлотов БТФ-1552 и ИМА-206. В табл. 2 приведены результаты обогащения сульфидных минералов при расходах реагентов, обеспечивших наибольшую степень селективности ($K_{\text{Cu-As}}$).

Прирост извлечения по меди в конечный концентрат получен в пределах 8,4—1,3 % на собирателях БТФ-1552, ИМА-206, М-ТФ, ИМА-И413 + бутКх при повышении содержания мышьяка соответственно на 0,02—0,63 % по сравнению со стандартным образцом ИМА-И413 (см. табл. 2). Близкие свойства по селективности относительно стандартного собирателя показал ИМА-206: снижение содержания меди в медном концентрате на 2 % и незначительный прирост содержания мышьяка на 0,02 %.

Корреляция эффективности флотации ценных минералов (халькопирита, золота, серебра) и вредной примеси арсенопирита в лабораторных и промышленных условиях достигается при проведении опытов в замкнутом цикле. Результаты тестирования в данном режиме представлены в табл. 3. Расход собирателей — стандартный для всех образцов, составивший в коллективном цикле 20 + 5 г/т.

По активности — суммарному извлечению меди и благородных металлов с учетом извлечения арсенопирита (см. табл.3) — собиратели расположились в ряду:

$$\begin{aligned} \text{S-цикл: М-ТФ} < \text{ИМА-206} < \text{ИМА-И413} < \\ < \text{ИМА} + \text{бутКх} < \text{БТФ-1552}; \end{aligned}$$

Таблица 2

Показатели обогащения сульфидов по коллективно-селективной схеме опытов открытого цикла

Собиратель	Расход, г/т	Медный концентрат			Сульфидный концентрат					
		Содержание, мас. %		Извл. Cu, %	Выход, %	Извлечение, %				$K_{\text{Cu-As}}$
		Cu	As			Cu	As	S	WO ₃	
ЭтилКх	100 + 25	25,31	0,81	57,43	1,58	68,28	16,74	12,58	0,47	51,54
БутКх	30 + 10	26,0	1,46	56,87	1,55	71,32	25,48	18,74	0,46	45,84
ИМА-И413	20 + 5	23,6	0,38	59,31	2,91	76,16	20,19	25,63	1,37	55,97
ИМА + этилКх	20 + 5	24,0	0,70	58,55	2,73	75,53	28,32	29,35	0,86	47,21
ИМА + бутКх	20 + 5	25,50	1,01	60,59	2,43	79,41	36,09	26,24	0,69	43,32
М-ТФ	20 + 5	23,78	0,57	60,67	3,07	77,89	21,15	25,68	1,05	56,74
БТФ-1552	20 + 5	25,23	0,71	67,72	1,70	77,23	27,73	17,56	0,68	49,50
ИМА-206	20 + 5	21,64	0,40	62,63	1,42	74,63	20,03	14,66	0,57	54,60

Таблица 3

Показатели обогащения сульфидных минералов и благородных металлов в замкнутом цикле обогащения

Собиратель	Выход, %	Содержание, мас. %				Извлечение, %				
		Cu	As	Au, г/т	Ag, г/т	Cu	As	S	Au, г/т	Ag, г/т
Коллективный сульфидный концентрат (S-цикл)										
ИМА-И413	6,02	2,65	0,28	4,83	23,39	79,89	42,94	44,91	52,48	69,10
М-ТФ	3,91	3,94	0,35	6,08	29,49	78,95	33,40	33,91	43,62	55,55
БТФ-1552	4,18	3,72	0,39	6,97	33,53	80,34	38,40	35,59	52,95	69,24
ИМА- 206	3,31	4,69	0,45	8,29	42,17	79,27	36,31	34,88	46,24	68,62
ИМА + бутКх	2,97	5,28	0,69	10,19	50,12	81,37	51,23	32,35	56,52	72,91
Медный концентрат (Cu-цикл)										
ИМА-И413	0,78	19,20	0,50	28,0	140,1	75,42	9,87	7,61	39,44	53,63
М-ТФ	0,84	17,45	0,51	22,0	117,7	75,11	10,60	8,48	33,88	47,64
БТФ-1552	0,85	17,70	0,84	27,60	132,0	77,33	17,00	8,28	42,66	55,42
ИМА- 206	0,90	16,53	0,77	24,6	125,9	75,69	16,91	9,75	37,30	55,71
ИМА + бутКх	0,76	19,32	1,17	30,7	150,5	76,21	22,35	6,94	43,56	56,02

Cu-цикл: М-ТФ < ИМА-206 < ИМА + бутКх <
< БТФ-1552 ≤ ИМА-И413.

По извлечению меди и благородных металлов аэрофлот БТФ-1552 по уровню показателей схож со смесью реагентов ИМА + бутКх, но с более высоким коэффициентом селективности. Относительно стандартного собирателя реагент БТФ-1552 обеспечил суммарный прирост в медный концентрат извлечения ценных минералов на 6,9 % при повышении содержания мышьяка в медном концентрате на 0,34 %. Снижен выход коллективного сульфидного концентрата в 1,4 раза, что обеспечило сокращение потерь WO₃ с сульфидами на 0,8 %, а также уменьшение объема циркуляции в медной селекции.

На собирателе ИМА-206 в опытах открытого цикла извлечение меди и благородных металлов в медный концентрат соответствовало стандартному образцу. В замкнутом цикле на образце ИМА-206 получено более низкое (на 2,7 %) качество медного концентрата, а содержание мышьяка в нем выросло на 0,27 %. На стадии коллективного цикла за счет снижения выхода сульфидного концентрата извлечение арсенопирита оказалось ниже, чем на собирателе ИМА-И413.

При расходе 20 + 5 г/т аэрофлот М-ТФ показал одинаковый с ИМА-И413 уровень селективности к арсенопириту, но с более низким извлечением меди и благородных металлов. Установлено, что для повышения извлечения ценных металлов на

реагентах с существенной долей тионокарбамата требуются более высокие концентрации собирателя в пульпе при индивидуальном использовании реагента либо его применение в сочетании с более сильными сульфгидрильными собирателями (ксантогенатами, дитиофосфатами).

Заключение

Изучение флотационных свойств представленного сульфидного ряда собирателей по технологии обогащения руд месторождения «Восток-2» позволяет выделить образец диалкилдитиофосфата БТФ-1552, который обеспечивает максимальные показатели извлечения ценных минералов в медный концентрат при расходе собирателя 20 + 5 г/т.

Исследования с указанным реагентом продолжаются с целью разработки его промышленного использования.

Литература

1. Krymsky R.Sh., Belyatsky B.V., Levsky L.K., Rub M.G. Age and genesis of scheelite ore deposit Vostok-2 (Primorie) with references to Rb—Sr and Sm—Nd isotope data // Mineral deposits: Research and exploration where do they meet: Proc. 4-th Biennial SGA Meeting (Turku, 11—13 Aug. 1997). Rotterdam: Balkema, 1997. P. 651—653.
2. Gvozdev V.I. The arminsky ore district // Metallogeny of the pacific northwest: tectonics, magmatism and metallo-

- geny of active continental margins. Vladivostok: Dalnauka, 2004. P. 87—97.
3. *Гвоздев В.И.* Рудно-магматические системы скарновых шеелит-сульфидных месторождений Востока России. Владивосток: Дальнаука, 2010.
 4. *Игнаткина В.А.* Развитие теории селективности действия сочетаний собирателей при флотации труднообогатимых руд цветных металлов: Автореф. дис. докт. техн. наук. М.: МИСиС, 2011.
 5. *Кондратьев С.А.* Оценка флотационной активности реагентов-собирателей // Обогащение руд. 2010. No. 4. С. 24—30.
 6. *Игнаткина В.А.* Выбор селективных собирателей при флотации минералов, обладающих близкими флотационными свойствами // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2011. No. 1. С. 3—10.
 7. *Шепета Е.Д., Саматова Л.А., Рябой В.И.* Особенности использования ксантогенатов и диалкилдитиофасфатов при флотации сульфидов // Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья: Тр. Междунар. совещ. «Плаксинские чтения-2014» (Респ. Казахстан, г. Алматы, 16—19 сент. 2014). Стенд. докл.
 8. *Ryaboy V., Kretov V., Smirnova E.* The usage of dialkyldithiophosphates in flotation of sulphide ores // Proc. XV Balkan Miner. Process. Congr. (Sozopol, Bulgaria, June 12—16, 2013). P. 419—422.
 9. *Ryaboy V., Shepeta E., Kretov V., Golikov V.* New dialkyldithiophosphates in flotation of copper, gold and silver containing ores // Proc. XXVII Int. Miner. Process. Congr. (Santiago, Chile, 2014). P. 1—8.
 10. *Митрофанов С.И.* Селективная флотация. М.: Металлургиздат, 1953. С. 111—114.
 11. *Ryaboy V.I., Zhivankov G.V., Shenderovitch V.A., Zlobin M.N., Zaskvitch M.N.* Improvement of diamond recovery in froth separation of kimberlite ore with the help of flotation reagents // Proc. XX Int. Miner. Process. Congr. (Aachen, 1997). Vol. 3. P. 437—445.
 12. *Pan Lei, Jung Sunghwan, Yoon Rol-Hoan.* A fundamental study on the role of collector in the kinetics of bubble-particle interaction // Int. J. Miner. Process. 2012. Vol. 106-109. P. 37—41.
 13. *Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Уали А.С.* Оценка флотационной активности смеси фосфоросодержащих собирателей // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 3. С. 15—27.
 14. *Сорокин М.М.* Флотационные методы обогащения. Химические основы флотации. М.: ИД «МИСиС», 2011. С. 160—162.
 15. *Саматова Л.А., Шепета Е.Д., Рябой В.И.* Повышение извлечения цветных и благородных металлов при флотации шеелит-сульфидных руд // ФТПРПИ. 2013. No. 6. С. 151—157.
 16. *Абрамов А.А., Леонов С.Б., Сорокин М.М.* Химия флотационных систем. М.: Недра, 1982. С. 48—50.
 17. *Дерягин Б.В., Духин С.С., Рулев Н.Н.* Микрофлотация. М.: Химия, 1986.
 18. *Шоу-Цзы Лу.* О роли гидрофобного взаимодействия во флотации и флокуляции // Коллоид. журн. 1990. Т. 52. С. 858—864.
 19. *Игнаткина В.А., Бочаров В.А., Милов Ф.О., Иванова П.Г., Хачатрян Л.С.* Селективное повышение флотоактивности сульфидов цветных металлов с использованием сочетаний сульфидрильных собирателей // Обогащение руд. 2015. No. 3. С. 18—24. DOI: <http://dx.doi.org/10.17580/or.2015.03.03>.

References

1. *Krymsky R.Sh., Belyatsky B.V., Levsky L.K., Rub M.G.* Age and genesis of scheelite ore deposit Vostok-2 (Primorie) with references to Rb—Sr and Sm—Nd isotope data // Mineral deposits: Research and exploration where do they meet: Proc. 4-th Biennial SGA Meeting (Turku, 11—13 Aug. 1997). Rotterdam: Balkema, 1997. P. 651—653.
2. *Gvozdev V.I.* The arminsky ore district. In: *Metallogeny of the pacific northwest: tectonics, magmatism and metallogeny of active continental margins*. Vladivostok: Dalnauka, 2004. P. 87—97.
3. *Gvozdev V.I.* Rudno-magmaticheskie sistemy skarnovykh sheelit-sul'fidnykh mestorozhdenij Vostoka Rossii [The ore-magmatic systems of scheelite-sulfide skarn deposits of the Russian Far East]. Vladivostok: Dalnauka, 2010.
4. *Ignatkina V.A.* Razvitie teorii selektivnosti dejstvija sochetanij sobiratelej pri flotacii trudnoobogatimyh rud cvetnykh metallov [Development of the combination of collectors' effect selectivity theory in the flotation of difficult for concentration ores of nonferrous metals]: Abstr. PhD. diss. Moscow: MISIS, 2011.
5. *Kondratyev S.A.* Ocenka flotacionnoj aktivnosti reagentov-sobiratelej [Estimation of flotation activity of reagent-collectors]. *Obogashhenie rud*. 2010. No. 4. P. 24—30.
6. *Ignatkina V.A.* Selection of selective collectors for flotation of minerals with similar flotation properties. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2011. Vol. 52. No. 1. P. 1—7. DOI: 10.3103/S1067821211010093.
7. *Shepeta E.D., Samatova L.A., Ryaboy V.I.* Osobennosti ispol'zovaniya ksantogenatov i dialkilditiofasfatov pri flotacii sul'fidov [Features of xanthates and dialkyldithiophosphates application in the flotation of sulfides]. In: *Progrissivnye metody obogashheniya i kompleksnoj pererabotki prirodnogo i tehnogenno mineral'nogo syr'ya* [Ad-

- vanced methods of concentration and complex processing of natural and anthropogenic minerals]: International meeting «Plaksinskie chtenia-2014» (Almaty, Republic of Kazakhstan, 16—19 Sept. 2014). Poster presentation.
8. Ryaboy V., Kretov V., Smirnova E. The usage of dialkyldithiophosphates in flotation of sulphide ores. In: *Proc. XV Balkan Miner. Process. Congr.* (Sozopol, Bulgaria, June 12—16, 2013). P. 419—422.
 9. Ryaboy V., Shepeta E., Kretov V., Golikov V. New dialkyldithiophosphates in flotation of copper gold and silver containing ores. In: *Proc. XXVII Int. Miner. Process. Congr.* (Santiago, Chile, 2014). P. 1—8.
 10. Mitrofanov S.I. Selective floatation [Mineral separation by floatation]. Moscow: Metallurgizdat, 1953. P.111—114.
 11. Ryaboy V.I., Zhivankov G.V., Shenderovitch V.A., Zlobin M.N., Zaskevitch M.N. Improvement of diamond recovery in froth separation of kimberlite ore with the help of flotation reagents. In: *Proc. XX Int. Miner. Process. Congr.* (Aachen, 1997). Vol. 3. P. 437—445.
 12. Pan Lei, Jung Sunghwan, Yoon Rol-Hoan. A fundamental study on the role of collector in the kinetics of bubble-particle interaction. *Int. J. Miner. Process.* 2012. Vol. 106-109. P. 37—41.
 13. Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M., Yali A.S. Ocenka flotacionnoj aktivnosti smesi fosforosoderzhashhih sobiratelej [Estimation of flotation activity of a combination of the phosphorus-bearing collectors]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2015. No. 3. P. 15—27.
 14. Sorokin M.M. Flotacionnye metody obogashheniya. Himicheskie osnovy flotacii [Flotation methods for beneficiation of minerals. Chemical principles of flotation]. Moscow: MISIS, 2011. P. 160—162.
 15. Samatova L.A., Shepeta E.D., Ryaboy V.I. Povyshenie izvlecheniya cvetnyh i blagorodnyh metallov pri flotacii sheelit-sul'fidnyh rud [To increase the extraction of nonferrous and noble metals in the flotation of scheelite-sulfide ores]. *Fiziko-tehnicheskie problemy razrabotki poleznyh iskopaemyh.* 2013. No. 6. P. 151—157.
 16. Abramov A.A., Leonov S.B., Sorokin M.M. Himiya flotacionnyh sistem [The chemistry of flotation systems]. Moscow: Nedra, 1989. P. 48—50.
 17. Deryagin B.V., Dukhin S.S., Rulev N.N. Mikroflotacija [Microflotation]. Moscow: Khimiya, 1986. P. 16.
 18. Shou-Zi Lu. O roli gidrofobnogo vzaimodejstviya vo flotacii i flokuljacii [About the role of hydrophobic interaction in flotation and flocculation]. *Kolloidnyj zhurnal.* 1990. Vol. 52. P. 858—864.
 19. Ignatkina V.A., Bocharov V.A., Milovich F.O., Ivanova P.G., Khachatryan L.S. Selektivnoe povyshenie flotoaktivnosti sul'fidov cvetnyh metallov s ispol'zovaniem sochetanij sul'fgidril'nyh sobiratelej [Selective grow in flotation activity of nonferrous metal sulfides with the use of combination of sulphydril collectors]. *Obogashhenie rud.* 2015. No. 3. P. 18—24. DOI: <http://dx.doi.org/10.17580/or.2015.03.03>.

ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА ПЕРЕРАБОТКИ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ЛАТУНИ

© 2017 г. **Е.С. Кондратьева, А.Ф. Губин, В.А. Колесников**

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (РХТУ), Москва

Статья поступила в редакцию 01.09.15 г., доработана 10.11.15 г., подписана в печать 12.11.15 г.

Предложена схема переработки пылевидных отходов, образующихся при металлургическом производстве латуни, с использованием двухстадийного выщелачивания. На первой стадии при растворении пыли раствором 0,5 моль/л серной кислоты получается продукционный раствор, содержащий основное количество ионов цинка (0,46 моль/л) и немного ионов меди (менее 0,02 моль/л). Из этого раствора последовательно электрохимически выделяется медь при плотности тока 0,1 А/дм², а затем — цинк при 5,0 А/дм². Сухой остаток (кек) подвергается медно-аммиачному выщелачиванию, в результате чего вся медь переходит в раствор, а сопутствующие металлы остаются в нерастворенном виде. Для извлечения меди из полученного раствора применяется жидкостная экстракция раствором 0,34 моль/л ДХ-510А в керосине. Из органической фазы ионы меди выделяются реэкстракцией раствором 2,0 моль/л серной кислоты. Из полученного сернокислого электролита при плотности тока 1,5–2,0 А/дм² выделяется катодная медь. Преимуществами предложенной схемы являются повышение экологичности благодаря использованию рециркуляции растворов на всех стадиях процесса, а также минимизация отходов всего процесса переработки пылевидного металлургического шлама.

Ключевые слова: латунь, медь, цинк, электролиз, выщелачивание, экстракция, переработка, экстрагент, ДХ-510А.

Кондратьева Е.С. — канд. техн. наук, науч. сотрудник технопарка «Экохимбизнес-2000+» РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., 9). E-mail: kondratevaes@gmail.com.

Губин А.Ф. — канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник технопарка «Экохимбизнес-2000+». E-mail: gubin53@mail.ru.

Колесников В.А. — докт. техн. наук, проф., ректор РХТУ им. Д.И. Менделеева. E-mail: rector@muctr.ru.

Для цитирования: Кондратьева Е.С., Губин А.Ф., Колесников В.А. Принципиальная схема переработки медно-цинковых отходов металлургического производства латуни // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 2. С. 29–35. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-2-29-35.

Kondratyeva E.S., Gubin A.F., Kolesnikov V.A.

Basic scheme of copper and zinc waste recycling in metallurgical brass production

The article proposes a recycling scheme for dusty waste generated during the metallurgical brass production with the use of two-stage leaching. During the first stage, when the dust is dissolved by a 0,5 mol/l sulfuric acid solution, a product solution containing the major amount of zinc ions (0,46 mol/l) and a small amount of copper ions (less than 0,02 mol/l) is obtained. Copper is sequentially electrochemically isolated from this solution, at a current density of 0,1 A/dm², and then zinc is isolated at 5,0 A/dm². The dry residue (cake) is subjected to copper-ammonia leaching, as a result of which all copper passes into the solution, and associated metals remain undissolved. In order to extract copper from the resulting solution, the liquid extraction by a 0,34 mol/l DH-510A solution in kerosene is used. Copper ions are extracted from the organic phase through re-extraction by a 2,0 mol/l sulfuric acid solution. The cathode copper is extracted from the obtained sulfuric acid electrolyte at current density of 1,5–2,0 A/dm². The advantages of the proposed scheme are the increase in environmental friendliness through the use of solution recirculation at all stages of the process, as well as waste minimization through the entire process of dusty metallurgical sludge recycling.

Keywords: brass, copper, zinc, electrolysis, leaching, extraction, recycling, extracting agent, DH-510A.

Kondratyeva E.S. — Ph.D., Researcher of Technopark «Ekohimbiznes- 2000+» D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia (125047, Russia, Moscow, Miusskaya sq. 9). E-mail: kondratevaes@gmail.com.

Gubin A.F. — Ph.D., Leading researcher of Technopark «Ekohimbiznes- 2000+». E-mail: gubin53@mail.ru.

Kolesnikov V.A. — Dr. Sci. (Tech.), Prof., Rector, D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia. E-mail: rector@muctr.ru.

Citation: Kondratyeva E.S., Gubin A.F., Kolesnikov V.A. Printsipial'naya skhema pererabotki medno-tsinkovykh otkhodov metallurgicheskogo proizvodstva latuni. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 2. P. 29–35. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-2-29-35.

Введение

Известно, что на медеплавильных предприятиях, в цехах переработки цветных металлов неизбежно образуются отходы в виде кеков, пылей или шламов. В предыдущие годы часть их складировалась, образуя экологически опасные накопления [1]. На современных металлургических предприятиях стало больше уделяться внимания использованию старых отвалов, что экономически обоснованно, поскольку во многих случаях такие отходы являются дополнительными источниками сырья для основного производства [2, 3]. Вместе с тем цикл их переработки связан с необходимостью обеспечения экологической безопасности процесса. При этом факторами, определяющими возможность безопасной переработки отходов, являются их физическое состояние и химический состав [4]. Кроме того, важно и то, какие технические решения применяются для указанных целей.

В настоящее время все большее число исследований посвящено возможности применения гидрометаллургических технологий получения цветных металлов из вторичного сырья. По сравнению с пирометаллургическими они отличаются меньшими энергозатратами, позволяют селективно разделять металлы и получать их в товарном виде, не сопряжены с необходимостью улавливания и переработки отходящих газов и имеют другие преимущества [5]. Но и в этом случае существует целый ряд принципиальных проблем, которые следует иметь в виду при создании способа переработки, поскольку его выбор зависит как от качественного состава сырья, так и от степени окисленности металлов в отходах. Поэтому для каждого их вида разрабатывается своя технологическая схема, что отражено в патентной литературе и научных публикациях [6–9].

В данной работе мы рассмотрели возможность гидрометаллургической переработки медно-цинковых отходов, полученных при выплавке латунных сплавов и скопившихся в хранилищах ОАО «КУЗОЦМ» (г. Каменск-Уральский). Отходы образовались из металлургического шлака после его дробления, просеивания и выделения крупных медных фракций. Оставшийся после этих операций пылевидный остаток стал предметом наших исследований.

Химический состав медно-цинковых отходов следующий, мас. %:

Cu	25,0—30,5	Pb.....	1,8
Zn	38,0	Sn.....	0,1
Mn	0,2	Al	0,2
Fe.....	0,8		

Интерес к переработке данного вида отходов продиктован высоким содержанием в них меди, а кроме целевого компонента, в них также содержатся значительные количества цинка, что следует учитывать при создании приемлемого и экологически безопасного способа переработки.

Таким образом, целью настоящей работы стали разработка экологически приемлемой схемы переработки медно-цинковых отходов металлургического производства латуни и определение технологических параметров процессов разделения и извлечения основных компонентов.

Методика исследований

При проведении экспериментов был использован экспериментальный экстракционно-электрохимический стенд, предназначенный для отработки изучаемых стадий технологического процесса.

Дисперсный состав отходов определялся на анализаторе размеров частиц Mastersizer Micro. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-3М.

Исследование растворов на содержание ионов металлов (меди и цинка) выполнялось йодометрическим титрованием по методике, описанной в [10]. Для измерения малых концентраций растворенных форм меди, цинка и сопутствующих элементов с общим содержанием не более 5,0 г/л использовался атомно-абсорбционный спектрометр Квант-АФА.

Для экстракционных целей был применен новый товарный экстрагент ДХ-510А, описание которого представлено в работе [11]. Оценка плотности органических соединений осуществлялась на цифровом измерителе плотности DDM 2910. Для определения вязкости жидких сред выбран вискозиметр SV-10.

Содержание ионов металла (II) в органической фазе находилось по разности концентраций в исходной и равновесной водных фазах. Эффективность экстракционного процесса оценивалась по величине степени извлечения целевого компонента (α , %), а процесса электроэкстракции — по значению выхода по току (BT , %).

Результаты и их обсуждение

Исследование дисперсного состава отходов, подлежащих переработке, показало, что это полидисперсный, бимодальный порошок со средним геометрическим размером частиц 46,75 мкм и удельной поверхностью 0,9007 м²/г. Рентгенофазовый анализ выявил, что он в основном состоит из ZnO, CuO, Cu₂O, Cu и сплава меди с цинком. При этом медь преимущественно находится в металлической форме.

Таким образом, данные по составу Cu—Zn-отходов, представленные выше, и дополнительные исследования показали, что перерабатываемый порошок в основном содержит медь и цинк, которые целесообразно разделить в первую очередь. Для этих целей использовали принцип дробного выщелачивания. На первой стадии проводили выщелачивание 1 кг порошка в 12,5 л раствора серной кислоты с концентрацией 0,5 моль/л в течение 40 мин при температуре 20 °С. В результате были получены раствор и твердый остаток (кек).

Установлено, что в растворе находится 0,43—0,49 моль/л ионов цинка и 0,01—0,02 моль/л ионов меди (II); pH составляет величину 1,5—2,0. При этом раствор не содержит других компонентов, зафиксированных в составе отхода. Следует отметить, что перешедшее в раствор количество цинка соответствует его содержанию в навеске, в то время как количество меди в полученном растворе составляет лишь 3 % от ее расчетного содержания. Малая степень растворения меди может быть объяснена только тем, что она находится в неокисленной форме. В отфильтрованной осадке остались ее основная часть и другие сопутствующие металлы.

Таким образом, сернокислотное выщелачивание позволило сразу разделить основные компоненты смеси — медь и цинк. Тогда вся технологическая схема делится на два потока: первый из них связан с выделением цинка из раствора выщелачивания, а второй — с выделением меди из твердого осадка.

Переработка цинксодержащего раствора может быть осуществлена разными способами, но все они связаны с его утилизацией. Самым простым и распространенным с технологической точки зрения методом является нейтрализация раствора каустической или кальцинированной содой и выделение из водной фазы нерастворимых осадков гидроксидов или карбонатов металлов [12]. Предлагаемая ниже схема переработки сернокислого раствора связана с желанием не утилизировать раствор, а

регенерировать его и повторно использовать для растворения порошка. Это требует сохранения оставшейся после выщелачивания кислотности и даже ее восстановления перед повторным применением. Именно эти обстоятельства определили выбор только электрохимических методов, поскольку они позволяют достичь указанных целей.

Особенностью электрохимической экстракции цинка является то, что при электролизе с нерастворимым анодом происходит электролиз воды, сопровождающийся увеличением кислотности электролита. Необходимо отметить, что электровыделение цинка из кислых растворов имеет свои особенности и применяется в гидрометаллургии. В нашем случае организации процесса препятствует присутствие ионов меди в растворе выщелачивания, поскольку они не позволяют получить компактные катодные осадки цинка и приемлемые значения *ВТ*.

Для решения этой проблемы предложен широко используемый в гальванотехнике метод катодной проработки электролита. Он заключается в том, что при низких значениях катодной плотности тока ($i_k = 0,05 \div 0,10$ А/дм²) достигаются значения предельного катодного тока выделения более электроположительного металла, т.е. меди, которая и выделяется в первую очередь. За счет этого происходит очистка электролита. Как видно из рис. 1, остаточная концентрация ионов меди в растворе составляет порядка 0,004 моль/л и не вызывает снижения *ВТ* цинка.

Экспериментально установлено, что для очистки электролита необходимо затратить всего 0,32 Вт·ч/л электроэнергии, при этом на матрице выделяется пористый осадок меди с *ВТ* ~ 80 %.

После очистки электролита компактные осадки цинка образуются при катодной плотности то-

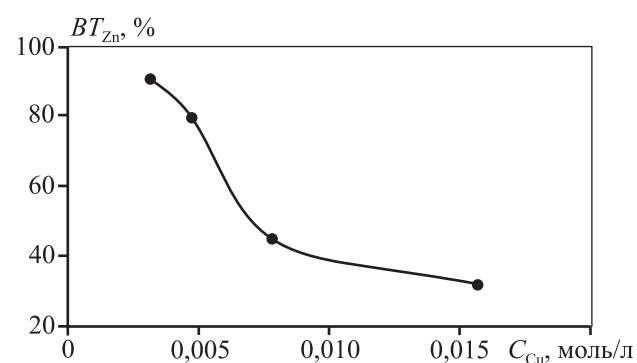


Рис. 1. Зависимость выхода по току цинка от концентрации меди для электролита, содержащего 0,50 моль/л Zn^{2+} и 1 моль/л H_2SO_4

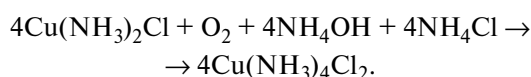
ка 4,5—5,0 А/дм² с $BT \sim 90\%$ [13]. Удельный расход электроэнергии при этом составил 3,0—3,3 кВт·ч/кг при напряжении на электролизере 3,2—3,8 В.

Следующий этап исследования заключался в разработке способа выделения чистой меди из отфильтрованного осадка (кека). Для этого применялось медно-аммиачное растворение, поскольку известно, что данный вид выщелачивания позволяет отделить ионы меди от сопутствующих металлов [14]. Состав раствора выщелачивания был следующим, г/л: медь двухлористая — 60÷70, аммоний хлористый — 100÷110 и гидроксид аммония — 140÷150. Температура процесса составляла 40—50 °С.

Растворение меди обусловлено окислением металлической меди ионами меди (II) и образованием медно-аммиачного комплекса, где медь находится в 1-валентном состоянии согласно реакции

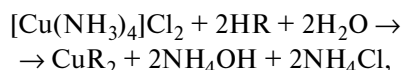


В дальнейшем происходит окисление ионов меди кислородом с формированием медно-аммиачного комплекса меди (II) по уравнению



Полученный раствор характеризовался значением $\text{pH} = 9,0$ и был проанализирован на содержание в нем металлов, присутствующих в исходной навеске. Отмечено, что концентрация в нем меди составила 0,45—0,50 моль/л, а остальные компоненты не обнаружены, что подтвердило данные о селективном растворении меди в медно-аммиачном растворе.

Из полученного раствора медь целесообразно извлекать методом жидкостной экстракции [15], процесс которой можно описать следующим образом:



где HR — органический экстрагент, CuR_2 — медно-органический комплекс.

Из представленного уравнения видно, что в результате экстракции обрабатываемый водный раствор обедняется по ионам меди и обогащается исходными компонентами в виде аммиачных соединений. Это обстоятельство позволяет осуществить повторное использование водного раствора для выщелачивания новых порций осадка.

В экспериментах использован отечественный экстрагент ДХ-510А, поскольку было установлено [16], что при экстракции с его помощью ионов меди

из медно-аммиачных растворов, полученных при травлении печатных плат, не происходило соэкстракции ионов аммония, а наблюдались быстрая экстракция и реэкстракция. При этом реагент не теряет своих реэкстракционных свойств при длительной эксплуатации. Вместе с тем следует отметить, что экстрагент представляет собой активное вещество в растворителе, который снижает плотность и вязкость органической фазы, что важно для процесса разделения фаз. Для изучения влияния растворителя на процесс экстракции меди были исследованы такие вещества, как керосин (марки КО-30), техническая смесь парафинов фракций C_{14} — C_{17} , ShellSol D70 и ShellSol D90.

Сравнение разных органических систем позволяет обосновать их применение, подобрать тип экстракционного оборудования и рассчитать показатели его работы.

На рис. 2 показана степень извлечения (α) ионов меди из аммиачных растворов при $\text{pH} = 9,0$.

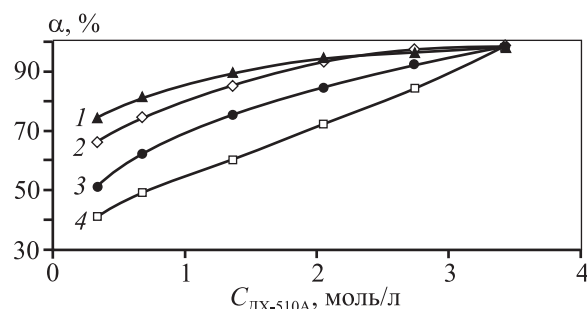


Рис. 2. Зависимость степени извлечения меди от концентрации экстрагента в растворителях 1 — керосин, 2 — парафин, 3 — ShellSol D90, 4 — ShellSol D70

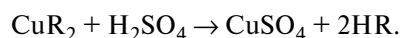
Зависимость плотности и вязкости органического раствора от состава органической фазы ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Состав	ρ , г/см ³	η , 10 ⁻⁶ м ² /с
ДХ-510А	0,898	2,10
Керосин	0,724	0,42
ДХ-510А + керосин	0,743	0,45
Парафин	0,755	1,78
ДХ-510А + парафин	0,770	1,81
ShellSol D70	0,780	1,23
ДХ-510А + ShellSol D70	0,792	1,22
ShellSol D90	0,790	1,81
ДХ-510А + ShellSol D90	0,801	1,80
Примечание. Концентрация экстрагента ДХ-510А в растворителях составляла 0,34 моль/л.		

Можно отметить, что применение разных растворителей некоторым образом отражается на величине степени извлечения ионов меди: наибольшее ее значение наблюдалось при использовании модельного, не разбавленного в растворителе вещества ДХ-510А.

Из представленных в таблице данных следует, что наиболее приемлемым растворителем является керосин, поскольку именно при его применении значения плотности и вязкости органического раствора минимальны. Установлено, что при содержании ДХ-510А в керосине ~0,34 моль/л степень извлечения меди составляет около 73 %, время достижения экстракционного равновесия не превышает 30 с, а разделение фаз в стационарных условиях происходит за 60 с.

Неотъемлемой частью всего процесса извлечения компонентов по методу жидкостной экстракции является стадия реэкстракции. Она осуществлялась раствором серной кислоты с концентрацией 2 моль/л. Процесс можно описать следующим уравнением:



В этом случае органическая фаза обедняется по ионам меди и может быть возвращена на стадию экстракции. Отмечено, что не менее 95 % Cu извлекается сернокислым электролитом за время не более 60 с, а разделение фаз достигается за 60 с.

Таким образом, применение экстрагента ДХ-510А обеспечило высокую степень извлечения ионов меди (II) из аммиачных растворов.

Приведенные данные по экстракционным и реэкстракционным характеристикам позволили выбрать современное экстракционное оборудование, к которому относятся экстракционные аппараты центробежного типа [17]. В наших экспериментах использовались два лабораторных аппарата ЭЦЗЗФ — один для экстракции, а другой для реэкстракции. Отличительной особенностью предложенной схемы являлось то, что органический раствор непрерывно циркулировал между этими аппаратами и был переносчиком ионов меди из аммиачного раствора в сернокислый. Соотношение фаз в аппаратах поддерживалось постоянным и составляло 1 : 1. Для обеспечения полноты протекания экстракции и реэкстракции обеспечивался постоянный расход всех жидкостей — по 0,7 л/ч.

Полученный после реэкстракции сернокислый раствор, обогащенный ионами меди (II), направлялся на электроосаждение металлической меди.

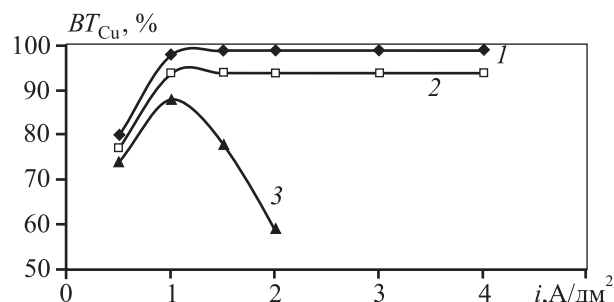
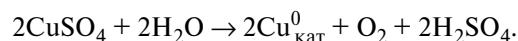


Рис. 3. Зависимость выхода по току меди от катодной плотности тока

C_{Cu} , моль/л: 1 — 0,50, 2 — 0,16 и 3 — 0,08

Общее выражение электрохимических процессов с нерастворимыми анодами имеет вид



Таким образом, в процессе электролиза не только выделяется медь, но и регенерируется серная кислота реэкстрагирующего раствора, что позволяет использовать его многократно. Данные, характеризующие процесс электровыделения меди, представлены на рис. 3.

Установлено, что электровыделение меди с высоким выходом по току (около 99 %) происходит при содержании ионов меди 0,45—0,63 моль/л, концентрации серной кислоты 1,0—2,0 моль/л и катодной плотности тока 1,5—2,0 А/дм². При напряжении на электролизной ванне 2,0—2,5 В и $ВТ_{\text{Cu}} = 98\div99\%$ удельный расход электроэнергии, затраченной для получения катодной меди, составляет 3,0—3,2 кВт·ч/кг.

Рентгенофазовый анализ катодного осадка показал, что в нем содержится 99,99 % меди.

Отметим, что представленная в данной работе схема переработки изучаемого вида отходов (рис. 4) не предусматривает полного использования всех металлов, входящих в его состав, но позволяет извлечь наиболее востребованный компонент — медь, соблюдая принципы регенерации технологических растворов.

Заключение

Предложена технология переработки медно-цинковых отходов металлургического производства латуни экстракционно-электрохимическими методами с использованием оборотных растворов. Ее суть состоит в следующем. Разделение цинка и меди осуществляется выщелачиванием 0,5 моль/л раствором серной кислоты при $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$ в течение

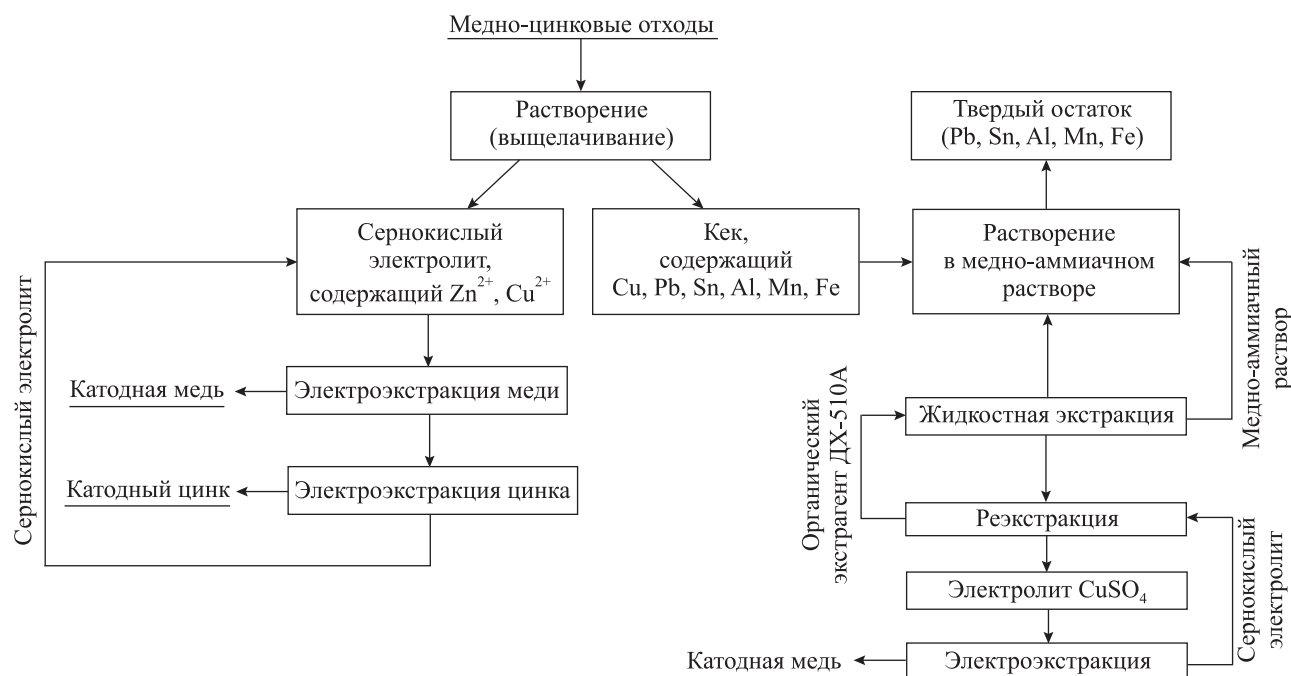


Рис. 4. Общая технологическая схема переработки медно-цинковых отходов металлургического производства латуни

40 мин. Полученный серноокислый раствор возвращается на повторное выщелачивание после его очистки от ионов меди путем последовательного электролиза меди при $i_k = 0,05 \div 0,10$ А/дм² до остаточной концентрации 0,004 моль/л, а затем электролиза цинка при $i_k = 4,5 \div 5,0$ А/дм² и $t = 20$ °С.

Для отделения меди от сопутствующих металлов используется медно-аммиачное выщелачивание при $t = 40 \div 50$ °С с последующими жидкостной экстракцией 0,34 моль/л ДХ-510А в керосине, затем реэкстракцией 2,0 моль/л серной кислотой и электролизом с нерастворимыми анодами при $i_k = 1,5 \div 2,0$ А/дм². В результате выделяется катодная медь чистотой 99,99 %. Полученные цинк и медь могут быть использованы в производстве латуни.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.577.21.0174 от 27 октября 2015 г., уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57715X0174.

Литература

1. Dudeneya A.W.L., Chanb B.K.C., Bouzalakosc S., Huismand J.L. Management of waste and wastewater from mineral industry processes, especially leaching of sulphide resources: state of the art // Int. J. Min. Reclamat. Environ. 2013. Vol. 27. Iss. 1. P. 2—37.
2. Gorai B., Jana R.K., Premchand. Characteristics and utilisation of copper slag—a review // Resour. Conserv. Recycl. 2003. Vol. 39. P. 299—313.
3. Tuncuk A., Stazi V., Akcil A., Yazici E.Y., Devci H. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling // Miner. Eng. 2012. Vol. 25. P. 28—37.
4. Ramachandra S.R. Resource recovery and recycling from metallurgical wastes. Elsevier Sci., 2006.
5. Baba A.A., Ibrahim L., Adekola F.A., Bale R.B., Ghosh M.K., Sheik A.R., Pradhan S.R., Ayanda O.S., Folorunsho I.O. hydrometallurgical processing of manganese ores: A review // J. Miner. Mater. Character. Eng. 2014. Vol. 2. P. 230—247.
6. Касиков А.Г., Арешина Н.С., Багрова Е.Г. Способ извлечения меди из сульфатсодержащей пыли медного производства: Пат. 2348714 (РФ). 2009.
7. Тузов И.Н., Тимошенко А.Д. Комплекс для извлечения латуни, оксида цинка и оксида меди из шлака латунного литейного производства: Пат. 2415186 (РФ). 2010.
8. Jha M.K., Kumar V., Singh R.J. Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes // Resour. Conserv. Recycl. 2001. Vol. 33. P. 1—22.
9. Алкацева В.М. Принципиальная схема переработки цинковых кеков // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2014. No. 3. С. 28—32.
10. Коростелев П.П. Титриметрический и гравиметрический анализ в металлургии: Справочник. М.: Металлургия, 1985.

11. Кондратьева Е.С., Губин А.Ф., Колесников В.А. Экстракция никеля из аммиачно-сульфатных растворов β-дикетоном ДХ-510А // Хим. технология. 2013. No. 12. С. 745—751.
12. Гель В.И., Парецкий В.М., Самолюк О.В., Родионов В.Б. Исследования способов переработки тонкодисперсных металлургических отходов завода по производству катодной меди из вторичного сырья. URL: <http://www.splavmet.net/st1.htm> (дата обращения 02.11.2015).
13. Кондратьева Е.С., Губин А.Ф., Колесников В.А., Кисиленко П.Н., Ильин В.И. Электрохимическое извлечение цинка из твердых отходов металлургического предприятия // Хим. пром-сть сегодня. 2013. No. 1. С. 35—39.
14. Sun Z.H.I., Xiao Y., Sietsma J., Agterhuis H., Visser G., Yang Y. Selective copper recovery from complex mixtures of end-of-life electronic products with ammonia-based solution // Hydrometallurgy. 2015. Vol. 152. P. 91—99.
15. Zhu T. Extraction and ion exchange // Beijing: Metallurgical Industry Press. Chinese. 2005. P. 280—281.
16. Чекмарев А.М., Кондратьева Е.С., Колесников В.А., Губин А.Ф. Исследования по выбору экстрагента для извлечения ионов меди (II) // Докл. АН. 2015. Т. 464. No. 1. С. 44—46.
17. Kuznetsov G.I., Pushkov A.A., Kosogorov A.V. Industrial application of centrek centrifugal extractors // Proc. of Int. Solvent Extraction Conf. (ISEC). Johannesburg, 2002. P. 1322.
18. Tuzov I.N., Timoshchenko A.D. Kompleks dlya izvlecheniya latuni, oksida tsinka i oksida medi iz shlaka latunnogo liteinogo proizvodstva [Complex for extraction of brass, zinc oxide and copper oxide from slag of brass foundry]: Pat. 2415186 (RF). 2010.
19. Jha M.K., Kumar V., Singh R.J. Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. *Resour. Conserv. Recycl.* 2001. Vol. 33. P. 1—22.
20. Alkatseva V.M. Printsipial'naya skhema pererabotki tsinkovykh kekov [Principal scheme processing of zinc cakes]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2014. No. 3. P. 28—32.
21. Korostelev P.P. Titrimetricheskii i gravimetricheskii analiz v metallurgii [Gravimetric and titrimetric metallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1985.
22. Kondratyeva E.S., Gubin A.F., Kolesnikov V.A. Ekstraktsiya nikelya iz ammiachno-sul'fatnykh rastvorov β-diketonom ДХ-510А [Extraction of nickel from the ammoniacal solutions using ДХ-510А]. *Khimicheskaya tekhnologiya.* 2013. No. 12. P. 745—751.
23. Gel' V.I., Paretskii V.M., Samolyuk O.V., Rodionov V.B. Issledovaniya sposobov pererabotki tonkodispersnykh metallurgicheskikh otkhodov zavoda po proizvodstvu katodnoi medi iz vtorichnogo syr'ya [Research processing methods the waste of fine steel plant for the production of copper cathodes from recycled materials]. URL: <http://www.splavmet.net/st1.htm> (accessed: 02.11.2015).
24. Kondratyeva E.S., Gubin A.F., Kolesnikov V.A., Kisilenko P.N., Il'in V.I. Elektrokhimicheskoe izvlechenie tsinka iz tverdykh otkhodov metallurgicheskogo predpriyatiya [Electrowinning of zinc from solid waste metallurgical plant]. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya.* 2013. No. 1. P. 35—39.
25. Sun Z.H.I., Xiao Y., Sietsma J., Agterhuis H., Visser G., Yang Y. Selective copper recovery from complex mixtures of end-of-life electronic products with ammonia-based solution. *Hydrometallurgy.* 2015. Vol. 152. P. 91—99.
26. Zhu T. Extraction and ion exchange. *Beijing: Metallurgical Industry Press. Chinese.* 2005. P. 280—281.
27. Chekmarev A.M., Kondratyeva E.S., Kolesnikov V.A., Gubin A.F. Issledovaniya po vyboru ekstragenta dlya izvlecheniya ionov medi (II) [Extractant selection for copper(II) ion extraction]. *Doklady akademii nauk.* 2015. Vol. 464. No. 1. P. 221—223.
28. Kuznetsov G.I., Pushkov A.A., Kosogorov A.V. Industrial application of centrek centrifugal extractors. In: *Proc. of Int. Solvent Extraction Conf. (ISEC).* Johannesburg, 2002. P. 1322.

References

1. Dudeneya A.W.L., Chanb B.K.C., Bouzalakosc S., Huismand J.L. Management of waste and wastewater from mineral industry processes, especially leaching of sulphide resources: state of the art. *Int. J. Min. Reclamat. Environ.* 2013. Vol. 27. Iss. 1. P. 2—37.
2. Gorai B., Jana R.K., Premchand. Characteristics and utilisation of copper slag—a review. *Resour. Conserv. Recycl.* 2003. Vol. 39. P. 299—313.
3. Tuncuk A., Stazi V., Akcil A., Yazici E.Y., Deveci H. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. *Miner. Eng.* 2012. Vol. 25. P. 28—37.
4. Ramachandra S.R. Resource recovery and recycling from metallurgical wastes. Elsevier Sci., 2006.
5. Baba A.A., Ibrahim L., Adekola F.A., Bale R.B., Ghosh M.K., Sheik A.R., Pradhan S.R., Ayanda O.S., Folorunsho I.O. Hydrometallurgical processing of manganese ores: A review. *J. Miner. Mater. Character. Eng.* 2014. Vol. 2. P. 230—247.
6. Kasikov A.G., Areshina N.S., Bagrova E.G. Sposob izvlecheniya medi iz sul'fatsoderzhashchei pyli mednogo proiz-

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ТРИСУЛЬФИДА МЫШЬЯКА ИЗ ПРОМЫВНЫХ ВОД СЕРНО-КИСЛОТНОГО ПРОИЗВОДСТВА МЕДЕПЛАВИЛЬНЫХ ЗАВОДОВ

© 2017 г. **С.В. Мамяченков, О.С. Анисимова, Д.А. Костина**

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ)

Статья поступила в редакцию 24.05.16 г., доработана и подписана в печать 13.09.16 г.

Недостатками сульфидного метода очистки промывных вод серно-кислотного производства являются образование мелкодисперсных (размер частиц от 0,3 до 1,5 мкм) труднофильтруемых осадков сульфида мышьяка (III) и опасность выделения сероводорода в атмосферу при передозировке гидросульфида натрия. Исследован процесс коагуляции золей сульфида мышьяка для разработки более эффективной и быстрой технологии фильтрации осадка. Определены скорости фильтрации в различных режимах подачи гидросульфида натрия, рассмотрена зависимость скорости отстаивания и фильтрации от присутствия коагулянтов — сульфата железа и сульфата алюминия. Установлено, что реализация рассредоточенной подачи гидросульфида натрия при осаждении сульфида мышьяка в сочетании с применением неорганического коагулянта — сульфата железа (III) — позволит в несколько раз увеличить размеры частиц As_2S_3 , а также повысить скорости фильтрации и отстаивания пульп.

Ключевые слова: сульфид мышьяка, коагуляция, скорость фильтрации, сульфат железа, сульфат алюминия.

Мамяченков С.В. — докт. техн. наук, профессор кафедры металлургии тяжелых цветных металлов УрФУ (620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: svmamychenkov@yandex.ru.

Анисимова О.С. — канд. техн. наук, доцент той же кафедры УрФУ. E-mail: osanis@mail.ru.

Костина Д.А. — студентка той же кафедры УрФУ. E-mail: dar.kostina@yandex.ru.

Для цитирования: Мамяченков С.В., Анисимова О.С., Костина Д.А. Совершенствование процесса осаждения трисульфида мышьяка из промывных вод серно-кислотного производства медеплавильных заводов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 2. С. 36–42. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-2-36-42.

Mamyachenkov S.V., Anisimova O.S., Kostina D.A.

Improvement of arsenic trisulfide precipitation from sulfuric acid production flush waters at copper works

The sulfide method for purification of sulfuric acid production flush waters have such disadvantages as the formation of finely dispersed (0,3 to 1,5 μm particle size) difficult-to-filter precipitates of arsenic sulfide (III) and the risk of hydrogen sulfide release into the atmosphere in case of sodium hydrosulfide overdose. The article studies the process of arsenic sulfide sols coagulation in order to develop a more effective and fast precipitate filtration technology. The article determines filtering rates in various modes of sodium hydrosulfide feeding, and dependence of the settling and filtering rates on the presence of coagulants — iron sulfate and aluminum sulfate. It was found that the implementation of dispersed feeding of sodium hydrosulfide during the arsenic sulfide precipitation in combination with the use of inorganic coagulant — ferric sulfate (III) would make it possible to increase the size of As_2S_3 particles by several times, and to increase filtering and settling rates of pulps.

Keywords: arsenic sulfide, coagulation, filtering rate, ferric sulfate, aluminum sulfate.

Mamyachenkov S.V. — Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of metallurgy of heavy non-ferrous metals of Ural Federal University named after first President of Russia B.N. Yeltsin (620002, Russia, Yekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: svmamychenkov@yandex.ru.

Anisimova O.S. — Cand. Sci. (Eng.), Associate professor of the same Department. E-mail: osanis@mail.ru.

Kostina D.A. — Student of the same Department. E-mail: dar.kostina@yandex.ru.

Citation: Mamyachenkov S.V., Anisimova O.S., Kostina D.A. Sovershenstvovanie protsessa osazhdeniya trisul'fida mysh'yaka iz promyvnykh vod serno-kislotnogo proizvodstva medeplavil'nykh zavodov. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 2. P. 36–42. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-2-36-42.

Введение

В процессах плавки медных концентратов мышьяк переходит в штейн не более чем на 1–2 %, в шлак — 1,5–5,0 %, в пыли — до 16–20 %, и около 77–80 % As удаляется с газами, при промывке которых в схеме серно-кислотного производства он концентрируется в кислых промыв-

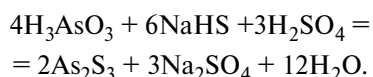
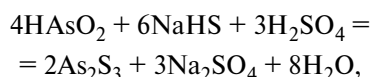
ных растворах (стоках), требующих утилизации [1–5].

В связи с увеличением количества перерабатываемых медеплавильными предприятиями высокомышьяковистых медных концентратов крайне актуальной становится задача увеличения производительности участков очистки промывных вод от мышьяка при сохранении объема существующего оборудования.

При очистке растворов серно-кислотного производства, содержащих до 10–15 г/дм³ мышьяка в форме высокотоксичных соединений (HAsO₂ и H₃AsO₃), зачастую применяют осаждение в виде труднорастворимого сульфида. Этот способ имеет ряд преимуществ перед другими методами (очистка солями 3-валентного железа, соединениями кальция, а также пиролюзитные технологии и др.) [6–11]. Во-первых, используемые сульфидные реагенты способны достаточно полно (до 99 %) и безопасно выделять мышьяк из растворов в виде осадков, пригодных для длительного хранения, во-вторых, используемые реагенты относительно доступны и недороги.

Недостатками сульфидного метода очистки промывных вод серно-кислотного производства являются образование мелкодисперсных (размер частиц от 0,3 до 1,5 мкм) труднофильтруемых осадков сульфида мышьяка (III), а также опасность выделения сероводорода в атмосферу при передозировке гидросульфида натрия. Причины образования золей As₂S₃ подробно рассмотрены в работах [12–15], однако полученные в них данные зачастую противоречивы и не позволяют дать объективные технологические рекомендации.

Сама технология получения труднорастворимого сульфида мышьяка заключается во введении в раствор гидросульфида натрия по реакциям:



В составе частиц золя As₂S₃, получающегося в результате взаимодействия As₂O₃ (HAsO₂) и NaHS всегда присутствуют небольшие количества H₂S в виде As₂S₃·nH₂S.

При ведении процесса в неоптимальном гидродинамическом режиме имеется возможность широкого изменения содержания H₂S в коллоидной частице. Небольшое количество стабилизатора в

мицелле называют активной частью, и ее присутствием объясняется поведение золя при введении в него электролитов [16–20].

Мицелла состоит из сравнительно инертного ядра и способной к ионизации активной части (ионогенного комплекса). Этот комплекс можно рассматривать как настоящее комплексное соединение, и строение мицеллы золя сульфида мышьяка можно изобразить следующей схемой: xAs₂S₃·yAs₂S₄H[–]·yH⁺.

Такое строение объясняет как заряд частиц золя сульфида мышьяка, так и поведение золя при введении в него электролитов, однако не иллюстрирует, каким образом обеспечивается связь между ионогенным комплексом и неактивной частью мицеллы. Эта схема не может объяснить и того, почему коллоидные частицы характеризуются как общим скачком потенциала на границе двух фаз, так и особым потенциалом, обнаруживающимся только при электрокинетических явлениях. Коагулирующим действием в электролите обладают не все его ионы, а только те, которые несут заряд, одноименный с зарядом противоиона мицеллы (или, что то же, заряд, противоположный по знаку заряду коллоидной частицы). Таким образом, для золей сульфида мышьяка с отрицательно заряженными частицами коагулирующими ионами являются катионы. С технологической точки зрения для коагуляции золя сульфида мышьяка могут быть успешно применены сульфаты алюминия и железа (III).

Целью данной работы является поиск решения задачи повышения производительности процессов отстаивания и фильтрации осадков трисульфида мышьяка при очистке промывных вод серно-кислотных производств медеплавильных предприятий.

Методика экспериментов

Эксперименты проводили в лабораторных условиях на специально подготовленной установке, схема которой представлена на рис. 1.

В реакционный стакан с рабочим раствором подавали гидросульфид натрия через дозатор, к которому крепили специальную кольцевую трубку с отверстиями (35 отверстий Ø0,5 мм), помещенную на дно реакционного стакана. Такая установка позволяет производить рассредоточенную подачу сульфидного реагента в зону турбулентного перемешивания раствора снизу вверх, что исклю-

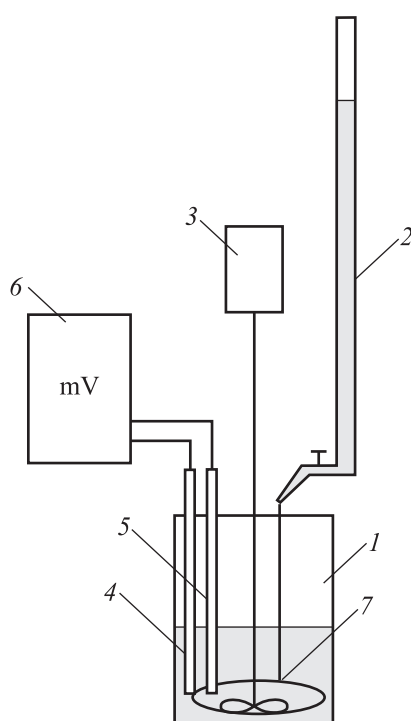


Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки
1 – реакционный стакан; 2 – дозатор для подачи раствора NaHS;
3 – верхняя мешалка; 4 – платиновый электрод;
5 – хлорсеребряный электрод сравнения; 6 – милливольтметр;
7 – кольцо с отверстиями для подачи NaHS

чают возникновение локальных зон пересыщения гидросульфидом, а значит, и нежелательное выделение токсичного сероводорода. Для сравнения определяли скорость отстаивания пульпы при капельном режиме подачи реагента сверху.

В качестве рабочих растворов в работе использовали промывные сточные воды серно-кислотного цеха медеплавильного завода, содержащие, г/дм³:

- раствор 1 – 9,85 As и 32,8 H₂SO₄;
- раствор 2 – 4,5 As и 35,0 H₂SO₄.

Показателем окончания реакции служило резкое снижение окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) (рис. 2). Изменение ОВП системы измеряли с помощью платинового рабочего (ЭПВ-1) и хлорсеребряного электрода сравнения (ЭВЛ-1МЗ) на милливольтметре рН-410.

Из полученной пульпы отбирали пробы трисульфида мышьяка (0,3 мл) и анализировали крупность получаемых частиц в растворе с помощью микроскопа Planachromat HD с приставкой Levenhuc C310 при увеличении до 200^x.

Пульпу помещали в мерный цилиндр и в течение 3 ч измеряли скорости отстаивания и фильтрации по известным методикам [21, 22].

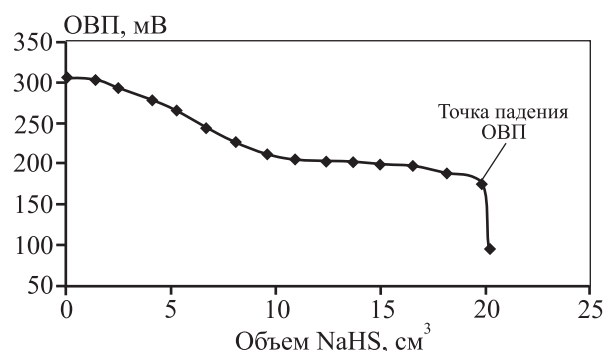


Рис. 2. Характерная кривая изменения ОВП в процессе осаждения сульфида мышьяка

Аналогичные операции проводили при добавлении в исходный раствор коагулянтов. В качестве присадок-электролитов использовали следующие реагенты:

- добавка 1 – Fe₂(SO₄)₃·9H₂O;
- добавка 2 – Al₂(SO₄)₃·18H₂O.

Скорость перемешивания во всех опытах поддерживали постоянной для обеспечения турбулентного режима в пределах чисел Рейнольдса Re = 3000÷4000.

Результаты и их обсуждение

В ходе работы были проведены опыты (см. таблицу), в которых отрабатывались дозировка реагентов, способ подачи гидросульфида натрия (капельный и рассредоточенный по объему) и вли-

Условия опытов по осаждению трисульфида мышьяка

№ опыта	Раствор*	Рассредоточенная подача	Коагулянт	Количество коагулянта, г
1	1	Нет	–	–
2	1	Нет	Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,02
3	1	Да	–	–
4	1	Да	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,02
5	2	Нет	–	–
6	2	Нет	Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,03
7	2	Нет	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,03
8	2	Да	Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,03
9	2	Да	Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,01
10	2	Да	Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,02
11	2	Да	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,01
12	2	Да	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,02

* Раствор 1 – 9,85 As и 32,8 H₂SO₄; 2 – 4,5 As и 35,0 H₂SO₄.

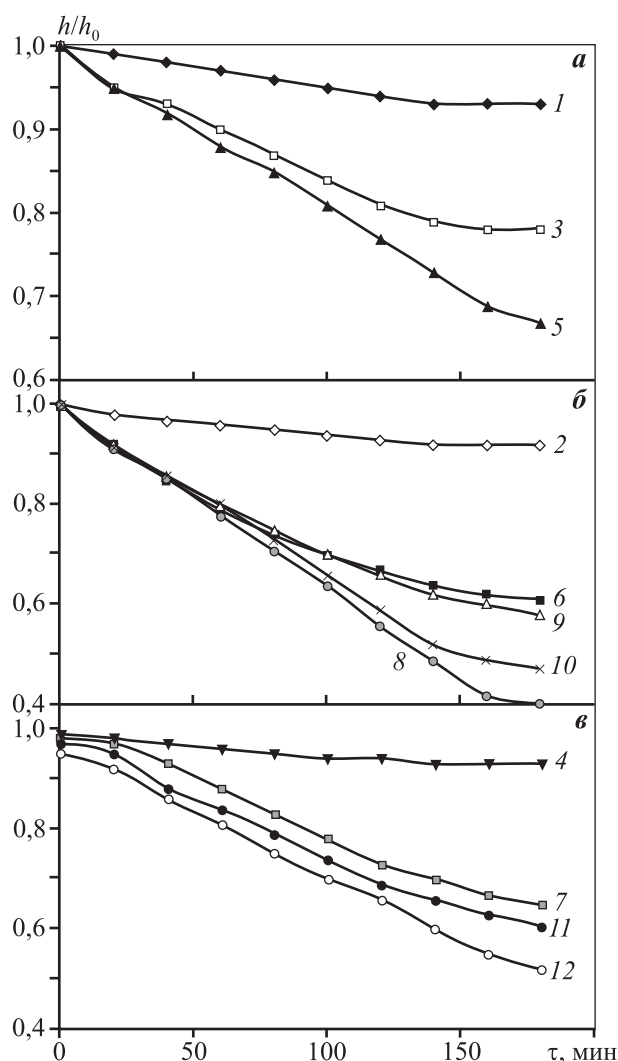


Рис. 3. Скорость осаждения сульфида мышьяка, полученного в различных условиях

а — без добавок, *б* — с добавкой $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, *в* — с $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
Цифры у кривых соответствуют № опыта (см. таблицу)

яние исходной концентрации мышьяка в очищаемом растворе на свойства получаемого сульфидного осадка.

На рис. 3 представлены результаты измерения скорости отстаивания пульп сульфида мышьяка (отношение высоты неосветленной части раствора к высоте исходной пульпы — h/h_0), а на рис. 4 — скорости фильтрации тех же пульп в виде зависимости количества накопленного в цилиндре фильтра от времени.

В ходе исследований выяснилось, что для растворов с концентрацией мышьяка 9–10 г/дм³ (опыты 1–4, см. таблицу), в том числе при реализации рассредоточенной подачи реагента, невозможно достичь приемлемых скоростей отстаивания и

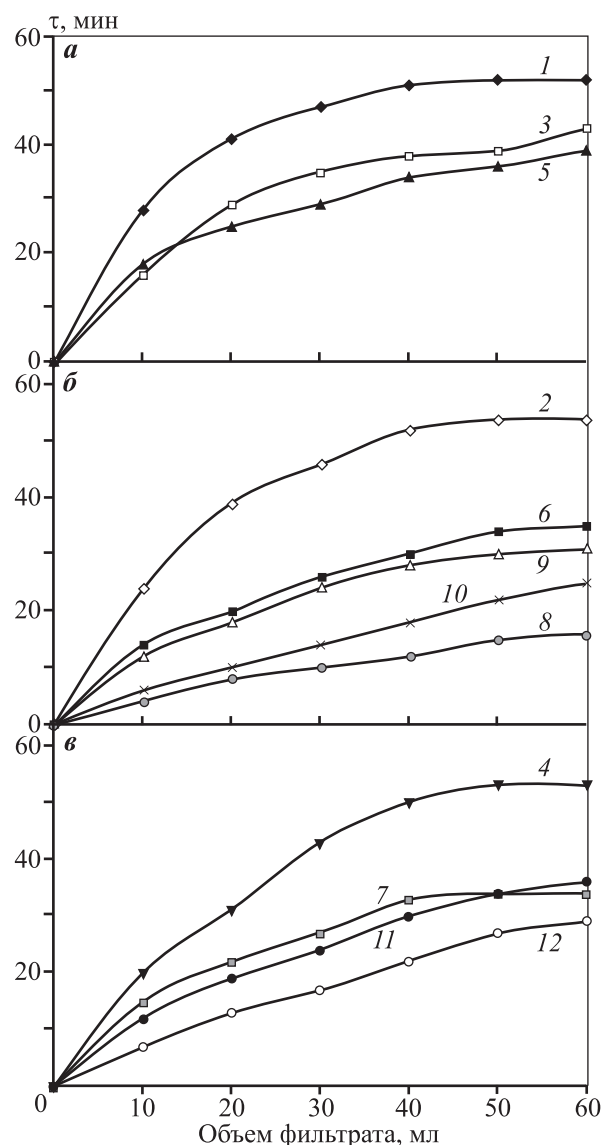


Рис. 4. Скорость фильтрации сульфида мышьяка, полученного в различных условиях

а — без добавок, *б* — с добавкой $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, *в* — с $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
Цифры у кривых соответствуют № опыта (см. таблицу)

фильтрации получаемого сульфида мышьяка. Даже при выдержке пульпы в течение 4 сут величина h/h_0 не превышала 0,6–0,65 (см. рис. 3).

Скорость отстаивания при капельном режиме (т.е. подача сверху, а не снизу через кольцо на дне) не превышает 0,93 (см. рис. 3, *а*, кр. 1) и заметно не увеличивается при подаче в раствор в качестве коагулянта сульфата железа (III). Скорости фильтрации таких пульп тоже крайне низки — не более 0,4–0,6 мл/мин (см. рис. 4).

Полученные осадки (рис. 5, фото 1 и 3) имеют очень мелкодисперсную зольную структуру, состоящую из конгломератов мицелл неправильной

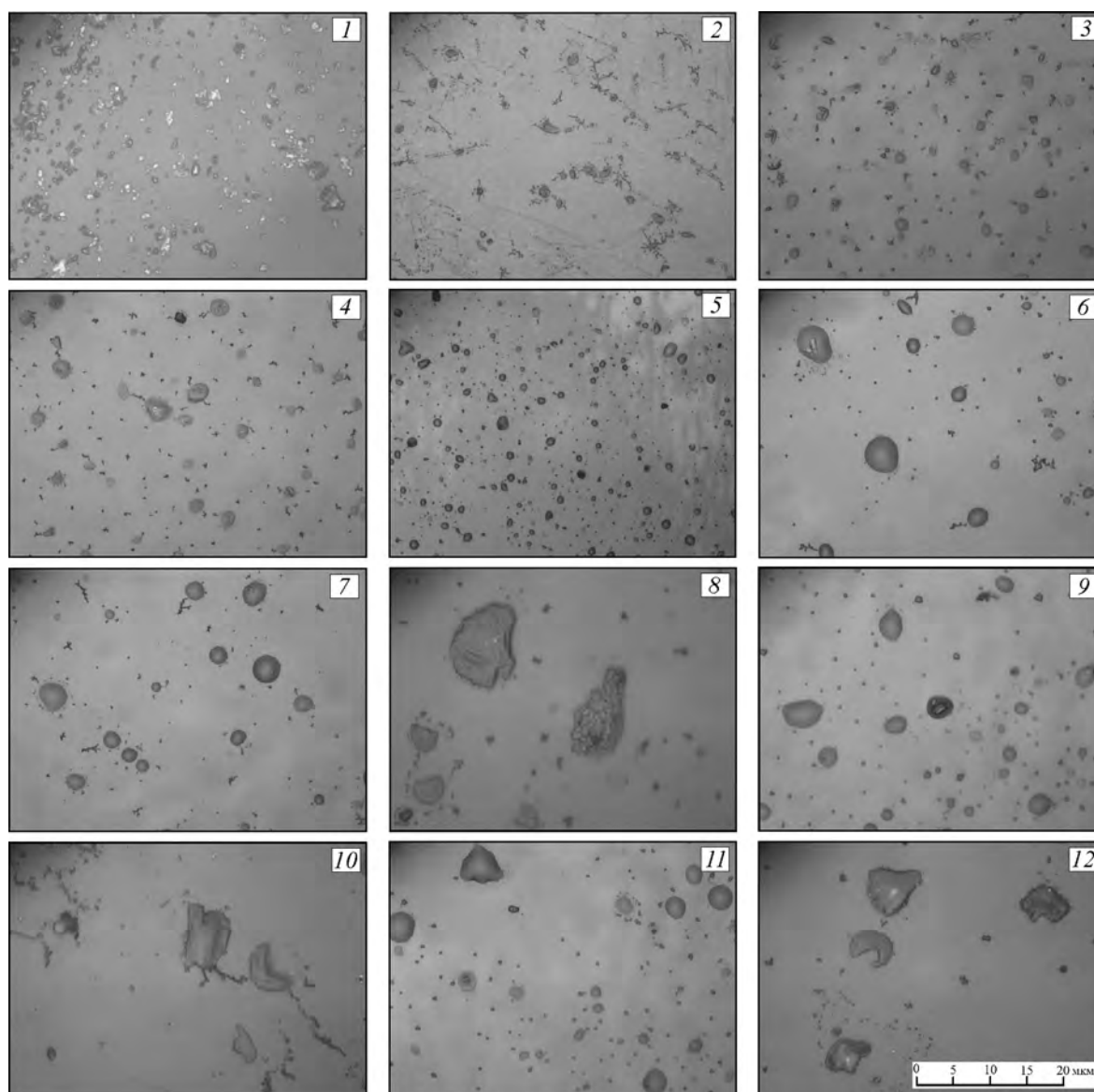


Рис. 5. Микрофотографии осадка сульфида мышьяка
1–12 соответствуют условиям опытов, приведенным в таблице

формы размером до 0,3 мкм. Большую часть осадка составляют частицы менее 0,03 мкм. Добавки неорганических коагулянтов несколько укрупняют частицы и упорядочивают их форму (рис. 5, фото 2 и 4), однако в таких условиях действия обоих коагулянтов, очевидно, недостаточно для заметной нейтрализации заряда частиц и их слипания в крупные устойчивые конгломераты.

При рассредоточенной подаче гидросульфида натрия в объем раствора для осаждения сульфида мышьяка из раствора 1 скорости отстаивания (см. рис. 3, кр. 3 и 4) и фильтрации (рис. 4, кр. 3 и 4) пульпы значительно увеличиваются, что говорит о том, что этот прием является эффективным

для формирования более крупных осадков As_2S_3 . Получены близкие к сфероидальным образования крупностью 2–3 мкм (см. рис. 5, фото 3 и 4), однако доля очень мелких частиц все еще велика.

Для раствора с концентрацией мышьяка 4,5 г/л капельная подача гидросульфида также приводит к появлению достаточно мелких частиц, не образующих заметных конгломератов (рис. 5, фото 5), однако введение неорганических коагулянтов, особенно в концентрациях до 30 мг/л, способствует формированию достаточно крупнокристаллического (4–6 мкм) осадка (рис. 5, фото 6 и 7), но в пульпе сульфида мышьяка значительную долю составляют и мелкодисперсные частицы.

Скорости фильтрации осадков при капельном осаждении As_2S_3 из раствора 2 составляют около 1,3–1,5 мл/мин, показатель скорости отстаивания $h/h_0 = 63\div 65$. Рассредоточенная подача реагентов (см. таблицу, опыты 8–12) в значительной степени увеличивает скорости как осаждения, так и фильтрации. При добавке сульфата железа (III) в количестве 30 мг/л (опыт 8) получены наиболее крупные устойчивые конгломераты осадка сульфида мышьяка, а частицы размером менее 1 мкм отсутствуют (рис. 5, фото 8). Скорости осаждения (h/h_0) и фильтрации составляют соответственно 0,4 и 4,0–4,5 мл/мин и являются максимальными для всех проведенных серий опытов.

При исследовании влияния расхода коагулянтов (сульфатов железа и алюминия) заметной разницы в их воздействии на скорости осаждения и фильтрации не выявлено (кр. 9–12 на рис. 3 и 4). При концентрациях добавок 20 мг/л получают более крупные конгломераты As_2S_3 (см. рис. 5, фото 10 и 12) даже в режиме более быстрой подачи реагента, чем при введении 10 мг/л (рис. 5, фото 9 и 11).

Выводы

1. Проведенные лабораторные исследования позволяют сделать вывод о том, что технологические и конструкционные мероприятия по получению легкофильтруемых осадков сульфида мышьяка могут значительно увеличить производительность фильтровального оборудования участка.

2. Наиболее значимым мероприятием для получения легкофильтруемых осадков считаем организацию рассредоточенной подачи гидросульфида натрия в зону наивысшей турбулентности реактора для осаждения сульфида мышьяка. Реализация такой подачи в сочетании с применением неорганических коагулянтов позволит увеличить:

- размеры частиц As_2S_3 в 5–8 раз;
- скорость фильтрации в 3–4 раза;
- скорость отстаивания пульпы в 4–5 раз.

Это позволит обеспечить работу сгустителя в штатном режиме и значительно снизить нагрузку на фильтр-прессы.

3. Применение в качестве коагулянта $Fe_2(SO_4)_3$ позволит получать более крупные частицы сульфида мышьяка, чем без использования добавки. Эффективность введения коагулянта в количестве около 2 мг/л значительно увеличится при организации отдельного сгущения пульпы перед фильтрацией. Применение сульфата алюминия

$Al_2(SO_4)_3$ в качестве реагента нецелесообразно по экономическим соображениям, поскольку его влияние на процесс коагуляции практически не отличается от влияния сульфата железа.

Литература

1. *Набойченко С.С., Мамяченков С.В., Карелов С.В.* Мышьяк в цветной металлургии. Екатеринбург: УрО РАН, 2004.
2. *Piret N.L.* The removal and safe disposal of arsenic in copper processing // JOM: J. Miner., Met. Mater. Soc. 1999. Vol. 51. No. 9. P. 16–17.
3. *Wang H.J., Gong W.X., Liu R.P., Liu H.J., Qu J.H.* Treatment of high arsenic content wastewater by a combined physical–chemical process // Colloid. Surf. 2011. Vol. 379. P. 116–120.
4. *Dalewski F.* Removing arsenic from copper smelter gases // JOM: J. Miner., Met. Mater. Soc. 1999. Vol. 51. No 9. P. 24–26.
5. *Virčikova E., Palfy P., Molnar L., Lech P.* As(III) elimination from solutions and As-precipitates characteristic // Miner. Slov. 1996. Vol. 28. No 5. P. 406–408.
6. *Шубинок А.В.* О выводе мышьяка (III) из растворов мокрой очистки газов // Комплексное использование минерального сырья. 1992. No. 5. С. 59–63.
7. *Mondal P., Majumder C.B., Mohanty B.* Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: recent developments // J. Hazard. Mater. 2006. Vol. 137. P. 464–479.
8. *Bothe J.V., Brown P.W.* Arsenic immobilization by calcium arsenate formation // Environ. Sci. Technol. 1999. Vol. 33. P. 3806–3811.
9. *Исабаев С.М., Пашилкин А.С., Мильке Э.Г., Жамбеков М.И.* Физико-химические основы сульфидирования мышьяксодержащих соединений. Алма-Ата: Наука, 1986.
10. *Meltem B.B., Aysegul P.* Determination of arsenic removal efficiency by ferric ions using response surface methodology // J. Hazard. Mater. 2009. Vol. 166. P. 796–801.
11. *Papassiopi N., Virčikova E., Nenov V., Kontopoulos A.* Removal and fixation of arsenic in the form of ferric arsenates. Three parallel experimental studies // Hydrometallurgy. 1996. Vol. 41. P. 241–253.
12. *Li Guo, Yaguang Du, Qiushi Yi, Dunshun Li, Longwen Cao, Dongyun Du.* Efficient removal of arsenic from «dirty acid» wastewater by using a novel immersed multi-start distributor for sulphide feeding // Separat. Purific. Technol. 2015. Vol. 142. P. 209–214.
13. *Lewis A., Hille R.P.* An exploration into the sulphide precipitation method and its effect on metal sulphide removal // Hydrometallurgy. 2006. Vol. 81. P. 197–204.

14. Lewis A.E. Review of metal sulphide precipitation // *Hydrometallurgy*. 2010. Vol. 104. P. 222–234.
15. Raman G., Gnanam F.D., Ramasamy P. Gel grown single crystals of arsenic trisulphide // *J. Crystal Growth*. 1986. Vol. 75. No. 3. P. 471–472.
16. Mokone T.P., Hille R.P., Lewis A.E. Effect of solution chemistry on particle characteristics during metal sulfide precipitation // *J. Colloid. Int. Sci.* 2010. Vol. 351. P. 10–18.
17. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. СПб.: Лань, 2010.
18. Junhao Jiang, Jinke Gong, Weiqiang Liu, Tao Chen, Chao Zhong. Analysis on filtration characteristic of wall-flow filter for ash deposition in cake // *J. Aerosol. Sci.* 2016. Vol. 95. P. 73–83.
19. Ma Wei, Ma Wenji, Ma Rongjun. Arsenic removal by sulfidation sedimentation in magnetic field // *Trans. Nonferr. Met. Soc.* 1998. Vol. 8. No. 3. P. 529–532.
20. Shalabh S., Qiankun W., Dimitrios F., Demopoulos G.P. Acidity, valency and third-ion effects on the precipitation of scorodite from mixed sulfate solutions under atmospheric-pressure conditions // *Metall. Mater. Trans.* 2006. Vol. 37. No. 2. P. 189–198.
21. Белоглазов И.Н., Голубев В.О. Основы расчета фильтрационных процессов. М.: Руда и металлы, 2002.
22. Javorskyj I., Leškow J., Kravets I., Isayev I., Gajecka E. Linear filtration methods for statistical analysis of periodically correlated random processes. Pt 1: Coherent and component methods and their generalization // *Signal Process.* 2012. Vol. 92. No. 7. P. 1559–1566.
8. Bothe J.V., Brown P.W. Arsenic immobilization by calcium arsenate formation. *Environ. Sci. Technol.* 1999. Vol. 33. P. 3806–3811.
9. Isabaev S.M., Pashinkin A.S., Mil'ke E.G., Zhabekov M.I. Fiziko-khimicheskie osnovy sul'firovaniya mysh'yak-soderzhashchikh soedinenii [Physical and chemical bases sulphidation arsenic compounds]. Alma-Ata: Nauka, 1986.
10. Meltem B.B., Aysegul P. Determination of arsenic removal efficiency by ferric ions using response surface methodology. *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 166. P. 796–801.
11. Papassiopi N., Virefkova E., Nenov V., Kontopoulos A. Removal and fixation of arsenic in the form of ferric arsenates. Three parallel experimental studies. *Hydrometallurgy*. 1996. Vol. 41. P. 241–253.
12. Li Guo, Yaguang Du, Qiushi Yi, Dunshun Li, Longwen Cao, Dongyun Du. Efficient removal of arsenic from «dirty acid» wastewater by using a novel immersed multi-start distributor for sulphide feeding. *Separat. Purificat. Technol.* 2015. Vol. 142. P. 209–214.
13. Lewis A., Hille R.P. An exploration into the sulphide precipitation method and its effect on metal sulphide removal. *Hydrometallurgy*. 2006. Vol. 81. P. 197–204.
14. Lewis A.E. Review of metal sulphide precipitation. *Hydrometallurgy*. 2010. Vol. 104. P. 222–234.
15. Raman G., Gnanam F.D., Ramasamy P. Gel grown single crystals of arsenic trisulphide. *J. Crystal Growth*. 1986. Vol. 75. No. 3. P. 471–472.
16. Mokone T.P., Hille R.P., Lewis A.E. Effect of solution chemistry on particle characteristics during metal sulfide precipitation. *J. Colloid. Int. Sci.* 2010. Vol. 351. P. 10–18.
17. Fridrikhsberg D.A. Kurs kolloidnoi khimii [Colloid chemistry]. SPb.: Lan', 2010.
18. Junhao Jiang, Jinke Gong, Weiqiang Liu, Tao Chen, Chao Zhong. Analysis on filtration characteristic of wall-flow filter for ash deposition in cake. *J. Aerosol. Sci.* 2016. Vol. 95. P. 73–83.
19. Ma Wei, Ma Wenji, Ma Rongjun. Arsenic removal by sulfidation sedimentation in magnetic field. *Trans. Nonferr. Met. Soc.* 1998. Vol. 8. No. 3. P. 529–532.
20. Shalabh S., Qiankun W., Dimitrios F., Demopoulos G.P. Acidity, valency and third-ion effects on the precipitation of scorodite from mixed sulfate solutions under atmospheric-pressure conditions. *Metall. Mater. Trans.* 2006. Vol. 37. No. 2. P. 189–198.
21. Beloglazov I.N., Golubev V.O. Osnovy rascheta fil'tratsionnykh protsessov [Bases for design of filtration processes]. Moscow: Ruda i metall, 2002.
22. Javorskyj I., Leškow J., Kravets I., Isayev I., Gajecka E. Linear filtration methods for statistical analysis of periodically correlated random processes. Pt 1: Coherent and component methods and their generalization. *Signal Process.* 2012. Vol. 92. No. 7. P. 1559–1566.

References

1. Naboichenko S.S., Mamyachenkov S.V., Karelov S.V. Mysh'yak v tsvetnoi metallurgii [Arsenic in non-ferrous metallurgy]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2004.
2. Piret N.L. The removal and safe disposal of arsenic in copper processing. *JOM: J. Miner., Met. Mater. Soc.* 1999. Vol. 51. No. 9. P. 16–17.
3. Wang H.J., Gong W.X., Liu R.P., Liu H.J., Qu J.H. Treatment of high arsenic content wastewater by a combined physical–chemical process. *Colloid. Surf.* 2011. Vol. 379. P. 116–120.
4. Dalewski F. Removing arsenic from copper smelter gases. *JOM: J. Miner., Met. Mater. Soc.* 1999. Vol. 51. No. 9. P. 24–26.
5. Vircikova E., Palfy P., Molnar L., Lech P. As(III) elimination from solutions and As-precipitates characteristic. *Miner. Slov.* 1996. Vol. 28. No. 5. P. 406–408.
6. Shubinok A.V. O vyvode mysh'yaka (III) iz rastvorov mokroi ochistki gazov [Derivation of arsenic (III) from solutions of wet scrubbing]. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya*. 1992. No. 5. P. 59–63.
7. Mondal P., Majumder C.B., Mohanty B. Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: recent developments. *J. Hazard. Mater.* 2006. Vol. 137. P. 464–479.

СОРБЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИНДИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ЦИНКОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

© 2017 г. **К.Л. Тимофеев, Г.И. Мальцев, А.В. Усольцев, С.С. Набойченко**

АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма

Уральский федеральный университет (УрФУ)
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 23.05.16 г., доработана 10.06.16 г., подписана в печать 30.06.16 г.

Исследована в динамическом режиме сорбция ионов индия из поликомпонентных растворов с предварительно восстановленным железом (III), содержащих, г/дм³: 0,084 In³⁺, 6,2 Fe²⁺, 67,0 Zn²⁺ и 19,6 H₂SO₄, на реагенте Metosol. Последний представляет собой монтмориллонит состава (Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂(H₂O)_n, модифицированный ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой. Динамика поглощения им ионов металлов изучена методом фронтальной хроматографии. Определены значения рабочей (ДОЕ) и полной (ПДОЕ) динамических обменных емкостей минерального сорбента в зависимости от удельной скорости пропускания и температуры элюента. Обоснованы и рассчитаны основные параметры сорбционной технологии селективного извлечения индия из технологических растворов цинкового производства на реагенте Metosol в колонках с последующей десорбцией металла раствором соляной кислоты (1 : 1).

Ключевые слова: сорбция, десорбция, индий, модифицированный монтмориллонит, динамический режим.

Тимофеев К.Л. — канд. техн. наук, гл. гидрометаллург АО «Уралэлектромедь»

(624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, пр. Успенский, 1). E-mail: K.Timofeev@elem.ru.

Мальцев Г.И. — докт. техн. наук, ст. науч. сотр., гл. специалист Исследовательского центра АО «Уралэлектромедь». E-mail: mgi@elem.ru.

Усольцев А.В. — гл. специалист УСП ООО «УГМК–Холдинг» (624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, пр. Успенский, 1). E-mail: a.usolcev@ugmk.com.

Набойченко С.С. — докт. техн. наук, профессор, чл.-корр. РАН, зав. кафедрой металлургии тяжелых цветных металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: svmamychenkov@yandex.ru.

Для цитирования: Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И., Усольцев А.В., Набойченко С.С. Сорбционная технология извлечения индия из растворов цинкового производства // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 2. С. 43–50.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-2-43-50.

Timofeev K.L., Maltsev G.I., Usoltsev A.V., Naboichenko S.S.

Sorption technology of indium extraction from zinc production solutions

The article studies the dynamic sorption of indium ions from polycomponent solutions with pre-reduced iron (III) containing, g/dm³: 0,084 In³⁺, 6,2 Fe²⁺, 67,0 Zn²⁺ and 19,6 H₂SO₄, on the Metosol reagent. The latter is a montmorillonite with the following composition (Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂(H₂O)_n, modified by di(2-ethylhexyl) phosphoric acid. Its absorption dynamics of metal ions was studied by the method of frontal chromatography. The article determines the values of working (DEC) and total (TDEC) dynamic exchange capacities of the mineral sorbent depending on the specific throughput rate and the eluent temperature. The article justifies and calculates the basic parameters of the sorption technology of selective indium extraction from process solutions used for zinc production operations on the Metosol reagent in columns with subsequent desorption of metal by hydrochloric acid solution (1 : 1).

Keywords: sorption, desorption, indium, modified montmorillonite, dynamic mode.

Timofeev K.L. — Cand. Sci. (Eng.), Chief hydrometallurgist of JSC «Uralelectromed» (624091, Sverdlovsk region, Verkhnyaya Pyshma, Uspenskij str., 1). E-mail: K.Timofeev@elem.ru.

Maltsev G.I. — Dr. Sci. (Eng.), Senior scientific officer, Chief specialist of the Research Center of JSC «Uralelectromed». E-mail: mgi@elem.ru.

Usoltsev A.V. — Chief specialist of USP, LLC «UMMC–Holding» (624091, Sverdlovsk region, Verkhnyaya Pyshma, Uspenskij str., 1). E-mail: a.usolcev@ugmk.com.

Naboichenko S.S. — Dr. Sci. (Eng.), Prof., Corresponding Member of the RAS, Head of the Department of metallurgy of heavy non-ferrous metals of the Ural Federal University (620002, Yekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: svmamychenkov@yandex.ru.

Citation: Timofeev K.L., Maltsev G.I., Usoltsev A.V., Naboichenko S.S. Sorbtionnaya tekhnologiya izvlecheniya indiya iz rastvorov tsinkovogo proizvodstva. Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya. 2017. No. 2. P. 43–50.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-2-43-50.

Введение

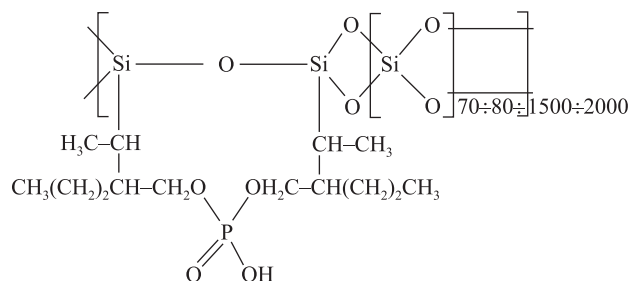
Минералы индия (джалиндит, йиксунит) не имеют промышленных месторождений, вследствие чего основным сырьевым источником металла являются отходы и промежуточные продукты производства цинка [1–3], а также, в меньшей степени, свинца [4–6] и олова [7–9], содержащие 0,001–0,1 % In. При кислотном выщелачивании, например вельц-оксида цинка, концентрация индия в растворах составляет 0,02–0,1 г/дм³, откуда его извлекают экстракцией [10–12], недостатком которой является попадание органических веществ в цинковые растворы, что мешает последующему электролизу цинка.

Альтернативным способом селективного извлечения индия представляется сорбция на модифицированном монтмориллоните — реагенте Metosol — в динамическом режиме, позволяющем максимально реализовать обменную емкость реагента и цикл операций сорбция/десорбция [13–15]. Применимость и перспективность использования сорбции для извлечения индия из растворов была показана в ряде статей [16–18].

Целью настоящей работы являлось определение основных параметров процесса сорбции ионов индия на модифицированном алюмосиликате в динамическом режиме в зависимости от удельной скорости пропускания и температуры элюента, а также обоснование основных параметров технологической схемы селективной сорбции индия в колонках.

Методика исследований

Сорбцию индия из раствора (sol) состава, г/дм³: 19,6 H₂SO₄, 6,2 Fe²⁺, 67,0 Zn²⁺ и 0,084 In³⁺, осуществляли в колонках диаметром 2 см и высотой 40 см на реагенте (reag) Metosol со структурной формулой



Он был получен при модификации природного слоистого монтмориллонита состава

(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂(H₂O)_n ди(2-этилгексил) фосфорной кислотой (Д2ЭГФК или D2ЕНРА) в количестве 20 % относительно исходной массы алюмосиликата.

В ионообменные колонки для фиксации сорбента вначале загружали инертный носитель — кварцит с радиусом частиц ~1 мм, высотой слоя ~12 см, объемом 37 см³ и порозностью слоя $\epsilon = (V - V_s)/V = (37 - 22)/37 \approx 0,4$ [19]. Реагент Metosol в количестве 0,75 г (15 см³) иммобилизовали в межзеренное пространство с помощью неионогенного флокулянта Praestol-2500 (концентрация 1 %, объем ~0,3 см³). На стадии сорбции ионов металлов удельная объемная скорость пропускания исходного раствора (элюента) составляла $u_{sol}/V_{reag} = 1,0 \div 2,7 \text{ ч}^{-1} (\text{см}^3 \cdot \text{ч}^{-1} / \text{см}^3)$, или $4,8 \div 12,7 \text{ см}^3 / (\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ при температуре 298–328 К.

Постоянство подачи раствора обеспечивали с помощью перистальтического насоса. Порции раствора после сорбции объемом 10, 25 и 50 см³ анализировали на остаточную концентрацию ионов In³⁺, Fe²⁺ и Zn²⁺ атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре с пламенной атомизацией AAC-6650 («Shimadzu», Япония).

Динамику поглощения ионов In³⁺, Fe²⁺ и Zn²⁺ реагентом Metosol изучали методом фронтальной хроматографии [20] путем построения выходных кривых сорбции при разных удельных скоростях (удельных нагрузках) элюента (подвижная фаза) и температурах (рис. 1). Выходные кривые представляли функциями

$$C/C_0 = f(V_{sol}/V_{reag}),$$

$$\alpha = f(V_{sol}/V_{reag}),$$

где V_{sol} и V_{reag} — объемы элюента, прошедшего через колонку, и реагента Metosol соответственно; C/C_0 — отношение концентраций ионов в порции фильтрата и исходном растворе; α — степень извлечения ионов металлов из раствора:

$$\alpha = [(C_0 - C)/C_0] \cdot 100 \%. \quad (1)$$

По объему до «проскока» и объему насыщения рассчитывали рабочую (ДОЕ) и полную (ПДОЕ) динамические обменные емкости сорбента:

$$\text{ДОЕ} = C_0 V_{sol(1)} / m, \quad (2)$$

$$\text{ПДОЕ} = (V_{sol(2)} C_0 - \Sigma V_{sol(3)} C) / m, \quad (3)$$

где $V_{sol(1)}$ — объем раствора, пропущенный че-

рез ионит до появления ионов в фильтрате, т.е. до «проскока», см³; m — масса воздушно-сухого сорбента, г; $V_{sol(2)}$ — объем раствора, пропущенный через ионит до уравнивания концентраций ионов в фильтрате и исходном растворе, см³; $\Sigma V_{sol(3)}$ — суммарный объем порций фильтрата после появления ионов («проскока»), см³.

В ходе испытаний было проведено 5 циклов сорбции/десорбции.

Относительную объемную ширину сорбционного фронта $\Delta V_{sol}/V_{reag(0,15 \div 0,85)}$ измеряли между точками $C/C_0 = 0,15$ и $0,85$. Степень использования слоя ионита (η) определяли как отношение ДОЕ/ПДОЕ.

Десорбцию индия из насыщенного реагента Metosol осуществляли раствором HCl (1 : 1) с удельной объемной скоростью пропускания $0,5 \text{ ч}^{-1}$ при температуре 298 К.

Результаты и их обсуждение

В ходе проведенных исследований установлено, что в динамическом режиме ионы железа (II) и цинка количественно не сорбируются на реагенте Metosol. Поглощение указанных компонентов в статическом режиме из растворов с эквивалентной ионной концентрацией [21, 22], скорей всего, обусловлено ионообменным взаимодействием с функциональными группами и физической адсорбцией при образовании межмолекулярных связей с развитой поверхностью ($\sim 70 \text{ м}^2/\text{г}$) модифицированного алюмосиликата. В условиях динамического режима происходит вытеснение адсорбированных ионов макрокомпонентов ионами индия, по-видимому, образующего хелатные соединения с ионогенными группами ди(2-этил-гексил)фосфорной кислоты [23, 24].

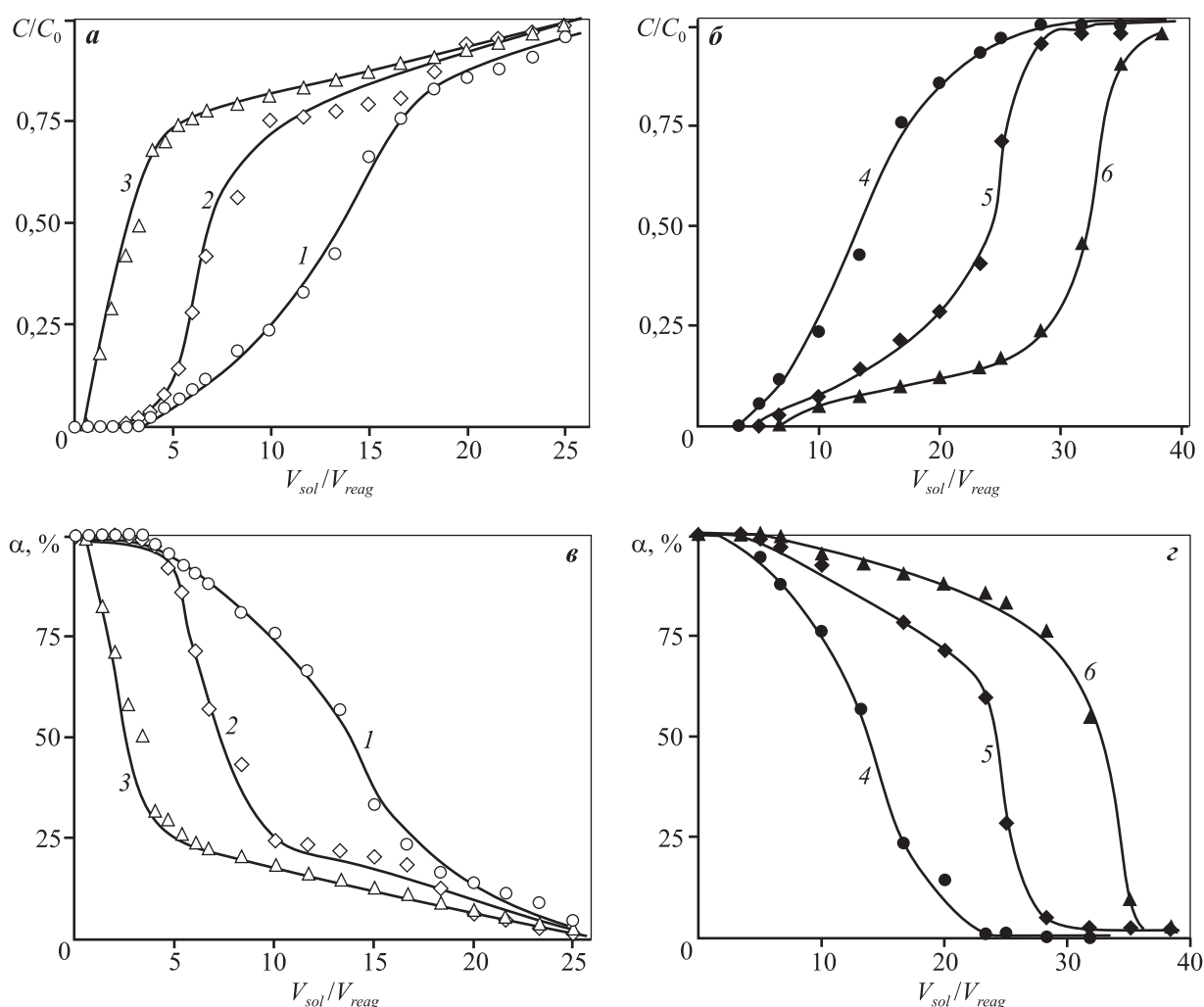


Рис. 1. Выходные кривые сорбции ионов индия при разных удельных скоростях раствора и температурах $u_{sol}/V_{reag} = 1,0 \text{ ч}^{-1}$ (1, 4–6), $2,0$ (2) и $2,7$ (3). $T = 298 \text{ К}$ (1–4), 313 (5) и 328 (6)

Вероятно, некоторое количество ионов железа (II) и цинка, определяемое параметрами процесса, постоянно присутствует в фазе сорбента, но незначительная убыль их концентраций в фильтрате не фиксируется при анализе, поскольку не превышает допустимую погрешность используемой методики определения. Выходные кривые сорбции ионов индия в исследованных интервалах удельной нагрузки и температуры имеют преимущественно S-образную форму; точка перегиба смещена в область низких значений удельного объема

пропущенного раствора (V_{sol}/V_{reag}) или малой продолжительности процесса, что свидетельствует о замедлении скорости диффузии ионов в сорбенте (см. рис. 1).

Результаты оценки ширины хроматографического фронта (ΔV_{sol}) и скорости движения средней точки фронта ($\omega_{0,5}$, см/ч), а также полученные значения ДОЕ и ПДОЕ приведены в табл. 1.

С ростом линейной скорости пропускания элюента через колонку в интервале $\omega_{0,5} = 4,78 \div 12,74$ см/ч «проскок» ионов индия в фильтрат на-

Таблица 1

Параметры выходных кривых сорбции ионов индия

$u_{sol}/V_{reag}, \text{ч}^{-1}$	$\Delta V_{sol}/V_{reag}$	$V_{sol(1)}/V_{reag}$	$V_{sol(2)}/V_{reag}$	$\omega_{0,5}, \text{см/ч}$	ДОЕ	ПДОЕ	η
					ммоль-экв/г		
	Температура 298 К						
1,0	12,10	3,333	28,333	4,78	0,1463	0,5722	0,226
2,0	12,24	1,999	26,666	9,55	0,0878	0,3971	0,221
2,7	12,35	0,666	24,999	12,74	0,0293	0,2375	0,123
T, K	$u_{sol}/V_{reag} = 1,0 \text{ ч}^{-1}$						
313	11,64	4,999	38,333	4,78	0,2195	0,9129	0,240
328	10,24	6,666	41,666	4,78	0,2926	1,2925	0,256



Рис. 2. Принципиальная технологическая схема извлечения индия из растворов цинкового производства

ступает значительно раньше ($V_{sol(1)}/V_{sol} = 3,33 \pm 0,66$), увеличивается ширина хроматографического фронта ($\Delta V_{sol}/V_{reag} = 12,1 \pm 12,35$), снижаются полная динамическая обменная емкость (ПДОЕ = $0,572 \pm 0,237$ ммоль-экв/г) и степень использования слоя ионита ($\eta = 0,226 \pm 0,123$). По мере увеличения температуры в интервале $T = 298 \pm 328$ К уменьшается ширина хроматографического фронта ($\Delta V_{sol}/V_{reag} = 12,1 \pm 10,24$) возрастают полная динамическая обменная емкость (ПДОЕ = $0,572 \pm 1,293$ ммоль-экв/г) и степень использования слоя ионита ($\eta = 0,226 \pm 0,256$).

При разработке технологической схемы (рис. 2) сорбционно-го извлечения индия реагентом Metosol из растворов выщелачивания вельц-оксида цинкового производства вышеприведенного состава приняты следующие исходные данные: производительность — $4 \text{ м}^3/\text{ч}$; скорость раствора на сорбции/десорбции $u_{sol}/V_{reag} = 1,0/0,5 \text{ ч}^{-1}$; температура раствора на сорбции/десорбции $298/328 \text{ К}$; ДОО/ПДОЕ = $12,4/49,47 \text{ мг/г}$; режим работы — 300 сут/год . При проведении 5 циклов сорбции—десорбции абсолютные значения ДОО и ПДОЕ остались практически неизменными, что свидетельствует о высоких технологических свойствах реагента Metosol.

Рассмотрим технологические параметры отдельных операций.

Сорбционное извлечение индия. Исходный раствор выщелачивания вельц-оксида из накопительной емкости подают по направлению сверху вниз на каскад из четырех ступеней (I—IV), которыми являются последовательно работающие сорбционные фильтры (I—4). Количество аппаратов в каскаде

Таблица 2

Материальный баланс сорбционной технологии извлечения индия

Статья баланса	Объем*, м ³	Количество In, кг	Распре- деление, %
Сорбция индия на реагенте Metosol			
<i>Поступило:</i>			
Исходный раствор ($In = 0,084 \text{ г/дм}^3$)	40×720	3,36×720	100
Реагент Metosol (H ⁺ -форма)	4×720	—	—
Маточный раствор (деионизированный)	1,2×720	—	—
<i>Получено:</i>			
Фильтрат ($In < 0,001 \text{ г/дм}^3$)	27936	0,03×720	~1
Насыщенный реагент Metosol	4×720	3,33×720	~99
Маточный раствор (исходный)	1,2×720	—	~0
Взрыхление реагента Metosol			
<i>Поступило:</i>			
Деионизированная вода	4×720	—	—
Насыщенный реагент Metosol	4×720	3,33×720	~100
Маточный раствор (исходный)	1,2×720	—	—
<i>Получено:</i>			
Вода после взрыхления	4×720	—	~0
Насыщенный реагент Metosol	4×720	3,33×720	~100
Маточный раствор (деионизированный)	1,2×720	—	—
Десорбция/регенерация реагента Metosol			
<i>Поступило:</i>			
Насыщенный реагент Metosol	4×720	3,33×720	~100
Маточный раствор (деионизированный)	1,2×720	—	~0
Раствор элюента (HCl 1:1)	4×360	2,012×360 (оборотный)	—
<i>Получено:</i>			
Регенерированный Metosol	4×720	—	~0
Маточный раствор (элюат)	1,2×360	2,0×360 (оборотный)	—
Элюат	4×360	6,72×360	~100
Отмывка реагента Metosol			
<i>Поступило:</i>			
Регенерированный Metosol	4×720	—	—
Маточный раствор (элюат)	1,2×360	2,0166×360 (оборотный)	—
Деионизированная вода	4×360	—	—
<i>Получено:</i>			
Регенерированный Metosol	4×720	—	—
Маточный раствор (деионизированный)	1,2×360	—	—
Промывной раствор для элюента	2,6×360	2,0166×360 (оборотный)	—
Промывной раствор для нейтрализации	1,4×360	—	—

* Первое число означает объем материала (раствора), второе — количество регенераций в год.

определяется отношением выявленных значений динамических обменных емкостей: ПДОЕ/ДОЕ = 49,47/12,4 ≈ 4.

Величина загрузки (объем V_{reag} , масса m_{reag}) реагента Metosol в каждом фильтре определяется производительностью ($u_{sol} = 4 \text{ м}^3/\text{ч}$) и скоростью подачи ($u_{sol}/V_{reag} = 1 \text{ ч}^{-1}$) исходного раствора: $V_{reag} = 4/1 = 4 \text{ м}^3$ или $m_{reag} = 200 \text{ кг}$. Количество кварцевого песка для иммобилизации реагента Metosol при порозности слоя $\epsilon \approx 0,4$ равняется $V_{crys} = V_{reag}/\epsilon = 4/0,4 = 10 \text{ м}^3$. Продолжительность цикла сорбции при заданной скорости фильтрации обусловлена достижением ПДОЕ и составляет 40 ч. По окончании цикла сорбции фильтр 1 выводят на операции взрыхления загрузки и десорбции, а на сорбцию подключают фильтр 5 (IV ступень). Исходный раствор на сорбцию подают на фильтр 2 (I ступень). По истечении очередных 10 ч сорбции на десорбцию выводят фильтр 2 и в каскад подключают регенерированный фильтр 1 (IV ступень).

Предлагаемый режим сорбции обеспечивает максимальное насыщение индием реагента Metosol и практически полное извлечение металла из производственных растворов.

Взрыхление, регенерация и отмывка ионита. По окончании сорбции индия осуществляют взрыхление ионита деионизированной водой, которую подают в аппарат по направлению снизу вверх в количестве 6 м^3 в течение 1,5 ч. После взрыхления ионита проводят десорбцию индия с одновременной регенерацией реагента Metosol в Н-форму рабочим раствором элюента ($\sim 180 \text{ г/дм}^3 \text{ HCl}$, $V_{sol} = 4 \text{ м}^3$) со скоростью $u_{sol}/V_{reag} = 0,5 \text{ ч}^{-1}$. Товарную фракцию элюата, содержащего 4–5 $\text{г/дм}^3 \text{ In}$, направляют на получение первичного индиевого концентрата.

После десорбции и регенерации ионита проводят его отмывку от кислоты деионизированной водой (4 м^3) со скоростью $u_{sol}/V_{reag} = 0,5 \text{ ч}^{-1}$. Первые 2 м^3 образующихся отмывочных вод используют для приготовления рабочего раствора элюента, остальной объем направляют на станцию нейтрализации.

Материальный баланс процесса извлечения индия составлен при условии, что потери используемых реагентов и извлекаемого металла не превысили 0,1 % от общего количества, и поэтому ими можно пренебречь (табл. 2). Обратные растворы при оценке распределения индия не учитывались.

Заключение

В ходе проведенных исследований установлено следующее. Из поликомпонентных растворов ионы железа (II) и цинка не сорбируются в динамическом режиме (в отличие от статического) на монтмориллоните, модифицированном ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой (реагент Metosol), поскольку вытесняются ионами индия, вероятно образующего хелатные соединения с ионогенными группами D2ЕНРА.

С ростом скорости пропускания раствора через колонку «проскок» ионов индия в фильтрат наступает при меньшем объеме фильтрата, увеличивается ширина хроматографического фронта, снижаются полная динамическая обменная емкость и степень использования слоя ионита.

По мере увеличения температуры элюента уменьшается ширина хроматографического фронта, возрастают полная динамическая обменная емкость и степень использования слоя ионита.

Технологическая схема переработки растворов выщелачивания вельц-оксида цинкового производства предусматривает 4-ступенчатую последовательную сорбцию индия на реагенте Metosol из растворов выщелачивания вельц-оксида производства цинка с температурой 328 К, подаваемого с удельной объемной скоростью 1 ч^{-1} в течение 40 ч, что обеспечивает достижение ПДОЕ $\sim 50 \text{ мг/г}$ реагента и практически полное извлечение ионов металла из жидкой фазы.

Литература

1. *Abkhoshk E., Jorjani E., Al-Harashsheh M.S.* Review of the hydrometallurgical processing of non-sulfide zinc ores // Hydrometallurgy. 2014. Vol. 149. P. 153–167.
2. *Mikhlin Y., Vorobyev S., Romanchenko A.* Ultrafine particles derived from mineral processing: A case study of the Pb–Zn sulfide ore with emphasis on lead-bearing colloids // Chemosphere. 2016. Vol. 147. P. 60–66.
3. *Shang Yanbo, Tan Xin.* Study of new process technology for low-grade refractory zinc oxide ore // Proc. Environment. Sci. 2016. Vol. 31. P. 195–203.
4. *Кунеева Р.Д.* Состояние и перспективы переработки свинцово-цинковых руд // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2009. Т. 15. No. 12. С. 456–460.
5. *Абрамов А.А.* Технология обогащения окисленных и смешанных руд цветных металлов. М.: Недра, 1986.

6. Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Свинцовые и цинковые руды. М.: ФГУ ГКЗ, 2007.
7. *Jianguang H., Bin C., Gongjian L.* Material, energy and spatial fields for metallogenic prediction: Theory and practice: An example: Limu Sn polymetallic crisis mines // *Mining Sci. Technol. (China)*. 2011. Vol. 21. Iss. 1. P. 107—116.
8. *Fernie W.T.* Metals — the nobler // *Precious stones. For curative wear, and other remedial uses: Likewise the nobler metals*. 2013. P. 357—475.
9. *Нукулин Н.Н.* Распределение индия, ниобия, скандия в касситеритах Хинганского месторождения // *Вест. ЛГУ*. 1967. No. 6. С. 81—87.
10. *Nusen S., Chairuangsi T., Zhu Z.* Recovery of indium and gallium from synthetic leach solution of zinc refinery residues using synergistic solvent extraction with LIX 63 and Versatic 10 acid // *Hydrometallurgy*. 2016. Vol. 160. P. 137—146.
11. *Yang J., Retegan T., Steenari B.-M.* Recovery of indium and yttrium from flat panel display waste using solvent extraction // *Separat. Purificat. Technol.* 2016. Vol. 166. P. 117—124.
12. *Xingbin Li, Zhigan Deng, Cunxiong Li.* Direct solvent extraction of indium from a zinc residue reductive leach solution by D2EHPA // *Hydrometallurgy*. 2015. Vol. 156. P. 1—5.
13. *Ghorbani M., Nowee S. M., Ramezani N.* A new nano-structured material amino functionalized mesoporous silica synthesized via co-condensation method for Pb(II) and Ni(II) ion sorption from aqueous solution // *Hydrometallurgy*. 2016. Vol. 161. P. 117—126.
14. *Grailot A., Bouyer D., Monge S.* Removal of nickel ions from aqueous solution by low energy-consuming sorption process involving thermosensitive copolymers with phosphonic acid groups // *J. Hazard. Mater.* 2013. Vol. 244—245. P. 507—515.
15. *Dubenskiy A.S., Seregina I.F., Blinnikova Z.K.* Investigation of the new sorption preconcentration systems for determination of noble metals in rocks by inductively coupled plasma—mass spectrometry // *Talanta*. 2016. Vol. 153. P. 240—246.
16. *Wronski G., Debczak A., Hubicki Z.* Application of the FT-IR/PAS method in comparison of Ga(III) and In(III) sorption on lewattit OC-1026 and amberlite XAD-7 impregnated D2EHPA // *Acta. Phys. Polon. A*. 2009. Vol. 116. No. 3. P. 435—437.
17. *Liu J.S., Chen H., Chen X.Y.* Extraction and separation of In(III), Ga(III) and Zn(II) from sulfate solution using extraction resin // *Hydrometallurgy*. 2006. Vol. 82. P. 137—143.
18. *Fortes M.C.B., Martins A.H., Benedetto J.S.* Indium adsorption onto ion exchange polymeric resins // *Miner. Eng.* 2003. Vol. 16. P. 659—663.
19. *Аэров М.Э., Тодес О.М., Наринский Д.А.* Аппараты со стационарным зернистым слоем. Л.: Химия, 1979.
20. *Тикунова И.В., Дробницкая Н.В., Артеменко А.И.* Справочное руководство по аналитической химии и физико-химическим методам анализа: Учеб. пос. М.: Высш. шк., 2009.
21. *Ганебных Е.В., Свиридов А.В., Мальцев Г.И.* Извлечение цинка из растворов высокодисперсными модифицированными алюмосиликатами // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2015. Т. 23. No. 1. С. 89—95.
22. *Свиридов А.В., Ганебных Е.В., Мальцев Г.И., Тимофеев К.Л.* Очистка промышленных стоков алюмосиликатными сорбентами // *Цв. металлы*. 2015. No. 12. С. 42—46.
23. *Радионон Б., Мальцев Г.* Индий в водных растворах. Saarbrücken: LAP LAMBERT Acad. Publ. Gmbx & Co. KG, 2014.
24. *Тимофеев К.Л., Усольцев А.В., Мальцев Г.И., Тутубалина И.Л.* Сорбция индия, железа и цинка из многокомпонентных систем на аминокислотных смолах // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2015. Т. 23. No. 3. С. 273—278.

References

1. *Abkhoshk E., Jorjani E., Al-Harashsheh M.S.* Review of the hydrometallurgical processing of non-sulfide zinc ores. *Hydrometallurgy*. 2014. Vol. 149. P. 153—167.
2. *Mikhlin Y., Vorobyev S., Romanchenko A.* Ultrafine particles derived from mineral processing: A case study of the Pb—Zn sulfide ore with emphasis on lead-bearing colloids. *Chemosphere*. 2016. Vol. 147. P. 60—66.
3. *Shang Yanbo, Tan Xin.* Study of new process technology for low-grade refractory zinc oxide ore. *Proc. Environment. Sci.* 2016. Vol. 31. P. 195—203.
4. *Kupeeva R.D.* Sostojanie i perspektivy pererabotki svincovo-cinkovyh rud [The state and prospects of processing of lead-zinc ores]. *Gornyy informacionno-analiticheskiy byulleten' (nauchno-tehnicheskij zhurnal)*. 2009. Vol. 15. No. 12. P. 456—460.
5. *Abramov A.A.* Tehnologija obogashhenija okislennyh i smeshannyh rud cvetnyh metallov [The technology of enrichment of oxidized and mixed ores of non-ferrous metals]. Moscow: Nedra, 1986.
6. Metodicheskie rekomendacii po primeneniju Klassifikacii zapasov mestorozhdenij i prognoznnyh resursov tverdyh poleznyh iskopaemyh. Svincovyje i cinkovyje rudy [Methodical recommendations on application of Classification of reserves of mineral deposits and forecasted resources of solid useful minerals. Lead and zinc ores].

- cation of reserves and prognostic resources of solid minerals. Lead and zinc ore]. Moscow: FGU GKZ, 2007.
7. *Jianguang H., Bin C., Gongjian L.* Material, energy and spatial fields for metallogenic prediction: Theory and practice: An example: Limu Sn polymetallic crisis mines. *Mining Sci. Technol. (China)*. 2011. Vol. 21. Iss. 1. P. 107–116.
8. *Fernie W.T.* Metals — the nobler. Precious stones. For curative wear, and other remedial uses: *Likewise the nobler metals*. 2013. P. 357–475.
9. *Nikulin N.N.* Raspreделение indija, niobija, skandija v kassiteritah Hinganskogo mestorozhdenija [The distribution of indium, niobium, scandium in deposits of cassiterite Khingan]. *Vestnik LGU*. 1967. No. 6. P. 81–87.
10. *Nusen S., Chairuangsi T., Zhu Z.* Recovery of indium and gallium from synthetic leach solution of zinc refinery residues using synergistic solvent extraction with LIX 63 and Versatic 10 acid. *Hydrometallurgy*. 2016. Vol. 160. P. 137–146.
11. *Yang J., Retegan T., Steenari B.-M.* Recovery of indium and yttrium from flat panel display waste using solvent extraction. *Separat. Purificat. Technol.* 2016. Vol. 166. P. 117–124.
12. *Xingbin Li, Zhigan Deng, Cunxiong Li.* Direct solvent extraction of indium from a zinc residue reductive leach solution by D2EHPA. *Hydrometallurgy*. 2015. Vol. 156. P. 1–5.
13. *Ghorbani M., Nowee S. M., Ramezani N.* A new nano-structured material amino functionalized mesoporous silica synthesized via co-condensation method for Pb(II) and Ni(II) ion sorption from aqueous solution. *Hydrometallurgy*. 2016. Vol. 161. P. 117–126.
14. *Graillot A., Bouyer D., Monge S.* Removal of nickel ions from aqueous solution by low energy-consuming sorption process involving thermosensitive copolymers with phosphonic acid groups. *J. Hazard. Mater.* 2013. Vol. 244–245. P. 507–515.
15. *Dubenskiy A.S., Seregina I.F., Blinnikova Z.K.* Investigation of the new sorption preconcentration systems for determination of noble metals in rocks by inductively coupled plasma—mass spectrometry. *Talanta*. 2016. Vol. 153. P. 240–246.
16. *Wronski G., Debczak A., Hubicki Z.* Application of the FT-IR/PAS method in comparison of Ga(III) and In(III) sorption on lewattit OC-1026 and amberlite XAD-7 impregnated D2EHPA. *Acta. Phys. Polon. A*. 2009. Vol. 116. No. 3. P. 435–437.
17. *Liu J.S., Chen H., Chen X.Y.* Extraction and separation of In(III), Ga(III) and Zn(II) from sulfate solution using extraction resin. *Hydrometallurgy*. 2006. Vol. 82. P. 137–143.
18. *Fortes M.C.B., Martins A.H., Benedetto J.S.* Indium adsorption onto ion exchange polymeric resins. *Miner. Eng.* 2003. Vol. 16. P. 659–663.
19. *Ajerov M.Je., Todes O.M., Narinskij D.A.* Apparaty so stacionarnym zernistym sloem [Apparatus with stationary granular layer]. Leningrad: Khimija, 1979.
20. *Tikunova I.V., Drobnickaja N.V., Artemenko A.I.* Spravochnoe rukovodstvo po analiticheskoj khimii i fiziko-khimicheskim metodam analiza: Uchebnoe posobie [Reference manual for analytical chemistry and physicochemical methods of analysis: A tutorial]. Moscow: Vysshaja shkola, 2009.
21. *Ganebnyh E.V., Sviridov A.V., Mal'cev G.I.* Izvlechenie cinka iz rastvorov vysokodispersnymi modificirovannymi aljunosilikatami [The extraction of zinc from solutions of highly dispersed modified aluminosilicates]. *Khimija v interesah ustojchivogo razvitiya*. 2015. Vol. 23. No. 1. P. 89–95.
22. *Sviridov A.V., Ganebnyh E.V., Mal'cev G.I., Timofeev K.L.* Ochistka promyshlennykh stokov aljunosilikatnymi sorbentami [Treatment of industrial waste water with aluminosilicate sorbents]. *Tsvetnye metall*. 2015. No. 12. P. 42–46.
23. *Radionov B., Mal'cev G.* Indij v vodnykh rastvorah [Indium in aqueous solutions]. Saarbrücken: LAP LAMBERT Acad. Publ. GmbH & Co. KG, 2014.
24. *Timofeev K.L., Usol'cev A.V., Mal'cev G.I., Tutubalina I.L.* Sorbcija indija, zheleza i cinka iz mnogokomponentnykh sistem na aminofosfonovykh smolah [Sorption of India, iron and zinc from multicomponent systems on aminophosphonic resins]. *Khimija v interesah ustojchivogo razvitiya*. 2015. Vol. 23. No. 3. P. 273–278.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ОТЛИВОК ИЗ СПЛАВА СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

© 2017 г. **Р.К. Мысик, С.П. Павлинич, Б.А. Кулаков, С.В. Бакерин, С.В. Брусницын, А.В. Сулицин**

Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ), г. Екатеринбург
Уфимский государственный авиационный технический университет (УГАТУ)
Южно-Уральский государственный университет (ЮУрГУ)
(национальный исследовательский университет), г. Челябинск

Статья поступила в редакцию 26.06.16 г., доработана и подписана в печать 08.08.16 г.

В ходе работы проведены опытные плавки интерметаллидного титанового сплава в вакуумной индукционной плавильной установке с «холодным тиглем» и изготовлены лопатки газотурбинного двигателя методом литья по выплавляемым моделям в центробежном поле. Изучена структура исходной шихтовой заготовки для выплавки интерметаллидного титанового сплава. Проанализирован ее химический состав. Представлены технологические параметры литья и результаты металлографического анализа полученных лопаток. Установлено, что структура литой лопатки имеет пластинчатое строение и состоит из фаз γ и α_2 . Приведены результаты испытания механических свойств. Установлено, что предел прочности при растяжении $\sigma_b = 765$ МПа, предел текучести $\sigma_T = 726,5$ МПа, относительное удлинение $\delta = 1,6$ %. Исследовано распределение напряжений на пере лопатки и построены эпюры их распределения. Проведены испытания образцов лопаток на длительную прочность ($t = 650$ °C, $\tau = 500$ ч), усталостную прочность и ударную вязкость.

Ключевые слова: интерметаллидный титановый сплав, центробежное литье, турбинная лопатка, структура, усталостная прочность, длительная прочность, ударная вязкость.

Мысик Р.К. — докт. техн. наук, профессор кафедры «Литейное производство и упрочняющие технологии» УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: kafedralp@mail.ru.

Брусницын С.В. — докт. техн. наук, профессор той же кафедры УрФУ.

Сулицин А.В. — канд. техн. наук, доцент той же кафедры УрФУ.

Павлинич С.П. — докт. техн. наук, зав. кафедрой «Машины и технологии литейного производства» УГАТУ (450000, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. К. Маркса, 12). E-mail: kmitlp@mail.ru.

Бакерин С.В. — канд. техн. наук, доцент той же кафедры УГАТУ. E-mail: bakerin@mail.ru.

Кулаков Б.А. — докт. техн. наук, зав. кафедрой «Металлургия и литейное производство» ЮУрГУ (454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76). E-mail: kul@lit.susu.ac.ru.

Для цитирования: Мысик Р.К., Павлинич С.П., Кулаков Б.А., Бакерин С.В., Брусницын С.В., Сулицин А.В. Исследование эксплуатационных свойств отливок из сплава специального назначения // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 2. С. 51–58. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-2-51-58.

Mysik R.K., Pavlinich S.P., Kulakov B.A., Bakerin S.V., Brusnitsyn S.V., Sulitsin A.V.

Investigation of operational characteristics of special-purpose alloy castings

The article reviews the experimental melting of an intermetallic titanium alloy in a vacuum induction melting unit equipped with a «cold crucible» and manufacturing of gas turbine engine blades by investment casting in a centrifugal field. It studies the structure of the initial charge blank intended for melting the intermetallic titanium alloy, and analyzes its chemical composition. The article presents the casting process parameters and results of the metallographic analysis of manufactured blades. It was found that the structure of the cast blade is lamellar and consists of phases γ and α_2 . The article provides the mechanical test results. It was found that the ultimate tensile strength was $\sigma_b = 765$ MPa, the yield point was $\sigma_T = 726,5$ MPa, the relative elongation was $\delta = 1,6$ %. The article studies the stress distribution along the blade feather and constructs distribution diagrams. Blade samples were tested for long-term strength ($t = 650$ °C, $\tau = 500$ h), fatigue strength, and impact strength.

Keywords: intermetallic titanium alloy, centrifugal casting, turbine blade, structure, fatigue strength, long-term strength, impact strength.

Mysik R.K. — Dr. Sci. (Tech.), Professor of Department «Foundry engineering and strengthening technology», Urals Federal University (UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: kafedralp@mail.ru.

Brusnitsyn S.V. — Dr. Sci. (Tech.), Professor of the same Department, UrFU.

Sulitsin A.V. — Cand. Sci. (Tech.), Associate professor of the same Department, UrFU.

Pavlinich S.P. — Dr. Sci. (Tech.), Head of Department «Machines and technologies of foundry production», Ufa State Aviation Technical University (USATU) (450000, Bashkortostan, Ufa, K. Marksa str., 12). E-mail: kmitlp@mail.ru.

Bakerin S.V. — Cand. Sci. (Tech.), Associate professor of the same Department, USATU. E-mail: bakerin@mail.ru.

Kulakov B.A. — Dr. Sci. (Tech.), Head of Department «Metallurgy and foundry engineering» of South Ural State University (National Research University) (454080, Chelyabinsk, Lenina str., 76). E-mail: kul@lit.susu.ac.ru.

Citation: Mysik R.K., Pavlinich S.P., Kulakov B.A., Bakerin S.V., Brusnitsyn S.V., Sulitsin A.V. Issledovanie ekspluatatsionnykh svoystv otlivok iz splava spetsial'nogo naznacheniya. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 2. P. 51–58.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-2-51-58.

Введение

Постоянно растущий интерес к интерметаллидным сплавам обусловлен рядом причин. Прежде всего, это высокая прочность, которая не деградирует с возрастанием температуры, низкая плотность интерметаллидов на основе Al и Ti, которая приводит к высокому отношению прочность/плотность, а также высокая стойкость к окислению и низкая степень крипа (ползучести), рекристаллизации и коррозии [1–6].

Краткий обзор исследований интерметаллидов, являющихся основой высокотемпературных конструкционных материалов, проведен авторами [7]. Широкое применение этих сплавов сдерживают недостаточные значения пластичности и вязкости. Кроме того, в работах [8–10] указывается, что свойства интерметаллидов действительно уникальные, и их нельзя предсказать исходя из свойств и параметров исходных материалов. И наконец, успешное применение интерметаллидов в качестве жаропрочных материалов в значительной степени зависит от способа получения изделий из них.

В последние годы основные усилия исследователей в области интерметаллидных сплавов на основе TiAl были направлены на повышение пластичности, сопротивления ползучести за счет легирования, а также на создание и выбор наиболее рациональной технологии производства. Учитывая низкую пластичность γ -сплавов при комнатной температуре и сложность их механической обработки для получения деталей сложной формы, внимание ученых было обращено на сравнение двух технологий изготовления деталей: деформацию и фасонное литье [11]. Известно, что пластинчатые структуры в интерметаллидных титановых сплавах формируются при фасонном литье, обработке давлением или термической обработке в β -области.

Результаты сравнения двух схем производства деталей свидетельствуют, что предпочтение сле-

дует отдать второму варианту (фасонному литью) благодаря значительным преимуществам по вязкости разрушения (трещиностойчивости) и сопротивлению ползучести. По своим характеристикам γ -сплавы позволяют применять их при высоких температурах ($\sim 750\div 900$ °C) при производстве литых деталей газотурбинных двигателей (ГТД) из сплавов с пластичностью 0,8–1,5 % при комнатной температуре. Следует отметить и о снижении стоимости деталей, например тонкостенных колес турбонагнетателя и лопаток турбины, так как исключается сложная механическая обработка.

Перспективной технологией изготовления деталей из интерметаллидных титановых сплавов является центробежное литье в керамическую форму в среде высокочистого инертного газа или вакуума. Совокупность новых технологических решений в области плавки и литья этих материалов создает принципиально новые возможности перехода на производство точных фасонных отливок для изготовления высоконагруженных деталей и узлов авиакосмической техники.

Целью настоящей работы являлось изучение эксплуатационных свойств лопаток компрессора высокого давления газотурбинного двигателя из интерметаллидного титанового сплава, изготовленных литьем по выплавляемым моделям в центробежном поле.

Материалы и методика эксперимента

В литейном цехе ПАО «Уфимское моторостроительное производственное объединение» на установке Consarc были проведены опытные плавки интерметаллидного титанового сплава и залиты формы, изготовленные на низкокремнеземистом гидролизованном этилсиликатном связующем (12 % SiO₂) с нитратом алюминия на электрокорундовом наполнителе с добавками алюминиево-

го порошка АСД-4 [12–14]. В качестве шихтового материала для плавки указанного материала и изготовления из него лопаток компрессора высокого давления (КВД) использовались заготовки круглого сечения диаметром 55–60 мм и высотой 190–300 мм из сплава марки ТМВ-В1. Химический состав заготовок (табл. 1) определялся при помощи спектрального прибора Spectrolab S.

Металлографический анализ шихтовой заготовки показал, что она имеет lamellarную структуру со средним линейным размером пластин на глубине 140–160 мкм, в поверхностной зоне — 60–80 мкм (рис. 1) [15].

Температура расплава в тигле определялась с помощью ИК-спектрометра и составляла 1680 °С, температура нагрева формы — 700 °С, частота вращения формы — 400 об/мин, вакуум — 55 мбар, натекание — 0,03 мбар, давление аргона — 2,0 мбар, время заливки — 2,5 с. Подача аргона при плавке происходила при достижении температуры шихты в тигле 700–800 °С и его давлении 1–2 мм рт. ст. В результате была получена литая лопатка КВД, представленная на рис. 2.

Отлитые лопатки подвергались высокотемпературной газостатической обработке при $t = 1250$ °С и $P = 170$ МПа, время выдержки $\tau = 4$ ч. Далее они

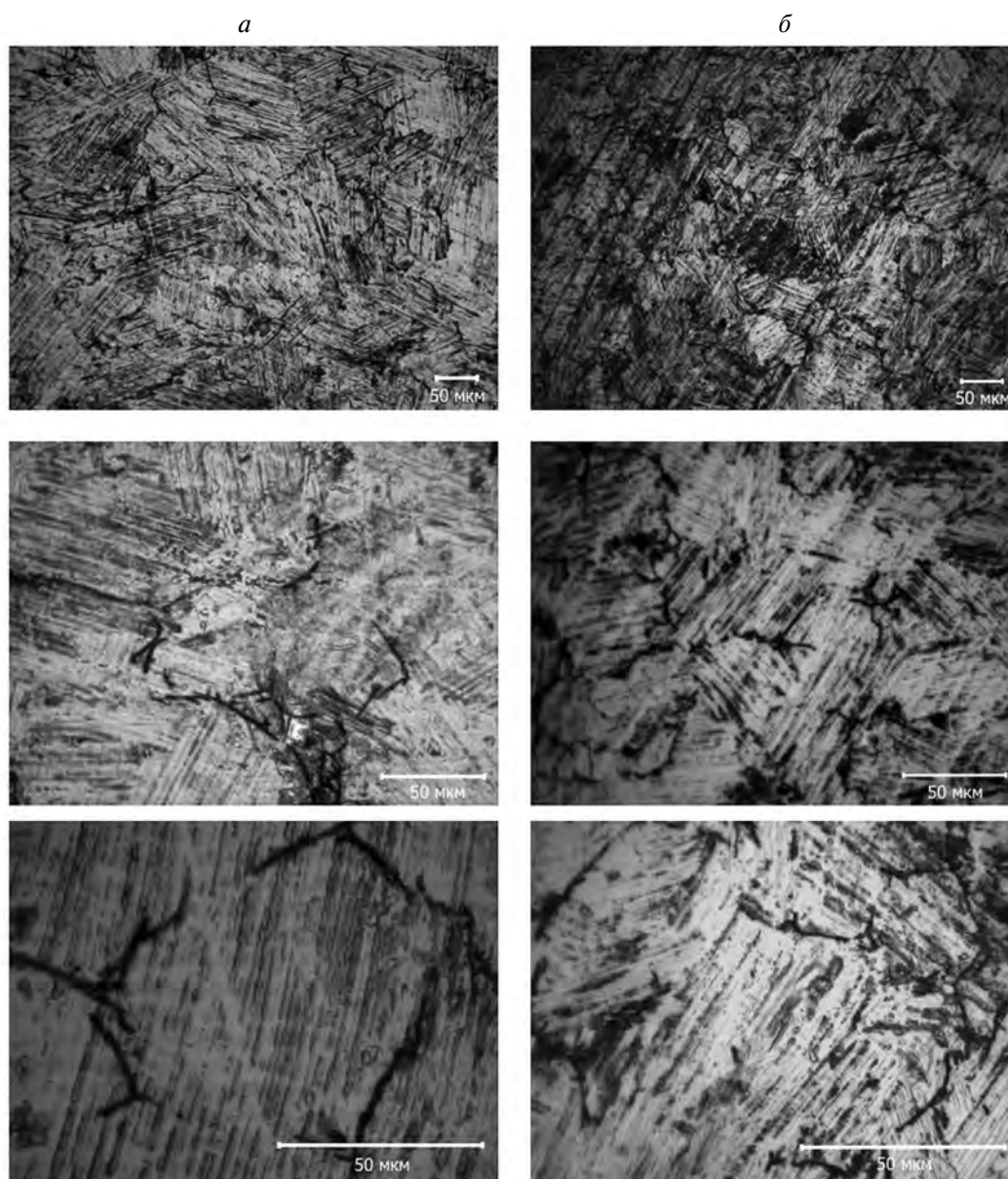


Рис. 1. Микроструктура шихтовой заготовки интерметаллидного титанового сплава
а — центр заготовки; *б* — поверхностная зона

Таблица 1
Химический состав*
интерметаллидного титанового сплава TNM-B1

Номер пробы	Ti	Al	Nb	Mo	V
1	60,07	28,6	9,0	2,3	0,03
	51,46	43,48	3,97	0,98	0,11
2	59,676	28,6	9,3	2,4	0,024
	51,209	43,56	4,11	1,03	0,091
3	59,775	28,5	9,3	2,4	0,025
	51,325	43,43	4,12	1,03	0,095

* В числителе приведены данные в мас. %, в знаменателе — в ат. %.



Рис. 2. Литая лопатка компрессора высокого давления

охлаждались в газостате и подвергались старению при температуре 870 °С в течение 10 ч.

Полученные результаты и их обсуждение

При металлографическом исследовании травленных шлифов установлено, что структура сплава неоднородна в пере и замке лопатки. В пере наблюдается значительная степень разориентировки пластин γ -фазы, обусловленная более высокой скоростью кристаллизации, чем в замке. Средний размер колоний пластин равен 20—70 мкм. В струк-

Таблица 2
Условия испытаний лопатки КВД
на усталостную прочность

№ обр. лопатки	Напряжение σ , МПа	Частота f , Гц		Число наработанных циклов $N \cdot 10^{-7}$
		Начало	Конец	
1	310	841	841	2
2	310	839	839	2
3	350	849	849	2
4	350	821	821	2

туре имеется группа «островков» неправильной формы с размерами, значительно превышающими междендритные прослойки. При большом увеличении хорошо видно пластинчатое строение такого «островка» (рис. 3). Наблюдается неравновесная гетерофазная структура, состоящая из отдельных областей γ - и α_2 -фаз. Высокая скорость кристаллизации не позволяет получить полное упорядочение и достичь той морфологии гетерофазной структуры, которая формируется в случае равновесной фазовой диаграммы системы Ti—Al.

Результаты рентгеноструктурного фазового анализа свидетельствуют о том, что в сплаве присутствуют γ - и α_2 -фазы, а также большое число интерференционных линий упорядоченной β -фазы с ОЦК-решеткой. Кроме того, был проведен анализ тонкой структуры сплава в литом состоянии с использованием растрового электронного микроскопа. Микроструктура образца лопатки в обратнорассеянных электронах приведена на рис. 4.

На следующем этапе был выполнен комплекс исследований механических свойств лопатки КВД. Результаты испытаний на усталостную прочность образцов показали (табл. 2), что ни один из них не разрушился.

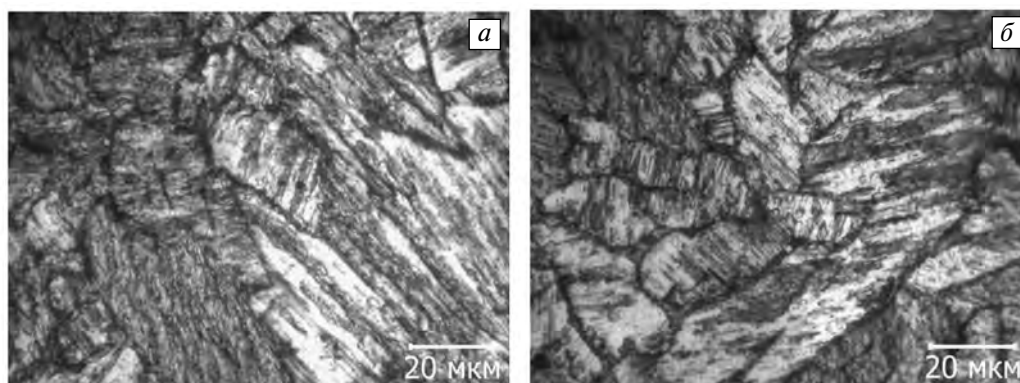


Рис. 3. Микроструктура интерметаллидного титанового сплава в литом состоянии
а — замок лопатки; б — перо лопатки

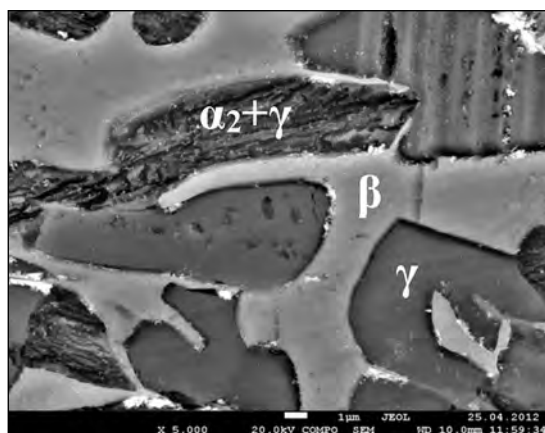


Рис. 4. Микроструктура лопатки из сплава марки TNM-B1 в обратнорассеянных электронах

Известно, что в исследовательской практике при работе с жаропрочными сплавами для производства лопаток ГТД чаще всего изучают предел выносливости на базе $N = 2 \cdot 10^7$ циклов [16, 17]. За критерий разрушения лопатки принимается изменение частоты колебаний (f) на 1–10 % в зависимости от условий эксперимента, которое не должно превышать принятую допустимую величину. Результаты испытания на усталостную прочность показали, что лопатки из интерметаллидного титанового сплава их выдержали. Далее эксперименты были продолжены со ступенчато возрастающей нагрузкой с шагом 40 МПа с целью доведения трех исследуемых образцов лопаток до разрушения (табл. 3).

Установлено, что усталостное разрушение литых лопаток КВД происходит при $\sigma = 390\text{--}430$ МПа и связано, как правило, с влиянием таких статистических факторов, как несовершенство структуры на атомном уровне, а также наличие макро- и микродефектов.

С целью исследования распределения напряжений на пере лопатки и построения соответствующих эпюр проведено препарирование образца лопатки тензодатчиками. Эксперименты осуществляли тензорезисторами с базой не более 5 мм, наклеиваемыми вдоль входной и выходной кромок со стороны корыта и вдоль спинки лопатки в местах наибольших толщин профиля (рис. 5).

По средним значениям относительных напряжений ($\sigma_{\text{отн}} = \sigma_i / \sigma_{\text{max}}$) по длине лопатки построен график их распределения (рис. 6). Видно, что максимальный уровень напряжений достигается на спинке лопатки в месте наклейки тензорезистора 11.

Таблица 3

Условия и результаты испытания лопаток КВД на усталостную прочность при ступенчато возрастающей нагрузке

№ обр. лопатки	σ , МПа	f , Гц		$N \cdot 10^{-6}$	Результаты испытаний
		Начало	Конец		
1	350	841	840	2,0	Не разрушился
	390	838	—	1,5	Разрушился на расстоянии 3–6 мм от полки замка
2	350	849	849	2,0	Не разрушился
	390	849	849	2,0	Не разрушился
	430	849	—	0,76	Разрушился на расстоянии 40–43 мм от полки замка
3	390	821	821	2,0	Не разрушился
	430	821	—	0,34	Разрушился на расстоянии 3–6 мм от полки замка

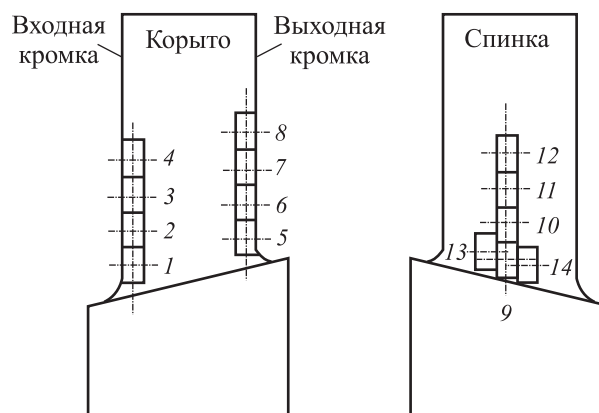


Рис. 5. Схема расположения тензорезисторов 1–14, наклеиваемых вдоль входной и выходной кромок со стороны корыта и вдоль спинки лопатки

Исследование частот собственных колебаний лопатки методом песочных фигур проводилось на электродинамическом вибростенде при комнатной температуре. Лопатка устанавливалась в универсальном зажиме. Полученные в ходе исследования результаты представлены на рис. 7. Согласно им фигура a соответствует основной форме колебаний в диапазоне частот 770–782 Гц.

Испытания на длительную прочность проводили по ГОСТ 10145-81 на образцах, вырезанных

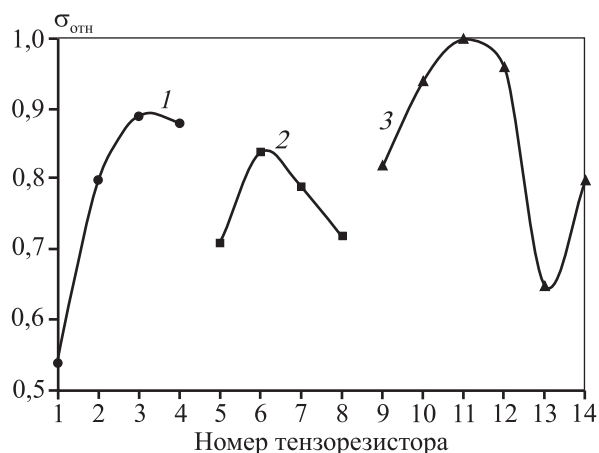


Рис. 6. Распределение относительных напряжений по длине лопатки

1 – входная кромка, 2 – выходная кромка, 3 – спинка

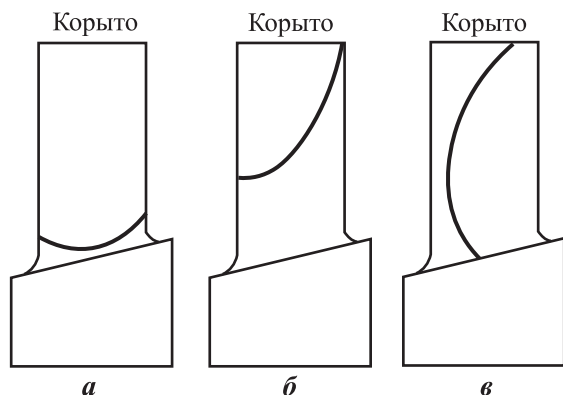


Рис. 7. Результаты исследования частоты собственных колебаний лопатки методом «песочных фигур»

Фигура а – $f = 770$ Гц, б – 1200 Гц, в – 2380 Гц

из прилитых к литниково-питающей системе лопаток КВД, прошедших термообработку по режиму ТО 5: высокотемпературная газостатическая обработка при $t = 1250$ °С; $P = 170$ МПа; $\tau = 4$ ч; охлаждение в газостате; старение при $t = 870$ °С в течение 10 ч.

Литые образцы предварительно подвергались рентгеновскому контролю и были признаны годными. Эксперименты осуществлялись на испытательной машине производства ФГУП «ВИАМ» модели ВП8 по ГОСТ 10145-81 при температуре 650 °С под нагрузкой 230 МПа. В течение 168 ч образец не разорвался. После ступенчатого повышения нагрузки через каждые 24 ч (суммарное время выдержки — 500 ч) до 630 МПа (табл. 4) образец разорвался. При этом относительное удлинение составило 4,0 %, относительное сужение — 5,2 %.

Таблица 4

Условия испытаний на длительную прочность интерметаллидного титанового сплава

t , °С	σ , МПа	τ , ч
650	230	168
650	250	24
650	270	24
650	300	24
650	330	24
650	360	24
650	390	24
650	420	24
650	450	24
650	480	24
650	510	24
650	540	24
650	570	24
650	600	24
650	630	20

Определение ударной вязкости образцов осуществлялось на маятниковом копре мод. 2130 КМ-0,3 по ГОСТ 9454-78. Величина КСУ составила 1–2 Дж/см². Испытания образцов на растяжение проводились по ОСТ 1.90011-70 на испытательной машине Р-5 при комнатной температуре. Получены следующие показатели: предел прочности при растяжении $\sigma_b = 765$ МПа; предел текучести $\sigma_T = 726,5$ МПа; относительное удлинение $\delta = 1,6$ %; относительное сужение $\psi = 0,5$ %.

Отметим, что все эти данные по механическим свойствам лопаток согласуются с ранее полученными результатами, представленными в работах [18–20].

Заключение

Перспективной технологией изготовления деталей из интерметаллидного титанового сплава является центробежное литье в керамическую форму в среде инертного газа. Представлены технологические параметры изготовления лопатки КВД, результаты металлографического анализа и испытания механических свойств. Проведены испытания отлитых лопаток на усталостную прочность, которые показали, что они разрушились при $\sigma = 390\div 430$ МПа.

Построение эпюр распределения напряжений выполнено препарированием исследуемых образцов тензорезисторами. Показано, что максимальный уровень напряжений достигается на спинке лопатки. Определены механические свойства образцов: $\sigma_B = 765$ МПа, $\sigma_T = 726,5$ МПа, $\delta = 1,6$ % и $\psi = 0,5$ %.

Кроме того, проведены испытания образцов на длительную прочность (суммарное время выдержки — 500 ч) и ударную вязкость, значения которой составили $KCU = 1 \div 2$ Дж/см².

Литература

1. *Varin R.A., Winnicka M.B.* Plasticity of structural intermetallic compounds // *Mater. Sci. Eng. A*. 1991. Vol. 137. No. C. P. 93—103.
2. *Mazdiyasni S., Miracle D.B., Dimiduk D.M., Mendiratta M.G., Subramanian P.R.* High temperature phase equilibria of the L12 composition in the AlTiNi, AlTiFe, and AlTiCu systems // *Scripta Metall.* 1989. Vol. 23. No. 3. P. 327—331.
3. *Suryanarayana C., Froes F.H.* The current status of titanium rapid solidification // *J. Metals*. 1990. Vol. 42. No. 3. P. 22—25.
4. *Dimiduk D.M.* Gamma titanium aluminide alloys — an assessment within the competition of aerospace structural materials // *Mater. Sci. Eng. A*. 1999. Vol. 263. No. 2. P. 281—288.
5. *Dimiduk D.M., Mendiratta M.G., Subramanian P.R.* Development approaches for advanced intermetallic materials — historical perspective and selected successes // *Proc. 1-st Int. Symp. on Structural Intermetallics*. Champion, PA, USA, 1993. P. 619—630.
6. *Yamaguchi M., Inui H.* TiAl compounds for structural applications // *Proc. 1-st Int. Symp. on Structural Intermetallics*. Champion, PA, USA, 1993. P. 127—142.
7. *Yamaguchi M., Umakoshi Y.* The deformation behavior of intermetallic superlattice compounds // *Progr. Mater. Sci.* 1990. Vol. 34. No. 1. P. 1—148.
8. *Гринберг Б.А., Иванов М.А.* Интерметаллиды Ni₃Al и TiAl: Микроструктура, деформационное поведение. Екатеринбург: УрО РАН, 2002.
9. *Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С.* Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: Справочник. М.: ВИЛС—МАТИ, 2009.
10. *Appel F., Paul J.D.H., Oehring M.* Gamma titanium aluminides alloys. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2011.
11. *Хаунтман Т., Биллхофер Г.* Титановые сплавы как перспективные материалы для изготовления литых деталей в авиамоторостроении // *Литейщик России*. 2011. No. 7. С. 5—8.
12. *Дубровин В.К.* Теоретические основы и технологии процессов формообразования на основе кремнеземистых и силикатных систем в точном литье: Дис. ... докт. техн. наук. Челябинск: ЮУрГУ, 2010.
13. *Pavlinich S.P., Bakerin S.V., Zaitsev M.V., Mysik R.K., Sulitsin A.V.* Investigation of thin-walled titanium aluminide lost-wax casting structure and properties // *Advanced Materials and Processing Technology — 2013: Mater. Int. XIV Russian-Chinese Symp. Proc.* Khabarovsk: Pacific National University, 2013. P. 235—238.
14. *Павлинич С.П., Бакерин С.В., Зайцев М.В., Мысик Р.К., Сулицин А.В.* Изготовление тонкостенных отливок из алюминида титана методом литья по выплавляемым моделям // *Тр. XI Съезда литейщиков России*. Нижний Тагил: Изд-во УВЗ, 2013. С. 319—322.
15. *Павлинич С.П., Бакерин С.В., Брусницын С.В., Сулицин А.В., Карпинский А.В.* Исследование структуры и свойств шихтовой заготовки для выплавки интерметаллидного сплава // *Литейщик России*. 2012. No. 2. С. 17—19.
16. *Методы испытания, контроля и исследования машиностроительных материалов: Спр. пос. / Под ред. А.Т. Туманова.* М.: Машиностроение, 1974.
17. *Каблов Е.Н.* Литые лопатки газотурбинных двигателей. М.: МИСиС, 2001.
18. *Имаев Р.М., Кайбышев О.А., Салищев Г.А.* Механические свойства мелкозернистого интерметаллида TiAl // *Физика металлов и металловедение*. 1991. No. 8. С. 179—197.
19. *Полькин И.С., Гребенюк О.Н., Саленков В.С.* Интерметаллиды на основе титана // *Технол. легких сплавов*. 2010. No. 2. С. 5—15.
20. *Мамонов А.М., Ильин А.А., Носов В.К.* Особенности и перспективы применения водородной технологии сплавов на основе Ti₃Al // *Авиационная пром-сть*. 2002. No. 2. С. 14—17.

References

1. *Varin R.A., Winnicka M.B.* Plasticity of structural intermetallic compounds. *Mater. Sci. Eng. A*. 1991. Vol. 137. No. C. P. 93—103.
2. *Mazdiyasni S., Miracle D.B., Dimiduk D.M., Mendiratta M.G., Subramanian P.R.* High temperature phase equilibria of the L12 composition in the AlTiNi, AlTiFe, and AlTiCu systems. *Scripta Metall.* 1989. Vol. 23. No. 3. P. 327—331.
3. *Suryanarayana C., Froes F.H.* The current status of tita-

- nium rapid solidification. *J. Metals*. 1990. Vol. 42. No. 3. P. 22—25.
4. Dimiduk D.M. Gamma titanium aluminide alloys — an assessment within the competition of aerospace structural materials. *Mater. Sci. Eng. A*. 1999. Vol. 263. No. 2. P. 281—288.
5. Dimiduk D.M., Mendiratta M.G., Subramanian P.R. Development approaches for advanced intermetallic materials — historical perspective and selected successes. In: *Proc. 1-st Int. Symp. on Structural Intermetallics*. Champion, PA, USA, 1993. P. 619—630.
6. Yamaguchi M., Inui H. TiAl compounds for structural applications. In: *Proc. 1-st Int. Symp. on Structural Intermetallics*. Champion, PA, USA, 1993. P. 127—142.
7. Yamaguchi M., Umakoshi Y. The deformation behavior of intermetallic superlattice compounds. *Progr. Mater. Sci.* 1990. Vol. 34. No. 1. P. 1—148.
8. Grinberg B.A., Ivanov M.A. Intermetallidy Ni_3Al i TiAl : Mikrostruktura, deformatsionnoe povedenie [Intermetallics Ni_3Al and TiAl : Microstructure, deformation behaviour]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2002.
9. Iliyn A.A., Kolachev B.A., Polkin I.S. Titanovye splavy. Sostav, struktura, svoistva: Spravochnik [Titanium alloys. Composition, structure, properties: Handbook]. Moscow: VILS—MATI, 2009.
10. Appel F., Paul J.D.H., Oehring M. Gamma titanium aluminides alloys. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2011.
11. Hauptman T., Billhofer G. Titanovye splavy kak perspektivnye materialy dlya izgotovleniya litykh detalei v aviamotorostroenii [Titanium alloys as perspective materials for cast aviation engines parts making]. *Liteishchik Rossii*. 2011. No. 7. P. 5—8.
12. Dubrovin V.K. Teoreticheskie osnovy i tekhnologii protsessov formoobrazovaniya na osnove kremnezemistykh i silikatnykh sistem v tochnom lit'e [Theoretical basics and technologies of forming processes on the basis of silica and silicate systems in precision casting]: Dis. Dr. Sci. (Tech.). Chelyabinsk: SUSU, 2010.
13. Pavlinich S.P., Bakerin S.V., Zaitsev M.V., Mysik R.K., Sulitsin A.V. Investigation of thin-walled titanium aluminide lost-wax casting structure and properties. In: *Advanced Materials and Processing Technology — 2013: Mater. Int. XIV Russian-Chinese Symp. Proc.* Khabarovsk: Pacific National University, 2013. P. 235—238.
14. Pavlinich S.P., Bakerin S.V., Zaitsev M.V., Mysik R.K., Sulitsin A.V. Izgotovlenie tonkostennykh otlivok iz alyumini-da titana metodom lit'ya po vyplavlyaemym modelyam [Lost-wax casting of titanium aluminide thin-walled castings]. In: *Proc. XI Russian forum of casters*. Nizhny Tagil: UVZ, 2013. P. 319—322.
15. Pavlinich S.P., Bakerin S.V., Brusnitsyn S.V., Sulitsin A.V., Karpinskiy A.V. Issledovanie struktury i svoistv shikhtovoi zagotovki dlya vyplavki intermetallidnogo splava [Investigation of structure and properties of rod-charge for intermetallic alloy melting]. *Liteishchik Rossii*. 2012. No. 2. P. 17—19.
16. Tumanov A.T. Ed. Metody ispytaniya, kontrolya i issledovaniya mashinostroitel'nykh materialov: Sprochnoe posobie [Methods of test, control and investigation of engineering materials: Handbook]. Moscow: Mashinostroyeniye, 1974.
17. Kablov E.N. Litye lopatki gazoturbinnnykh dvigatelei [Cast blades for gas-turbine engines]. Moscow: MISIS, 2001.
18. Imaev R.M., Kaibyshev O.A., Salishev G.A. Mekhanicheskie svoistva melkozernistogo intermetallida TiAl [Mechanical properties of fine-grained intermetallic TiAl]. *Fizika metallov i metallovedenie*. 1991. No. 8. P. 179—197.
19. Polkin I.S., Grebenuk O.N., Salenkov V.S. Intermetallidy na osnove titana [Titanium based intermetallics]. *Tekhnologiya legkikh splavov*. 2010. No. 2. P. 5—15.
20. Mamonov A.M., Iliyn A.A., Nosov V.K. Osobennosti i perspektivy primeneniya vodorodnoi tekhnologii splavov na osnove Ti_3Al [Features and perspectives of hydrogen technology application for Ti_3Al -based alloys]. *Aviatsionnaya promyshlennost'*. 2002. No. 2. P. 14—17.

БОРИРОВАНИЕ ТИТАНА ОТ4 ИЗ ПОРОШКОВЫХ НАСЫЩАЮЩИХ СРЕД

© 2017 г. С.Г. Иванов, М.А. Гурьев, М.В. Логинова, В.Б. Деев, А.М. Гурьев

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (АлтГТУ), г. Барнаул

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Уханьский текстильный университет, Китай

Статья поступила в редакцию 22.05.16 г., доработана 31.08.16 г., подписана в печать 05.09.16 г.

Рассмотрена возможность применения боридующих сред на основе карбида бора, содержащих дополнительно хром, титан и кремний, для диффузионного упрочнения титановых сплавов. Для сравнения проведено борирование в аморфном боре. Исследованы микроструктура, элементный и фазовый составы диффузионных покрытий на титановом сплаве ОТ4, полученных насыщением в порошковых средах. Получены упрочняющие боридные слои на титановом сплаве из насыщающих сред на основе аморфного бора и многокомпонентных смесей на основе карбида бора. Во всех случаях фазовый состав покрытия соответствует фазам TiB , Ti_2B_5 и Fe_2Ti . Выявлено, что в условиях твердофазного насыщения титана из порошковых смесей за счет процесса диффузии формируются покрытия толщиной от 30 до 150 мкм. Изучены температурно-временные условия образования боридных слоев на титане ОТ4 из порошковых насыщающих сред и установлены оптимальные режимы для формирования работоспособных боридных покрытий. Определен оптимальный температурный интервал для процессов химико-термического борирования титана (900–1150 °С) и время насыщения (от 2,5 до 5 ч). Установлена максимальная толщина работоспособного боридного покрытия на титановом сплаве ОТ4: от 180 мкм в случае насыщения из $B_{аморф}$ и до 240 мкм — для смеси 50%B₄C + 20%SiC + 25%CrB₂ + 5%NaCl при температуре 950 °С и времени насыщения 4 ч. При этом необходимо отметить, что наибольшей толщиной покрытия считалась та, которая сохраняется на поверхности упрочненного образца.

Ключевые слова: бор, титан, упрочнение, диффузия, химико-термическая обработка.

Иванов С.Г. — канд. техн. наук, инженер лаборатории СВС АлтГТУ (656038, г. Барнаул, пр-т Ленина, 46).
E-mail: serg225582@mail.ru.

Гурьев М.А. — канд. техн. наук, докторант той же лаборатории АлтГТУ. E-mail: gurievma@mail.ru

Логинова М.В. — канд. техн. наук, стар. науч. сотрудник той же лаборатории АлтГТУ. E-mail: logi_m@mail.ru.

Деев В.Б. — докт. техн. наук, проф. кафедры литейных технологий и художественной обработки материалов НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: deev.vb@mail.ru.

Гурьев А.М. — докт. техн. наук, профессор кафедры начертательной геометрии и графики АлтГТУ, профессор Уханьского текстильного университета (г. Ухань, КНР). E-mail: gurievam@mail.ru.

Для цитирования: Иванов С.Г., Гурьев М.А., Логинова М.В., Деев В.Б., Гурьев А.М. Борирование титана ОТ4 из порошковых насыщающих сред // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 2. С. 59–65.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-2-59-65.

Ivanov S.G., Guriev M.A., Loginova M.V., Deev V.B., Guriev A.M.

OT4 titanium boriding from powder saturating media

The paper considers the possibility of using boriding media based on boron carbide additionally containing chromium, titanium and silicon, for the diffusion hardening of titanium alloys. As a comparison, boriding is conducted in amorphous boron. The paper studies the microstructure, elemental and phase composition of OT4 titanium alloy diffusion coatings produced by saturation in powder media. Hardening boride layers based on titanium alloy are obtained from saturating media based on amorphous boron and multicomponent mixtures based on boron carbide. In all cases, coating phase composition corresponds to TiB , Ti_2B_5 and Fe_2Ti phases. It is found that 30 to 150 μm thick coatings are formed from powder mixtures by means of diffusion process in the conditions of solid-phase titanium saturation. The paper studies temperature-time conditions of OT4 titanium-based boride layer formation from powder saturating media, and determines optimum modes for functional boride coating formation. The optimum temperature range for the processes of thermochemical titanium borating (900–1150 °C) is determined along with saturation time (2.5 to 5 hours). The paper specifies the maximum thickness of a functional boride coating based on the OT4 titanium alloy: from 180 μm in case of saturation from B_{amorph} to 240 μm for a mixture of 50%B₄C + 20%SiC + 25%CrB₂ + 5%NaCl at 950 °C and a saturation time of 4 hours. It should be noted that the maximum coating thickness is the one retained on the surface of the hardened sample.

Keywords: boron, titanium, hardening, diffusion, thermochemical processing.

Ivanov S.G. — Cand. Sci. (Eng.), Senior engineer PSRL «SHS» Altai State Technical University named I.I. Polzunov (AltSTU) (656038, Russia, Barnaul, Lenin Ave., 46). E-mail: serg225582@mail.ru.

Guriev M.A. — Cand. Sci. (Eng.), Doctoral student PSRL «SHS» of AltSTU. E-mail: gurievma@mail.ru.

Loginova M.V. — Cand. Sci. (Eng.), Senior researche PSRL «SHS» of AltSTU. E-mail: logi_m@mail.ru.

Deev V.B. — Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Department «Foundry technology and art materials processing» of National Research Technological University «MISiS» (119049, Russia, Moscow, Leninsky prospect, 4). E-mail: deev.vb@mail.ru.

Guriev A.M. — Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Department «Descriptive geometry and graphics» of AltSTU, Prof. of Wuhan Textile University (Wuhan, China). E-mail: gurievam@mail.ru.

Citation: *Ivanov S.G., Guriev M.A., Loginova M.V., Deev V.B., Guriev A.M.* Borirovanie titana OT4 iz poroshkovykh nasyschayushchikh sred. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 2. P. 59–65.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-2-59-65.

Введение

Титановые сплавы находят широкое применение в химическом машиностроении благодаря пониженной массе, высоким прочности и коррозионной стойкости в агрессивных средах по сравнению со сталями. Однако в некоторых случаях помимо коррозионной стойкости необходимо наличие специальных свойств, например высоких тепло- и электропроводности, по которым титан уступает сталям. Наиболее перспективными материалами, имеющими высокие показатели твердости, коррозионной и износостойкости, тепло- и электропроводности, являются бориды титана. Так, электропроводность диборида титана более чем в 5 раз выше, чем чистого титана, а теплопроводность TiB_2 при $t > 600$ °C выше в 3–3,5 раза.

Традиционно применяемые способы получения боридов титана в отечественной промышленности и науке — плазменный синтез (ПС) [1–5] и химико-термическая обработка (ХТО) в расплавах с использованием электрического тока либо без него [6–16]. Каждый из них имеет недостатки: при ПС получение монокристаллического покрытия на титановых деталях невозможно, а при ХТО в расплавах возникают трудности с обработкой деталей сложной формы и последующей их отмычкой от остатков расплава. Кроме того, высокая активность титана требует применения защитных

сред для изоляции титановых заготовок от атмосферы в процессе получения покрытия. Наиболее перспективным способом является ХТО из порошковых сред [17–20], однако это направление исследований в отношении титана в России мало представлено, отечественных публикаций на эту тему обнаружить не удалось.

Целью работы являлись изучение возможности получения упрочняющих диффузионных покрытий на титановых сплавах из порошковых насыщающих сред, содержащих бор в качестве основного насыщающего элемента, а также проведение сравнительных исследований микроструктуры, элементного и фазового составов диффузионных боридных покрытий на титане марки OT4.

Материалы и методы исследований

Элементный состав титана OT4, приведенный в табл. 1, определяли при помощи оптико-эмиссионного анализатора G.N.R. Solaris CCD Plus (Италия).

Упрочнение образцов из титана марки OT4 размерами 10×20×5 мм вели в камерной печи типа СНОЛ, оснащенной ПИД-контроллером Термодат-16ЕЗ. В качестве насыщающей среды использовали самозащитные порошковые смеси на осно-

Таблица 1
Элементный состав титана OT4

Категория	Содержание, мас. %									
	Fe	C	Si	Mn	N	Ti	Al	Zr	O	H
Экспериментальные данные	0,17	0,04	0,12	1,63	0,02	93,60	4,28	0,09	0,04	—
Состав по ГОСТ 19807-91	до 0,3	до 0,1	до 0,15	0,8–2,0	до 0,05	91,60–95,70	3,5–5,0	до 0,3	до 0,15	до 0,012

ве карбида бора с добавлением диборида хрома и карбида кремния: $50\%B_4C + 20\%SiC + 25\%CrB_2 + 5\%NaCl$ [14, 15], а также аморфный бор марки А ($B_{аморф}$). Контейнер, в котором происходило насыщение титана из аморфного бора, изолировали от атмосферы при помощи самозащитной порошковой засыпки на основе карбида бора: $40\%B_4C + 40\%Na_2B_4O_7 + 16\%графит + 4\%NaF$.

Микроструктуру упрочненных изделий исследовали на поперечных шлифах при помощи инвертированного микроскопа Axio Observer Z1m («Carl Zeiss», Германия). Шлифовку и полировку осуществляли на автоматическом шлифовально-полировальном станке DIGIPREP, травление проводили реактивом Льюиса (смесь водных растворов плавиковой (4 %) и азотной (10 %) кислот в соотношении 50 : 50). Для измерения толщины диффузионного покрытия использовали программный комплекс Thixomet Pro[®]. Элементный состав полученных покрытий изучали при помощи рентгенофлуоресцентного анализатора X-MET 7500, а фазовый состав исследовали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 в фильтрованном излучении CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) в интервале углов $2\theta = 20^\circ\text{--}90^\circ$.

Результаты и их обсуждение

В ходе диффузионного насыщения были получены покрытия на титане ОТ4, микроструктура которых представлена на рис. 1, а элементный состав — в табл. 2.

Как видно на фотографиях микроструктур (рис. 1), толщина диффузионного покрытия, полученного насыщением в среде $B_{аморф}$, в 1,3 раза больше, чем полученного в насыщающей среде на основе B_4C . Однако в последнем случае концен-

трация диффундирующих элементов в покрытии выше по сравнению со слоем, полученным из аморфного бора (см. табл. 2).

Как видно из рис. 1, при изменении химического состава насыщающей среды структуры диффузионного покрытия и переходной зоны изменяются. В случае применения аморфного бора боридный слой имеет ярко выраженное двухфазное строение: по результатам рентгенофазового анализа (РФА) верхняя фаза представлена боридом Ti_2B_5 , тогда как нижняя — TiB . Идентификация фаз производилась на дифрактометре ДРОН 6.0 методом последовательной сошлифовки: после каждого анализа часть поверхности сошлифовывалась на глубину 10 мкм. При насыщении титана смесью $50\%B_{аморф} + 50\% (50\%B_4C + 20\%SiC + 25\%CrB_2 + 5\%NaCl)$ межфазная граница между высокобористой (Ti_2B_5) и низкобористой (TiB) фазами выражена не так сильно, а при насыщении смесью $50\%B_4C + 20\%SiC + 25\%CrB_2 + 5\%NaCl$ она опять видима явно, но стала фрагментарной.

Микротвердость определяли согласно ГОСТ Р 6507-1-2007 (при нагрузке 1 Н ($H_{\mu}^{0,1}$) на поперечных шлифах (см. рис. 1 по нормали к поверхности). Ее распределение по толщине диффузионных покрытий представлено на рис. 2.

Как видно из рис. 2, на поверхности титанового сплава ОТ4 во всех случаях формируется фаза с микротвердостью $H_{\mu}^{0,1} = 3300\text{--}3400 \text{ НВ}$, которая согласно РФА определена как Ti_2B_5 . При этом в случае насыщения титана из аморфного бора толщина данной фазы достигает 20 мкм, тогда как при использовании среды на основе карбида бора она снижается до 10 мкм, а ее микротвердость растет. В целом распределение $H_{\mu}^{0,1}$ по сечению диффузионного покрытия, получаемого при насыщении из сложных многокомпонентных смесей, более рав-

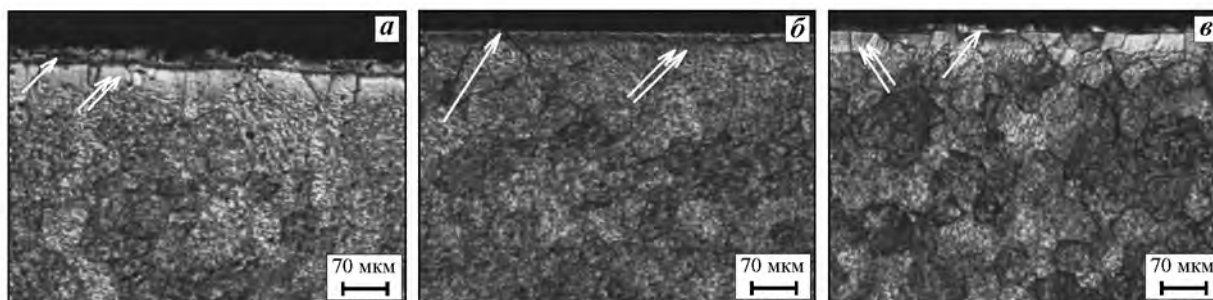


Рис. 1. Общий вид микроструктуры диффузионного слоя на титане ОТ4, полученного насыщением из разных сред ($\times 100$)

а — $B_{аморф}$, **б** — $50\%B_{аморф} + 50\% (50\%B_4C + 20\%SiC + 25\%CrB_2 + 5\%NaCl)$ [14, 15], **в** — $50\%B_4C + 20\%SiC + 25\%CrB_2 + 5\%NaCl$
Одной стрелкой показана фаза Ti_2B_5 , двумя — TiB

Таблица 2

Элементный состав диффузионных боридных покрытий на титане марки ОТ4, полученных насыщением из различных сред

Среда	Содержание, мас. %					
	Ti	Fe	Cr	Al	Mn	Si
Ваморф	90,321	0,180	0,043	0,284	0,018	—
50%B ₄ C + 20%SiC + 25%CrB ₂ + 5%NaCl	89,947	0,723	0,205	0,586	0,076	0,362
50%B _{аморф} + 50% (50%B ₄ C + 20%SiC + 25%CrB ₂ + 5%NaCl)	89,445	0,367	0,163	0,314	0,044	0,218

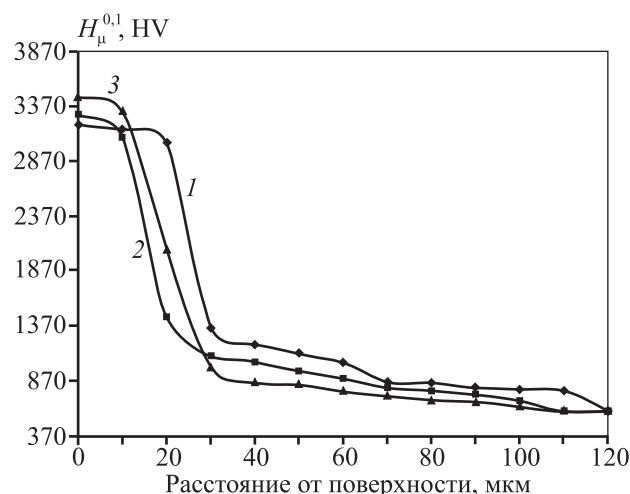


Рис. 2. Распределение микротвердости по сечению диффузионного боридного покрытия на титане ОТ4

Насыщающая среда: 1 — B_{аморф},
2 — 50% B_{аморф} + 50% (50%B₄C + 20%SiC + 25%CrB₂ + 5%NaCl),
3 — 50%B₄C + 20%SiC + 25%CrB₂ + 5%NaCl

номерно по сравнению с покрытиями, полученными из аморфного бора.

Общая толщина покрытия, определенная дюрометрическим способом, не превышает 70 мкм, что вполне коррелирует со значениями протяженности слоев, полученными микроструктурным методом.

Результаты РФА исследуемых покрытий представлены на рис. 3. Положение рефлексов на дифрактограммах свидетельствует о наличии в них фаз, соответствующих TiB, Ti₂B₅ и Fe₂Ti. По мере изменения элементного состава насыщающей смеси происходит перераспределение интенсивностей дифракционных отражений основных идентифицируемых фаз.

На следующем этапе исследований рассмотрены условия получения максимально возможной толщины диффузионного покрытия на титановом сплаве ОТ4 и определены предельные параметры режима диффузионного насыщения, при которых возможно протекание процесса. Для эксперимен-

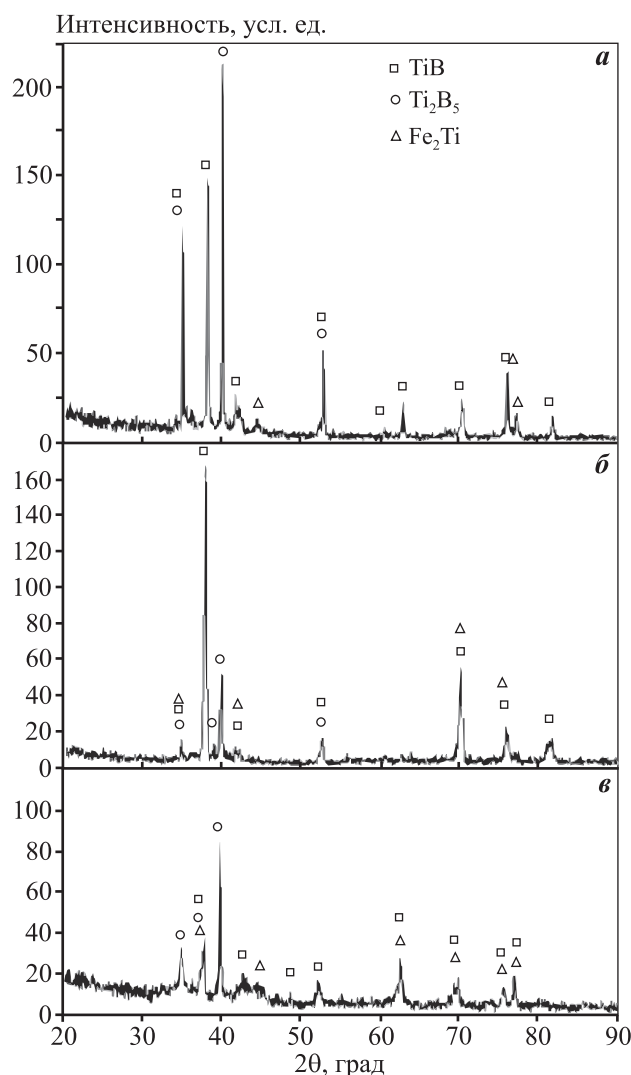


Рис. 3. Фрагменты дифрактограмм диффузионного боридного покрытия на титане ОТ4

Насыщающая среда: а — B_{аморф},
б — 50%B_{аморф} + 50% (50%B₄C + 20%SiC + 25%CrB₂ + 5%NaCl) [14, 15], в — 50%B₄C + 20%SiC + 25%CrB₂ + 5%NaCl

тов выбран температурный интервал 850—1250 °С (с шагом 50 °С), время насыщения — от 0,5 до 8 ч (шаг — 0,5 ч). Таким образом, на каждый температурный интервал приходилось по 32 образца, так

как на каждую точку временного диапазона применяли по 2 образца. Общее их число составляло 288, количество «оригинальных» образцов, соответственно, — 144.

Наибольшая толщина диффузионного покрытия, полученная на титановом сплаве ОТ4, составила: 180 ± 15 мкм в случае насыщения из $B_{аморф}$, 205 ± 12 мкм — для смеси $50\%B_{аморф} + 50\%$ ($50\%B_4C + 20\%SiC + 25\%CrB_2 + 5\%NaCl$) и 240 ± 7 мкм — для смеси $50\%B_4C + 20\%SiC + 25\%CrB_2 + 5\%NaCl$. За средний показатель взята температура $950^\circ C$, разброс толщин, соответственно, представляет значения при минимальной ($850^\circ C$) и максимальной ($1250^\circ C$) температурах. При этом необходимо отметить, что наибольшей толщиной покрытия считалась та, которая сохраняется на поверхности упрочненного образца.

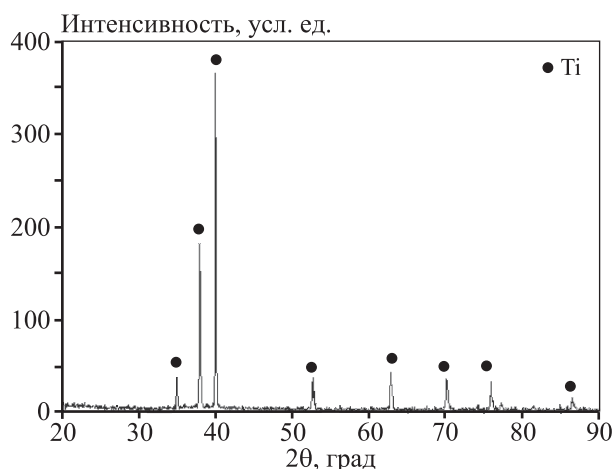


Рис 4. Дифрактограмма поверхности упрочненного образца титана ОТ4 после самопроизвольного скола покрытия

При превышении толщины покрытия более 190 мкм для случая насыщения из аморфного бора и, соответственно, 215 мкм для его смеси с 50% ($50\%B_4C + 20\%SiC + 25\%CrB_2 + 5\%NaCl$) и 255 мкм — для смеси $50\%B_4C + 20\%SiC + 25\%CrB_2 + 5\%NaCl$ происходит самопроизвольное скалывание диффузионного слоя. Он скалывается полностью, что демонстрирует рентгенограмма поверхности упрочненного образца со сколотым покрытием (рис. 4), и имеет достаточно гладкую границу контакта с основным материалом: по данным оптической микроскопии рельеф не превышает 5 мкм (рис. 5).

Как видно на изображениях микроструктур, поверхность скола имеет «островковый» рельеф, свидетельствующий о том, что в титане, так же как и в сталях, преобладающим механизмом диффузии является зернограничный, однако внутризеренный механизм также играет важную роль в образовании диффузионного слоя на титане.

Выводы

1. Показана возможность получения упрочняющих боридных слоев на титановом сплаве из насыщающих сред на основе аморфного бора и многокомпонентной смеси $50\%B_4C + 20\%SiC + 25\%CrB_2 + 5\%NaCl$ на основе карбида бора.

2. Установлены температурно-временные условия формирования боридных слоев на титане ОТ4 из порошковых насыщающих сред.

3. Показано, что в условиях твердофазного насыщения титана из порошковых смесей процессы

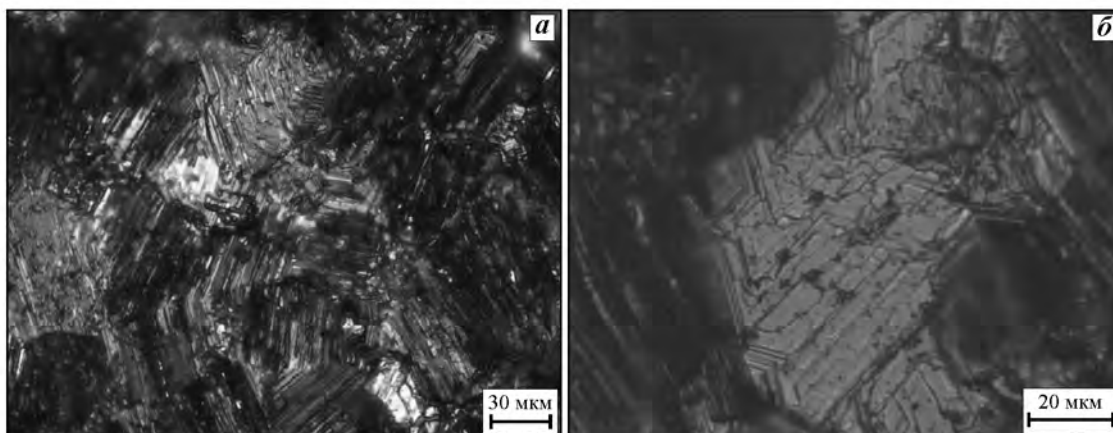


Рис 5. Изображение микроструктуры поверхности образца из титана ОТ4 после самопроизвольного скола боридного покрытия

а — увеличение $200\times$, б — $400\times$

диффузии идут достаточно интенсивно и формируются покрытия толщиной от 30 до 150 мкм в зависимости от температурно-временного режима насыщения.

Работа выполнена в рамках государственной работы «Организация проведения научных исследований» государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности на 2017–2019 гг. (задание № 11.5684.2017/ВУ).

Литература

1. Тюрнина З.Г., Тюрнина Н.Г. Формирование износостойких и коррозионно-стойких покрытий на титане // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. No. 6. С. 905–909.
2. Li C., Li M.S., Zhou Y.C. Improving the surface hardness and wear resistance of Ti_3SiC_2 by boronizing treatment // Surface Coat. Technol. 2007. No. 201. P. 6005–6011. DOI:10.1016/j.surfcoat.2006.11.008.
3. Lizhi Liu. Surface hardening of titanium alloys by gas phase nitridation under kinetic control: Diss. of PhD. Cleveland: Case Western Reserve University, 2005.
4. Жабров В.А., Свиридов С.И., Лапис Н.Д., Сулейманова Н.А., Лопатина Н.П. Расплав для борирования изделий из титана и его сплавов: Пат. 2031972 (РФ). 1995.
5. Елишина Л.А., Елишин А.Н., Зюзин А.Н., Кудяков В.Я. Электрохимический способ получения нанопорошков диборида титана: Пат. 2465096 (РФ). 2011.
6. Biplab Sarma. Accelerated kinetics and mechanism of growth of boride layers on titanium under isothermal and cyclic diffusion: Diss. of PhD. Utah: University of Utah, 2011.
7. Huang Y.-G., Chen J.-R., Zhang M.-L., Zhong X.-X., Wang H.-Q. & Li Q.-Yu. Electrolytic boronizing of titanium in $Na_2B_4O_7$ –20% K_2CO_3 // Mater. Manufact. Proces. A. 2013. Vol. 28. Iss. 12. P. 1310–1313.
8. Fenghua Li, Xiaohong Yi, Jinglei Zhang, Zhanguo Fan, Dianting Gong, Zhengping Xi. Growth kinetics of titanium boride layers on the surface of Ti_6Al_4V // Acta Metall. Sin. (Eng. Lett.) A. 2010. Vol. 23. No. 4. P. 293–300.
9. Heck S.C., Fernandes F.A.P., Schneider S.G., Gallego J., Casateletti L.C. Wear behaviour of borided titanium and Ti–13Nb–13Zr alloy // Proc. of 19-th Congr. Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (21–25 November 2010). Brasil, Campos do Jordão, SP. P. 6055–6062.
10. Hüseyin Ç., Kemal Ö.M., Hasan A., Mehmet L.A. Boriding titanium alloys at lower temperatures using electrochemical methods // Thin Solid Films. 2007. No. 515. P. 5348–5352. DOI:10.1016/j.tsf.2007.01.020.
11. Matsushita M. Boronization and carburization of superplastic stainless steel and titanium-based alloys // Materials. 2011. Vol. 4. P. 1309–1320. DOI:10.3390/ma4071309.
12. Şeşen F.E., Özgen Ö.S. A study on electrothermochemical boronizing of an if steel // Sigma. 2014. No. 32. P. 334–347.
13. Aich S., Chandran K.S. Ravi. TiB Whisker coating on titanium surfaces by solid-state diffusion: synthesis, microstructure, and mechanical properties // Metall. Mater. Trans. 2002. Vol. 33A. P. 3489–3498.
14. Sanders A.P., Tikekar N., Lee C., Chandran K.S.R. Surface hardening of titanium articles with titanium boride layers and its effect on substrate shape and surface texture // J. Manuf. Sci. Eng. 2010. Vol. 131. P. 031001–1–8.
15. Погрелюк И.Н., Федирко В.Н., Самборский А.В. Исследование износостойкости термодиффузионных боридонитридных покрытий на титане // Трение и износ. 2012. Т. 33. No. 5. С. 528–536.
16. Белкин П.Н., Борисов А.М., Кусманов С.А. Электролитно-плазменное насыщение титана и его сплавов легкими элементами // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2016. No. 5. С. 54–74.
17. Ivanov S.G., Guriev A.M., Starostenkov M.D., Ivanova T.G., Levchenko A.A. Special features of preparation of saturating mixtures for diffusion chromoborating // Russ. Phys. J. 2014. Vol. 57. No. 2. P. 266–269.
18. Гурьев А.М., Козлов Э.В., Крымских А.И., Игнатенко Л.Н., Попова Н.А. Изменение фазового состава и механизм формирования структуры переходной зоны при термоциклическом карбоборировании ферритно-перлитной стали // Изв. вузов. Физика. 2000. Т. 43. No. 11. С. 60–67.
19. Иванов С.Г., Гурьев М.А., Иванова С.А., Гармаева И.А., Гурьев А.М. Борирование титана ВТ 1-0 из насыщающих обмазок // Grand Altai Research & Education. 2016. No. 1. С. 17–19.
20. Будаева О.А., Смирнягина Н.Н., Полуконова А.Е. Строевание и фазовый состав модифицированных слоев на титановом сплаве ВТ-1 после электроннолучевого борирования // Плазменная эмиссионная электроника: Тр. V Междунар. Крейнделевского семинара. 2015. С. 231–234.

References

1. Tjurnina Z.G., Tjurnina N.G. Formirovanie iznosostojkikh i korrozionnostojkikh pokritij na titane [The formation of wear-resistant and corrosion-resistant coatings on titanium]. *Fizika i khimija stekla*. 2012. Vol. 38. No. 6. P. 905–909.

2. Li C., Li M.S., Zhou Y.C. Improving the surface hardness and wear resistance of Ti_3SiC_2 by boronizing treatment. *Surface Coat. Technol.* 2007. No. 201. P. 6005—6011. DOI:10.1016/j.surfcoat.2006.11.008.
3. Lizhi Liu. Surface hardening of titanium alloys by gas phase nitridation under kinetic control: Diss. of PhD. Cleveland: Case Western Reserve University, 2005.
4. Zhabrev V.A., Sviridov S.I. Lapis N.D., Sulejmanova N.A., Lopatina N.P. Rasplav dl'a borirovani'a izdelij iz titana i ego splavov [A melt for boriding products of titanium and its alloys]: Pat. 2031972 (RF). 1995.
5. Elshina L.A., Elshin A.N., Zjuzin A.N., Kudjakov V.J. Elektrohimičeskij sposob poluchenija nanoporoshkov diborida titana [Electrochemical method for obtaining titanium diboride nanopowders]: Pat. 2465096 (RF). 2011.
6. Biplab Sarma. Accelerated kinetics and mechanism of growth of boride layers on titanium under isothermal and cyclic diffusion: Diss. of PhD. Utah: University of Utah, 2011.
7. Huang Y.-G., Chen J.-R., Zhang M.-L., Zhong X.-X., Wang H.-Q. & Li Q.-Yu. Electrolytic boronizing of titanium in $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ —20% K_2CO_3 . *Mater. Manufact. Proces. A.* 2013. Vol. 28. Iss. 12. P. 1310—1313.
8. Fenghua Li, Xiaohong Yi, Jinglei Zhang, Zhanguo Fan, Dianting Gong, Zhengping Xi. Growth kinetics of titanium boride layers on the surface of $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$. *Acta Metall. Sin. (Eng. Lett.) A.* 2010. Vol. 23. No. 4. P. 293—300.
9. Heck S.C., Fernandes F.A.P., Schneider S.G., Gallego J., Casteletti L.C. Wear behaviour of borided titanium and Ti—13Nb—13Zr alloy. In: *Proc. of 19-th Congr. Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais* (21—25 Novembr 2010). Brasil, Campos do Jordão, SP. P. 6055—6062.
10. Hüseyin Ç., Kemal Ö.M., Hasan A., Mehmet L.A. Boriding titanium alloys at lower temperatures using electrochemical methods. *Thin Solid Films.* 2007. No. 515. P. 5348—5352. DOI:10.1016/j.tsf.2007.01.020.
11. Matsushita M. Boronization and carburization of superplastic stainless steel and titanium-based alloys. *Materials.* 2011. Vol. 4. P. 1309—1320. DOI:10.3390/ma4071309.
12. Şeşen F.E., Özgen Ö.S. A study on electrothermochemical boronizing of an if steel. *Sigma.* 2014. No. 32. P. 334—347.
13. Aich S., Chandran K.S. Ravi. TiB Whisker coating on titanium surfaces by solid-state diffusion: synthesis, microstructure, and mechanical properties. *Metall. Mater. Trans.* 2002. Vol. 33A. P. 3489—3498.
14. Sanders A.P., Tikekar N., Lee C., Chandran K.S.R. Surface hardening of titanium articles with titanium boride layers and its effect on substrate shape and surface texture. *J. Manuf. Sci. Eng.* 2010. Vol. 131. P. 031001—1-8.
15. Pogreljuk I.N., Fedirko V.N., Samborskij A.V. Issledovanie iznosostojkosti termodiffuzionnyh boridonitridnyh pokrytij na titane [Research of wear resistance thermal diffusion the boride of coverings on the titan]. *Trenie i iznos.* 2012. Vol. 33. No. 5. P. 528—536.
16. Belkin P.N., Borisov A.M., Kusmanov S.A. Elektrolitno-plazmennoe nasyshhenie titana i ego splavov legkimi elementami. In: *Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovanija* [Electrolytic and plasma saturation of the titan and his alloys easy elements In: *Surface. X-ray, synchrotron and neutron researches*]. 2016. No. 5. P. 54—74.
17. Ivanov S.G., Guriev A.M., Starostenkov M.D., Ivanova T.G., Levchenko A.A. Special features of preparation of saturating mixtures for diffusion chromoborating. *Russ. Phys. J.* 2014. Vol. 57. No. 2. P. 266—269.
18. Guriev A.M., Kozlov E.V., Krimsikh A.I., Ignatenko L.N., Popova N.A. Izmenenie fazovogo sostava i mechanism formirovani'a strukturi perehodnoj zoni pri termociklicheskom karboborirovanii ferrito-perlitnoj stali [The change of phase composition and mechanism of formation the structure of a transition zone in conditions thermal cycling karbo-boriding ferrite-pearlite steel]. *Izv. vuzov. Fizika.* 2000. Vol. 43. No. 11. P. 60—67.
19. Ivanov S.G., Guriev M.A., Ivanova S.A., Garmaeva I.A., Guriev A.M. Borirovanie titana VT 1-0 iz nasyshhajushhih obmazok [Борирование титана ВТ 1-0 из насыщающих обмазок]. *Grand Altai Research & Education.* 2016. No.1. P. 17—19.
20. Budaeva O.A., Smirnjagina N.N., Polukonova A.E. Stroenie i fazovyj sostav modificirovannyh sloev na titanovom splave VT-1 posle jelektronnoluchevogo borirovanija. In: *Plazmennaja jemissionnaja jelektronika: Trudy V Mezhdunarodnogo Krejndelevskogo seminara* [The structure and phase composition of modified layers on titanium alloy VT-1 after electron beam boriding. In: *Plasma emission electronics: Proceedings of V International seminar Krejndelevskii*]. 2015. P. 231—234.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ПРОЦЕССА СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЙ ФОРМОВКИ КРУГЛОЙ МЕМБРАНЫ

© 2017 г. А.А. Круглов, В.Р. Ганиева, О.П. Тулупова, Ф.У. Еникеев

Институт проблем сверхпластичности металлов (ИПСМ) РАН, г. Уфа
Уфимский государственный нефтяной технический университет (УГНТУ)

Статья поступила в редакцию 03.03.16 г., доработана и подписана в печать 29.09.16 г.

Исследован режим сверхпластической формовки круглой мембраны при постоянном давлении. Математическая модель технологического процесса построена в рамках основных предположений безмоментной теории оболочек, а также двух известных из литературы упрощенных подходов, основанных на гипотезе о равнотолщинности оболочки по ее профилю и равнорастянутости меридиана, проходящего через полюс купола. Проанализированы методы расчета продолжительности процесса сверхпластической формовки круглой мембраны. Проведено конечно-элементное моделирование рассматриваемого процесса с использованием учебной версии программного комплекса ANSYS 10ED. В данной работе рассмотрены два варианта постановки краевой задачи механики сверхпластичности – теории ползучести и вязкопластичности. Результаты вычислений по аналитическим формулам сопоставлены с решениями краевых задач теории ползучести и вязкопластичности, полученными в среде программного комплекса ANSYS. Значения материальных постоянных были определены по данным одноосных испытаний и тестовых формовок титанового сплава ВТ6 (Ti–6Al–4V). Показано, что в том случае, если для идентификации модели материала используются тестовые формовки, результаты расчетов оказываются намного более корректными, а погрешность оценки снижается с уровня ~20 % (при идентификации модели по результатам стандартных одноосных механических испытаний) до ~3 %.

Ключевые слова: сверхпластическая формовка, краевая задача, титанового сплава ВТ6 (Ti–6Al–4V), математическое моделирование, технологические параметры

Круглов А.А. – канд. техн. наук, доцент кафедры вычислительной техники и инженерной кибернетики УГНТУ (450062, Уфа, ул. Космонавтов, 1), ст. науч. сотрудник ИПСМ РАН (450001, Уфа, ул. Ст. Халтурина, 39). E-mail: alweld@go.ru.

Ганиева В.Р. – ст. преподаватель той же кафедры УГНТУ. E-mail: venera5577@mail.ru.

Тулупова О.П. – ст. преподаватель той же кафедры УГНТУ. E-mail: box_mail_2011@mail.ru.

Еникеев Ф.У. – докт. техн. наук, проф., зав. той же кафедрой УГНТУ. E-mail: kobros@narod.ru.

Для цитирования: Круглов А.А., Ганиева В.Р., Тулупова О.П., Еникеев Ф.У. Методы расчета продолжительности процесса сверхпластической формовки круглой мембраны // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 2. С. 66–75. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-2-66-75.

Kruglov A.A., Ganieva V.R., Tulupova O.P., Enikeev F.U.

Methods to calculate the time of thin circular membrane superplastic forming

The process of superplastic forming of a circular membrane under constant pressure is analyzed. The analytical process model is built based on principal assumptions of the thin shell theory, and two simplified approaches known from the literature and based on the hypothesis on the uniform thickness of a shell along its profile, and the uniform stretching of a meridian passing the dome apex. The methods of calculating the duration of superplastic forming of a circular membrane are considered. The finite element modeling of the process considered is made using the educational version of ANSYS software. The paper considers two boundary value problems stated in terms of superplasticity mechanics – the theory of creep and the theory of viscoplasticity. The results of analytical formula calculations are compared with the solutions of boundary value problems in terms of the creep and viscoplasticity theories obtained in the ANSYS software environment. The material constant values are determined from the results of uniaxial tests and test forming of Ti–6Al–4V titanium alloy. It is shown that test forming used to identify the material model provides much more appropriate results with the evaluation error reduced from ~20 % (when identifying the model based on the results of standard uniaxial mechanical tests) to ~3 %.

Keywords: superplastic forming, boundary value problem, Ti–6Al–4V titanium alloy, analytical modeling, technological parameters.

Kruglov A.A. – Cand. Sci. (Tech.), Associate professor of the Department of computer engineering and cybernetics, Ufa State Petroleum Technological University (USPTU) (450062, Russia, Ufa, Kosmonavtov, 1); Senior researcher of the Institute for Metals Superplasticity Problems, Russian Academy of Sciences (450001, Russia, Ufa, Khalturina, 39). E-mail: alweld@go.ru.

Ganieva V.R. – Senior lecture of the same Department USUOP. E-mail: venera5577@mail.ru.

Tulupova O.P. — Post-graduate student of the same Department USUOP. E-mail: box_mail_2011@mail.ru.

Enikeev F.U. — Dr. Sci. (Tech.), Prof., Head of the same Department USUOP. E-mail: kobros@narod.ru.

Citation: Kruglov A.A., Ganieva V.R., Tulupova O.P., Enikeev F.U. Metody rascheta prodolzhitel'nosti protsesssa sverkhplasticheskoi formovki krugloi membrany. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 2. P. 66–75.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-2-66-75.

Введение

В 1964 г. вышла в свет пионерская работа W. Baskofen с коллегами из Массачусетского технологического института (MIT) [1], в которой сообщалось о том, что из листового сплава цинка с алюминием толщиной 0,76 мм через матрицу с отверстием диаметром 100 мм при давлении 0,1–0,2 МПа были отформованы купола высотой больше диаметра матрицы. После этого процесс сверхпластической формовки (СПФ) круглой мембраны стал одним из ключевых в исследовании механики сверхпластичности (СП). Анализ основных его закономерностей посвящено множество работ, обзор которых можно найти, например, в [2–8].

Тем не менее, несмотря на большое количество научных публикаций на эту тему, в них сравнительно мало внимания уделяется обсуждению вопроса о методах расчета такого ключевого параметра технологического процесса СПФ, как его продолжительность. Между тем на практике расчетное время формообразования может служить критерием проверки адекватности компьютерных моделей процессов СПФ, поскольку оно достаточно просто и точно может быть измерено экспериментально.

Сферические сосуды высокого давления из титановых сплавов находят широкое применение в аэрокосмической технике. Ведущие в этой области компании Великобритании, России, США, Японии применяют процесс СПФ для изготовления деталей «полусфера», которые являются составной частью сферических сосудов. Метод СПФ пришел на смену технологии, включающей горячую штамповку поковок и их механическую обработку. Опыт производства показал высокую эффективность СПФ в плане снижения объемов механической обработки и высоких эксплуатационных свойств готовых изделий [9–11].

Разработка надежных методик расчета технологических параметров СПФ, таких, например, как время процесса, — необходимая и актуальная задача. В связи с этим целью настоящей работы являлось сопоставление различных способов расчета продолжительности формовки круглой мембраны, включая как упрощенные аналитические, так

и конечно-элементные методы решения краевых задач механики сверхпластичности.

Методика расчета продолжительности процесса сверхпластической формовки круглой мембраны

Расчетная схема процесса представлена на рис. 1. Лист исходной толщины s_0 деформируется под действием давления p в цилиндрическую матрицу радиусом R_0 до тех пор, пока его текущая высота h_p не станет равной глубине матрицы D , которую в рамках настоящей работы будем считать как $D = R_0$. В момент окончания формовки $t = t_k$ купол приобретает форму полусферы радиусом R_0 . Положение каждой точки мембраны M в начальный момент времени $t = 0$ определяется ее расстоянием от оси симметрии ρ_0 в текущий момент времени t , а положение этой же точки определяется расстоянием от оси симметрии ρ или углом φ . Величина угла α между осью симметрии и радиусом, проведенным к контуру закрепления, определяет текущую конфигурацию оболочки и изменяется в пределах $0 \leq \alpha \leq \pi/2$.

В большинстве работ, посвященных анализу процесса СПФ круглой мембраны, в качестве центральной проблемы рассматривается вопрос

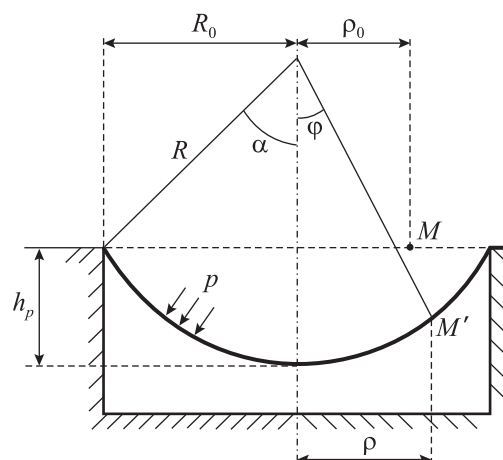


Рис. 1. Расчетная схема процесса деформирования круглой мембраны

о расчете оптимального закона подачи давления, обеспечивающего деформирование мембраны с постоянной интенсивностью скоростей деформаций (ξ_e) в наиболее опасном с точки зрения разрушения участке купола — его полюсе [3]. Однако процедура расчета оптимального закона подачи давления зависит от выбранного способа моделирования. По этой причине объективное сопоставление самих методов моделирования в данном случае представляется довольно затруднительным.

В настоящей работе будет анализироваться режим СПФ круглой мембраны при постоянном давлении, а сопоставление будет производиться по продолжительности формовки полусфер при постоянном давлении.

Исторически первой работой, посвященной анализу процесса СПФ круглой мембраны, стала работа F. Jovane [12], в которой предполагалось, что толщина оболочки равномерна по ее профилю. Позже ее основные положения воспроизводились многими другими исследователями, в частности J.A. Belk [13]. В качестве модели материала использовалась стандартная степенная модель

$$\sigma = K \xi_e^m \text{ или } \xi = C \sigma^n, \quad (1)$$

где σ — напряжение течения; ξ — скорость деформации; K , m — постоянные материала; $n = 1/m$, $C = 1/K^n$.

Используя предположение F. Jovane о равнотолщинности $s = \text{const}$, вычислим объем мембраны с помощью тройного интеграла в сферической системе координат r , φ , ψ :

$$\begin{aligned} V &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\alpha d\psi \int_{R-s}^R r^2 \sin \psi dr = \\ &= 2\pi R^2 (1 - \cos \alpha) s \left(1 - \frac{s}{R} + \frac{s^2}{3R^2} \right). \end{aligned} \quad (2)$$

Полагая здесь $s/R \ll 1$, с учетом несжимаемости материала можно записать

$$V = 2\pi R^2 (1 - \cos \alpha) s = \pi R_0^2 s_0,$$

откуда для толщины s получаем

$$s = s_0 \cos^2(\alpha/2).$$

Тогда интенсивность скоростей деформаций будет равна

$$\xi_e = -\frac{1}{s} \frac{ds}{dt} = \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} \frac{d\alpha}{dt}.$$

Поскольку в рамках подхода F. Jovane главные напряжения σ_1 и σ_2 равны по величине, из урав-

нения равновесия следует, что интенсивность напряжений σ_e составит

$$\sigma_e = \sigma_1 = \sigma_2 = pR/(2s).$$

Тогда из (1) следует, что

$$\begin{aligned} \sigma_e &= \frac{pR}{2s} = \frac{pR_0}{2s_0} \frac{1}{\sin \alpha \cos^2(\alpha/2)} = \\ &= K \xi_e^m = K \left(\operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} \frac{d\alpha}{dt} \right)^m. \end{aligned} \quad (3)$$

Выражение (3) представляет собой обыкновенное дифференциальное уравнение, частное решение которого удовлетворяет начальному условию $\alpha(0) = 0$ и для режима деформирования при постоянном давлении $p = p_0 = \text{const}$ имеет вид

$$t = \left(\frac{2Ks_0}{p_0R_0} \right)^{1/m} \int_0^\alpha \operatorname{tg} \frac{x}{2} \left[\sin x \cos^2 \frac{x}{2} \right]^{1/m} dx. \quad (4)$$

Продолжительность формовки t_k полусферы может быть вычислена из выражения (4) при $\alpha = \pi/2$.

Авторами [14] предложена альтернативная модель процесса СПФ круглой мембраны, основной особенностью которой является принятие гипотезы о равнорастянутости меридиана, проходящего через полюс купола. В работе [14] получено следующее выражение для продолжительности СПФ при постоянном давлении:

$$t = \left(\frac{2Ks_0}{p_0R_0} \right)^{1/m} 2 \int_0^\alpha \left(\frac{\sin^3 x}{x^2} \right)^{1/m} \left(\frac{1}{x} - \operatorname{ctg} x \right) dx. \quad (5)$$

Если построить зависимость (1) в логарифмических координатах $\lg \sigma - \lg \xi$, получим прямую линию, наклон которой равен m . В то же время многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что такого рода линейная зависимость имеет место только в чрезвычайно узком диапазоне изменения скоростей деформации (обычно не более 1–2 порядков). Если рассматривать более широкий интервал изменения ξ , зависимость напряжения течения от скорости деформации в логарифмических координатах имеет обычно характерный сигмоидальный вид, причем координаты точки перегиба сигмоидальной кривой соответствуют оптимальным значениям ξ_{opt} и σ_{opt} (рис. 2). Наклон сигмоидальной кривой $M = d \lg \sigma / d \lg \xi$, вообще говоря, не равен показателю степени m в правой части уравнения (1) [5].

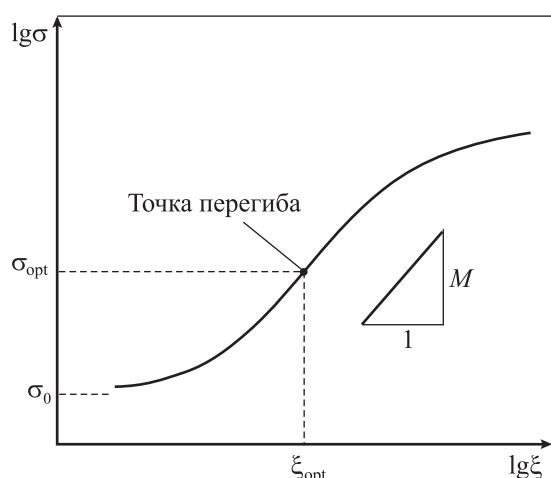


Рис. 2. Сигмоидальная кривая сверхпластичности (схематически)

Если проэкстраполировать сигмоидальную кривую СП $\lg \sigma - \lg \xi$ в область $\xi \rightarrow 0$, то полученная таким образом кривая отсечет на оси ординат отрезок $\lg \sigma_0$, где σ_0 — так называемое пороговое напряжение. Принято считать, что существование порогового напряжения обусловлено влиянием межфазных и межзеренных границ или примесей в виде выделений по границам зерен (в частности, у магния и серебра) [2, 15].

Для более полного описания реологического поведения сверхпластичного материала при низких скоростях деформации ($\xi < \xi_{opt}$) в модель (1) вводят дополнительный параметр σ_0 , которому часто придают смысл порогового напряжения:

$$\sigma = \sigma_0 + K' \xi^{m'} \quad (6)$$

Очевидно, что при $\sigma_0 = 0$ имеют место равенства $K' = K$ и $m' = m$.

Авторами работы [16] модель материала (6) применена для описания процесса СПФ круглой мембраны. В итоге получено следующее выражение для продолжительности формовки полусферы при постоянном давлении $p = p_0 = \text{const}$:

$$t = \left(\frac{2K's_0}{p_0 R_0} \right)^{1/m'} 2 \int_0^{\alpha} \left(\frac{\sin^3 x}{x^2 - \chi \sin^3 x} \right)^{1/m'} \left(\frac{1}{x} - \text{ctg} x \right) dx, \quad (7)$$

где $\chi = 2\sigma_0 s_0 / (p_0 R_0)$. Видно, что при $\sigma_0 = 0$ и $\chi = 0$ уравнение (7) совпадает с (5).

Сопоставление результатов расчетов по аналитическим формулам недостаточно для того, чтобы делать обоснованные выводы об области их применимости. Поэтому параллельно с этими расчетами было проведено и конечно-элементное моделиро-

вание рассматриваемого процесса с использованием программного комплекса ANSYS 10ED.

Интерес к конечно-элементному моделированию велик, чему свидетельствует множество статей, например [17–20]. В данной работе рассмотрены два варианта постановки краевой задачи механики СП. Один из них связан с включением модели материала (1) в постановку краевой задачи теории ползучести, которая приведена, например, в [21]. Эту же модель материала можно включить и в постановку краевой задачи теории вязкопластичности [22], один из вариантов которой приведен, например, авторами [23]. В работе [24] предложено использовать модель материала (6) в постановке краевой задачи вязкопластичности с помощью модели Пэжины:

$$\sigma = \sigma_0 \left[1 + \left(\frac{\xi}{\gamma} \right)^p \right], \quad (8)$$

где γ, p — постоянные, а σ_0 зависит от деформации. Если положить $K' = \sigma_0 / \gamma^p$, $m' = p$, то легко увидеть, что соотношения (6) и (8) представляют собой одну и ту же модель материала.

Твердотельная модель представлена на рис. 3. По линии 1–6 задается условие симметрии $UX = 0$, линия 2–3 закреплена ($UX = 0$, $UY = 0$), давление прикладывается по линии 1–2. В расчетах было принято: $R_0 = 35$ мм, $R_c = 38$ мм, $s_0 = 1$ мм. При этом использовалась одна и та же сетка конечных элементов, включающая в себя 608 восьмиузельных элементов PLANE82 с опцией Axisymmetric.

Прежде чем приступить к расчетам, необходимо оценить сверхпластические свойства материала, т.е. значения материальных постоянных K, m и K', m', σ_0 в моделях материала (1) и (6) соответственно. Для обеспечения корректности процедуры сопоставления представляется целесообразным определять указанные значения для одного и того же сплава при одной и той же температуре и

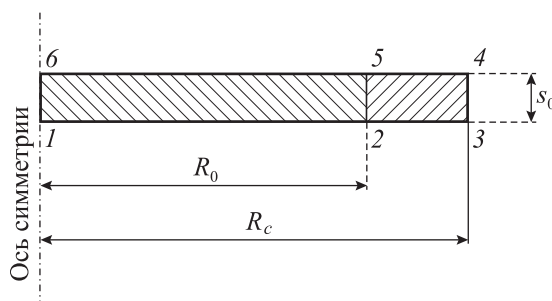


Рис. 3. Твердотельная модель

используя *один и тот же* набор экспериментальных данных. С этой целью были проведены эксперименты на одноосное растяжение образцов из титанового сплава ВТ6 (Ti–6Al–4V) со средним размером зерен $d = 2,2 \pm 0,3$ мкм. Микроструктура сплава приведена на рис. 4, размеры и форма образцов — на рис. 5, а химический состав — в табл. 1.

На рис. 6 представлена типичная диаграмма растяжения сплава ВТ6, из которой видно, что напряжение течения на установившейся стадии практически не зависит от деформации (ϵ) и пол-

Таблица 1

Химический состав титанового сплава ВТ6

Содержание, мас. %								
Осн. элементы		Примеси						
Al	V	Fe	Si	O	C	N	H	Zr
6,5	5,1	0,3	0,1	0,2	0,1	0,05	0,015	0,3

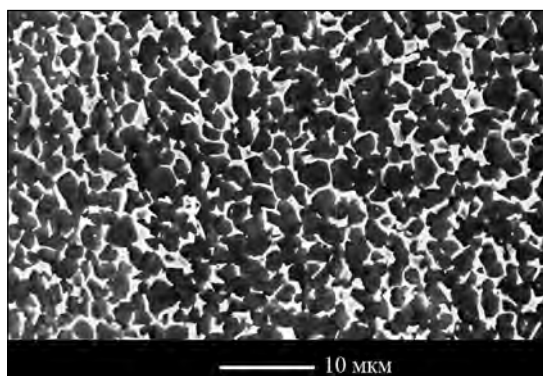


Рис. 4. Микроструктура сплава ВТ6 в исходном состоянии

Средний размер зерна $d = 2,2 \pm 0,3$ мкм

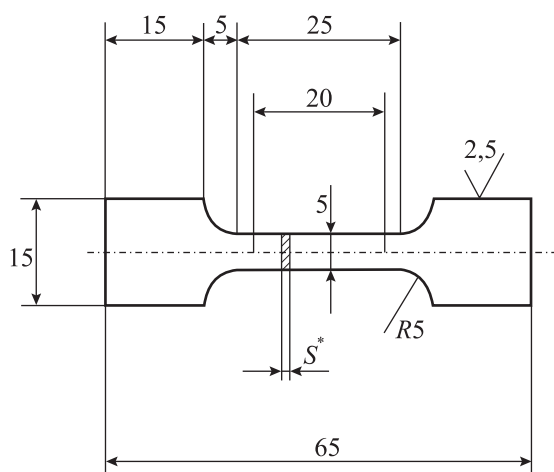


Рис. 5. Размеры и форма образца для испытания на растяжение

ностью определяется ее скоростью ($\dot{\epsilon}$). Такое реологическое поведение типично для материалов, находящихся в состоянии СП [3, 5]. В табл. 2 приведен набор первичных экспериментальных данных, который использован для идентификации моделей материала (1) и (6). Обозначим его как

$$\{\xi_i, \sigma_i\}, i = 1, 2, \dots, N_{\text{exp}}, \quad (9)$$

где N_{exp} — количество точек во входном наборе данных, используемом при идентификации.

Принимая во внимание, что область применимости модели материала (6) ограничена 1-й и 2-й стадиями сверхпластического течения (т.е. при $\dot{\epsilon} < \dot{\epsilon}_{\text{opt}}$) [5], для идентификации моделей используем первые 6 из 7 точек имеющегося набора данных.

Рассмотрим сначала модель материала (1). Для ее идентификации обычно применяют линеаризацию по схеме

$$\ln \sigma = \ln K + m \ln \dot{\epsilon}$$

и на этом основании составляют целевую функцию вида

$$\Phi(K, m) = \sum_i^{N_{\text{exp}}} (K^* + m \ln \xi_i - \sigma_i)^2, \quad (10)$$

где $K^* = \ln K$. Приравнявая к нулю частные производные: $\partial \Phi / \partial K^* = 0$, $\partial \Phi / \partial m = 0$, получаем систему из

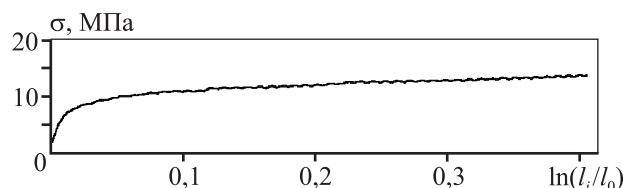


Рис. 6. Диаграмма растяжения титанового сплава ВТ6

Таблица 2

Зависимость напряжения течения от скорости деформации титанового сплава ВТ6 при $t = 900$ °С

$\dot{\epsilon}$, с ⁻¹	σ , МПа
$3,3 \cdot 10^{-5}$	5,62
$6,7 \cdot 10^{-5}$	6,8
$1,3 \cdot 10^{-4}$	8,7
$3,3 \cdot 10^{-4}$	13,65
$6,7 \cdot 10^{-4}$	19,2
$1,3 \cdot 10^{-3}$	25,0
$3,3 \cdot 10^{-3}$	34,4

двух линейных уравнений относительно двух неизвестных, которая может быть решена стандартными методами, например по формулам Крамера или методом Гаусса. Алгоритм обработки входного набора (9) по описанной схеме встроен в большинство стандартных пакетов обработки данных, используемых на практике.

Ранее было показано [25], что применение линеаризации стандартного степенного соотношения (1) при его идентификации по результатам стандартных одноосных испытаний может приводить к смещению на 5–10 % оценок величины m — основного реологического параметра СП. По этой причине предложено его определять путем минимизации следующей целевой функции:

$$\Psi(K, m) = \sum_{i=1}^N (K \xi_i^m - \sigma_i)^2 \rightarrow \min. \quad (11)$$

В работе [25] также описан алгоритм минимизации целевой функции (11). Применяя описанные выше два подхода к набору экспериментальных данных (8) из табл. 2, получим следующие результаты идентификации (при $N_{\text{exp}} = 6$):

- набор 1: $m = 0,422$, $K = 405,836$ МПа·с ^{m} — по стандартной схеме (10);
- набор 2: $m = 0,43623$, $K = 455,932$ МПа·с ^{m} — несмещенные оценки из (11).

Добавим к ним третий набор, определенный авторами работы [14] по результатам технологических экспериментов:

- набор 3: $m = 0,43$, $K = 410$ МПа·с ^{m} .

Теперь применим процедуру идентификации модели материала (6) из работы [21] к набору дан-

ных (9). Получим (при $N_{\text{exp}} = 6$) следующий результат идентификации:

- набор 4: $\sigma_0 = 1,063$ МПа, $m' = 0,47567$, $K' = 570,33$ МПа·с ^{m'} .

Для того чтобы ввести в ANSYS полученные выше наборы материальных констант, необходимо перевести их в обозначения, принятые в ANSYS, для чего нужно произвести расчеты по формулам

$$n = 1/m, C = 1/K^n \text{ для модели (1),}$$

$$p = m', \gamma = (\sigma_0/K')^{1/p} \text{ для модели (8).}$$

Все результаты расчетов значений материальных постоянных представлены в табл. 3, а полученные данные по продолжительности формовки полусфер радиусом $R_0 = 35$ мм из листа титанового сплава ВТ6 исходной толщиной $s_0 = 1$ мм при давлении инертного газа $p_0 = 0,5, 0,7$ и $1,0$ МПа сведены в табл. 4.

Видно, что результаты расчетов в среде ANSYS и по аналитическим уравнениям оказываются довольно близкими. Например, при использовании набора 1 время формовки, рассчитанное по формуле (4) при $p_0 = 0,5$ МПа, равно $t = 1676$ с, по выражению (5) — 1686 с, а в ANSYS (при решении краевой задачи теории ползучести) — 1771 с, т.е. отклонение не превышает 5 %. При решении краевой задачи теории вязкопластичности результат составит 1735 с. В то же время расчет по приближенной формуле (7) дает $t = 1685$ с, т.е. отклонение около 3 %.

Кривые зависимости высоты купола (H) от времени, рассчитанные по аналитическим формулам и вычисленные в среде ANSYS, почти совпадают

Таблица 3

Сверхпластические свойства титанового сплава ВТ6 при $t = 900$ °С

Наименование	Набор 1	Набор 2	Набор 3	Набор 4
Модель материала	$\sigma = K \xi^m$	$\sigma = K \xi^m$	$\sigma = K \xi^m$	$\sigma = \sigma_0 + K' \xi^{m'}$
Методика идентификации	Стандартная	Несмещенная	Технологический эксперимент [6]	Технологический эксперимент [13]
Значения констант	$m = 0,4220$ $K = 405,836$ МПа·с ^{m}	$m = 0,43623$ $K = 455,932$ МПа·с ^{m}	$m = 0,43$ $K = 410$ МПа·с ^{m}	$\sigma_0 = 1,063$ МПа $m' = 0,47567$ $K' = 570,33$ МПа·с ^{m'}
Модель в ANSYS	$\xi = C \sigma^n$	$\xi = C \sigma^n$	$\xi = C \sigma^n$	$\sigma = \sigma_0 [1 + (\xi/\gamma)^p]$
Значения констант	$C = 1,415 \cdot 10^{-20} \text{ с}^{-1} \text{ Па}^{-n}$ $n = 2,29235$	$C = 3,8517 \cdot 10^{-21} \text{ с}^{-1} \text{ Па}^{-n}$ $n = 2,3715$	$C = 9,338 \cdot 10^{-21} \text{ с}^{-1} \text{ Па}^{-n}$ $n = 2,3256$	$\sigma_0 = 1,063$ МПа $p = 0,47567$ $\gamma = 1,8263 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$
Краевая задача	Ползучесть	Ползучесть	Ползучесть	Вязкопластичность

Таблица 4

Продолжительность СПФ полусфер радиусом $R_0 = 35$ мм из листов титанового сплава ВТ6 исходной толщиной $s_0 = 1$ мм

Метод расчета			Продолжительность формовки, с, при p_0 , МПа		
Формула	Набор констант	Модель	0,5	0,7	1,0
Эксперимент [6]			1500	685	300
(4)	1	$\sigma = K\xi^m$	1676	755	324
(4)	2	$\sigma = K\xi^m$	1694	783	346
(4)	3	$\sigma = K\xi^m$	1483	678	296
(5)	1	$\sigma = K\xi^m$	1686	759	326
(5)	2	$\sigma = K\xi^m$	1717	794	351
(5)	3	$\sigma = K\xi^m$	1499	685	299
(7)	4	$\sigma = \sigma_0 + K'\xi^{m'}$	1685	797	365
ANSYS	1	Ползучесть по Нортону $\xi = C\sigma^n$	1771	813	358
ANSYS	2	Ползучесть по Нортону $\xi = C\sigma^n$	1747	802	335
ANSYS	3	Ползучесть по Нортону $\xi = C\sigma^n$	1548	702	306
ANSYS	4	Вязкопластичность $\sigma = \sigma_0 [1 + (\xi/\gamma)^p]$	1735	815	373

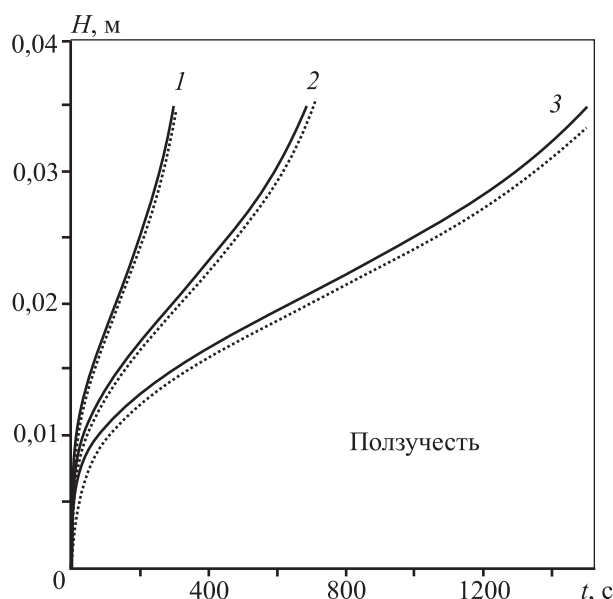


Рис. 7. Зависимости высоты купола от времени, рассчитанные по формуле (5) (сплошные линии) и в среде ANSYS (пунктир) с набором констант 3 при различных значениях давления инертного газа 1 – $p_0 = 1,0$ МПа, 2 – 0,7 МПа, 3 – 0,5 МПа

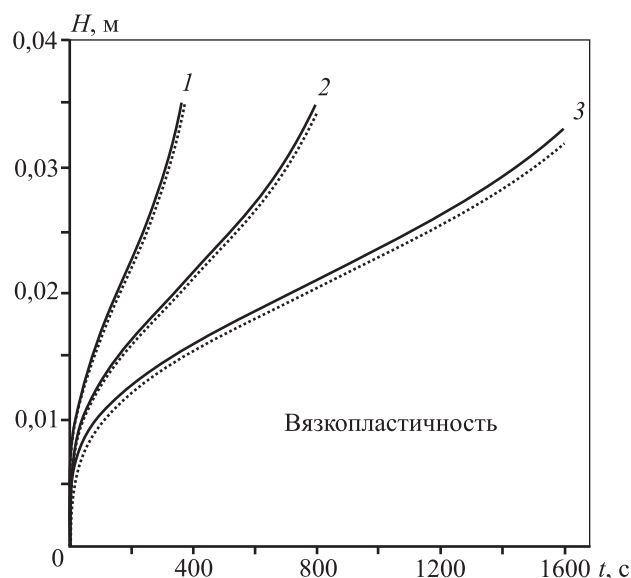


Рис. 8. Зависимости высоты купола от времени, рассчитанные по формуле (7) (сплошные линии) и в среде ANSYS (пунктир) с набором констант 4 при различных значениях давления инертного газа 1 – $p_0 = 1,0$ МПа, 2 – 0,7 МПа, 3 – 0,5 МПа

при решении краевой задачи как ползучести (рис. 7), так и вязкопластичности (рис. 8). Из этого факта можно сделать вывод об адекватности упрощенного подхода, развитого в работе [13]. В то же время довольно неожиданным являются результаты расчета по формуле (4), которые оказались близкими

к тем, которые были получены при использовании уравнения (5).

На рис. 9 приведены кривые зависимостей $H(t)$, рассчитанные в рамках модели F. Jovane. Как видно, они заметно отличаются от соответствующих решений краевой задачи теории ползучести, одна-

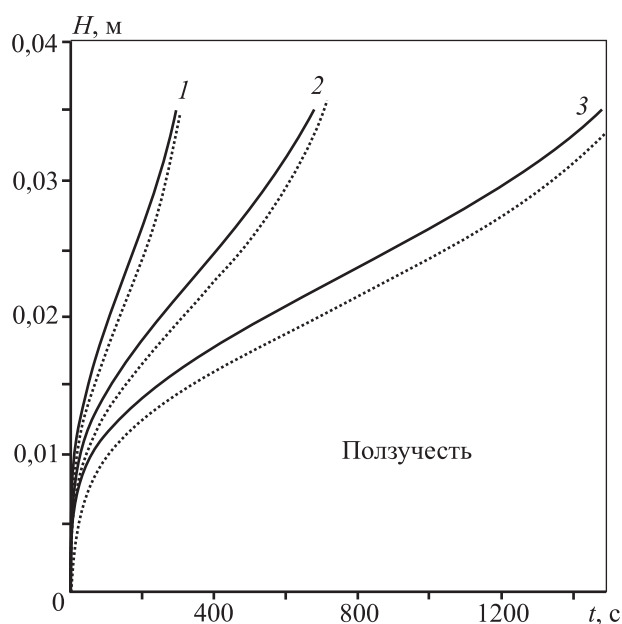


Рис. 9. Зависимости высоты купола от времени, рассчитанные по формуле (4) (сплошные линии) и в среде ANSYS (пунктир) с набором констант 3 при различных значениях давления инертного газа 1 – $p_0 = 1,0$ МПа, 2 – $0,7$ МПа, 3 – $0,5$ МПа

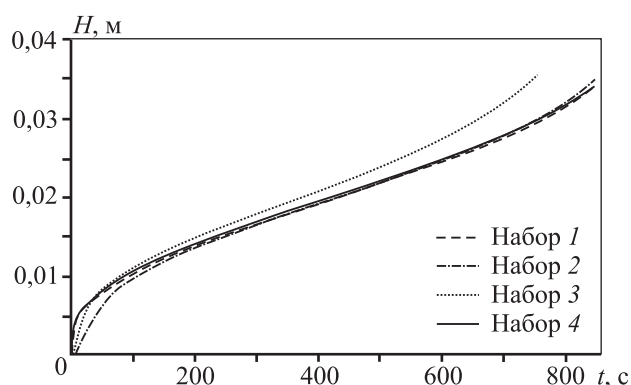


Рис. 10. Зависимости высоты купола от времени, вычисленные в среде ANSYS с использованием различных наборов констант (см. табл. 3) при давлении инертного газа $0,7$ МПа

ко к моменту окончания формовки приближаются к ним. Таким образом, расчеты с использованием модели F. Jovane, как и модели процесса из работы [14], позволяют получать примерно одинаковые результаты в тех случаях, когда речь идет о расчетах продолжительности формовки полусфер.

Следует отметить, что в том случае, когда модели материала (1) и (6) идентифицируются по результатам одноосных механических испытаний, прогнозируемое время формовки заметно отлича-

ется от измеренного в эксперименте. Так, например, при давлении $p_0 = 0,7$ МПа в опыте получено $t = 685$ с, в то время как расчет в ANSYS дает значения 813, 802 и 815 с при использовании наборов констант 1, 2 и 4 соответственно. Погрешность составляет около 20 %. В то же время, если использовать набор констант 3, результат вычисления t в ANSYS составит 702 с и погрешность не превышает 3 %.

На рис. 10 приведены данные расчета в ANSYS с использованием всех 4 наборов констант. Из него следует, что когда значения материальных констант в моделях материала (1) и (6) определены из одного и того же набора постоянных, результаты близки (кривые, соответствующие наборам 1, 2 и 4 на рис. 10). При использовании набора 3 полученные в ANSYS данные отличаются, а продолжительность СПФ оказывается намного более близкой к экспериментально измеренным значениям. Как следует из табл. 4, результаты расчета в ANSYS при давлениях формовки 0,5, 0,7 и 1,0 МПа следующие: 1548, 702 и 306 с, и отличаются от экспериментально измеренных значений 1500, 685 и 300 с на 3,2, 2,5 и 2 % соответственно.

Заметим, что результаты расчетов, полученные в настоящей работе, могут быть проверены независимыми исследователями с использованием другого программного комплекса, например ABAQUS, MARC и т.п.

Заключение

Продолжительность формоизменения круглой мембраны является важным показателем, который может служить как для отладки компьютерных моделей процесса СПФ, так и подготовки непосредственно производства полусферических деталей из листовых заготовок. Время формовки полусфер при постоянном давлении газа может быть надежно оценено как при расчете по аналитическим формулам, так и в результате решения краевых задач теорий ползучести и вязкопластичности методами конечно-элементного моделирования. При этом основной акцент в решении проблемы повышения точности прогноза смещается в сторону идентификации сверхпластических свойств деформируемого материала.

На примере титанового сплава ВТ6 с помощью программного комплекса ANSYS показано, что в том случае, если для идентификации моде-

ли материала используются тестовые формовки, результаты расчетов оказываются намного более корректными, а погрешность оценки снижается с уровня ~20 % (при идентификации модели по результатам стандартных одноосных механических испытаний) до ~3 %.

Литература

1. Backofen W.A., Turner I.R., Avery D.H. Superplasticity in an Al Zn alloy // *Trans. ASM*. 1964. Vol. 57. P. 980—990.
2. Cornfield G.G., Johnson R.H. The forming of superplastic sheet materials // *Int. J. Mech. Sci.* 1970. Vol. 12. P. 479—490.
3. Смирнов О.М. Обработка металлов давлением в состоянии сверхпластичности. М.: Машиностроение, 1979.
4. Paton N.E., Hamilton C.H. (Eds.). Superplastic forming of structural alloys. Warrendale, PA: TMS-AIME, 1982.
5. Padmanabhan K.A., Vasin R.A., Enikeev F.U. Superplastic Flow: Phenomenology and mechanics. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2001.
6. Чумаченко Е.Н., Смирнов О.М., Цепин М.А. Сверхпластичность: материалы, теория, технологии. М.: КомКнига, 2005.
7. Jarrar F.S., Abu-Farha F.K., Hector Jr. L.G., Khraish M.K. Simulation of high-temperature AA5083 bulge forming with a hardening/softening material model // *J. Mater. Eng. Perform.* 2009. Vol. 18. No. 7. P. 863—870.
8. Aksenov S.A., Zakhariev I.Y., Kolesnikov A.V., Osipov S.A. Characterization of superplastic materials by results of free bulging tests // *Mater. Sci. Forum*. 2016. Vol. 838—839. P. 552—556. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.838—839.552.
9. Tsuzuku T. Superplastic forming of aerospace metallic materials // *Mater. Sci. Forum*. 1999. Vol. 304—306. P. 831—836.
10. Sato E., Sawai S., Uesugi K., Takami T., Furukawa K., Kamada M., Kondo M. Superplastic titanium tanks for propulsion system of satellites // *Mater. Sci. Forum*. 2007. Vol. 551—552. P. 43—48.
11. Beck W., Duong L., Rogall H. Titan 6-4 hemispheres for SCA system of Ariane 5 // *Mat.-Wiss. U. Werkstofftech.* 2008. Vol. 39. No. 4—5. P. 293—297. DOI: 10.1002/mawe.200800292.
12. Jovane F. An approximate analysis of the superplastic forming of a thin circular diaphragm: theory and experiments // *Int. J. Mech. Sci.* 1968. Vol. 10. No. 5. P. 403—427.
13. Belk J.A. Quantitative model of the blow-forming of spherical surfaces in superplastic sheet metal // *Int. J. Mech. Sci.* 1975. Vol. 17. P. 505—511.
14. Enikeev F.U., Kruglov A.A. An analysis of the superplastic forming of a thin circular diaphragm // *Int. J. Mech. Sci.* 1995. Vol. 37. P. 473—483.
15. Kitaeva D.A., Rudaev Ya.I. On the threshold stress in superplasticity // *Russ. J. Appl. Phys. Tech. Phys.* 2014. Vol. 59. No. 11. P. 1616—1619.
16. Жеребцов Ю.В., Ганиева В.Р., Еникеев Ф.У. Расчет продолжительности процесса свободной формовки листового проката в цилиндрическую матрицу в состоянии сверхпластичности // *Технол. машиностроения*. 2011. No. 8. С. 11—18.
17. Chen Y., Kibble K., Hall R., Huang X. Numerical analysis of superplastic blow forming of Ti—6Al—4V alloys // *Mater. Design*. 2001. Vol. 22. P. 679—685.
18. O'Brien M.J., Bremen H.F., Furukawa M., Horita Z., Langdon T.G. A finite element analysis of the superplastic forming of an aluminum alloy processed by ECAP // *Mater. Sci. Eng.* 2007. Vol. A456. P. 236—242.
19. Giuliano G., Franchitti S. On the evaluation of superplastic characteristics using the finite element method // *Int. J. Machine Tools & Manufacture*. 2007. Vol. 47. P. 471—476.
20. Hojjati M.H., Zoorabadi M., Hosseinipour S.J. Optimization of superplastic hydroforming process of Aluminium alloy 5083 // *J. Mater. Process. Technol.* 2008. Vol. 205. P. 482—488.
21. Enikeev F.U. Mathematical modeling of processes of pressure treatment of industrial titanium alloys of the superplasticity state // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2008. Vol. 49. No. 1. P. 34—41.
22. Perzyna P. Fundamental problems in viscoplasticity // *Adv. Appl. Mech.* 1966. No. 9. P. 243—377.
23. Bonet J., Gil A., Wood R.D., Said R., Curtis R.V. Simulating superplastic forming // *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.* 2006. Vol. 195. P. 6580—6603.
24. Akhunova A.H., Dmitriev S.V., Kruglov A.A., Safiullin R.V. Constitutive relations for superplastic flow modeling from two axial loading experiments // *Key Eng. Mater.* 2010. Vol. 433. P. 319—323.
25. Ganieva V.R., Lyubimov A.S., Kutlueva A.I., Enikeev F.U. Unbiased estimates of the parameter rate sensitivity of superplastic materials // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2012. No. 3. P. 250—254.

References

1. Backofen W.A., Turner I.R., Avery D.H. Superplasticity in an Al Zn Alloy. *Trans. ASM*. 1964. Vol. 57. P. 980—990.
2. Cornfield G.G., Johnson R.H. The forming of superplastic sheet materials. *Int. J. Mech. Sci.* 1970. Vol. 12. P. 479—490.
3. Smirnov O.M. Obrabotka metallov davleniem v sostojanii sverhplastichnosti [Processing of metals pressure in a

- condition of superplasticity]. Moscow: Mashinostroenie, 1979.
4. Paton N.E., Hamilton C.H. (Eds.). Superplastic forming of structural alloys. Warrendale, PA: TMS-AIME, 1982.
 5. Padmanabhan K.A., Vasin R.A., Enikeev F.U. Superplastic Flow: Phenomenology and Mechanics. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2001.
 6. Chumachenko E.N., Smirnov O.M., Tsepin M.A. Sverkhplastichnost': materialy, teoriya, tekhnologii [Superplasticity: materials, theory, technologies]. Moscow: Kom-Kniga, 2005.
 7. Jarrar F.S., Abu-Farha F.K., Hector Jr. L.G., Khraisheh M.K. Simulation of high-temperature AA5083 bulge forming with a hardening/softening material model. *J. Mater. Eng. Perform.* 2009. Vol. 18. No. 7. P. 863—870.
 8. Aksenov S.A., Zakhariev I.Y., Kolesnikov A.V., Osipov S.A. Characterization of superplastic materials by results of free bulging tests. *Mater. Sci. Forum.* 2016. Vol. 838—839. P. 552—556. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.838—839.552.
 9. Tsuzuku T. Superplastic forming of aerospace metallic materials. *Mater. Sci. Forum.* 1999. Vol. 304—306. P. 831—836.
 10. Sato E., Sawai S., Uesugi K., Takami T., Furukawa K., Kamada M., Kondo M. Superplastic titanium tanks for propulsion system of satellites. *Mater. Sci. Forum.* 2007. Vol. 551—552. P. 43—48.
 11. Beck W., Duong L., Rogall H. Titan 6-4 hemispheres for SCA system of Ariane 5. *Mat.-Wiss. U. Werkstofftech.* 2008. Vol. 39. No. 4—5. P. 293—297. DOI: 10.1002/mawe.200800292.
 12. Jovane F. An approximate analysis of the superplastic forming of a thin circular diaphragm: theory and experiments. *Int. J. Mech. Sci.* 1968. Vol. 10. No. 5. P. 403—427.
 13. Belk J.A. Quantitative model of the blow-forming of spherical surfaces in superplastic sheet metal. *Int. J. Mech. Sci.* 1975. Vol. 17. P. 505—511.
 14. Enikeev F.U., Kruglov A.A. An analysis of the superplastic forming of a thin circular diaphragm. *Int. J. Mech. Sci.* 1995. Vol. 37. P. 473—483.
 15. Kitaeva D.A., Rudaev Ya.I. On the threshold stress in superplasticity. *Russ. J. Appl. Phys. Tech. Phys.* 2014. Vol. 59. No. 11. P. 1616—1619.
 16. Zherebtsov U.V., Ganieva V.R., Enikeev F.Y. Raschet prodolzhitel'nosti protsessa svobodnoi formovki listovogo prokata v tsilindricheskuu matritsu v sostoyanii sverhplastichnosti [Determination of time characteristics of the superplastic forming of a sheet into a cylindrical die]. *Tekhnologiya mashinostroeniya.* 2011. No. 8. C. 11—18.
 17. Chen Y., Kibble K., Hall R., Huang X. Numerical analysis of superplastic blow forming of Ti—6Al—4V alloys. *Mater. Design.* 2001. Vol. 22. P. 679—685.
 18. O'Brien M.J., Bremen H.F., Furukawa M., Horita Z., Langdon T.G. A finite element analysis of the superplastic forming of an aluminum alloy processed by ECAP. *Mater. Sci. Eng.* 2007. Vol. A456. P. 236—242.
 19. Giuliano G., Franchitti S. On the evaluation of superplastic characteristics using the finite element method. *Int. J. Machine Tools & Manufacture.* 2007. Vol. 47. P. 471—476.
 20. Hojjati M.H., Zoorabadi M., Hosseini pour S.J. Optimization of superplastic hydroforming process of Aluminum alloy 5083. *J. Mater. Process. Technol.* 2008. Vol. 205. P. 482—488.
 21. Enikeev F.U. Mathematical modeling of processes of pressure treatment of industrial titanium alloys of the superplasticity state. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2008. Vol. 49. No. 1. P. 34—41.
 22. Perzyna P. Fundamental problems in viscoplasticity. *Adv. Appl. Mech.* 1966. No. 9. P. 243—377.
 23. Bonet J., Gil A., Wood R.D., Said R., Curtis R.V. Simulating superplastic forming. *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.* 2006. Vol. 195. P. 6580—6603.
 24. Akhunova A.H., Dmitriev S.V., Kruglov A.A., Safiullin R.V. Constitutive relations for superplastic flow modeling from two axial loading experiments. *Key Eng. Mater.* 2010. Vol. 433. P. 319—323.
 25. Ganieva V.R., Lyubimov A.S., Kutlueva A.I., Enikeev F.U. Unbiased estimates of the parameter rate sensitivity of superplastic materials. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2012. No. 3. P. 250—254.

СТАНИСЛАВУ СТЕПАНОВИЧУ НАБОЙЧЕНКО – 75 ЛЕТ

25 марта 2017 г. исполнилось 75 лет профессору, докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, заведующему кафедрой металлургии тяжелых цветных металлов (МТЦМ) Уральского федерального университета (УрФУ) Станиславу Степановичу Набойченко.

С.С. Набойченко родился в 1942 г. в г. Евпатория (Крымская обл.). Его отец, призванный на фронт в начале войны, погиб осенью 1942 г. под Сталинградом. Мама и сестра, которые провели в оккупации почти два года, после освобождения Крыма от немецких захватчиков скитались

по родственникам, проживавшим в Донецкой области. В 1947 г. остатки семьи были эвакуированы на Урал в г. Свердловск.

В 1954 г. после 7 классов железнодорожной школы № 10 (пос. Сортировка) Станислав Степанович поступил в Свердловский горно-металлургический техникум, который с отличием закончил в 1958 г., получив квалификацию «техник-металлург по цветным металлам». Далее была учеба в Уральском политехническом институте (УПИ) на кафедре МТЦМ, которой заведовал академик АН Каз ССР проф. В.И. Смирнов.

В студенческие годы С.С. Набойченко успешно занимался спортом (волейбол), выступая за сборные института, города, области, состоял в студенческом научном обществе, являлся Ленинским стипендиатом и был оставлен на кафедре для обучения в аспирантуре. В 1966 г. он защитил кандидатскую диссертацию, посвященную автоклавной аммиачной технологии переработки никелевых штейнов.

По окончании аспирантуры Станислав Степанович был приглашен в институт «Унипромедь» на должность руководителя сектора (а через 5 лет — лаборатории автоклавных процессов). В течение 10-летней работы в этой организации (1967—1976 гг.) по его инициативе была создана оснащенная база для лабораторных и полупромышленных испытаний, на которой совместно с кафедрой МТЦМ УПИ проводились представительные испытания по автоклавной переработке медно-цинковых кон-



центратов, низкосортного медного вторичного сырья, по водородному осаждению меди. Полученные результаты исследований обобщены в докторской диссертации «Исследование физико-химических закономерностей автоклавных процессов и разработка на их основе схем комплексного использования сырья в металлургии меди», успешно защищенной в 1978 г.

В 1976 г. по конкурсу С.С. Набойченко избран на должность доцента кафедры МТЦМ, в 1980 г. получил звание профессора, в 1981 г. стал деканом металлургического факультета. Полтора года (1985—1986 гг.) он возглавлял партийную организацию института, а в конце 1986 г. избран ректором УПИ, в должности которого проработал более 21 года, и еще 5 лет был президентом вуза.

За эти годы в вузе открыты 3 института, 11 филиалов с дневным обучением, 70 новых кафедр, вуз стал университетом, а в 2010 г. — базой созданного Уральского федерального университета им. Б.Н. Ельцина. Контингент студентов всех форм обучения возрос с 22 тыс. до 43 тыс., сохранены все социальные объекты вуза, построены 2 общежития, 2 учебных корпуса, 4 жилых дома для сотрудников. По организации внеучебной работы со студентами вуз всегда был ведущим в стране.

В 1988 г. Станислав Степанович был избран (а затем 5 раз переизбран) на должность заведующего кафедрой МТЦМ, сменив на этом посту проф. И.Ф. Худякова — заслуженного деятеля науки и техники РФ, бывшего проректора по научной работе УПИ, лауреата премии Правительства РФ.

С.С. Набойченко — известный ученый в области автоклавной гидрометаллургии для переработки медного, цинкового, никель-кобальтового сырья, автор признанных работ по кинетике автоклавного окисления сульфидов, растворения металлов, водородного осаждения меди с использованием ПАВ. Он почетный профессор (доктор) ряда университетов, заслуженный деятель науки и техники РФ, член-корреспондент РАН. При его

участии подготовлено более 900 инженеров, бакалавров, магистров, 39 кандидатов и 9 докторов наук по направлению «Металлургия».

Станислав Степанович является автором более 300 статей в центральных журналах (в их числе и наш журнал), 49 изобретений, 44 книг, среди которых:

— монографии по цветной металлургии: «Гидрометаллургия меди» (1974), «Рафинирование меди» (1992), «Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов» в 3 т. (2002 и 2009), «Порошки цветных металлов: Справочник» (1997, переиздан в Англии в 2007 г.), «Извлечение цинка из рудного сырья» (2009), «ПАВ в автоклавной гидрометаллургии цветных металлов» (2014);

— учебники: «Металлургия меди, никеля и кобальта» в 2 т. (1976), «Практикум по гидрометаллургии» (1992), «Расчеты по гидрометаллургии» (1995), «Процессы и аппараты цветной металлургии» (2005, 2013), более 30 учебно-методических пособий;

— книги по истории цветной металлургии: «Металлург В.И. Смирнов» (1999), «Заводы цветной металлургии Урала» (1998, 2005), «Металлург Н.Н. Барабошкин» (2002), «Металлургия благородных металлов на Урале: от Н.Н. Барабошкина до наших дней» (2016);

— ряд проблемных статей по подготовке инженерных кадров и воспитанию студенчества в журналах «Студенчество: диалоги о воспитании», «Университетское управление», «Высшее образование в России» (являясь членом их редколлегии).

В 1988—2009 гг. С.С. Набойченко входил в состав учебно-методического совета по металлургии при Министерстве образования.

Известна активная гражданская позиция Станислава Степановича. Он был доверенным лицом на выборах Президента РФ (2003 г.), губернатора Свердловской области (2005 г.), партии «Единая Россия» (2003, 2005, 2016 г.), членом ряда комиссий

и советов при губернаторе и правительстве Свердловской области, с 2010 г. является председателем областной общественной палаты.

С.С. Набойченко 20 лет возглавлял Совет ректоров вузов Свердловской области, избирался вице-президентом Российского союза ректоров. Под его руководством регулярно проводили межвузовские студенческие фестивали, конкурсы, церемонии вручения именных стипендий губернатора аспирантам и студентам. В 2001—2010 гг. он руководил Советом ректоров вузов УрФО, созданным по его инициативе региональным центром по профилактике наркомании, курировал ежегодные межвузовские спартакиады сотрудников вузов «Бодрость и здоровье», выступал в качестве координатора и инициатора многих межвузовских программ, в том числе и мегапроекта «Большой Уральский Университет», трансформированный в Уральский федеральный университет.

Профессионализм, заметный вклад в развитие металлургической науки, значительные успехи в подготовке инженерных и научных кадров, активная организаторская и общественная деятельность Станислава Степановича вызывают уважение и признание в научных кругах.

С.С. Набойченко отмечен орденами «Знак Почета», «За заслуги перед Отечеством» (III и IV ст.), «Полярная звезда» (Монголия), многочисленными медалями, почетными знаками ряда отраслевых министерств, металлургических предприятий, почетными грамотами федерального и регионального уровней, является почетным гражданином Свердловской области, ряда других городов.

Станислав Степанович является активным членом редколлегии наших журналов «Известия вузов. Цветная металлургия» и «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», и мы искренне поздравляем юбиляра и желаем ему крепкого здоровья, оптимизма, новых творческих успехов.

ГРИГОРИЮ МАРКОВИЧУ ВОЛЬДМАНУ – 80 ЛЕТ

10 мая 2017 г. исполняется 80 лет чл.-корр. Международной академии информатизации, проф., докт. хим. наук Григорию Марковичу Вольдману — известному российскому ученому-исследователю в области химии и технологии редких и рассеянных элементов и гидрометаллургических процессов.

Он автор более 220 работ, среди которых учебник «Теория гидрометаллургических процессов», выдержавший 4 издания и переведенный на испанский язык, 33 учебных и учебно-методических пособия, монография «Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии», 3 зарубежных патента (США, Великобритании и Канады) и более 20 патентов и авторских свидетельств СССР и РФ. Следует отметить, что разработанные Г.М. Вольдманом и описанные в монографии «Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии» методы расчета различных вариантов экстракционных каскадов для разделения близких по свойствам редких элементов остаются востребованными и в настоящее время.

Выполненные Г.М. Вольдманом экспериментальные и теоретические исследования позволили создать технологию обжига молибденитовых концентратов и промпродуктов в кипящем слое с предварительной грануляцией, внедренную им на двух заводах. На основании фундаментальных работ по разделению молибдена и вольфрама экстракцией под руководством Г.М. Вольдмана были разработаны современные методы, позволяющие выделять Mo и W при их совместном присутствии в растворах. Он впервые показал, что разделение этих элементов экстракцией или ионным обменом из слабокислых растворов невозможно вследствие образования смешанных изополианионов, и предложил использовать для разрушения последних комплексообразующие реагенты или осуществлять разделение W и Mo в щелочной среде.

Под руководством Григория Марковича выполнен большой объем физико-химических и технологических исследований, связанных с применением пероксида водорода для разрушения изополианионов молибдена и вольфрама. Особо важное значение имеют выполненные им исследования научных основ и технологии процессов выщелачивания, экстракционного и ионообмен-



ного извлечения и разделения молибдена, вольфрама, рения и других редких металлов; кинетики и механического активирования различных гетерогенных процессов. В последние годы Г.М. Вольдман участвует в работах по перспективному направлению — получению наноразмерных порошков тугоплавких редких металлов и их соединений, а также наноструктурных материалов на их основе.

Более 50 лет Григорий Маркович ведет педагогическую работу, направленную на воспитание интеллектуальной научно-технической элиты нашей страны.

Под его руководством подготовлено более 270 инженеров, магистров и бакалавров и 12 кандидатов наук. Как преподавателя его отличают высокое лекторское мастерство, широкое использование математического моделирования и компьютерных симуляций, доброжелательное отношение к студентам.

Г.М. Вольдман выполняет большую научно-организационную работу: он член редколлегии журналов «Цветные металлы» (редактор раздела «Редкие металлы, полупроводники») и «Известия вузов. Цветная металлургия» («Металлургия редких и благородных металлов»), член докторского диссертационного совета Института тонких химических технологий Московского технологического университета.

Добросовестный труд Г.М. Вольдмана отмечен медалью «В память 850-летия Москвы», почетными грамотами, премиями и благодарностями. За заслуги в области образования он награжден нагрудными знаками «Высшая школа СССР. За отличные успехи в работе» и «Почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации».

Разносторонний ученый с глубокими знаниями, Г.М. Вольдман безотказно оказывает помощь очень многим студентам, аспирантам, преподавателям, научным сотрудникам вузов, академических и отраслевых институтов, предприятий. Его отличают внимательное отношение к людям, научная принципиальность, широкий диапазон знаний.

Поздравляя с юбилеем, хочется пожелать Григорию Марковичу здоровья, творческих сил, долгих плодотворных лет служения науке, реализации всех идей и замыслов в достойных учениках и продолжателях его дела.

ИНСТРУКЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ

Статья, направляемая в редакцию, должна содержать оригинальные авторские научные результаты и соответствовать тематическим разделам журнала «Известия вузов. Цветная металлургия»:

- ◆ Обогащение руд цветных металлов
- ◆ Металлургия цветных металлов
- ◆ Металлургия редких и благородных металлов
- ◆ Литейное производство
- ◆ Обработка металлов давлением
- ◆ Металловедение и термическая обработка
- ◆ Коррозия и защита металлов
- ◆ Энерго- и ресурсосбережение

Авторы статьи отвечают за отсутствие в ней плагиата, а также любой информации, которая может быть отнесена к государственной или коммерческой тайне, гарантируют достоверность и воспроизводимость результатов исследований по приведенным в публикации методикам.

Авторы принимают на себя обязательство не направлять одну и ту же или близкую по содержанию рукопись в редакции других журналов до получения окончательного заключения от редакции нашего журнала.

К статье прилагаются:

1) лицензионный договор, подписанный всеми авторами и заверенный в организации, в которой проводилась работа, в отсканированном виде (форму договора см. на сайте <http://cvmet.misis.ru/jour/about/submissions>);

2) данные об авторах **на русском и английском языках**, которые содержат ФИО полностью, сведения об ученой степени, ученом звании, должности; наименование структурного подразделения и организации, почтовый адрес организации, включая индекс; контактные телефоны, электронные адреса авторов, **жирным шрифтом выделяется ответственный автор** (указывается его мобильный телефон), с которым редакция будет контактировать.

3) аннотация (не менее 200 слов) и ключевые слова (не более 15 слов и сочетаний) **на русском и английском языках**.

4) экспертное заключение в отсканированном виде от аффилированной организации о возможности публикации.

Название каждого файла должно быть написано на латинице и состоять из фамилии первого автора и типа документа (в формате doc, docx), например: Ivanov_paper.doc; Ivanov_agreement.pdf; Ivanov_authors.doc; Ivanov_abstract.doc; Ivanov_figures.doc (если рисунки отсутствуют в тексте статьи и прилагаются отдельно, то их следует заархивировать одним файлом).

Статья и сопроводительные документы направляются в редакцию через online-форму на сайте журнала <http://cvmet.misis.ru/jour/about/submissions> (в этом случае необходимо зарегистрироваться и следовать инструкции-подсказке). При возникновении проблем с загрузкой следует связаться с редакцией по электронному адресу izv.vuz@misis.ru.

Правила оформления статьи

Максимальный объем рукописи при стандартном оформлении (14-й размер шрифта через 2 интервала), включая иллюстрации и таблицы в тексте, должен быть не более 20 страниц. Используется редактор MS Word,

RTF, рисунки выполняются в форматах CDR, TIF, JPEG.

«Шапка» статьи должна включать УДК, заглавие, полный список авторов с указанием ФИО, полные названия организаций с указанием города и страны.

Структурированный основной текст с размещенными внутри него рисунками и таблицами должен содержать следующие разделы (их названия могут варьироваться): **Введение** (с выделенной целью работы), **Методика исследований**, **Результаты и их обсуждение**, **Выводы** или **Заключение**.

Рекомендуются следующие **шрифты**: Times New Roman — для текста, Symbol — для греческих букв.

Используются физические единицы и обозначения, принятые в международной системе единиц СИ (ГОСТ 9867-61), относительные атомные массы элементов — по шкале ^{12}C , названия химических соединений — согласно терминологии ИЮПАК (IUPAC).

Формулы и схемы располагаются по месту в тексте статьи. Знаки *, ', $\pm$, одиночные буквы греческого алфавита, единицы измерения, цифры в тексте, а также простые математические или химические формулы должны набираться **в текстовом режиме без использования редактора формул**. Выносные математические формулы (оформляемые отдельной строкой) должны набираться с использованием редактора формул (Equation), причем должны применяться общие установки шрифтов, размера символов и их размещения (их принудительное ручное изменение для отдельных символов или элементов формул не допускается!).

Таблицы должны нумероваться в порядке упоминания их в тексте и иметь тематические названия. При создании таблиц необходимо использовать возможности MS Word. Таблицы, набранные вручную с помощью пробелов или табуляций, не допускаются. Все графы в таблицах должны иметь заголовки. В «шапке» таблиц по возможности указываются буквенные обозначения параметров и единицы их измерения (t , °C; V , об.%; HV , МПа и т.п.).

Иллюстрации нумеруются по порядку упоминания их в тексте арабскими цифрами. В тексте должны быть ссылки на все рисунки. Каждый рисунок сопровождается подрисунковой подписью. На фотографиях (например, структур) обязательно должны быть указаны масштаб и увеличение прибора.

Графики и диаграммы желательно готовить в векторных графических редакторах. Штриховые иллюстрации должны иметь разрешение не ниже 600 dpi, толщина линий — не меньше 0,5 pt.

Список цитируемой литературы включает источ-

ники, содержащие материалы, которые были использованы при написании статьи, и оформляется по образцам, приведенным ниже (**оба списка располагаются один под другим**). Состав литературных источников должен отражать современное состояние научных исследований в мире в рассматриваемой проблемной области. Количество литературных ссылок должно быть не менее 22 с **большой долей зарубежных источников**. Приветствуется наличие DOI у публикаций. Нумерация источников должна соответствовать очередности ссылок на них в тексте. Ссылки в тексте даются в квадратных скобках (например, [1] или [2–5]). Ссылки на авторефераты диссертаций, диссертации на соискание ученой степени допускаются при **наличии их доступных электронных версий**. Ссылки на учебники, учебные пособия, монографии должны иметь подчи-

ненное значение и составлять не более 10–15 %, поскольку малоизвестны широкой научной общественности. Ссылки на неопубликованные работы недопустимы. Самоцитирование не должно превышать 20 %.

В связи с вхождением журнала в базы данных (БД) цитирования научных публикаций, помимо традиционного списка литературы (ГОСТ 7.0.5-2008) необходим дополнительный список **References** с переводом русскоязычных источников на латиницу и английский язык (название статьи или книги на английском языке дается в квадратных скобках). Применяется транслитерация по системе BSI (см. <http://ru.translit.net/?account=bsi>). Так как БД цитирования не распознают некоторые знаки (№, //), то вместо № пишется на латинице No., вместо // ставится точка, а источник (название журнала или сборника) выделяется курсивом.

Типовые примеры оформления

Вид лит. источника	Список используемой литературы	References
Статья в журнале	1. Иванов А.И., Николаева О.П. Растворимость глинозема в низкотемпературных электролитах // Технология легких сплавов. 2014. No. 2. С. 34–40. 2. Kuang J.P., Harding R.A., Campbell J. To the crystallization theory and casting and ingot structure formation // Mater. Sci. Eng. A. 2012. Vol. 329–331. No. 5. P. 32–37.	1. Ivanov A.I., Nikolaeva O.P. Rastvorimost' glinozema v nizkotemperaturnykh elektrolitakh [Alumina solubility in low-temperature electrolytes]. <i>Tekhnologiya legkikh splavov</i>. 2014. No. 2. P. 34–40. 2. Kuang J.P., Harding R.A., Campbell J. To the crystallization theory and casting and ingot structure formation. <i>Mater. Sci. Eng. A</i>. 2012. Vol. 329–331. No. 5. P. 32–37.
Книга, учебник, сборник	3. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику. М.: Машиностроение, 2007. 4. Humphreys F., Hatherly M. Recrystallization and related annealing phenom. 2-nd ed. Oxford: Elsevier, 2004. 5. Белокозов В.И., Смирнова И.П., Лебедев В.Н. Экстракционное извлечение РЗЭ из редкоземельного апатитового концентрата // Технология и изучение соединений редких элементов. Апатиты: Кольский научный центр РАН, 2003. С. 143–152.	3. Golovin Yu.I. Vvedenie v nanotekhniku [Introduction to nanotechnics]. Moscow: Mashinostroenie, 2007. 4. Humphreys F., Hatherly M. Recrystallization and related annealing phenom. 2-nd ed. Oxford: Elsevier, 2004. 5. Belokosov V.I., Smirnova I.P., Lebedev V.N. Ekstraktsionnoe izvlechenie RZE iz redkozemel'nogo apatitovogo koncentrata. In: <i>Tekhnologiya i izuchenie soedinenii redkikh elementov</i> [Solvent extraction rare earth elements from apatite concentrate. In: <i>The technology and studying of rare elements</i>: Collection of articles]. Apatity: Kola Scientific Centre RAS, 2003. P. 143–152.
Патент	6. Лайнер Ю.А., Сузова Л.М., Гашков Г.И., Вольфсон Г.И. Способ получения активного гидроксида алюминия: Пат. 2175951 (РФ). 2000. 7. Lonadier F.D. Ion exchange method for preparing metal oxide microspheres: Pat. 3438749 (USA). 1989.	6. Lainer Yu.A., Surova L.M., Gashkov G.I., Vol'fson G.I. Sposob polucheniya aktivnogo gidroksida alyuminiya [A method of producing an active aluminum hydroxide]: Pat. 2175951 (RF). 2000. 7. Lonadier F.D. Ion exchange method for preparing metal oxide microspheres: Pat. 3438749 (USA). 1989.
Материалы конференции	8. Алгебраистова Н.К., Макишанин А.В. Многократное использование пенополиуретана в процессе агломерационной флокуляции // VIII конгресс обогатителей стран СНГ: Сб. матер. М.: МИСиС, 2011. Т. 1. С. 38–43. 9. Колосов В.Н., Орлов В.М., Прохорова Т.Ю., Мирошниченко М.Н. Натриетермическое восстановление термообработанного в атмосфере воздуха гептафторотантата калия // Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции: Матер. 2-й Рос. конф. с междунар. участием (г. Санкт-Петербург, 3–6 июня 2013 г.). Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2013. Ч. 2. С. 139–142.	8. Algebrastova N.K., Makshanin A.V. Mnogokratnoe ispol'zovanie penopoliiuretana v protsesse aglomeratsionnoi flokulyatsii. In: <i>VIII Congress obogatitelei stran SNG: Sbornik materialov</i> [Repeated use of polyurethane foam in the process of sintering flocculation. In: <i>Proc. Mater. of VIII Congress enrichers CIS</i>: Collection of materials]. Moscow: MISIS, 2011. Vol. 1. P. 38–43. 9. Kolosov V.N., Orlov V.M., Prokhorova T.Yu., Miroshnichenko M.N. Natrietermicheskoe vosstanovlenie termoobrabotannogo v atmosfere vozdukhа heptaftorotantalata kaliya. In: <i>Novye podkhody v khimicheskoi tekhnologii mineral'nogo syr'ya. Primenenie ekstraksii i sorbsii</i>: Mater. 2 Ross. konf. s mezhdunarodnym uchastiem [Sodium thermal reduction of potassium heptafluorotantalate heat treated in air atmosphere. In: <i>New approaches in chemical technology minerals. Use of extraction and sorption</i>: Mater. 2nd Russian Conf. with Intern. participation (St. Petersburg, 3–6 June 2013)]. Apatity: Kola Scientific Centre RAS, 2013. Pt. 2. P. 139–142.
Интернет-ресурс	10. Разработка рудных месторождений. URL: http://www.starkmanrealitors.com/index.html (дата обращения 01.10.2012). 11. Harrower M. Consumer markets and minor metals. URL: http://www.indium.com/metals/gallium/ (дата обращения: 15.09.2013).	10. Razrabotka rudnykh mestorozhdenii [The development of ore deposits]. URL: http://www.starkmanrealitors.com/index.html (accessed: 01.10.2012). 11. Harrower M. Consumer markets and minor metals. URL: http://www.indium.com/metals/gallium/ (accessed: 15.09.2013).
Автореферат диссертации	12. Аптикашева А.Г. Формирование пористой структуры гидроксидов алюминия в условиях сульфатно-алюминатного способа осаждения: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Казань: КГУ, 2006.	12. Aptikasheva A.G. Formirovanie poristoi struktury gidroksidov alyuminiya v usloviyakh sul'fatno-alyuminatnogo sposoba osazhdeniya [The formation of the porous structure of aluminum hydroxides in the aluminate sulphate precipitation method]: Abstract of the dissertation of PhD. Kazan': KGU, 2006.